

Alkalihydrat dissociert werden, löst sich Pyrophalonnatrium fast vollständig in warmem Wasser mit der Farbe des Bichromates auf. Die Abscheidung von Pyrophalon erfolgt erst auf Zusatz von Mineralsäure. Letzteres ist also dem Indandionnatrium viel analoger als Chinophalonnatrium, d. h. das Pyrophalon ist saurer als Chinophalon, oder mit anderen Worten: das α -Picolin ist weniger basisch als das Chinaldin. Es bewirkt also die Verbindung des Benzolkernes mit dem Pyridinring im Chinaldin Verstärkung der Basicität. Diese Thatsache dürfte wohl vorerst in die Reihe chemischer Rätsel von der Art jener der Jodoniumbasen zu zählen sein.

Anhangsweise sei erwähnt, dass Hr. R. Gäbelé¹⁾, welcher jüngst über das von dem Einen von uns schon im Jahre 1902 dargestellte *o*-Methyl-chinophalon berichtete, bei den Phtalonen Pseudomerie, bezw. Desmotropie annimmt. Es wurde hierbei nicht in Betracht gezogen, dass ein Fall wirklicher Structurisomerie in dieser Körperklasse, das »Isochinophalon«²⁾, nunmehr symmetrisches Chinophalon genannt, schon vor ca. 2 Jahren von dem Einen von uns constatirt ist. Ferner dürfte die von Hrn. Gäbelé angenommene Umwandlung des symm. Monobromides des *o*-Methylchinophalons in das asymmetrische durch Erhitzen kein Analogon in der von Auger gemachten Beobachtung des Ueberganges des asymm. Phtalimides in das gewöhnliche symmetrische durch Erhitzen haben, wie denn die Umwandlung eines asymm. Phtalidderivates in ein symmetrisches oder Indandion-Derivat, wie Gabriel zeigte, die naturgemäße Reaction ist und nicht die umgekehrte. Endlich führte Hr. Gäbelé seinen Beweis nicht zu Ende: Ein entstandenes, unsymmetrisches Bromid des *o*-Methylchinophalons musste sich durch Alkalien zur Ketosäure aufspalten lassen. Hierüber wurden Versuche nicht angestellt.

452. A. Werner und A. Egger: Zur Kenntniss des sogenannten β -Dibromphenanthrens.

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

Mit Ausnahme des zuerst von Hayduck³⁾ aus Phenanthrendibromid durch Bromwasserstoffabspaltung erhaltenen Monobromphenanthrens und des daraus entstehenden Dibromphenanthrens, über die sich in meiner zusammenfassenden Arbeit⁴⁾ über Phenanthrenderivate

¹⁾ Diese Berichte 36, 3913 [1903] und Inaug.-Dissert., Breslau 1903.

²⁾ Diese Berichte 34, 2311 [1901]; 35, 2297 [1902].

³⁾ Ann. d. Chem. 167, 177 [1873]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 321, 330 [1902].

einige genauere Angaben finden, liegt nur wenig Material über die Bromderivate des Phenanthrens vor. Und dass ferner einige dieser Angaben der Revision bedürfen, ergiebt sich aus der im Folgenden mitgetheilten Untersuchung einer von Zetter aufgefundenen und β -Dibromphenanthren genannten Verbindung. G. Zetter¹⁾ hat in seiner Arbeit: »Beiträge zur Kenntniss der Chlor- und Brom-Derivate des Phenanthrens« zwei isomere Dibromphenanthrene beschrieben. Das Eine, von Zetter α -Dibromphenanthren genannt, bildet sich anscheinend nur unter sehr schwierig einzuhaltenden Bedingungen, denn wir haben eine dieser Beschreibung entsprechende Verbindung nur einmal bei der Bromirung von Phenanthren in Schwefelkohlenstofflösung beobachtet. Dagegen erhält man die β -Verbindung stets mit Leichtigkeit. Schon früher war jedoch aufgefallen, dass diese Verbindung bei der Oxydation ein hellgelbes Product liefert, welches in Natriumbisulfit unlöslich ist und sich nicht mit *o*-Phenyldiamin condensirt. Nach seinen Eigenschaften zu schliessen konnte es somit kein Phenanthrenchinon-derivat sein. Die nun durchgeföhrte Untersuchung hat dieses auffällige Verhalten in einfachster Weise aufgeklärt, da sich dabei ergab, dass das vermeintliche β -Dibromphenanthren gar kein Phenanthren-derivat ist, sondern reines β -Dibromfluoren. Wir haben dies durch die Analyse und durch Vergleich mit einem aus Fluoren dargestellten Präparat vollkommen sichergestellt, und es ist somit das β -Dibromphenanthren aus der Literatur zu streichen. Die Entstehung der Verbindung ist, wie wir uns überzeugten, auf den Fluorengehalt des käuflichen Phenanthrens zurückzuführen.

Experimentelles.

a) Bromirung in Schwefelkohlenstofflösung.

25.0 g Phenanthren wurden in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in $\frac{3}{4}$ Stunden mit 50.0 ccm Brom (2 Mol. auf 1 Mol. Phenanthren) versetzt. Nach beendeter Bromwasserstoffentwicklung (24 Stunden) wurde der Schwefelkohlenstoff zur Hälfte abdestillirt. Nach 24 Stunden hatten sich 2.85 g tafelförmiger, durchsichtiger Krystalle ausgeschieden, die alle Eigenschaften des später beschriebenen β -Dibromphenanthrens zeigten. Die Mutterlauge wurde weiter eingedampft, und es hinterblieb eine klare, braungefärbte, sirup-dicke Masse, in der sich nach fünfätigem Stehen Krystallnadeln ausgeschieden hatten. Diese wurden abgesaugt und aus Aether-Alkohol umkristallisiert, woraus sie in rein weissen, langen Nadeln vom Schmp. 146° erhalten wurden.

Ihre Analyse ergab:

0.523 g Sbst.: 0.959 g CO₂, 0.127 g H₂O. — 0.3452 g Sbst.: 0.3844 g AgBr.

C₁₄H₈Br₂. Ber. C 50.01, H 2.38, Br 47.6.

Gef. » 50.00, » 2.71, » 47.59.

¹⁾ Diese Berichte 11, 164 [1878].

In dieser Verbindung, die ein wirkliches Dibromphenanthren ist, liegt vielleicht die Zetter'sche α -Verbindung vor. Immerhin ist zu bemerken, dass die Löslichkeit unserer Verbindung in Aether mit den Angaben Zetter's nicht leicht vereinbar ist. Eine definitive Meinung wollen wir jedoch erst nach Auffindung geeigneter Darstellungsmethoden abgeben.

b) Bromirung in ätherischer Lösung.

Nach Zetter¹⁾ tritt bei der Behandlung von in Aether gelöstem Phenanthren mit Brom zunächst keine Reaction ein. Dies entspricht nicht völlig den Thatsachen. Schon vor Zetter's Mittheilung haben Fittig und Ostermeyer die Gewinnung von Phenanthrendibromid durch Versetzen einer ätherischen Phenanthrenlösung mit Brom beschrieben, und auch wir beobachteten bei diesem Verfahren stets, sowohl bei Zimmertemperatur als bei Eiskühlung, die Bildung dieses Körpers.

Wird die ätherische Lösung nach dem Absaugen des Phenanthrendibromids und des etwa abgeschiedenen Anthrachinons durch Abdestilliren des Aethers auf ca. die Hälfte des ursprünglichen Volumens gebracht und hierauf durch Einstellen des Kolbens in Eis abgekühlt, so scheiden sich beträchtliche Krystallmengen ab. Nachdem man diese abgesaugt hat, kann man die Mutterlauge nochmals einengen, worauf man beim Abkühlen eine weitere Krystallisation erhält. Die Krystalle erweisen sich unter der Lupe als ein Gemenge von Blättchen und Nadelchen und sind zunächst schwach gelb gefärbt, werden jedoch, wenn man sie mit etwas Aether und dann mehrfach mit Wasser wäscht, rein weiß.

Der nach völligem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand ist, wenn man mindestens 2 Mol.-Gew. Brom verwendet, nur gering und besteht aus einem rothen Oel, aus dem man etwas unverändertes Phenanthren isoliren kann, dessen andere Bestandtheile aber noch nicht feststehen.

Werden die Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man schöne, lange, äusserst biegsame Nadeln von weißer Farbe und starkem Seidenglanz, die häufig mit einigen oft ziemlich grossen, ebenfalls stark glänzenden Blättchen vermischt sind. Die Nadeln treten fast ausschliesslich auf, wenn man aus einer concentrirten, alkoholischen Lösung krystallisiert; beim Verdunsten einer verdünnten, alkoholischen Lösung erhält man dagegen vorwiegend oder nur ausschliesslich Blättchen, die Fischschuppen ähnlich sehen.

Aus Benzol bilden sich trikline Tafeln von oft beträchtlicher Grösse. Beide Modificationen sind in Alkohol ziemlich schwer, in

¹⁾ Diese Berichte 11, 169 [1878].

Aether ziemlich leicht, in Benzol sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt beider Modificationen liegt bei 163° , und auch ein Gemisch der Beiden schmilzt nicht tiefer. Ferner erhält man durch Sublimation aus beiden identische Nadeln, und beide geben auch das gleiche Oxydationsproduct. Es liegt also Dimorphismus vor.

0.3252 g Sbst.: 0.5743 g CO_2 , 0.0878 g H_2O . — 0.467 g Sbst.: 0.8243 g CO_2 , 0.1176 g H_2O . — 0.5276 g Sbst.: 0.9334 g CO_2 , 0.1235 g H_2O . — 0.1235 g Sbst.: 0.1436 g AgBr. — 0.1814 g Sbst.: 0.2099 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2$. Ber. C 48.7, H 2.47, Br 49.32.
Gef. * 48.16, 48.14, 48.25, * 2.99, 2.8, 2.6, * 49.48, 49.24.

Zur weiteren Identificirung wurde nun nach den Angaben von Fittig-Schmitz²⁾ Dibromfluoren aus reinem Fluoren dargestellt.

Zu einer Lösung von 50 g Fluoren in 300 ccm Schwefelkohlenstoff wurden langsam 100 g Brom (2 Mol. Brom auf 1 Mol. Fluoren entsprachen 96.3 g) gegeben. Nach beendeter Bromwasserstoffentwickelung wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, die rückständige Masse mit Aether gewaschen und dann aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schieden sich schön ausgebildete, völlig wasserhelle und durchsichtige, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 164° ab.

Dieses reine Dibromfluoren wurde nun aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert und seine Krystallformen mit den oben ausführlich beschriebenen in Uebereinstimmung gefunden.

Aus concentrirten, alkoholischen Lösungen wurden fast ausschliesslich lange, seidenglänzende Nadeln erhalten; durch Verdunsten einer verdünnten, alkoholischen Lösung resultirten dagegen vorwiegend Blättchen. Aus Aether entstanden nur Blättchen, aus Benzol trikline Tafeln. Der Schmelzpunkt beider Modificationen lag bei 164° , und auch der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dem aus Phenanthren gewonnenen Product war unverändert bei 164° .

β -Dibromfluoren als Oxydationsproduct des sogenannten β -Dibromphenanthrens.

5 g des aus Phenanthren gewonnenen Dibromfluorens wurden in Eisessig gelöst und mit der zur Oxydation erforderlichen Menge Chromsäure, gleichfalls in Eisessig gelöst, versetzt. Aus der einige Zeit erhitzten, grün gewordenen Lösung schied sich beim Eingießen in Wasser ein citronengelber Körper in grossen Flocken ab. Beim Umkristallisiren dieses Productes aus heissem Eisessig entsteht eine voluminöse, lockere, strahlig angeordnete Masse, die das Krystallisationsgefäß weit über das ursprüngliche Volumen der Flüssigkeit erfüllt.

²⁾ Ann. d. Chem. 193, 137.

Saugt man ab, so erhält man eine gelbliche Masse, ohne krystallinische Structur, die hartnäckig Eisessig zurückhält, der selbst bei mehrätigem Stehen über Aetzkali nicht vollständig abgegeben wird.

Doch kann man die Verbindung durch Sublimation ziemlich leicht in sehr schönen, stark glänzenden, hellgelben Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 202° liegt.

Sie ist in Natriumbisulfit auch nicht spurenweise löslich, reagirt auch nicht mit *o*-Phenyldiamin und stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Holm¹⁾ beschriebenen β -Dibromfluorenon überein, für welches der Schmp. $197-198^{\circ}$ angegeben wird.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, Juli 1904.

453. A. Hantzsch: Erklärung.

(Eingegangen am 18. Juli 1904.)

In meiner »Berichtigung zu Hrn. Euler's Abhandlungen über Diazokörper²⁾ ist, wie ein Briefwechsel zwischen Hrn. Euler und mir ergeben hat, ein Punkt zwar nicht zu berichtigen, wohl aber zur Vermeidung einer Missdeutung noch zu erläutern, was in Kürze durch folgende Erklärung geschehen kann: In genannter Arbeit habe ich gezeigt, dass Normaldiazotatlösungen durch Aether zerstört werden, und zwar um so leichter, je verdünnter sie sind und je weniger sie überschüssiges Alkali enthalten, sodass eine solche Lösung schliesslich die directe Kuppelungsfähigkeit vollkommen verliert. Durch diesen Nachweis habe ich aber die speciellen Versuchsergebnisse des Hrn. Euler, wonach eine nach seinen Angaben in bestimmter Weise bereitete und ausgeätherte Normaldiazolösung noch ein gewisses (obgleich natürlich abgeschwächtes) Kuppelungsvermögen besitzt, keineswegs bestreiten wollen und auch tatsächlich nicht bestritten; um so weniger, als ich mich schon damals von der Richtigkeit dieser Beobachtungen überzeugt hatte. Da indess der Wortlaut auf S. 4363, namentlich Zeile 24 ff., so gedeutet werden könnte, als ob ich mit der »unrichtigen Behauptung« auch den oben erwähnten Versuch beanstanden wollte, so erkläre ich hiermit gern, dass sich diese Behauptung nur auf den unmittelbar vorhergehenden Satz, d. i. auf die aus dem Versuch von Hrn. Euler abgeleitete Folgerung, nicht aber auf den Versuch selbst bezieht.

Selbstverständlich wird aber durch diese Erklärung, wie ich andererseits auch betonen möchte, das Ergebniss meiner Untersuchung über die Diazoester in keiner Weise berührt.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1081 [1883].

²⁾ Diese Berichte 36, 3461 [1903].