Ueber Phenanthren ;

von *C. Graebe.*

(Eingelaufen den 14. März 1873.)

Bei verschiedenen Untersuchungen des Rohanthracens hatte ich durch Destilliren der in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Theile wiederholt Kohlenwasserstoffe isolirt, deren Siedepunkt zwischen 330 und 360° lag. Da aber die untersuchten Proben keinen constanten Schmelzpunkt und Siedepunkt besaßen und vor Allem die Pikrinsäureverbindungen bei der Analyse wechselnde Resultate lieferten, hatte ich eine genauere Untersuchung in der Hoffnung verschoben, durch die technische Verarbeitung des Anthracens gelegentlich ein geeigneteres Rohmaterial zu erhalten.

Vergangenen Sommer ist es nun Herrn Dr. Glaser gelungen, aus dem Rohanthracen ein Product zu isoliren, aus dem sich verhältnißmäßig leicht ein den Charakter der Reinheit besitzender Kohlenwasserstoff gewinnen läßt. Da derselbe mit keinem bekannten sich identificiren liefs, so war Herr Dr. Glaser so freundlich, mir ihn zur Untersuchung zu übergeben. In einer kurzen Abhandlung*) zeigte ich bald darauf, daß der neue Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Anthracen hat. Durch die Bestimmung der Dampfdichte, Analyse der Pikrinsäureverbindung, sowie einiger Derivate wurde die Formel $C_{14}H_{10}$ sicher festgestellt.

In Folge meiner ersten Notiz theilten Ostermayer und Fittig**) mit, daß sie denselben Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer isolirt hätten, und daß es derjenige sei, über

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 861.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5, 933.

den Fittig kurze Zeit vorher auf der Naturforscherversammlung in Leipzig vorgetragen habe. Wie ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (5, 968) ausführlich dargelegt habe, konnte weder Glaser noch ich damals vermuthen, daß es sich um denselben Kohlenwasserstoff handle, da Fittig den Siedepunkt als bedeutend höher wie den des Anthracens angegeben hatte und in Bezug auf Zusammensetzung in dem Bericht der Naturforscherversammlung nur die Vermuthung steht, er sei Phenylnaphtalin, eine Ansicht, der die Formel $C_{16}H_{12}$ und nicht $C_{14}H_{10}$ entspricht. Aus der Veröffentlichung von Ostermayer und Fittig geht nun hervor, daß dieselben schon vor Erscheinen meiner ersten Publication zur richtigen Formel gelangt waren. Demnach haben Ostermayer und Fittig einerseits sowie Glaser und ich andererseits unabhängig von einander im Rohanthracen den neuen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{10}$, aufgefunden und seine Zusammensetzung festgestellt.

Herr Prof. Fittig hat mir brieflich mitgetheilt, daß er für denselben den Namen *Phenanthren* gewählt habe, um gleichzeitig an die Beziehung zu Diphenyl und die Isomerie mit Anthracen zu erinnern. Ich habe mich dieser Bezeichnung angeschlossen und werde sie daher schon in dieser Abhandlung benutzen.

Im Laufe der weiteren Untersuchung ist es mir geglückt, das Phenanthren synthetisch zu erhalten, wodurch es im Zusammenhang mit den auf analytischem Wege gewonnenen Resultaten möglich ist, die Frage nach der Constitution dieses Kohlenwasserstoffs ziemlich erschöpfend zu beantworten.

Aus den Untersuchungen von Ostermayer und Fittig geht hervor, daß das Chinon des Phenanthrens sich zu einer zweibasischen Säure, der Diphensäure, $C_{12}H_8(CO_2H)_2$, oxydiren läßt, welche sie als Diphenyldicarbonsäure betrachten. Wie unten angegeben ist liefert ferner Phenanthrenchinon beim

Erhitzen mit Natronkalk quantitativ Diphenyl. Das Phenanthren muß hiernach zweifellos ein Diphenylderivat sein, indem die zweiwerthige Gruppe, $-\text{CH}=\text{CH}-$, zwei Wasserstoffatome ersetzt. So führt die analytische Untersuchung zu der Formel :

Ein weiterer Schluss kann aber aus dem bisher bekannten Verhalten des Phenanthrens nicht hergeleitet werden. Es läßt sich nicht entscheiden, ob die Wasserstoffatome des Diphenyls, welche durch obige Gruppe ersetzt sind, einem oder beiden Kernen angehören.

Hierüber giebt aber die synthetische Bildung Aufschluß. Das Phenanthren entsteht, wie unten nachgewiesen wird, aus Stilben, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}=\text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$, durch Verlust von zwei Atomen Wasserstoff. Da nun das Phenanthren ein Diphenylderivat ist, so müssen sich hierbei die vorher direct nicht verbundenen beiden Phenylgruppen unter sich vereinigen und dieß führt mithin für dasselbe zur Formel :

Um dieselbe ganz auflösen zu können, wäre noch die Frage zu beantworten, welche relative Stellung nimmt in den beiden Benzolkernen die Gruppe $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ zu der Bindungsstelle derselben unter sich ein. Im Laufe meiner Untersuchung habe ich bisher keine Thatsachen zur Entscheidung dieser Frage aufgefunden. Es handelt sich darum, ob es wie beim Anthracen gelingt, aus einem Phenanthrenderivat durch Oxydation eine der Phtalsäuren zu erhalten.

Sollte sich so die Stellung 1.2 ergeben, dann würde dem Phenanthren, wie Ostermayer und Fittig schon in ihrer ersten Publikation als sicher hinstellten, diejenige For-

mel *), der ich früher in Gemeinschaft mit Liebermann für Anthracen den Vorzug gab, zukommen. Für diese Annahme spricht, daß das Phenanthren seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach jedenfalls richtiger wie das Anthracen die dritte Stelle der Reihe Benzol, Naphtalin u. s. w. einnimmt. Doch kann man dieselbe vorläufig nur als Vermuthung hinstellen. Ich selbst halte sie für wahrscheinlich.

In Bezug auf Bildung und Eigenschaften der Derivate habe ich dieselben vorläufig nur so weit untersucht, um im Allgemeinen einen Vergleich mit Anthracen zu erhalten. Wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, zeigen sich in Bezug auf beide isomere Kohlenwasserstoffe eben so charakteristische Analogieen, wie Verschiedenheiten.

Gewinnung des Phenanthrens. Das Rohmaterial, aus welchem Glaser zuerst den Kohlenwasserstoff isolirt hat und welches ich jetzt auch zur Gewinnung des Phenanthrens benutzte, ist nach einem von Glaser aufgefundenen Verfahren aus Rohanthracen erhalten. Es bildet eine stark gelbbraun gefärbte krystallinische Masse, die etwas unter 100° schmilzt und der Destillation unterworfen bei etwa 310 bis 320° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) zu sieden beginnt und zum größten Theil unter 360° übergeht. Das Phenanthren läßt sich durch Destillation und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol bis es den richtigen Schmelzpunkt und Siedepunkt zeigt, isoliren. Um ganz sicher zu gehen habe ich im Allgemeinen es vorgezogen, die gut krystallisirende Pikrinsäureverbindung darzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich das Rohmaterial

*) Daß ich mich jetzt auf Grund der van Dorp'schen Synthese des Anthracens sowie in Folge des Verhaltens von Phenanthren und Anthracen zu der Ansicht bekenne, daß die zweite der von Liebermann und mir aufgestellten Anthracenformeln die richtige sei, habe ich schon in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (1873, 65) ausgesprochen.

mit etwa $1\frac{1}{3}$ Gewichtstheilen Pikrinsäure in Theeröl von 100 bis 140° Siedepunkt siedend aufgelöst, die beim Erkalten auskrystallisirende Verbindung abfiltrirt, gut ausgewaschen und dann durch Ammoniak oder Aetznatron zerlegt. Es ist zweckmäßig, dieselbe erst gut trocknen zu lassen und dann zu zerreiben, ehe man die Base hinzugebt, da sonst leicht ein Theil der Pikrinsäureverbindung der Zerlegung entgeht. Der sorgfältig ausgewaschene Kohlenwasserstoff wurde entweder destillirt oder aus Alkohol umkrystallisirt. Es haftet ihm fast immer noch etwas Pikrinsäure an.

Ueber die beste Methode das Phenanthren direct aus dem Rohanthracen zu isoliren, habe ich bisher zu wenig Erfahrung und habe ich auch deshalb keine eingehenderen Versuche angestellt, da Ostermayer und Fittig wohl hierüber Genaueres mittheilen werden. Um die Gegenwart des Phenanthrens in einem Kohlenwasserstoff nachzuweisen, unterwirft man am Besten den zwischen 310 und 350° übergehenden Theil der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig und behandelt das erhaltene Oxydationsproduct erst mit einer Lösung von Soda, um Säuren zu entfernen, und erwärmt dann das ungelöst gebliebene mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium. Das Phenanthrenchinon löst sich auf und wird aus dem Filtrat durch Schwefelsäure oder Salzsäure wieder ausgeschieden. An seinen Eigenschaften ist es leicht zu erkennen.

Ich habe so nachgewiesen, dafs die durch Behandeln verschiedener Proben des Rohanthracens mit Lösungsmitteln erhaltenen leicht löslichen festen Kohlenwasserstoffe reichlich Phenanthren enthalten.

Analysen und Dampfdichtebestimmung.

0,2374 Grm. gaben $0,8200 \text{ CO}_2$ und $0,1227 \text{ H}_2\text{O}$.

0,2127 Grm. gaben $0,7376 \text{ CO}_2$ und $0,1113 \text{ H}_2\text{O}$.

0,2200 Grm. gaben $0,7591 \text{ CO}_2$ und $0,1158 \text{ H}_2\text{O}$.

	Berechnet		Gefunden		
C ₁₄	168	94,38	94,25	94,58	94,10
H ₁₀	10	5,62	5,74	5,81	5,85
	178	100,00	99,99	100,39	99,95.

Folgende Dampfdichtebestimmung wurde im Schwefeldampf ausgeführt.

Gewicht des Glasballons mit Luft = 25,2410 Grm.

Gewicht des Glasballons mit Dampf = 25,5896 Grm.

Volum des Glasballons = 180,2 CC.

Luftblase = 0,2 CC.

Temperatur beim Wägen und Messen = 13,7° C.

Barometerstand 765,7 MM.

Die Ausdehnung des Glases wurde bei der Berechnung berücksichtigt.

	Gefunden	Berechnet
Dichte	6,29	6,17.

Eigenschaften des Phenanthrens. — Im äusseren Habitus hat das Phenanthren grosse Aehnlichkeit mit Anthracen. Es krystallisirt aus den Lösungsmitteln in farblosen Tafeln, die in ganz reinem Zustand eine dem Anthracen ähnliche, aber sehr viel schwächere blaue Flurorescenzerscheinung zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 100° (Quecksilberfaden ganz im Bad). In meiner ersten Notiz hatte ich ihn durch ein Versehen etwas zu hoch (105°) angegeben. Bei 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedet das Phenanthren. Bei Thermometern, deren Faden nicht ganz vom Dampf umspült war, habe ich den Siedepunkt von 325 bis 330° beobachtet. In kaltem Alkohol löst sich der Kohlenwasserstoff wenig; nach zwei Bestimmungen bei 13 bis 14° sind 48 bis 50 Theile Alkohol von 95 pC. nöthig, um 1 Theil Phenanthren zu lösen. Heisser Alkohol löst ihn sehr viel reichlicher. Von Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird er sehr leicht gelöst.

Das Phenanthren läßt sich in Blättchen sublimiren, aber nicht sehr leicht und liefert nur kleine Krystalle.

Das Verhalten des Phenanthrens gegen Chromsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Reductionsmittel ist weiter unten bei den entsprechenden Derivaten genauer angegeben. Es geht daraus hervor, daß Phenanthren wie Anthracen bei der Oxydation mit Chromsäure leicht ein Chinon liefert. Bei Einwirkung von Salpetersäure und von Schwefelsäure zeigt es aber größere Analogie mit Naphtalin, indem erstere es in Nitroderivate, letztere in Sulfosäuren verwandelt. Auch in Bezug auf die Leichtigkeit der Wasserstoffaufnahme ist das Phenanthren dem Naphtalin und nicht dem Anthracen an die Seite zu stellen. Durch Natriumamalgam wird es in alkoholischer Lösung nicht verändert und Jodwasserstoffsäure von 127° C. wirkt erst bei 200° auf dasselbe ein. Es entsteht dann hauptsächlich ein Tetrahydrür. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Phenanthren habe ich schwierig zu reinigende Monosubstitutionsproducte erhalten, die sich meist aus den Lösungsmitteln zuerst als Oel ausscheiden und langsam erstarren. Ich habe diese Verbindungen vorläufig nicht hinreichend rein dargestellt, um sie genauer beschreiben zu können.

In Benzol gelöst und dem Sonnenlicht ausgesetzt zeigte sich keine der Paraanthracenbildung analoge Reaction.

Phenanthren-Pikrinsäure, $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Dieser für das Phenanthren charakteristische Körper ist in Bezug auf Löslichkeit und Beständigkeit den entsprechenden Verbindungen von Naphtalin und Pyren an die Seite zu stellen.

Er scheidet sich beim Vermischen kalt gesättigter Lösungen beider Körper in Alkohol (95 pC.) in feinen Nadeln aus. Ferner erhält man ihn leicht durch Auflösen beider Bestandtheile in siedendem Alkohol oder Benzol; er krystallisirt dann beim Erkalten in Form langer Säulen. Die Farbe schwankte bei verschiedenen Darstellungen von einem Röthlich-gelb bis

zu reinem Goldgelb. Etwas wird die Farbe von der Gröfse der Krystalle bedingt. Wesentlich hängt sie aber von Beimengungen ab, denn der ganz reine Kohlenwasserstoff liefert eine Pikrinsäureverbindung, deren Farbe goldgelb ist und höchstens einen schwachen Stich ins Röthliche besitzt. Der Schmelzpunkt liegt corrigirt bei 145° . Beim Schmelzen wird die Farbe dunkler und röthlicher.

Die Analysen führen zu obiger Formel.

- I. 1,6110 Grm. lieferten 1,0092 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ und 0,7184 $C_{14}H_{10}$.
 II. 1,6101 Grm. lieferten 0,9713 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ und 0,7002 $C_{14}H_{10}$.
 III. 0,7154 Grm. lieferten 0,4363 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ und 0,3126 $C_{14}H_{10}$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Pikrinsäure	56,23	56,54	56,17	56,27
Phenanthren	43,77	43,30	43,50	43,39
	<u>100,00</u>	<u>99,84</u>	<u>99,67</u>	<u>99,66</u>

Die Pikrinsäureverbindung kann mit einem grossen Ueberschufs von Alkohol gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Wasser zerlegt sie langsam und Alkalien rasch in beide Bestandtheile.

Nach zwei Versuchen erfordert die Phenanthren-Pikrinsäure bei 15° C. 36 bis 38 Theile Alkohol (95 pC.) zur Lösung, so dafs sie also löslicher ist wie der Kohlenwasserstoff. Berücksichtigt man, wie oben angegeben, dafs bei derselben Temperatur 1 Theil Phenanthren 50 Theile Alkohol erfordert, dieser 1 Theil aber 2,284 Theile Pikrinsäureverbindung liefert, welche 82 bis 86 Theile Alkohol zur Lösung nöthig haben, so ist es verständlich, dafs kalt gesättigte Lösungen von Phenanthren und Pikrinsäure eine Fällung geben; denn 1 Theil Pikrinsäure ist bei 15 bis 16° in 11 Theilen Alkohol (95 pC.) löslich. Die also zur Bildung der Pikrinsäureverbindung richtigen Mengen beider Bestandtheile erhält man beim Vermischen von 51 Theilen der Phenanthrenlösung mit 18 Theilen der Pikrinsäurelösung. Es sind dann auf

2,284 Phenanthren-Pikrinsäure nicht ganz 67 Theile Alkohol vorhanden, und es muß demnach 1 Theil der Verbindung gefällt werden. Aber auch wenn man eine gröfsere Menge der Pikrinsäurelösung zugiebt, so dafs auf obige Menge der Phenanthren-Pikrinsäure mehr wie 86 Theile Alkohol kommen, z. B. gleiche Volumina beider Lösungen vermischt, so findet doch Ausscheidung statt, weil alsdann Pikrinsäure im Ueberschuß vorhanden ist und die Phenanthren-Pikrinsäure von Alkohol, der freie Pikrinsäure enthält, sehr viel weniger gelöst wird, als von reinem. Löst man durch gelindes Erwärmen in einer bei 15 bis 20° gesättigten alkoholischen Lösung von Phenanthren-Pikrinsäure etwas Pikrinsäure auf, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Krystallisation der ersteren.

Als die Flüssigkeit nach dem Auflösen der Pikrinsäure mit Alkohol bis auf das Doppelte des ursprünglichen Volums verdünnt wurde, trat noch Ausscheidung ein.

In heifsem Benzol löst sich die Phenanthren-Pikrinsäure sehr leicht, in kaltem sehr viel weniger.

Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8(O_2)^4$.

Phenanthren wird durch Chromsäure leicht in ein Chinon verwandelt. Im Allgemeinen erfolgt diese Oxydation schwieriger wie beim Anthracen. Es zeigt sich dieß am Deutlichsten bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf in Eisessig gelöstes Phenanthren. Während beim Anthracen die Flüssigkeit sich stark erwärmt und die Oxydation sich rasch vollendet, war nach 6 bis 8 stündigem Kochen am aufsteigenden Kühler noch viel Phenanthren unverändert geblieben. Auch bei Anwendung von freier Chromsäure und Eisessig erfolgt die Chinonbildung schwieriger wie beim Anthracen. Sie verläuft aber sehr glatt und ich halte daher für die Darstellung kleiner Mengen von Phenanthrenchinon folgendes Verfahren für das beste.

Phenanthren wurde in 4 bis 5 Theilen Eisessig durch Erwärmen gelöst und zu der Flüssigkeit nach und nach eine Lösung von etwas über 2 Theile (ungefähr 2,2) Chrmsäure in 5 bis 6 Theilen heifsem Eisessig hinzugefügt. Es trat hierbei Temperaturerhöhung ein. Bei nicht zu raschem Vermischen liefs sich die Flüssigkeit auf einer den Siedepunkt eben erreichenden Temperatur erhalten. Um die Reaction zu vollenden wurde noch kurze Zeit am aufsteigenden Kühler gekocht und dann der gröfste Theil des Eisessigs durch Abdestilliren wieder gewonnen. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt; es schied sich eine röthlichgelbe Krystallmasse aus, die mit heifsem Wasser ausgewaschen wurde. Sie bestand bei gut verlaufener Operation ganz überwiegend aus Chinon und enthielt nur wenig unveränderten Kohlenwasserstoff. Das Gewicht des erhaltenen Oxydationsproducts übertraf dasjenige des angewandten Phenanthrens um $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$.

Durch Krystallisation und zwar am Besten aus Eisessig wurde das Phenanthrenchinon leicht rein erhalten. Bequemer ist es, mit Hülfe von schwefligsauren Alkalien dasselbe von unverändertem Phenanthren zu trennen. Man erwärmt zu diesem Zweck das Oxydationsproduct mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium. Das Phenanthrenchinon löst sich hierbei auf, indem die unten beschriebene Verbindung entsteht. Fügt man zu dem Filtrat Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu, so erhält man eine aus feinen gelben Nadeln bestehende Fällung von Phenanthrenchinon, während schweflige Säure frei wird. Es ist nicht zweckmäfsig, durch Erwärmen die schweflige Säure zu verjagen, da in dem fein vertheilten Zustand das Phenanthrenchinon sonst leicht in geringer Menge reducirt wird. Das abfiltrirte Phenanthrenchinon ist zur Darstellung von Derivaten hinreichend rein. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol oder Eisessig wird es sofort frei von jeder Beimengung erhalten. Der unveränderte

Kohlenwasserstoff bleibt beim Behandeln mit den schweflig-sauren Alkalien ungelöst. Hat man das Phenanthrenchinon aus einem anthracenhaltigen Material dargestellt, so wird es gleichzeitig auch vom Anthrachinon getrennt, da dieses sich beim Erwärmen mit sauren schwefligsauren Alkalien nicht verändert und daher nicht in das Filtrat übergeht.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wurde neben dem Chinon nur eine äusserst geringe Menge von Säuren gebildet, die beim Auswaschen mit heissem Wasser sich vollständig lösten.

Zur Gewinnung gröfserer Mengen von Phenanthrenchinon wird des Preises wegen das Verfahren von Ostermayer und Fittig mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure vorzuziehen sein. Die genannten Chemiker werden jedenfalls die geeigneten Verhältnisse mittheilen, weshalb ich in dieser Richtung keine Versuche angestellt habe. Ich ziehe mein Verfahren bisher vor, weil ich nach demselben das Phenanthrenchinon direct viel reiner erhalten habe, als nach der Methode von Ostermayer und Fittig.

Dafs das Phenanthren von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure selbst in dicken Stücken leicht oxydirt wird, während Anthracen um es in dieser Weise in Chinon zu verwandeln, sehr fein vertheilt sein mufs, spricht nicht für eine leichtere Angreifbarkeit, sondern kommt nur daher, dafs das Phenanthren bei der Oxydation schmilzt, während diefs bei Anthracen nicht der Fall ist. Bei letzterem umhüllt deshalb das entstandene Anthrachinon leicht Anthracen und entzieht es der Einwirkung des Oxydationsgemisches. Mir scheint sonst das Anthracen auch durch Chromsäure in wässriger Lösung leichter angegriffen zu werden wie das Phenanthren.

Die Analysen des Phenanthrenchinons führen zur Formel $C_{14}H_8O_2$.

0,2271 Grm. gaben 0,6722 CO_2 und 0,0831 H_2O .

0,2026 Grm. gaben 0,5966 CO_2 und 0,0751 H_2O .

0,244 Grm. gaben 0,7183 CO_2 und 0,0871 H_2O .

	Berechnet	Gefunden		
C_{14}	80,77	80,63	80,31	80,16
H_8	3,85	4,07	4,11	3,96
O_2	15,38	—	—	—
	100,00.			

Das Phenanthrenchinon hat eine dunkel röthlichgelbe Farbe; aus seinen Lösungen krystallisirt es in langen Säulen. Bei 205° schmilzt es und über 360° destillirt es unverändert. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt es sich sublimiren, doch sehr viel schwieriger wie Anthrachinon. Kaltes Wasser löst das Phenanthrenchinon kaum, heißes etwas mehr, doch wenig. Beim Erkalten der heißen wässerigen Lösung erhält man es in feinen Nadeln. In Alkohol löst es sich nicht sehr reichlich, leichter in heißem, wie in kaltem. Aether und Benzol lösen es etwas besser, ebenso Eisessig, der sich zum Umkrystallisiren am Besten eignet.

Vom Anthrachinon unterscheidet es sich sehr auffallend durch die leichtere Reducirbarkeit. *Wässerige schweflige Säure* verwandelt es langsam und unvollständig in der Kälte, schneller bei 100° in das unten beschriebene Bioxyphenanthren. Von Schwefelammonium oder Schwefelkalium wird es bei gewöhnlicher Temperatur langsam aufgelöst und es entsteht eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die sich wie die folgende mit Zinkstaub erhaltene verhält.

Die Reduction des Phenanthrenchinons mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge erfolgt sehr leicht. In der Kälte bildet sich zuerst ein grün gefärbter fester Körper, der sich bei weiterer Einwirkung mit schmutzig-rother Farbe löst. Erwärmen befördert die Reaction. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung scheidet in Berührung mit Luft zuerst wieder den grünen Körper aus, den ich, wie unten beim Phenanthrenhydro-

chinon genauer angegeben ist, für das Natriumsalz des Phenanthrenchinhydrons halte. Nach und nach verwandelt sich derselbe in Phenanthrenchinon.

Setzt man eine Säure zu der alkalischen Lösung, so wird meist etwas bräunlich gefärbtes Phenanthrenhydrochinon gefällt.

Durch *Zinkstaub* wird das Phenanthrenchinon wie die Chinone überhaupt zu dem Kohlenwasserstoff reducirt, von dem es sich herleitet. Das so erhaltene Phenanthren stimmte in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen überein. Sehr charakteristisch im Vergleich zum Anthrachinon ist das schon erwähnte Verhalten des Phenanthrenchinons zu den Lösungen von *sauren schwefligsauren Alkalien*. Es wird von denselben langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen gelöst, indem die unten beschriebenen Verbindungen entstehen.

Uebergießt man Phenanthrenchinon mit concentrirter *Schwefelsäure*, so geht es in Lösung. Es treten hierbei bald röthlichbraune, bald schmutziggrüne Farbentöne auf, und man erhält schliesslich eine braune Flüssigkeit, aus der Wasser das Phenanthrenchinon unverändert ausscheidet. Erwärmt man es mit Schwefelsäure auf 100°, so entsteht noch keine Sulfosäure; stärker erhitzt tritt Zersetzung ein, es entweicht schweflige Säure, indem sich eine braune schmierige Masse bildet. Durch Schwefelsäureanhydrid läßt sich dagegen die Ueberführung des Phenanthrenchinons in Sulfosäuren bewirken. Bei 100° erhält man nach einer Analyse des Baryumsalzes wesentlich Bisulfosäure. Mit Kalihydrat geschmolzen trat keine der Alizarinbildung entsprechende Farbenreaction auf und aus der Schmelze waren nur geringe Mengen farbloser Krystalle zu erhalten, die ich vorläufig noch nicht weiter untersucht habe. Concentrirte Salpetersäure löst das Phenanthrenchinon beim Erwärmen mit rother Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Phenanthrenchinon wieder unverändert aus.

Durch ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure wird es etwas schwieriger wie Anthrachinon nitriert. Das Phenanthrenchinon wurde längere Zeit mit einem sehr grossen Ueberschufs eines Gemenges aus gleichen Volumen der beiden Säuren gekocht und dann aus der rothen Lösung durch Wasser eine gelbe Substanz gefällt. Diese wird aus Eisessig krystallisirt und so das in demselben sehr schwer lösliche Binitrophenanthrenchinon von dem leichter löslichen Phenanthrenchinon und dem vermuthlich gleichzeitig entstandenen Mononitroderivat getrennt. Das *Binitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_6 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ (NO_2)_2 \end{smallmatrix} \right.$, besteht aus gelben, seidenglänzenden Blättchen. In Alkohol und Benzol ist es sehr wenig, etwas reichlicher in Eisessig löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt es sich sublimiren. Sein Schmelzpunkt liegt über 280°.

0,2277 Grm. lieferten 0,4655 CO₂ und 0,0441 H₂O.

0,2105 Grm. lieferten 17,2 CC. N bei 12,9° C. und 752,1 MM. Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
C	56,38	55,76
H	2,00	2,13
N	9,40	9,55

Durch Schwefelnatrium wird es leicht reducirt und man erhält einen Körper, der dem Verhalten nach wahrscheinlich Biamidobioxyphenanthren ist.

Mit einer *Kalilösung* von 1,3 specifischem Gewicht erwärmt verändert sich das Phenanthrenchinon rasch; die gelbe Farbe geht in eine schmutziggrüne über. Concentriert man die Flüssigkeit, so löst sich ein Theil mit rothbrauner Farbe, indem, wie aus dem Verhalten beim Verdünnen mit Wasser hervorgeht, Phenanthrenhydrochinon entsteht. Es scheidet sich bei Wasserzusatz und Gegenwart der Luft das unten genauer besprochene grüne Kaliumsalz des Phenanthrenchinhydrons

aus. Erwärmt man noch stärker, so wird schliesslich die Schmelze farblos und das Auftreten von Diphenyl ist deutlich durch den Geruch zu erkennen. Häufig geht dieser letzten Einwirkung nochmals eine Grünfärbung der Masse vorher.

Bei einer Wiederholung des Versuchs in einer Platinretorte destillirte eine ziemlich beträchtliche Menge von Diphenyl über. Diese Reaction läßt sich noch leichter und vollständiger durchführen, wenn man statt Aetzkali, *Natronkalk* anwendet. Phenanthrenchinon wurde mit der 15fachen Menge des letzteren innig gemengt, in eine Verbrennungsröhre gebracht und eine kurze Schicht Natronkalk vorgelegt. Die Röhre wurde dann allmählig zu starkem Glühen erhitzt. In dem vorderen kalt gehaltenen Theil setzte sich ein röthlich gefärbter, krystallinisch erstarrender Körper an. Der Destillation unterworfen ging fast die ganze Masse beim Siedepunkt des Diphenyls über und wurde als farbloser Körper erhalten. Die rothgefärbte Beimengung war mit der geringen Menge höher siedender Substanz zurückgeblieben. Das Destillat lieferte aus verdünntem Alkohol krystallisirt Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 70° liegt, die den charakteristischen Geruch des Diphenyls besitzen und deren Analyse zur Formel $C_{12}H_{10}$ führte.

0,2420 Grm. lieferten 0,8282 CO_2 und 0,1425 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	93,51	93,27
H_{10}	6,49	6,54.

Die Reaction ist eine fast quantitative. 2 Grm. Phenanthrenchinon lieferten etwas über 1,3 des fast nur aus Diphenyl bestehenden Products, während die Rechnung 1,48 verlangt. Durch folgende Gleichung läßt sie sich veranschaulichen :

Das Auftreten von freiem Wasserstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Die Wichtigkeit dieser leichten Ueberführung eines Phenanthrenderivats in Diphenyl für die Beurtheilung der Constitution des Phenanthrens selbst wurde schon in der Einleitung hervorgehoben. Interessant ist der Vergleich mit dem Verhalten des Anthrachinons unter denselben Umständen. Dieses liefert als Hauptproduct Benzol, was also dafür spricht, dafs im Anthracen nicht wie im Phenanthren die beiden Benzolkerne unter sich zusammenhängen.

Das interessante, von Ostermayer u. Fittig beobachtete Verhalten des Phenanthrenchinons gegen *Oxydationsmittel*, welche dasselbe in die Diphensäure $C_{12}H_8(CO_2H)_2$ verwandeln, habe ich qualitativ wiederholt, um die Identität des von den genannten Chemikern untersuchten Chinons mit dem von mir erhaltenen aufser jeden Zweifel zu stellen. Ich erhielt eine in Wasser schwer lösliche Säure, deren Schmelzpunkt mit der Angabe von Ostermayer u. Fittig übereinstimmend bei 226° beobachtet wurde.

Phenanthrenhydrochinon, $C_{14}H_8(OH)_2$.

Im Gegensatz zu Anthrachinon, welches sich schweflicher Säure gegenübre, ganz indifferent verhält, läfst sich durch diese das Phenanthrenchinon verhältnifsmäfsig leicht reduciren. Eine wässerige Lösung dieser Säure wirkt schon in der Kälte auf Phenanthrenchinon, aber nur äufserst langsam ein. Leicht erfolgt die Reduction beim Erhitzen beider Substanzen in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad *). Hat man sehr wenig Phenanthrenchinon angewendet, so tritt bei 100° vollständig Lösung ein und beim Erkalten krystallisirt die Hydroverbindung in schönen langen farblosen Nadeln. Hat man eine

*) Ostermayer führt dasselbe Verhalten in seiner Dissertation (Tübingen 1872) an, hat aber das Hydrochinon nicht vollkommen rein isolirt.

größere Menge Phenanthrenchinon angewendet, so erhält man nur einen Theil in gut ausgebildeten Krystallen, die übrige Menge bildet eine krystallinische, mehr oder weniger grau gefärbte Masse. Leichter wie durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure gelingt die Reduction durch eine alkoholische. Sie vollendet sich hier schon nach einigen Tagen in der Kälte. Uebergießt man das in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Phenanthrenchinon mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure, so löst es sich nach und nach auf. Fügt man dann Wasser hinzu, so scheiden sich feine farblose Nadeln oder Säulen aus. Dieselben sind auch dann fast farblos, wenn die alkoholische Lösung noch bräunlich gefärbt ist, was selbst nach längerem Stehen immer noch der Fall war. Schneller läßt sich die Ueberführung in das Hydrochinon bewirken, wenn man Phenanthrenchinon mit Alkohol erwärmt und gleichzeitig schweflige Säure zuleitet, bis sich alles gelöst hat. Während des Erkaltens läßt man noch schweflige Säure Zutreten. Zweckmäfsig ist es, wenn die Lösung zur Vollendung der Reduction dann noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Hat sich nicht Alles gelöst, so filtrirt man und fällt dann das Phenanthrenhydrochinon mit Wasser aus. Statt Alkohol läßt sich auch bei obigem Verfahren Eisessig anwenden.

Die auf die eine oder die andere Art erhaltenen Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, in welches man zum Verdrängen der Luft Kohlensäure eingeleitet hat. Auch ist es gut, in den Trichter Kohlensäure zu leiten, um jede Oxydation zu verhindern. Größere Krystalle lassen sich ganz farblos erhalten, feinere nehmen leicht eine schwach bräunliche Färbung an. Man trocknet dieselben über Schwefelsäure in einem luftleeren oder mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator. Die Analyse und mehr noch das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid beweisen, dafs die

durch Reduction aus dem Phenanthrenchinon entstehende Verbindung Bioxyphenanthren ist.

0,2200 gaben 0,6413 CO_2 und 0,0975 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_{14}	80,00	79,50
H_{10}	4,76	4,92
O_2	15,24	—

Trocken ist die Verbindung ziemlich beständig.

Mit Wasser bei Luftzutritt gekocht oxydirt sie sich nach und nach, indem zuerst ein braunschwarzes krystallinisches Chinhydron und dann Phenanthrenchinon entsteht. Die Schnelligkeit der Oxydation hängt wesentlich von der feinen Vertheilung des Bioxyphenanthrens ab. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser frisch ausgefällt nimmt es leicht Sauerstoff auf; vorher getrocknet und dann mit Wasser gekocht oxydirt es sich viel langsamer. In Wasser, besonders in heissem, ist das Phenanthrenhydrochinon nicht unbeträchtlich löslich. Alkohol, Aether und Benzol lösen es sehr leicht. Läßt man eine solche Lösung an der Luft verdunsten, so scheiden sich mit unveränderten Krystallen von Phenanthrenhydrochinon braunschwarze von Phenanthrenchinhydron aus. Der Schmelzpunkt des Phenanthrenhydrochinons liefs sich nicht bestimmen, da sich die Verbindung beim Erhitzen zersetzt. Uebergießt man dasselbe bei vollkommener Abwesenheit von Luft mit Natron- oder Kalilauge, so löst es sich auf und wird durch Säuren wieder unverändert ausgefällt. Die alkalische Flüssigkeit hat je nach der Reinheit des Phenanthrenhydrochinons eine mehr oder weniger dunkle bräunlichgelbe oder röthliche Farbe. Sowie Luft hinzutritt bildet sich ein grüner Niederschlag, der sich bei längerem Stehen an der Luft nach und nach in Phenanthrenchinon verwandelt. Säuren bilden aus diesem grünen Körper eine braune Verbindung, die durch Alkalien wieder grün wird. Dieselbe Farbe nehmen die oben erwähnten brau-

nen Krystalle von Phenanthrenchinhydron durch Alkalien an. Da nun dieses grüne Uebergangsproduct zwischen Phenanthrenchinon und Phenanthrenhydrochinon immer nur in alkalischer Lösung auftritt, so halte ich es für das Kalium- oder Natriumsalz des Phenanthrenchinhydrons.

Eine Ammoniaklösung wirkt auf das Phenanthrenchinon wie Kalium- oder Natriumhydroxyd; nur verwandelt sich die grüne Verbindung schneller an der Luft wieder in das Chinon.

Durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Salpetersäure und Chromsäure wird das Phenanthrenhydrochinon zuerst in das braune Chinhydron und dann in Phenanthrenchinon verwandelt. In der Kälte erfolgt die Oxydation langsam, schneller beim Erwärmen. Durch Essigsäureanhydrid werden in das Phenanthrenhydrochinon zwei Acetylgruppen eingeführt und es entsteht folgende Verbindung.

Acetyläther des Phenanthrenhydrochinons, $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$.

— Das durch Reduction des Phenanthrenchinons mit wässriger schwefliger Säure bei 100° erhaltene Product wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mit Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit auf 140 bis 150° erhitzt. Während vorher das Bioxyphenanthren sich vollständig in dem Anhydrid gelöst hatte, war nach dem Erhitzen der Röhreninhalt völlig erstarrt. Derselbe wurde mit Wasser versetzt, die feste Masse abfiltrirt und aus Benzol umkrystallisirt.

0,2114 Grm. gaben 0,5691 CO_2 und 0,0935 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	73,47	73,45
H	4,76	4,91.

Die Biacetylverbindung des Phenanthrenhydrochinons krystallisirt in farblosen Tafeln, löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Benzol, weniger in kaltem.

Sie ist schwer zu sublimiren und schmilzt bei 202°.

Wie die Acetylverbindungen der Hydrochinone überhaupt ist sie sehr beständig. Sie läßt sich mit einer Lösung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure kochen, ohne sich zu verändern. Bei sehr energischer Oxydation aber liefert sie wieder Phenanthrenchinon; es erfolgt diese Umwandlung durch Kochen einer Lösung in Eisessig mit freier Chromsäure. Mit einer Kalilösung von 1,3 specifischem Gewicht anhaltend erwärmt verändert sich die Acetylverbindung nicht. Concentriert man die Lösung, so tritt schließlicly Zersetzung ein und man erhält auf Wasserzusatz denselben grünen Niederschlag, den Phenanthrenhydrochinon direct mit Alkalien liefert und der sich unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft nach und nach wieder in Phenanthrenchinon verwandelt. Bei sehr energischer Einwirkung von Kaliumhydroxyd werden also die Acetylgruppen wieder herausgenommen, und das entstandene Bioxyphenanthren oxydirt sich zum Theil weiter zu Phenanthrenchinhydrone.

Phenanthrenchinon-schwefligsaures Natrium,

Trägt man Phenanthrenchinon in eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium ein, so erfolgt in der Kälte langsam, ziemlich schnell beim Erwärmen vollständige Lösung. Ist dieselbe hinreichend concentrirt, so scheiden sich beim Erkalten farblose Blättchen aus, die sich schwer in reinem Zustand isoliren lassen, da, wenn der Ueberschuß von saurem schwefligsaurem Natron entfernt ist, sie leicht durch Wasser zersetzt werden. Ueber Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurden Zahlen erhalten, die zu obiger Formel führen. Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen ist keine gute, doch läßt sich keine andere Formel aus denselben herleiten. Der Mindergehalt an Kohlenstoff erklärt

sich aus der Schwierigkeit das Salz vollkommen auszuwaschen, ohne dafs Zersetzung eintritt. Die Krystalle wurden nur lufttrocken analysirt, da sie sich beim Erhitzen verändern.

0,2250 Grm. lieferten 0,3795 CO_2 und 0,0779 H_2O .

0,2367 Grm. lieferten 0,3973 CO_2 und 0,0804 H_2O .

0,1987 Grm. lieferten 0,0407 SO_4Na_2 .

	Berechnet für obige Formel	Gefunden	
C	48,27	46,00	45,74
H	3,74	3,84	3,78
Na	6,61	6,64	—

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol reichlich. Viel Wasser zersetzt sie zum Theil in die beiden Verbindungen, aus denen sie entstanden ist. Auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zu einer Lösung derselben wird Phenanthrenchinon in Form feiner Nadeln gefällt und das schwefligsaure Natrium durch die stärkere Säure zerlegt. Alkalien zersetzen es ebenfalls schon in der Kälte, unter Ausscheidung von Phenanthrenchinon.

Auch das lufttrockene Salz verändert sich an der Luft allmählig, es nimmt eine gelbe Farbe an und enthält dann Schwefelsäure.

Mir scheint es nach dem ganzen Verhalten wahrscheinlich, dafs durch die Addition von saurem schwefligsaurem Natrium zu Phenanthrenchinon, wie bei der Bildung des thiochronsaurer Kaliums, die Sauerstoffatome aus einander gerissen werden und die beschriebene Verbindung folgende Formel hat :

Bei der Abspaltung des schwefligsauren Salzes lagern sich die Sauerstoffatome wieder aneinander und die farblose Verbindung geht in das gefärbte Phenanthrenchinon über.

Phenanthrenchinon-schwefligsaures Kalium entsteht wie das Natriumsalz, bildet gleichfalls farblose Blättchen und ver-

hält sich gegen Lösungsmittel und Reagentien in derselben Weise.

Phenanthrensulfosäure, $C_{14}H_9, SO_3H$.

Die Phenanthrensulfosäure bildet sich aus dem Phenanthren unter denselben Umständen, wie die Naphtalinsulfosäure aus Naphtalin, während Anthracen wesentlich schmierige und verkohlte Producte liefert. Neben der Monosulfosäure entsteht immer etwas Bisulfosäure, welche die Reindarstellung der Salze sehr erschwert. Nach verschiedenen Versuchen blieb ich bei folgendem Verfahren stehen. Phenanthren wurde mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure längere Zeit bei 100° erhitzt, mit Wasser verdünnt, von der immer beträchtlichen Menge unverändertem Phenanthren abfiltrirt und dann das Blei-, Baryum- oder Kalksalz dargestellt, welche durch Umkrystallisiren möglichst von der beigemengten Bisulfosäure befreit wurden. Aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, erhält man die Sulfosäure beim Eindampfen auf dem Wasserbad als Krystallmasse. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger in kaltem, wie in heißem Gegenwart anderer Säuren verringert die Löslichkeit in Wasser.

Mit Aetzkali geschmolzen liefert die Sulfosäure einen in Nadeln krystallisirenden, in Alkohol leicht, in Wasser wenig löslichen Körper, der sich wie ein Phenol verhält und genauer untersucht werden soll.

Das Calciumsalz, $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in farblosen kleinen Tafeln, löst sich sehr leicht in heißem Wasser, etwas weniger in kaltem und ist auch in Alkohol leicht löslich. Aus dem Gemisch von Schwefelsäure und Sulfosäure direct erhalten wurde es durch Zusatz von Alkohol zu der concentrirten Lösung von etwas Gyps befreit und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser frei von bisul-

fosaurem Calcium erhalten. Die Analyse führt zu obiger Formel :

1,0502 Grm. lufttrocken verloren bei 160° 0,1152 Wasser.

0,3952 Grm. trockenes Salz lieferten 0,8704 CO₂ und 0,1180 H₂O.

0,2608 Grm. trockenes Salz lieferten 0,0650 CaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
C	60,65	60,04
H	3,25	3,32
Ca	7,22	7,33
4 H ₂ O	11,58	11,23.

Außerdem wurde eine größere Anzahl Analysen von nicht umkrystallisirtem oder nur einmal krystallisirtem Kalksalz erhalten, deren Calciumgehalt von 8,5 bis 9,5 schwankt. Phenanthrenbisulfosaures Calcium erfordert 11,3 pC.

Das Bleisalz, (C₁₄H₉SO₃)₂Pb + 2 H₂O, ist in heißem Wasser etwas, aber nicht sehr viel löslicher wie in kaltem Wasser, welches es reichlich aufnimmt. Auch in Alkohol ist es löslich. Es bildet undeutliche Krystalle.

0,9064 Grm. verloren bei 180° 0,0425 H₂O.

0,2256 Grm. trockenes Salz lieferten 0,0938 PbSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Pb	28,71	28,43
2 H ₂ O	4,72	4,69.

Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und wie das vorige Salz in heißem nicht viel mehr wie in kaltem, so daß es durch Eindampfen in Form undeutlicher kleiner Krystalle erhalten wurde.

0,2560 Grm. bei 160° getrocknet lieferten 0,0891 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Ba	20,82	21,04.

Reduction des Phenanthrens.

Während Anthracen sehr leicht zwei Atome Wasserstoff aufnimmt und sich dadurch von Benzol und Naphtalin wesentlich unterscheidet, verhält sich Phenanthren gegen Reductions-

mittel wie letzteres. Selbst bei anhaltendem Kochen von in Alkohol gelöstem Phenanthren mit Natriumamalgam hatte sich dieses nicht im Geringsten verändert. Bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° war ebenfalls keine Reduction eingetreten. Bei 200° dagegen nimmt Phenanthren Wasserstoff auf. Es entsteht hierbei wesentlich eine um 4 Atome Wasserstoff reichere Verbindung.

Die Röhren wurden mit 6 Grm. Phenanthren, 7 Grm. Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) und 1½ Grm. amorphem Phosphor gefüllt und 6 bis 8 Stunden auf 210 bis 240° erhitzt. Der aus der Röhre erhaltene Kohlenwasserstoff wurde zur Zerstörung jodhaltiger Beimengungen mit Natrium erhitzt und dann fractionirt. Zwischen 300 und 310° (Quecksilberfaden ganz in Dampf) ging ein Kohlenwasserstoff über, der der Formel $C_{14}H_{14}$ entsprechend zusammengesetzt ist.

0,2228 Grm. gaben 0,7530 CO_2 und 0,1576 H_2O .

0,2490 Grm. gaben 0,8359 CO_2 und 0,1804 H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
C_{14}	92,31	91,94	91,56
H_{14}	7,69	7,55	8,05.

Das Phenanthrentetrahydrür ist flüssig, löst sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Alkohol und sehr reichlich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Es besitzt einen eigenthümlichen aber schwachen Geruch. Durch Chromsäure in Eisessig oxydirt bildet sich Phenanthrenchinon.

Die Reductionsversuche bei 210 bis 240° lieferten immer noch unverändertes Phenanthren. Es war nicht zu entscheiden, ob auch ein Phenanthrenbihydrür entstanden war, da die Trennung des Phenanthrens und des Tetrahydrürs des hohen Siedepunktes wegen viel Schwierigkeiten bietet.

Als die Reduction bei einer über 240° liegenden Temperatur und mit einer gröfseren Menge Phosphor versucht wurde,

entstanden noch wasserstoffreichere Verbindungen. Durch Destillation wurde als Hauptproduct ein unter 300° siedender flüssiger Kohlenwasserstoff erhalten, der der Formel $C_{14}H_{18}$ entsprechend zusammengesetzt war.

0,2104 Grm. lieferten 0,6943 CO_2 und 0,1836 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_{14}	90,3	90,0
H_{18}	9,7	9,7.

Nitroderivate des Phenanthrens.

Die Untersuchung der Nitrosubstitutionsproducte habe ich bisher nur soweit ausgeführt, um sowohl die Entstehung eines Mononitro- wie eines Binitroderivats bei directer Einwirkung von Salpetersäure auf Phenanthren nachzuweisen. Da die entstehenden Verbindungen schlecht krystallisiren und deshalb schwer zu trennen und zu reinigen sind, so konnte ich die physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, nicht mit Schärfe beobachten.

Trägt man Phenanthren nach und nach in Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht ein und verhindert die Erwärmung durch Abkühlen des Gefäßes, so entsteht hauptsächlich *Mono-nitrophenanthren*. So lange ein großer Ueberschuss von Salpetersäure vorhanden ist löst sich das Phenanthren mit rother Farbe hierbei vollständig auf; fügt man mehr von dem Kohlenwasserstoff hinzu so wird eine klebrige Masse ausgeschieden. Auf Wasserzusatz fällt die Nitroverbindung als gelber krystallinischer Körper aus und auch das nicht in Lösung gewesene nimmt dieselbe Beschaffenheit an. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt scheidet sie sich meist anfangs ölförmig aus und wird erst nach und nach fest. Auch ist beim Umkrystallisiren die geringe Löslichkeitsdifferenz zwischen heißen und kalten Lösungen störend. Als gelben krystalli-

nischen Körper erhält man die Nitroverbindung am Leichtesten auf Wasserzusatz zu einer Lösung in Eisessig.

Der Schmelzpunkt derjenigen Substanz, die bei der Analyse folgende Zahlen gab, lag bei 70 bis 80°.

0,2321 Grm. gaben 0,6449 CO₂ und 0,0944 H₂O.

0,3004 Grm. gaben 15,6 CC. N bei 18° C. und 758 MM. Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₄	75,34	75,78
H ₉	4,04	4,52
N	6,28	6,70
O ₂	14,34	—
	100,00.	

Hat man bei der Darstellung die Salpetersäure nicht hinreichend gekühlt, so entsteht gleichzeitig *Binitrophenanthren*. Ich habe dieselbe als Hauptproduct durch längere Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Phenanthren bei 100° erhalten. Sie wurde aus Eisessig in gelben Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt war nicht ganz constant und lag bei 150 bis 160°.

0,2102 Grm. gaben 0,4874 CO₂ und 0,0673 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	62,8	63,2
H	3,0	3,5.

Beide Verbindungen beabsichtige ich genauer zu untersuchen und hoffe ich, daß es gelingen wird, sie in reinem Zustand zu isoliren.

Synthese des Phenanthrens.

Die Vermuthung, daß die aus der Untersuchung der Derivate des Phenanthrens für diesen Kohlenwasserstoff herleitbare Formel :

folgendermaßen weiter aufzulösen sein werde :

veranlafste mich, die Synthese desselben aus Stilben und Dibenzyl zu versuchen.

Ein Vergleich folgender Formeln wird zeigen, dafs das Phenanthren nach dieser Anschauung zum Stilben in derselben Beziehung steht, wie das Carbazol zum Diphenylamin.

Da nun, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, Carbazol aus Diphenylamin unter dem Einfluß der Hitze entsteht, so war es wahrscheinlich, dafs das Phenanthren sich unter denselben Bedingungen aus Stilben bilden würde.

Wie aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht, lagern sich in der That, wenn letzteres durch eine glühende Röhre hindurch geleitet wird, die beiden Phenylgruppen, die vorher nur indirect verbunden waren, unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen an einander und in Folge dieser Diphenylbildung innerhalb des Moleculs entsteht Phenanthren. Freier Wasserstoff trat nicht oder nur in sehr geringer Menge auf, dagegen wurde Toluol reichlich erhalten. Es verläuft demnach die Reaction nach folgender Gleichung :

Ich habe den Versuch zuerst einige Mal mit 4 bis 5 Grm. Stilben ausgeführt. Es wurde dasselbe in das zugeschmolzene Ende einer Verbrennungsröhre gebracht, diese dann mit Glasstücken angefüllt und das offene Ende der Röhre in der Art ausgezogen und umgebogen, dafs es in ein als Vorlage dienendes Fractionirkölbchen hineingesteckt werden konnte. Die

Röhre wurde auf einem Verbrennungsofen mit Bunsen'schen Brennern etwas stärker erhitzt, als es gewöhnlich bei Elementaranalysen nöthig ist. In der Vorlage sammelte sich ein zum Theil festes, zum Theil flüssiges Product, dessen Gewicht nur wenig geringer war, als das des angewandten Stilbens.

Der Destillation unterworfen ging zuerst Toluol über, dann stieg die Temperatur ziemlich rasch bis 300°. Von 300 bis 360° destillirte eine zweite gröfsere Portion, während eine dunkel gefärbte, in Alkohol unlösliche Masse im Kölbchen zurückblieb. Bei zwei Versuchen lieferten 4 Grm. Stilben jedes Mal ungefähr 1,1 Grm. Toluol, 0,4 bis 0,5 eines festen unter 300° übergegangenen Körpers und 1,4 bis 1,5 gleichfalls fester Substanz, die von 300 bis 360° überdestillirt war. Der Quecksilberfaden des Thermometers war hierbei nicht vollständig im Dampf, so dafs der Siedepunkt des Phenanthrens ungefähr bei 330° lag. Ueber Stilben konnte ich keine Siedepunktsangabe auffinden. Ich habe bei Stilben, welches nach der Methode von Limpricht und Schwanert dargestellt war, den Siedepunkt bei 306 bis 307° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) beobachtet.

Bei obiger Destillation würde er etwas unter 300° liegen. Das zwischen 300 und 360° übergegangene Product war reich an Phenanthren, wie sich am Leichtesten durch Oxydation mit Chromsäure erkennen läfst. Die Isolirung des reinen Kohlenwasserstoffs gelang mit Hülfe der Pikrinsäureverbindung, doch wird sie durch die Gegenwart von unverändertem Stilben sehr erschwert. Dieses erhöht die Löslichkeit der Pikrinsäureverbindung in Alkohol und krystallisirt, wenn es reichlich vorhanden ist, mit letzterem zusammen aus. Bei einem dritten Versuch, den ich mit 16 Grm. Stilben anstellte, verfuhr ich deshalb in der Art, dafs ich das beim Durchleiten durch die glühende Röhre erhaltene Product durch Destillation vom Toluol befreite und dann den Rückstand nochmals durch eine

erhitzte Röhre hindurchgehen liefs. Die alsdann bei 310 bis 360° übergehenden Körper enthielten weniger Stilben, doch trat bei dieser zweimaligen Operation ein grofser Verlust an Substanz ein. Soweit ich es nach diesem einen Versuch beurtheilen kann, halte ich aber doch dieses letztere Verfahren für zweckmäfsig. Eine höhere Temperatur, wie sie ein Verbrennungsofen mit Bunsen'schen Brennern bei nicht zu starkem Gasdruck liefert, habe ich nicht angewendet, damit aus dem Toluol kein Anthracen entstehe. Bei den Versuchen mit Stilben habe ich auch das Vorhandensein von Anthracen, welches bei der Ueberführung in Chinon leicht aufzufinden ist, nicht beobachtet.

Die Pikrinsäureverbindung des synthetischen Phenanthrens wurde aus dem über 300° siedenden Product durch Auflösen mit dem doppelten Gewicht Pikrinsäure in Alkohol erhalten. Sie stimmte in Bezug auf Eigenschaften mit der oben beschriebenen überein, hatte eine gelbe Farbe, die nur einen schwachen Stich ins Röthliche besafs. Sie schmolz bei 142 bis 145° und lieferte bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ entsprechen.

1,0020 Grm. gaben 0,6050 pikrinsaures Ammoniak und 0,4390 Phenanthren.

0,1561 Grm. gaben 0,0959 pikrinsaures Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden	
Pikrinsäure	56,23	56,20	56,58
Kohlenwasserstoff	43,77	43,81	—

Der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff krystallisirte in farblosen Blättchen mit schwach, blauer Fluorescenz, schmolz gegen 100° und verhielt sich Lösungsmitteln gegenüber wie Phenanthren aus Steinkohlentheer.

Die Analyse ergab Zahlen, die zu der Formel $C_{14}H_{10}$ führen.

0,2302 Grm. lieferten 0,7907 CO_2 und 0,1185 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	94,38	93,72
H	5,62	5,72.

Dafs der künstlich erhaltene Kohlenwasserstoff mit dem Phenanthren aus Rohanthracen identisch ist, geht ferner zweifellos aus der Ueberführung in das Chinon hervor. Es wurde hierbei die durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig auf Wasserzusatz erhaltene gelbe Masse zuerst mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium behandelt und dann in eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium eingetragen. Es löste sich beim Erwärmen fast alles auf und aus dem Filtrat schieden sich auf Zusatz von Salzsäure feine röthlichgelbe Nadeln aus.

Dieselben wurden aus Alkohol, in dem sie sich ziemlich schwer lösten, umkrystallisirt. Das Chinon krystallisirte beim Erkalten in Form schöner rothgelber Säulen, deren Schmelzpunkt bei 205° lag. Die Analyse gab Zahlen, die der Formel $C_{14}H_8O_2$ genau entsprechen.

0,2087 Grm. lieferten 0,6174 CO_2 und 0,0755 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	80,77	80,68
H	3,85	4,01.

Das so erhaltene Chinon wurde durch schweflige Säure leicht zu einer Hydroverbindung reducirt, welche in Alkalien gelöst bei Zutritt der Luft einen grünen Niederschlag lieferte, der nach und nach wieder in das Chinon überging. In concentrirter Salpetersäure löste es sich mit rother, in Schwefelsäure mit brauner Farbe, wobei vorübergehend ein schmutziges Grün auftrat.

Die Identität des Phenanthrens aus Stilben mit dem aus dem Rohanthracen ist demnach ganz sicher erwiesen.

Es scheinen neben Phenanthren in geringer Menge noch andere Kohlenwasserstoffe beim Durchleiten von Stilben durch eine glühende Röhre aufzutreten. Bei der Oxydation der aus der letzten Mutterlauge erhaltenen Substanzen bildeten sich

neben Phenanthrenchinon und Benzoësäure, die aus dem Stilben entstand, noch schmierige Producte, über deren Natur ich nichts Näheres angeben kann.

Tolan, $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$, welches gleichfalls aus dem Stilben durch Verlust zweier Wasserstoffatome sich bilden könnte, scheint nicht aufzutreten. Bei verschiedenen Krystallisationsversuchen erhielt ich niemals Krystalle, deren Schmelzpunkt tiefer wie 95° lag. Eine irgend erhebliche Quantität des bei 60° schmelzenden Tolans hätte aber Gemenge liefern müssen, die schon unter 90° in den flüssigen Zustand übergehen.

Auch aus dem Dibenzyl läßt sich das Phenanthren unter denselben Bedingungen wie aus Stilben darstellen. Nach den Beobachtungen von Dreher und Otto *) war dieß zu erwarten, da dieselben gefunden hatten, daß Dibenzyl unter dem Einfluß der Hitze sich in Stilben und Toluol verwandelt. Ich habe in der oben beschriebenen Weise Dibenzyl einige Mal durch eine glühende Röhre geleitet und bei jedem Versuch Phenanthren erhalten. Vermuthlich war auch bei dem einen von Dreher und Otto beschriebenen Versuch dieser Kohlenwasserstoff entstanden, nur hatten sie den damals noch nicht bekannten Körper nicht isoliren oder nachweisen können.

Bei dem Durchleiten des Dibenzyls durch die glühende Röhre war das übergegangene Product flüssiger, wie bei Stilben. In Uebereinstimmung hiermit wurde bei der Destillation relativ mehr Toluol erhalten.

Die bei 280 bis 310° übergegangenen festen Portionen lieferten durch Umkrystallisiren aus Alkohol Stilben vom richtigen Schmelzpunkt (119 bis 120°) und in Form der charakteristischen großen Tafeln. Aus dem höher siedenden Theil wurde mit Hülfe von Pikrinsäure eine geringe Menge reiner Phenanthren-Pikrinsäure isolirt, die den richtigen Schmelzpunkt

*) Diese Annalen **154**, 176.

besafs, aus gelben Nadeln bestand und sich gegen Alkohol beständig zeigte. Der aus derselben ausgeschiedene Kohlenwasserstoff schmolz ungefähr bei 100°.

Sehr leicht konnte wieder das Phenanthrenchinon durch directe Oxydation der festen, von 300 bis 360° übergegangenen Substanzen in reinem Zustand erhalten werden. Bei Anwendung von 7 Grm. Dibenzyl erhielt ich bei einem Versuch 0,6 Grm. Phenanthrenchinon. Im Maximum hätten sich 2 Grm. Phenanthren bilden können.

Entsprechend folgender Gleichung sind demnach zur Bildung von einem Molecul Phenanthren drei Molecule Dibenzyl nöthig :

Hiermit steht auch die relativ sehr grofse Menge Toluol, die erhalten wurde, in Einklang. Vermuthlich verläuft die beschriebene Reaction in zwei Phasen und bildet sich zuerst nach der von Dreher und Otto gegebenen Gleichung :

Stilben und Toluol. Ersteres liefert dann, entsprechend obiger Synthese, das Phenanthren.

Das aus dem Destillationsproduct des Dibenzyls erhaltene Chinon wurde gleichfalls mit dem Phenanthrenchinon genau verglichen und die vollständige Uebereinstimmung der Eigenschaften constatirt.

Bei einem Versuch, bei dem die Röhre stärker wie gewöhnlich erhitzt worden war, konnte auch eine geringe Menge Anthracen nachgewiesen werden, indem bei der Oxydation neben Phenanthrenchinon Anthrachinon entstand, welches beim Behandeln mit saurem schwefligsaurem Natron ungelöst blieb. Sublimirt lieferte es die charakteristischen hellgelben Nadeln.

Zum Schluss sage ich Herrn R. Blochmann für die Hülfe, die er mir bei dieser Untersuchung geleistet hat, meinen besten Dank.

Nachschrift.

Aus dem vierten Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 168 ersehe ich, daß Fittig meiner Ansicht über die Constitution der Chinone die Annahme gegenüberstellt, dieselben seien Doppelacetone. Zincke*) hat schon vorher in Bezug auf das Anthrachinon die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_4$, welche dieser Anschauung entspricht, als wahrscheinlich hingestellt.

Das Phenanthrenchinon wäre hiernach nicht Phenanthren, in dem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe (O_2) ersetzt sind, sondern das Doppelaceton der Diphensäure.

Vorläufig sind die Gründe, welche dafür sprechen, daß die Chinone zu den Acetonen gehören, für mich nicht entscheidend genug und bleibe ich deshalb speciell für das Phenanthrenchinon bei der Formel stehen, die ich oben aufgestellt habe. Ich füge hier nur kurz einige der Gründe an, die mich hierzu veranlassen.

Es läßt sich, wie ich vollkommen zugebe, nicht leugnen, daß das von Kekulé und Franchimont beobachtete Auftreten des Anthrachinons beim Erhitzen von benzoësaurem Kalk, sowie die Bildung der Rufigallussäure und des Anthrachrysons einfacher durch die von Zincke und von Fittig ausgesprochene Ansicht zu erklären sind. Auch das Verhalten des Anthrachinons und Phenanthrenchinons beim Schmelzen mit Aetzkali und beim Erhitzen mit Natronkalk kann zu Gunsten dieser Ansicht angeführt werden, indem jenes sich

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 137.

dann etwas einfacher erklärt, wie nach meiner Hypothese. Doch bin ich der Ansicht, daß dies Verhalten auch mit meiner Anschauung ungezwungen in Uebereinstimmung steht und nicht gegen dieselbe spricht. Ich habe auch in der betreffenden Mittheilung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 63 meine Zuflucht nicht zur Annahme einer molecularen Umlagerung genommen.

Ich habe nur gesagt, daß es *nicht unmöglich* ist, daß die Bildung eines Doppelacetons durch Umlagerung der Zersetzung durch Natronkalk vorangehe.

Faßt man aber alle über Chinone bekannten Thatsachen zusammen, so glaube ich, daß die Hypothese, die ich über Chinon aufgestellt habe und der die Formel I entspricht, besser mit denselben in Uebereinstimmung steht, wie diejenige, die es als ein Doppelaceton auffaßt. Für das Chinon wäre in letzterem Fall Formel II zu wählen, die ich auch schon in meiner Abhandlung über die Chinongruppe*) mit in den Kreis der Betrachtung gezogen hatte.

Letztere ist mir erstens deshalb, wie ich schon früher entwickelt, weniger wahrscheinlich, weil dann das Chinon zu den sog. Additionsproducten gehört. Mit unseren Kenntnissen über diese Verbindungen steht es aber nicht im Einklang, daß

*) Diese Annalen **146**, 5.

**) Ich bin bei diesen aufgelösten Formeln von der Ansicht ausgegangen, das Hydrochinon habe die Stellung 1. 2. Obwohl der eigentliche Beweis noch fehlt, indem es noch nicht gelungen ist, das Hydrochinon direct auf Phtalsäure zu beziehen, so halte ich doch diese Ansicht für sehr wahrscheinlich und habe ich sie deshalb hier benutzt.

ein zu denselben gehörender Körper beständiger ist, wie diejenigen Benzolderivate, aus denen er entsteht oder in die er sich verwandelt. Die Chinone sind aber ausnahmslos beständiger wie die Hydrochinone.

Auch ein Vergleich des Verhaltens der Chinone mit dem der Acetone fällt nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse eben so wie damals nicht zu Gunsten der Ansicht aus, daß die ersteren Doppelacetone sind.

Die Acetone nehmen bei der Reduction für ein Atom Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff auf und verwandeln sich in secundäre Alkohole. Bei keinem Chinon ist eine analoge Reaction bekannt, sondern immer kommt auf jedes Sauerstoffatom bei der Entstehung des Endproducts nur ein Wasserstoffatom.

In den Acetonen läßt sich das eine Atom Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzen; in den Chinonen treten aber an Stelle der beiden Sauerstoffatome nicht vier, sondern nur zwei Atome Chlor.

Bei der Reduction durch Zinkstaub und beim Anthrachinon auch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei 150° werden die beiden Sauerstoffatome der Chinone durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt. In dem Diphenylenketon treten aber nach Fittig's Angabe für das eine Atom Sauerstoff zwei Wasserstoffatome ein.

Bei der Bildung der Chinone aus den Kohlenwasserstoffen werden zwei Atome Sauerstoff für zwei Atome Wasserstoff eingeführt. Die Acetone entstehen dagegen aus den Kohlenwasserstoffen durch Umwandlung der Methylengruppe in Carbonyl.

Betrachtet man demnach die Chinone als Doppelacetone, so muß man annehmen, daß ein Doppelaceton in vielen Beziehungen sich wesentlich verschieden verhält von den Körpern, die man bisher als Acetone bezeichnet hat. Es würde uns

dies nach dem Stand unserer augenblicklichen Kenntnisse zu Voraussetzungen zwingen, für die die thatsächlichen Beweise noch fehlen.

Mir scheint sich vielmehr das Verhalten der Chinone einfacher durch die Annahme zu erklären, die Sauerstoffatome sind mit einem zwei und nicht vier Atomen Wasserstoff entsprechenden Werthe mit den Kohlenstoffatomen verbunden, und deshalb halte ich meine Ansicht über die Constitution des Chinons augenblicklich für wahrscheinlicher. Ich betrachte sie aber in keiner Weise als ein Dogma, sondern bin jeder Zeit bereit, eine andere Ansicht anzuerkennen, wenn die That- sachen sie richtiger erscheinen lassen.

Beiträge zur Geschichte der Orcine; von *J. Stenhouse* *).

III. Amidoderivate des Orcins **).

Seit meiner vorläufigen Mittheilung ***)) vom März 1871 über die Einwirkung reducirender Agentien auf Trinitroorcine und Trinitroresorcine ist eine Arbeit Schreders †) über einige Amidoderivate des Trinitroresorcins erschienen; ich habe daher

*) Aus Proceedings of the Royal Society **141**, 1873 vom Verf. mitgetheilt.

) Eine vorläufige Notiz über diese Untersuchung erschien Chem. News **23, 292 und Zeitschrift für Chemie 1871, 414.

***)) Proceedings Royal Society **19**, 410; Chem. News **23**, 292; Chem. Centralblatt 1871, 452.

†) Diese Annalen **158**, 244.