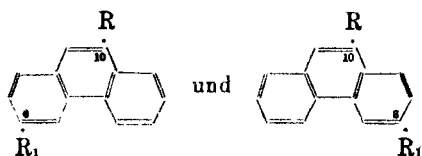


**22. Håkan Sandqvist: Über die Konstitution zweier Reihen von zweifach substituierten Phenanthren-Derivaten und über 3,9-Dibrom-phenanthren.**

(Eingegangen am 2. Dezember 1919.)

In einigen früheren Mitteilungen habe ich mehrere Disubstitutionsprodukte des Phenanthrens beschrieben, in welchen der eine Substituent in der Brücke, sagen wir in 10-Stellung, der andere aber in 3- oder 6-Stellung steht. Zwei genetische Reihen liegen vor, die ich vorläufig mit I und II bezeichnet habe. Die I-Reihe geht von der durch Sulfonierung des 10-Brom-phenanthrens erhaltenen 10-Brom-phenanthren-sulfonsäure aus. Diese geht bei der Reduktion in Phenanthren-3-sulfonsäure über. Die II-Reihe geht von der durch Bromierung der Phenanthren-3-sulfonsäure erhaltenen Brom-phenanthren-3-sulfonsäure aus, die gleichfalls das Bromatom in der Brücke enthält, jedoch von der erstgenannten Säure verschieden ist. Welche von den beiden Formeln:



der I-Reihe und welche der II-Reihe zukommt, war jedoch bisher unentschieden.

Eine Entscheidung dieser Frage bietet erhebliche Schwierigkeiten, da bei der Oxydation der Brücken-Substituent zuerst abgelöst wird und man bei einer Pschorrschen Synthese in erster Linie eine 10-Carbonsäure erhält.

Versuche wurden indessen angestellt, die 1-10-Brom-phenanthren-3(6)-sulfonsäure in die entsprechende Carbon-sulfonsäure umzuwandeln. Der vielfach behauptete »aliphatische Charakter« der Brücke bestätigte sich hierbei nicht; er gibt sich nur in Einzelfällen, z. B. durch das Additionsvermögen von Chlor und Brom und durch die Austauschbarkeit des Broms gegen die Sulfonsäure-Gruppe durch Natriumsulfit kund. Dagegen gelang es nicht, durch Behandeln des Kaliumsalzes oder des Äthylesters der Säure mit Kalium-, Silber- oder Quecksilbercyanid unter den verschiedensten Bedingungen das Brom gegen die Cyan-Gruppe auszutauschen. Etwas Bromion trat zwar bisweilen in der Reaktionsmischung auf, ein Nitril wurde aber niemals gefunden. Dagegen ging die Brom-phenanthren-sulfonsäure in Phenanthren-3-sulfonsäure über, wenn das Ka-

liumsalz in alkoholischer Lösung mit Cyankalium auf 180—185° erhitzt wurde.

Auch in anderen Fällen zeigt das Bromatom eine auffallend geringe Reaktivität. So gab der Äthylester weder in Äther noch in Toluol eine Grignardsche Magnesiumverbindung. Versuche, durch Behandeln mit Chlorkohlensäureester und Natrium die Carboxyl-Gruppe statt des Broms einzuführen, blieben ebenfalls erfolglos. Ferner scheiterten die Versuche, das Brücken-Bromatom des unten erwähnten 3.9-Dibrom-phenanthrens mittels Silberoxyds und Wasser oder Natronlauge durch Hydroxyl oder mittels Silberacetats durch Acetoxyd zu ersetzen.

So mußte ein anderer Weg zur Entscheidung der Konstitution eingeschlagen werden. Sandqvist und Hagelin<sup>1)</sup> hatten aus den entsprechenden Chlor-phenanthren-sulfonsäuren die beiden 10.3(6)-Dichlorphenanthrene dargestellt und Hr. Paul Nylén erhielt von mir den Auftrag, das 3.10-Dichlor-phenanthren zu synthetisieren, welchen Auftrag er auch, wie die voranstehende Abhandlung zeigt, vollzogen hat. Er erhielt die Substanz als feine, farblose Nadeln vom Schmp. 115.5—116° (korr. 117—117.5°).

Bei einem Vergleich der Schmelzpunkte schmolz das

1. I-10.3(6)-Dichlor-phenanthren bei 123—123.5°;
2. II-10.3(6)-Dichlor-phenanthren bei 111.5—113°;
3. 3.10-Dichlor-phenanthren bei 115.5—116°;
2. u. 3. sinterte bei 112.5°, schmolz bei 113.5—114.5°;

1. u. 3. schmolz bei 87—97°, nach erfolgtem Wiedererstarren bei 90—95°.

Das synthetische 3.10-Dichlor-phenanthren ist somit identisch mit dem II-10.3(6)-Dichlor-phenanthren.

Alle der I-Reihe angehörenden Phenanthren-Derivate sind somit 10.6(= 9.3)-Derivate, alle der II-Reihe angehörenden 10.3(= 9.6)-Derivate.

Die Derivate, um welche es sich hier handelt, sind: Das I- und II-10.3(6)-Dichlor-phenanthren<sup>2)</sup>, die I-<sup>3)</sup> und II-<sup>4)</sup>10-Chlor-phenanthren-3(6)-sulfonsäure nebst Salzen und verschiedenen Derivaten, die I-<sup>5)</sup> und II-<sup>6)</sup>10-Brom-phenanthren-3(6)-sulfon-

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

<sup>2)</sup> Sandqvist und Hagelin, B. 51, 1515 [1918].

<sup>3)</sup> Sandqvist, Arkiv för kemi usw. (Stockholm) 7, Nr. 2 [1917]; A. 417, 17 [1918]. <sup>4)</sup> Sandqvist und Hagelin, B. 51, 1524 [1918].

<sup>5)</sup> Sandqvist, A. 398, 125 [1913]; Arkiv usw. 5, Nr. 5 [1913].

<sup>6)</sup> Sandqvist, A. 417, 11 [1918]; Arkiv usw. 6, Nr. 13 [1917].

säure nebst Salzen und verschiedenen Derivaten, die I-10.3(6)-Phenanthren-disulfonsäure<sup>1)</sup> nebst Salzen und Chlorid, sowie die Monobrom-diphenanthryl-I,I'-disulfonsäure<sup>2)</sup> nebst ihrem Dimethylester.

### 3.9-Dibrom-phenanthren<sup>3)</sup>).

35 g scharfgetrocknetes 10-brom-phenanthren-6-sulfonsaures Kalium wurden mit 40 g Phosphorpentabromid in einem Kölbchen durchgeschüttelt, wobei Reaktion eintrat. Beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit heißem Wasser wurde gefunden, daß die Umsetzung nicht vollständig gewesen war. Man dürfte deshalb etwas mehr Phosphorpentabromid verwenden müssen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol ausgekocht und die ausgeschiedene Krystallmasse aus Benzol umkrystallisiert, wobei sie 148 g braungelbe Krystalle gab. Zur Analyse wurde ein Teil dieses 10-Brom-phenanthren-6-sulfonbromids unter Zusatz von Tierkohle nochmals aus Benzol umkrystallisiert. Es bildet dann gelbe, platte Prismen, die bei 202—203° unter geringer Gasentwicklung schmelzen. Bei höherer Temperatur gibt die Schmelze lebhaft ein Brom und Schwefel enthaltendes Gas von eigentümlichem Geruch ab.

0.2282 g Subst.: 0.3492 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O. Das Silber nahm um 0.1448 g zu, das ausgelaugte Silbersulfat wog 0.1780 g, daneben wurden 0.0056 g BaSO<sub>4</sub> erhalten.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S. Ber. C 42.0, H 2.0, Br 40.0, S 8.0.

Gef. » 41.7, » 2.2, » 39.4, » 8.3.

9.8 g dieses Sulfobromids wurden im Kölbchen über freier Flamme geschmolzen und mit 10 g Phosphorpentabromid allmählich versetzt. Zwischen den einzelnen Zusätzen wurde erwärmt. Das mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt war in Alkohol und Eisessig sehr schwer, in Äther leichter und in Benzol leicht löslich.

Es wurde mehrmals aus einer Mischung von Benzol und Alkohol unter Kochen mit Tierkohle umkrystallisiert. Es hielt indessen etwas Sulfobromid zurück, weshalb es im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser 2 Stdn. auf 150—160° erhitzt wurde. Aus Benzol-Alkohol krystallisierte das 3.9-Dibrom-phenanthren in hellgelben Krystallwarzen, die aus Nadeln und platten Prismen bestanden. Die Farbe konnte trotz mehrmaligen Umkrystallisierens unter Zusatz von Tierkohle nicht beseitigt werden. Der Schmelzpunkt lag bei 143—143.5°.

<sup>1)</sup> Sandqvist, B, 50, 774 [1917].

<sup>2)</sup> Sandqvist, Arkiv usw. 7, Nr. 4 [1918].

<sup>3)</sup> Über die bereits bekannten Dibrom-phenanthrene vgl. Sandqvist, B. 48, 1146 [1915].

0.2093 g Sbst.: 0.3833 g CO<sub>2</sub>, 0.0466 g H<sub>2</sub>O, 0.1001 g Br.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 50.0, H 2.4, Br 47.6.

Gef. » 49.9, » 2.5, » 47.8.

Ob dieses 3.9-Dibrom-phenanthren mit dem von Schmidt<sup>1)</sup> beschriebenen, durch direktes Bromieren erhaltenen 3.9(10)-Dibrom-phenanthren vom Schmp. 146° identisch ist oder nicht, kann ich nicht entscheiden, da diese Substanz mir nicht zugänglich ist. Da aber das 3.10-Dichlor-phenanthren erheblich niedriger schmilzt als das 3.9-Dichlor-phenanthren, dürfte dasselbe Verhalten auch bei den Bromderivaten obwalten; es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch Schmidts Dibrom-phenanthren die Konstitution 3.9 besitzt.

Das 3.9-Dibrom phenanthren gibt bei der Oxydation mit Chromsäure das 3-Brom-phenanthrenchinon, das ebenso wie das 3-Chlor-phenanthrenchinon<sup>2)</sup> in Natriumbisulfit-Lösung fast unlöslich ist.

Upsala, Universitätslaboratorium.

### 23. H. Sandqvist und E. Mohlin: Ammoniumtetraoxalat, ein Zersetzungsprodukt des Isoamylnitrits.

(Eingegangen am 2. Dezember 1919.)

An den Wänden einer Flasche, die etwa ein Kilogramm weitgehend zersetztes käufliches Amylnitrit enthielt, nahmen wir zahlreiche glänzende Kryställchen wahr, die teils als unregelmäßig sechsseitige, teils als rhombenähnliche Tafeln erschienen und bei 127° schmolzen. Die untere Flüssigkeitsschicht (etwa 300 ccm) gab als Rückstand bei der Destillation noch eine kleine Menge derselben Substanz. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert, bis sie konstant bei 129.5—130.5° unter Zersetzung schmolz. Sie trat dabei in Nadeln oder Stäbchen auf, und ihre Menge betrug dann 1.8 g. In Eisessig ist sie schwer löslich, in Äther und Benzol unlöslich. An der Luft und über Schwefelsäure blieb ihr Gewicht unverändert.

0.1742 g Sbst.: 0.1330 g CO<sub>2</sub>, 0.0807 g H<sub>2</sub>O. — 0.1758 g Sbst.: 0.1352 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — 0.1759 g Sbst.: 9.30 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1862 g Sbst.: 9.40 ccm N (17°, 777 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>10</sub>N. Ber. C 20.59, H 4.76, N 6.01.

Gef. » 20.82, 20.97, » 5.18, 4.84, » 6.16, 6.08.

<sup>1)</sup> B. 37, 3571, 3577 [1904].

<sup>2)</sup> Sandqvist und Hagelin, B. 51, 1523 [1918].