

selbst überlassen. Etwa nach 2 Tagen beginnt die Abscheidung von Krystallen, und nach weiteren 7 Tagen ist die ganze Flüssigkeit von Krystallen durchsetzt. Nun wird filtriert, die ausgeschiedene Substanz (4.3 g) mit dem zu erwartenden Hydrazo-dicarbonsäureester identifiziert und das Filtrat im Vakuum bei 10 mm fraktioniert. Als Vorlauf geht eine geringe Menge Dipropylamin über; die Hauptmenge siedet bei 83° und liefert etwa 5.5 g einer wasserklaren, angenehm nach Gewürznelken riechenden Flüssigkeit. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals im Vakuum destilliert. Sie gab auf Dipropylurethan stimmende Zahlen:

0.2042 g Sbst.: 0.4642 g CO<sub>2</sub>, 0.1992 g H<sub>2</sub>O. — 0.2567 g Sbst.: 18.1 ccm N (20°, 752 mm).

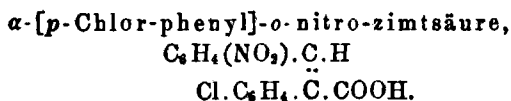
C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 62.43, H 10.98, N 8.09.  
Gef. » 62.00, » 10.92, » 8.12.

## 21. Paul Nylén: Synthese des 3.10-Dichlor-phenanthrens.

(Eingegangen am 2. Dezember 1919.)

Auf Veranlassung des Hrn. Privatdozenten Dr. Håkan Sandqvist und nach seinem Entwurf habe ich das 3.10-Dichlor-phenanthren synthetisch dargestellt, um dadurch die genauere Konstitutionsermittlung einiger von Sandqvist und anderen dargestellten Phenanthren-Derivate zu ermöglichen.

Von o-Nitro-benzaldehyd und [p-Chlor-phenyl]-essigsäure ausgehend, stellte ich zunächst nach Pschorr die 3-Chlor-phenanthren-10-carbonsäure dar, deren Carboxylgruppe nach Curtius gegen die Aminogruppe ausgetauscht wurde; letztere wurde dann nach Sandmeyer gegen Chlor ausgewechselt, wodurch das 3.10-Dichlor-phenanthren entstand. Dieses war von dem von Sandqvist und Hagelin<sup>1)</sup> auf anderen Wegen erhaltenen I-10.3(6)-Dichlor-phenanthren verschieden, dagegen mit dem II-10.3(6)-Dichlor-phenanthren identisch.



Als Ausgangsmaterial dienten o-Nitro-benzaldehyd und [p-Chlor-phenyl]-essigsäure; die letztere wurde aus p-Chlor-benzylchlorid nach den Angaben von Walzher und Wetzlich<sup>2)</sup> gewonnen.

<sup>1)</sup> B. 51, 1515 [1918].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 61, 187 [1900].

Zunächst wurden einige Versuche angestellt, um die Bedingungen für eine gute Ausbeute bei der Kondensation zu ermitteln. Dabei wurde stets das Kaliumsalz der [*p*-Chlor-phenyl]-essigsäure gewählt, weil dieses bei ähnlichen Reaktionen bessere Ausbeute gegeben hat als das Natriumsalz<sup>1)</sup>.

Balle will gefunden haben<sup>2)</sup>, daß das Erhitzen im offenen Gefäß bei 110—120° unter dauerndem Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes die beste Ausbeute liefert. Ich konnte dies nicht bestätigen, vielmehr wird dabei die Bildung von Harz vermehrt. Die beste Ausbeute erhielt ich beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter Durchleiten eines trocknen Luftstromes.

70.4 g bei 120° getrocknetes [*p*-chlor-phenyl]-essigsäures Kalium werden mit 54 g *o*-Nitro-benzaldehyd (theoret. 51.4 g) und 250 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die in der Wärme klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei rötlicher Krystalle. Diese Krystalle (Menge etwa 20 g) sind nicht das gewünschte Kondensationsprodukt, sondern nichts anderes als saures Kaliumacetat, wie sowohl der Schmelzpunkt (aus Aceton: 147—148.5°); als auch die Analyse (durch Titration und Kaliumbestimmung) zeigten.

Nach dem Abfiltrieren des sauren Kaliumacetats setzt man 250 ccm Wasser zu und erhitzt etwa eine Viertelstunde auf dem Wasserbade zur Zerstörung des Essigsäure-anhydrids. Aus der essigsauren Lösung fällt dann das Kondensationsprodukt beim Abkühlen in Form schwach rotgefärbter Krystalle aus, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig analysenrein erhalten werden und den Schmp. 186—186.5° (korr. 190.2—190.7°) zeigen. Sie erscheinen dann als schwach gelbe Würfel; die in Eisessig, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton löslich, in Ligroin und Wasser unlöslich sind.

Die Ausbeute an krystallisiertem, nahezu reinem Produkt beträgt 45—50 % der Theorie.

0.1798 g Sbst.: 0.3905 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O, 0.0829 g AgCl. — 0.2243 g Sbst.: 8.4 ccm N (14°, 761.5 mm).

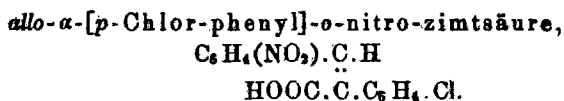
C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. C 59.3, H 3.3, Cl 11.7, N 4.6.

Gef. » 59.2, » 3.5, » 11.7, » 4.5.

Das Ammoniumsalz krystallisiert in stark gelben, glänzenden Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, das Bariumsalz in gelben Würfeln, löslich in Alkohol und heißem Wasser, das Calciumsalz in Prismen, schwer löslich in Alkohol.

<sup>1)</sup> M. 34, 643 [1913]; A. 403, 196 [1914].

<sup>2)</sup> A. 403, 167 [1914].



Die vereinigten essigsäuren Mutterlaugen wurden nach Isolierung der eben beschriebenen Zimtsäure mit Wasser verdünnt und die dabei ausgefällte Substanz der fraktionierten Krystallisation aus Eisessig unterworfen. Aus den schwerstlöslichen Fraktionen konnte ein Körper isoliert werden, der aus Eisessig sehr schön in glashellen, rechteckigen Prismen krystallisierte. Er hat den Schmp. 104—125°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren aus Eisessig nicht ändert. Dies beruht auf dem Umstand, daß er mit 1 Mol. Essigsäure krystallisiert, das schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht.

0.1619 g gaben in einigen Tagen 0.0268 g Essigsäure ab.

Ber. Gehalt an Essigsäure mit 1 Mol. derselben 16.5 %. Gef. 16.6.

Aus verdünntem Alkohol wurde der Körper mit dem konstanten Schmp. 146—147.5° (korr. 148.5—150°) erhalten.

Die Substanz hat den Charakter einer Säure, sie addiert Brom und entfärbt alkalische Permanganatlösung. Die Analyse zeigt, daß sie isomer mit der Chlorphenyl-nitro-zimtsäure vom Schmp. 186° ist.

0.1559 g Sbst.: 0.3405 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O, 0.0734 g AgCl. — 0.2673 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 765 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. C 59.3, H 3.3, Cl 11.7, N 4.6.

Gef. „ 59.5, „ 3.5, „ 11.6, „ 4.7.

Die Analogie mit den von Marussia Bakunin<sup>1)</sup> studierten Phenyl-nitro-zimtsäuren läßt vermuten, daß hier ein Fall von *cis-trans*-Isomerie vorliegt, und zwar wäre die Säure vom Schmp. 186—186.5° als die gewöhnliche Zimtsäure, die vom Schmp. 146—147.5° als die Allosäure zu betrachten.

Für die beiden isomeren Formen der analogen Phenyl-*o*-nitro-zimtsäure gibt Bakunin<sup>2)</sup> unter anderem folgende Kennzeichen an: Die gewöhnliche Säure schmilzt bei 195—196°, die Allosäure bei 146—147°. Die Allosäure selbst und auch ihre Salze sind leichter löslich als die gewöhnliche. Eine Umwandlung der Allosäure in die isomere Form durch Jod gelang nicht, wohl aber durch Bestrahlung mit Sonnenlicht<sup>3)</sup>.

Ein Kriterium der Alloform hat man in dem Umstand, daß die Allosäure mit Anilin leicht eine gut charakterisierte Verbindung gibt, während ihr Isomeres sich mit Anilin auch beim Erwärmen nicht verbindet, wie C. Liebermann<sup>4)</sup> bei der einfachen unsubstituierten Zimtsäure und Bakunin<sup>5)</sup> bei den drei [*o*-, *m*-, *p*-]nitro-substituierten Phenyl-zimtsäuren gefunden haben.

<sup>1)</sup> C. 1895, I 1062; 1897, II 662; 1906, II 1499.

<sup>2)</sup> G. 25, I 142 [1895]. <sup>3)</sup> C. 1897, II 662. <sup>4)</sup> B. 23, 2515 [1890].

Die von mir dargestellten chlor-substituierten Zimtsäuren zeigen das gleiche Verhalten. So ist betreffs der Löslichkeit das Ammoniumsalz charakteristisch: Das Salz der gewöhnlichen Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, das der Allosäure leicht löslich. Eine Umwandlung meiner Allosäure durch Jod konnte ich nicht beobachten, der Schmelzpunkt war nach 14 Tagen unverändert. Als die Allosäure, in Benzol gelöst, etwa eine Woche dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, sank der Schmelzpunkt auf 120–130°, die gewöhnliche Säure mit dem Schmp. 186° konnte jedoch nicht isoliert werden.

Werden *allo-α*-[*p*-Chlor-phenyl]-*o*-nitro-zimtsäure und Anilin in äquimolekularen Mengen in Benzollösung miteinander zusammengebracht, so fällt sofort *allo-α*-[*p*-chlor-phenyl]-*o*-nitro-zimtsaures Anilin in gelben Nadeln aus, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 124° zeigen.

0.1773 g Sbst.: 0.4155 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O, 0.0642 g AgCl. — 0.2046 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 750 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>ClN<sub>2</sub>. Ber. C 63.5, H 4.3, Cl 8.9, N 7.1.

Gef. „ 63.9, „ 4.5, „ 8.9, „ 6.9.

Die gewöhnliche Säure vom Schmp. 186° gab mit Anilin keine Verbindung.

#### *α*-[*p*-Chlor-phenyl]-*o*-amino-zimtsäure.

Es wurde nach Gabriel<sup>1)</sup> gearbeitet: Zu einer auf etwa 90° erhitzten Mischung von 340 g Ferrosulfat, 850 ccm konzentriertem Ammoniak und 1020 ccm Wasser gibt man eine Lösung von 50.6 g Nitrosäure in 160 ccm konzentriertem Ammoniak und 340 ccm Wasser nach und nach hinzu, digeriert auf dem Wasserbade, bis der Eisenschlamm sich abgesetzt hat, und filtriert heiß. Das abgekühlte Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, wobei die Aminosäure in hellgelben Flocken ausfällt, die nach kurzer Zeit in eine farblose Modifikation übergehen. Diese Erscheinung haben auch Pschorr und seine Schüler bei ähnlichen Aminosäuren beobachtet. Die Substanz ist in Alkohol und Aceton mit gelber Farbe löslich. Auf Wasserzusatz fällt aus Alkohol die farblose, aus Aceton die gelbe Modifikation aus. In Äther, Benzol und Chloroform ist die Säure schwer löslich. Der Schmelzpunkt beider Modifikationen scheint bei 224° zu liegen.

Das Hydrochlorid krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden, weißen Nadeln, ebenso das Sulfat. Das Ammoniumsalz bildet schwach gelbliche Prismen, die an der Luft verwittern, das Calciumsalz gelbe Nadeln, das Bariumsalz gelbe Prismen; die drei Salze sind in Alkohol und heißem Wasser löslich.

<sup>1)</sup> B. 15, 2294 [1882].

Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ.

0.1594 g Sbst.: 0.3856 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O, 0.0833 g AgCl. — 0.2733 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 9.38 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 65.8, H 4.4, Cl 12.9, N 5.1.

Gef. » 66.0, » 4.3, » 12.9, » 4.8.

$\beta$ -[*p*-Chlor-phenyl]-carbostyril bildet sich aus der Aminosäure durch Wasseraustritt, wenn 1.5 g derselben mit der zehnfachen Menge Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure etwa eine Stunde am Rückflußkühler gekocht wird. Aus Eisessig umkrystallisiert, stellt das Reaktionsprodukt lange, farblose Nadeln vom Schmp. 251—252° (korr. 258.5—259.5°) dar, die in Alkohol und Benzol löslich, in Äther schwer löslich und in verdünntem Ammoniak unlöslich sind.

0.1712 g Sbst.: 0.4427 g CO<sub>2</sub>, 0.0642 g H<sub>2</sub>O, 0.0963 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>ONCl. Ber. C 70.4, H 3.9, Cl 13.9.

Gef. » 70.5, » 4.2, » 13.9.

#### $\alpha$ -[*p*-Chlor-phenyl]-*o*-diazo-zimtsäure.

45 g obiger Aminosäure werden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und darauf mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Diese Lösung läßt man unter Umrühren aus einem Tropftrichter in verdünnte, mit Eis gekühlte Schwefelsäure eintropfen. Schon während dieser Operation scheidet sich die Diazoverbindung in gelblichen Flocken aus. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie beständig, verpufft jedoch bei 101°. Beim Lösen in Alkohol, Eisessig oder Natronlauge verwandelt sie sich unter Stickstoffentwicklung in die Chlor-phenanthren-carbonsäure.

Zur Analyse wurde daher das Rohprodukt angewandt.

0.2150 g Sbst.: 14.1 ccm N (17°, 757 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. N 9.2. Gef. N 7.7.

#### 3-Chlor-phenanthren-10-carbonsäure.

Diese Verbindung entsteht durch Erwärmen der Diazolösung auf dem Wasserbade oder besser durch Schütteln derselben mit Kupferpulver, bis kein Stickstoff mehr entweicht und bis R-Salz <sup>1)</sup> keine Diazoreaktion mehr damit gibt. Im ersten Falle beträgt die Ausbeute an reinem Produkt ca. 28 % der Theorie, bezogen auf die Aminosäure, mit Kupferpulver jedoch ca. 58 %.

Die Carbonsäure wird aus Eisessig umkrystallisiert und bildet dann weiße Nadeln vom Schmp. 291—292° (korr. 301.5—302.5°). Sie

<sup>1)</sup> 2-naphthol-3.6-disulfonsaures Natrium.

ist löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Das Calciumsalz bildet würfelförmige, in Wasser schwer lösliche Krystalle, das Bariumsalz lange, weiße, in Alkohol lösliche Nadeln. Kupfer-, Eisen- und Silbersalze geben mit Natriumsalzlösung der Säure einen grünen, bezw. hellbraunen, bezw. weißen Niederschlag.

0.1674 g Sbst.: 0.4317 g  $\text{CO}_2$ , 0.0547 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0946 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$  Ber. C 70.2, H 3.5, Cl 13.8.

Gef. • 70.3, • 3.6, • 14.0.

### 3-Chlor-phenanthren und 3-Chlor-phenanthrenchinon.

Versuche, aus obiger Phenanthren-carbonsäure die Carboxylgruppe abzuspalten, ergaben, daß die Säure bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert. Destillation bei ca. 16 mm Druck lieferte unter heftigem Stoßen geringe Mengen einer Substanz, die in Äther aufgenommen wurde. Aus der ätherischen Lösung blieb nach dem Schütteln mit Sodä, Trocknen und Eindunsten ein Öl zurück, das bald krystallinisch erstarrte. Nach einer Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol schmolz es bei 80–81° Mischprobe mit dem von Sandqvist<sup>1)</sup> aus Phenanthren-3-sulfochlorid dargestellten 3-Chlor-phenanthren, das mir gütigst zur Verfügung gestellt wurde, zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die 3-Chlor-phenanthren-10-carbonsäure wurde in Eisessig mit Chromsäure in üblicher Weise zum Chinon oxydiert, wobei sich dieses in Form gelber Nadeln ausschied, die nach einer Umkrystallisation aus Eisessig den Schmp. 256.5–257° (korr. 264.5–265°) zeigten. Das von Sandqvist und Hagelin<sup>2)</sup> erhaltene 3-Chlor-phenanthrenchinon vom Schmp. 253° (korr. 261°) schmolz in meinem Schmelzpunktsapparat bei 256–257°. Eine Mischprobe beider Substanzen hatte denselben Schmelzpunkt.

Die beiden letzteren Versuche zeigen, erstens, daß bei meiner oben beschriebenen Synthese Ringschluß zu einem wahren Phenanthrenderivat eingetreten ist, zweitens, daß in der von Werner<sup>3)</sup>, Sandqvist<sup>4)</sup> und anderen studierten Phenanthren-3-sulfonsäure und den daraus abgeleiteten Derivaten die Sulfogruppe wirklich in 3-Stellung steht, was man vorher nur durch Schmelzen mit Kali oder andere heftige Reaktionen, bei denen Umlagerungen denkbar sind, bewiesen hat<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 369, 116 [1909].      <sup>2)</sup> B. 51, 1523 [1918].

<sup>3)</sup> A. 321, 248 [1901]; 322, 135 [1902].

<sup>4)</sup> A. 369, 104 [1909]. Inauguraldiss., Upsala 1912.    <sup>5)</sup> Ebenda S. 13, 14.

3-Chlor-phenanthren-10-[carbonsäure-äthylester],  
 $C_{14}H_9Cl.COO C_2H_5$ .

Der Ester wurde sowohl durch Äthylieren mit Äthylalkohol als mit Diäthylsulfat gewonnen.

Im ersten Falle wird 1 g der Carbonsäure mit 30 ccm absolutem Alkohol und etwa 1 g konz. Schwefelsäure 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, doch werden dabei nur ca. 50% der angewandten Säure in den Ester übergeführt.

Besser gelang die Esterifizierung mit Diäthylsulfat. 13.6 g bei 110° getrocknetes 3-chlor-phenanthren-10-carbonsaures Natrium werden mit einem Überschuß an Diäthylsulfat 10—15 Minuten gekocht; das überschüssige Diäthylsulfat zersetzt man mit viel Wasser und kristallisiert das jetzt beim Erkalten erstarrende Reaktionsprodukt zweimal aus Alkohol um. Es zeigt dann den Schmp. 92.5—93.5°; Ausbeute 12.4 g, entsprechend 89% der Theorie. Analysenrein bildet es weiße, glänzende, zentimeterlange Nadeln vom Schmp. 94.5—95°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1523 g Sbst.: 0.4003 g  $CO_2$ , 0.0626 g  $H_2O$ , 0.0761 g AgCl.

$C_{17}H_{13}O_2Cl$ . Ber. C 71.7, H 4.6, Cl 12.5.

Gef. » 71.7, » 4.6, » 12.4.

3-Chlor-phenanthren-10-[carbonsäure-hydrazid],  
 $C_{14}H_9Cl.CO.NH.NH_2$ .

Der Ester, in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, wird mit einem großen Überschuß (5 Mol.) an Hydrazin-Hydrat am Rückflußkühler 16 Stdn. gekocht. Nach einigen Stunden beginnt das Hydrazid in weißen Nadeln auszufallen und bildet am Ende des Erhitzens einen festen Kuchen, der abfiltriert und mit Alkohol, Äther und Benzol ausgekocht wird, bis der Schmelzpunkt bei etwa 270° konstant bleibt. Ausbeute ca. 85% der Theorie. Bemerkenswert ist, daß dieses Hydrazid, entgegen dem gewöhnlichen Verhalten dieser Körper, in Alkohol, Benzol und Wasser äußerst schwer löslich ist. In Äther ist es, wie Hydrazide im allgemeinen, unlöslich. Auch in Säuren, Eisessig ausgenommen, ist es schwer löslich; wahrscheinlich entsteht hier das essigsäure Salz, denn der Schmelzpunkt der aus Eisessig kristallisierten Substanz liegt oberhalb 320°.

Die Analyse obiger ausgekochter Substanz stimmte zwar für Stickstoff und Chlor mit dem berechneten Prozentgehalt überein, aber für Kohlenstoff und Wasserstoff wurden zu hohe Werte erhalten.

Die Lösung des Hydrazids in Alkohol reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung.

Zur Charakterisierung der Substanz als primäres, unsymmetrisches Hydrazid wurden die Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd und Aceton dargestellt.

3-Chlor-phenanthren-10-[carbonsäure-(benzal-hydrazid)],  
 $C_{14}H_9Cl.CO.NH.N:CH.C_6H_5$ .

0.6 g des Hydrazids wurden mit der berechneten Menge frisch destilliertem Benzaldehyd in Alkohollösung gekocht. Nach etwa einer Stunde war alles Hydrazid in Lösung gegangen; beim Erkalten krystallisierte das Benzalderivat in weißen, prismenförmigen Nadeln, die in Alkohol und Benzol löslich, in Äther unlöslich sind und bei 241—242° (korr. 248—249°) schmelzen.

0.1825 g Sbst.: 12.4 ccm N (18.5°, 766.5 mm).

$C_{22}H_{13}ON_2Cl$ . Ber. N 7.8. Gef. N 7.9.

3-Chlor-phenanthren-10-[carbonsäure-(i-propylden-hydrazid)],  $C_{14}H_9Cl.CO.NH.N:C(CH_3)_2$ .

Fein pulverisiertes Hydrazid wird mit einem großen Überschuß an frisch destilliertem Aceton etwa eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wird heiß filtriert; beim Abkühlen krystallisiert eine Verbindung in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 236—238° (korr. 243—245°) aus. Sie ist in warmem Alkohol, Benzol und Aceton löslich, in Äther unlöslich. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol spaltet sich die Verbindung in ihre Komponenten.

0.1604 g Sbst.: 12.3 ccm N (17.5°, 765 mm).

$C_{18}H_{15}ON_2Cl$ . Ber. N 9.0. Gef. N 9.1.

3-Chlor-phenanthren-10-[carbonsäure-azid],  
 $C_{14}H_9Cl.CO:N_3$ .

Wegen der Schwerlöslichkeit des Hydrazids gelingt die Diazotierung in gewöhnlicher Weise nicht; auch in der essigsauren Lösung entsteht nur eine geringe Menge Azid. Nur die Darstellung mittels gasförmiger, salpetriger Säure liefert eine gute Ausbeute<sup>1)</sup>.

5.8 g Hydrazid, mit Wasser und Eisessig zu einem dicken Brei innig verrieben, wird an die inneren Wandungen eines Becherglases gestrichen. Dann leitet man unter Kühlung mit Eis einen langsamen Strom von salpetriger Säure, aus Salpetersäure und Arsensäure dargestellt, darauf. Den Brei rührt man öfters um und verteilt ihn gut über die Wandungen des Gefäßes. Nach etwa zwei Stunden ist alles Hydrazid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit viel Eiswasser

<sup>1)</sup> Dellschaft, J. pr. [2] 64, 430 [1901].



versetzt, filtriert und getrocknet. Es schmilzt bei etwa 96° und zersetzt sich unmittelbar nach dem Schmelzen unter Gasentwicklung. Ausbeute 5.7 g, entsprechend 94% der Theorie.

[3-Chlor-10-phenanthryl]-urethan,  $C_{14}H_9Cl.NH.COOC_2H_5$ .

5 g Azid wurden mit überschüssigem, absolutem Alkohol etwa zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Schon bei gelindem Erwärmen tritt Gasentwicklung ein, die bei stärkerem Erhitzen sehr lebhaft wird. Das entwickelte Gas trübt Barytwasser nicht. Nachdem die Lösung einige Minuten klar geblieben war, begann das Ausfallen des Urethans aus der heißen, rotgefärbten Flüssigkeit. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde es völlig rein erhalten in weißen, haarfeinen Nadeln, die bei 190° sinterten und bei 193° (korr. 197.5°) schmolzen. Es ist in Alkohol, Äther und Benzol löslich. Ausbeute ca. 75% der Theorie.

0.1411 g Sbst.: 0.3586 g  $CO_2$ , 0.0613 g  $H_2O$ . — 0.1522 g Sbst.: 0.0730 g AgCl. — 0.2630 g Sbst.: 10.92 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{17}H_{14}O_2NCl$ . Ber. C 68.1, H 4.7, Cl 11.8, N 4.7.

Gef. » 68.4, » 4.9, » 11.8, » 4.8.

### 3-Chlor-10-amino-phenanthren.

Weder Kochen mit konz. Salzsäure, noch mit 50-proz. Schwefelsäure bewirkt die Spaltung des Urethans; wohl aber gelingt diese leicht mit alkoholischem Kali.

3 g Urethan werden mit 7 g Kaliumhydrat in Alkohollösung 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und krystallisiert die dabei ausgefällte Substanz aus Alkohol um. Sie bildet schwach gelbe Prismen und Nadeln vom Schmp. 139—140° (korr. 141.2—142.2°). In Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig ist sie leicht löslich, in Ligroin und Wasser unlöslich.

0.1404 g Sbst.: 0.3802 g  $CO_2$ , 0.0542 g  $H_2O$ , 0.0886 g AgCl. — 0.1915 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 758.2 mm).

$C_{14}H_{10}NCl$ . Ber. C 73.8, H 4.4, Cl 15.6, N 6.2.

Gef. » 73.9, » 4.3, » 15.6, » 6.1.

Das Chlorhydrat wird am besten dargestellt, indem man die heiße, alkoholische Lösung der Base mit konz. Salzsäure versetzt. Es scheidet sich sogleich in weißen Flocken aus, Schmp. etwa 230°. Das Salz ist in Wasser und Alkohol außerordentlich schwer löslich.

### 3-Chlor-10-[monobenzoyl-amino]-phenanthren.

Diese Verbindung kann leicht nach der Methode von Schotten-Baumann erhalten werden, indem man die ätherische Lösung obigen

Amino-phenanthrens mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt. Das Benzoylderivat scheidet sich, da es in Äther schwer löslich ist, sofort ab und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol seidenglänzende, weiße Nadeln vom Schmp.  $250^{\circ}$  (korr.  $257.5^{\circ}$ ).

0.2451 g Sbst.: 8.6 ccm N ( $16^{\circ}$ , 765 mm).

$C_{21}H_{14}ONCl$ . Ber. N 4.2. Gef. N 4.2.

### 3.10-Dichlor-phenanthren.

Die Diazotierung des 3-Chlor-10-amino-phenanthrens verläuft nicht glatt; neben dem gewünschten Dichlor-phenanthren entstehen unbrauchbare farbige Harzprodukte. Dies ist auch der Fall bei anderen Phenanthren-Derivaten mit der Aminogruppe an der Brücke<sup>1)</sup>, so daß vielleicht die gewissermaßen aliphatische Natur der Brücke dabei eine Rolle spielt.

2 g reines 3-Chlor-10-amino-phenanthren werden in Eisessig gelöst, die heiße Lösung mit dem gleichen Volumen 2-n. Schwefelsäure versetzt und abgekühlt, wobei das Sulfat in sehr feiner Verteilung ausfällt. Unter Rühren und Abkühlen läßt man darauf die berechnete Menge aufgelöstes Natriumnitrit eintropfen, wobei das weiße Sulfat in die gelbe Diazoverbindung übergeht. Diese wurde nicht isoliert (beim Aufbewahren zersetzt sie sich sehr rasch unter Rotfärbung), sondern sogleich in die auf  $40-50^{\circ}$  erwärmte Lösung von etwa 10 g Kupferchlorür in 50-proz. Salzsäure nach und nach eingetragen. Unter Gasentwicklung schied sich dabei ein rotgefärbter Körper aus, der bei etwa  $80^{\circ}$  unscharf schmolz. Dieser wurde durch mehrmaliges Umlösen aus Eisessig unter Entfärben mit Tierkohle und dann aus Alkohol gereinigt. Er krystallisiert dann in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $115.5-116^{\circ}$  (korr.  $117-117.5^{\circ}$ ). Ausbeute ca. 0.2 g.

0.1589 g Sbst.: 0.3996 g  $CO_2$ , 0.0471 g  $H_2O$ , 0.0447 g AgCl.

$C_{14}H_8Cl_2$ . Ber. C 68.0, H 3.3, Cl 28.7.

Gef. > 68.6, > 3.3, > 28.1.

Über die Schmelzpunktversuche mit diesem und den bereits bekannten Dichlor-phenanthrenen, sowie bezüglich der daraus abgeleiteten Schlüsse auf die Konstitution der letzteren vergleiche man die nachstehende Abhandlung.

U p s a l a, Medizinisch-chemisches Institut der Universität, Juni 1919.

<sup>1)</sup> B. 36, 2517 [1903]; 40, 2040 [1907]; A. 373, 67 [1910].