

sphäre in eine Lösung von Triphenylmethyl einlaufen läßt, so verschwindet die blaue Farbe. Beim Durchschütteln mit wäßriger Jodwasserstoffsäure wird Jod in Freiheit gesetzt, das man mit Thiosulfat bestimmen kann. So ließ sich ermitteln, daß von der angewandten Guajacolmenge nur ein kleiner Teil oxydiert wird. Reduziert man eine blaue Lösung mit Phenyl-hydrazin, schüttelt dann zur Entfernung des Phenyl-hydrazins mit verd. Schwefelsäure, so läßt sich der nach dem Eindampfen des Äthers erhaltene Rückstand, aus dem das Guajacol mit Wasserdampf entfernt war, wieder zu einer blauen Lösung zurückoxydieren.

Oxydation des Hydrochinon-monomethyläthers.

0.2 g des Äthers werden, wie beim Guajacol beschrieben, 1 Min. bei 0° mit einem sehr großen Überschuß von Bleisuperoxyd geschüttelt. Die rein kornblumenblaue Lösung wird beim Abkühlen in Kältemischung bedeutend heller, beim raschen Erwärmen bis zum Siedepunkt des Äthers kehrt die Farbe zurück. Auch bei -20° zersetzt sich die Lösung innerhalb einer Viertelstunde. Von einer Prüfung des Beerschen Gesetzes wurde wegen der Unbeständigkeit der Lösung abgesehen. In allen übrigen Eigenschaften gleicht die Lösung völlig der aus Guajacol erhaltenen.

351. Stefan Goldschmidt und Walter Schmidt: Einwertiger Sauerstoff, II.: Über Phenanthroxyle.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. Juli 1922.)

Die allgemeinen Überlegungen, die für die Inangriffnahme der Arbeit maßgebend waren, sind in der voranstehenden Abhandlung angegeben. Diese, im Zusammenhang mit den Erfahrungen, die bei den Äthern der einfachsten Hydrochinone gemacht wurden, ließen es besonders wünschenswert erscheinen, ein Hydrochinon zum Ausgangspunkt zu wählen, das möglichst weitgehend substituiert war und große Neigung zur Oxydation zeigte. Diese Bedingungen erfüllten besonders die mehrkernigen Chinone, das Anthrahydrochinon und das Phenanthrenhydrochinon. Das erstere schied wegen der Desmotropie mit Oxanthranol aus, auch hatte K. H. Meyer bereits gezeigt, daß die Oxydation seines Methyläthers zum Dimethoxy-dianthron¹⁾ führt. Unsere Aufgabe bestand also zunächst

¹⁾ A. 379, 67 [1911].

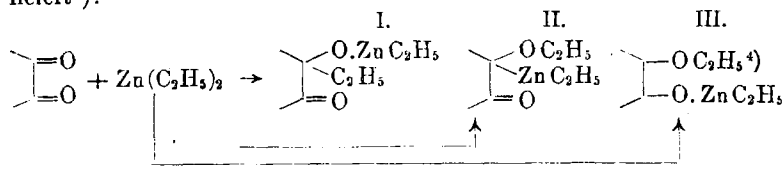
darin, im Phenanthrenhydrochinon ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch verschiedene Reste R zu ersetzen.

I. Die Monoalkyläther des Phenanthrenhydrochinons.

Der einfachste Vertreter dieser Gruppe, der Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther, war noch unbekannt. Wir konnten ihn nach Überwindung vieler experimenteller Schwierigkeiten durch mehrtägiges Kochen einer alkalischen Hydrochinon-Lösung mit Dimethylsulfat unter peinlichstem Luft-Ausschluß erhalten. Aber auch so blieben die Ausbeuten sehr gering (7–12 %); manchmal entstand aus unbekannten Gründen unter denselben Bedingungen überhaupt kein Methyläther¹⁾. Weder mannigfache Abänderung der Versuchsbedingungen, noch Anwendung anderer Methylierungsmethoden führte zu besseren Resultaten. Die Konstitution des Methyläthers, der eine schwache Säure ist und sich in Alkali löst, haben wir durch Methoxyl- und Molekulargewichts-Bestimmung bestätigt.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläthers hat Francis R. Japp²⁾ beschrieben. Sie entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenanthrenchinon. Im Beilstein ist die Formel eines Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläthers mit einem Fragezeichen versehen, trotzdem ihre Entdecker schon gewichtige Gründe dafür beigebracht haben. So gibt die Verbindung bei der Zinkstaub-Destillation Phenanthren, bei der Oxydation mit Kaliumbichromat Phenanthrenchinon³⁾. Wir haben die Konstitution noch weiter bestätigt durch Wiederholung der Analysen und vor allem durch die Äthoxyl-Bestimmung; auch ist die Verbindung in allen Eigenschaften völlig analog dem Methyläther.

Der Addition von Zinkalkylen an Phenanthrenchinon können drei verschiedene Formulierungen (I.—III.) entsprechen. Man sollte erwarten, daß die Einwirkung von Zinkalkyl verläuft wie die von Grignardschen Magnesiumverbindungen auf Chinone, die Chinole liefert⁴⁾:



¹⁾ Vielleicht liegt die Ursache in der Zerstörung des schwer methylierbaren Hydrochinons durch das tagelange Kochen mit Kalilauge.

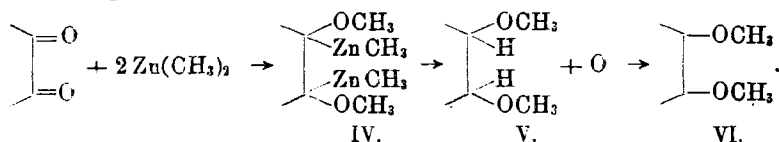
²⁾ B. 12, 1306 [1879]; 13, 761 [1880].

³⁾ z. B. durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf Phenyl-magnesiumbromid, Werner und Grob, B. 37, 2887 [1904].

⁴⁾ 1.4-Addition nach Thiele.

Aber dieser Weg wird durch die Eigenschaften der entstehenden Verbindung ausgeschlossen. Der Verlauf muß also den Weg II oder III nehmen, zwischen denen sich experimentell nicht entscheiden läßt; in beiden Fällen muß nach der Aufspaltung der Äthyläther entstehen.

Der Gedanke, analog mit Zinkmethyl zum Monomethyläther zu kommen, ließ sich nicht verwirklichen. Wir erhielten so nur einen Körper, dem nach Analyse und Methoxyl-Bestimmung die Formel eines Phenanthrenhydrochinon-dimethyläthers zukommt. Der theoretisch nicht ganz durchsichtige Vorgang¹⁾ entspricht vielleicht folgendem Reaktionsverlauf:



Die sehr leicht oxydable Verbindung V. müßte dann durch Luft-Sauerstoff oder durch intramolekulare Oxydation in den Dimethyläther VI. übergehen.

Den Phenanthrenhydrochinon-monoacetylesther erhielten wir bequemer als nach Klinger²⁾ durch kurzes Erwärmen des Hydrochinons mit Essigsäure-anhydrid.

II. Die Oxydationsprodukte.

Methyl- und Äthyläther des Phenanthrenhydrochinons verhalten sich gegen Oxydationsmittel völlig gleichartig. Mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung — auch mit Bleisuperoxyd³⁾ — entstehen daraus farblose, alkali-unlösliche Körper, die sich von ihrem Ausgangsmaterial durch den Mindergehalt eines Wasserstoffatoms unterscheiden. Sie gleichen damit den Pummererschen Dehydro-phenolen⁴⁾, von denen sie sich aber durch ihre Farblosigkeit schon äußerlich unterscheiden. In Lösungsmitteln lösen sich die beiden Dehydrokörper mit grünlich-gelber Farbe, die sich beim Stehen vertieft.

¹⁾ Vielleicht entspricht die Bildung eines Monoäthyläthers der 1.4-Addition, die des Dimethyläthers der Addition an die C:O-Gruppe. Welche der beiden Reaktionen bevorzugt ist, hängt dann von dem gewählten Zinkalkyl ab.

²⁾ A. 249, 138; s. auch Japp und Klingemann, Soc. 63, 771 [1893].

³⁾ Die Oxydation damit haben wir wegen Materialmangels nur bei der Äthylverbindung präparativ durchgeführt.

⁴⁾ s. Zusammenstellung in der voranstehenden Abhandlung.

Auch der Monoacetylcster läßt sich in gleicher Weise oxydieren; nur muß man hier Bleisuperoxyd wählen wegen der leichten Verseifung des Ausgangsmaterials in alkalischer Lösung. Das Oxydationsprodukt löst sich in allen Lösungsmitteln, auch beim Erwärmen völlig farblos. Erst in siedendem Benzoesäure-ester tritt Gelbfärbung unter Zersetzung auf.

III. Die Dissoziation der Dehydrokörper.

Die Art der Darstellung der Dehydrokörper macht es außerordentlich wahrscheinlich, daß in ihnen Peroxyde vorliegen; beim Äthoxy- und Methoxyprodukt würden diese dann in der gelben Lösung in Radikale mit einwertigem Sauerstoff dissoziiert sein. Bevor wir aber in eine Diskussion dieser Möglichkeit eintreten, ist erst der Nachweis zu führen, daß die Gelbfärbung der Lösungen des Methoxy- und Äthoxykörpers wirklich auf einer Radikal-Dissoziation beruht.

Die Radikal-Dissoziation organischer Körper vermögen wir heute durch zwei auf physikalischer Grundlage beruhende Methoden nachzuweisen, durch die Änderung des Molekulargewichts und durch die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes ¹⁾ beim Verdünnen ihrer Lösungen. Die aus noch zu besprechenden Gründen erst 3 Stdn. nach der Lösung ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen ergaben einwandfrei ein zu kleines Molekulargewicht, vor allem ein Sinken desselben mit der Verdünnung, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, die zur Vereinfachung nur die mittleren Werte enthält.

	Konz. i. Mol.	Mol.-Gew.	Diss.-Grad
Methoxyverbindung	0.04	396	0.12
	0.02	342	0.30
	0.01	326	0.37
Mol.-Gew. Ber. 446.			
Äthoxyverbindung	0.05	414	0.14
	0.02	346	0.37
	0.01	292	0.62
Mol.-Gew. Ber. 474.			

Auch die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes ergaben quantitative und qualitative Versuche, deren Einzelheiten aus dem experimentellen Teil zu ersehen sind. Z. B. erhöht sich beim Verdünnen einer $\frac{1}{20}$ -Lösung des Methylprodukts auf das Vierfache die Farbintensität auf etwa das 1.5-fache, beim Verdünnen einer gleichkonzentrierten Lösung des Äthylkörpers auf das fünffache Volumen auf das Doppelte der ursprünglichen Farbe.

¹⁾ A. 381, 347.

Vom Hexaphenyl-äthan weiß man, daß die bei seiner Lösung eintretende Dissoziation einige Sekunden Zeit braucht bis zur Einstellung eines Gleichgewichts. Bei den von uns untersuchten beiden Radikalen erfordert dieser Vorgang bis zur Einstellung des Gleichgewichts mehrere Stunden Zeit¹⁾. Diese Behauptung stützt sich auf folgende Tatsachen: Einmal haben wir schon erwähnt, daß sich die beiden Körper zunächst hell grünlichgelb lösen, und daß sich die Farbe dieser Lösungen beim Stehen vertieft. Mit dieser Vertiefung geht Hand in Hand ein Sinken des Molekulargewichts mit der Zeit, wie sich aus folgender Tabelle ergibt; die Molekulargewichte werden konstant, wenn Gleichgewicht eingetreten ist. Analoge Verhältnisse finden wir bei der Untersuchung im Colorimeter. Eine frische Lösung, deren Farbintensität nur etwa 0.4 einer 3 Stdn. alten Lösung beträgt, gleicht sich allmählich dieser an, was sich auch schon im Reagensglas-Versuch leicht feststellen läßt.

Man könnte den Einwand erheben, daß die Farbänderung beim Stehen ebenso wie die Änderung des Molekulargewichtes auf einer zunehmenden Zersetzung der Lösung beruhen. Dagegen spricht, daß das Molekulargewicht nach mehreren Stunden konstant wird, daß eine frische und eine alte Lösung nach derselben Zeit im Colorimeter völlig gleich werden. In beiden Fällen dürfte eine sekundäre Zersetzung des Radikals keinen Stillstand ergeben. Vor allem haben wir aus Lösungen, die 24 Stdn. gestanden hatten, unverändertes Ausgangsmaterial in einer Menge zurückgewonnen, die innerhalb der Versuchsfehler dem angewandten entspricht.

Wenn es sich um einen zeitlichen Verlauf der Dissoziation handelt, so muß hierauf die Gleichung für die Geschwindigkeit unvollständiger Reaktionen $\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'x^2$) anwendbar sein. Es ist natürlich fraglich, ob man auf Grund einer ziemlich rohen Methode wie die der Molekulargewichts-Bestimmung ist, eine Konstante errechnen kann, keinesfalls wäre dies auf Grund einer einzigen Versuchsserie zulässig. Wir haben deshalb unsere orientierenden Versuche nur dazu benutzt, um aus drei Zeitwerten eine Konstante zu errechnen und um damit zu zeigen, daß die aus dieser errechneten Molekulargewichte leidlich mit den gefundenen übereinstimmen.

¹⁾ Wir wurden zuerst darauf aufmerksam, als wir in der Apparatur von Halban und Siedentopf, Ph. Ch. 100, 208 [1922] die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes erweisen wollten.

²⁾ Nernst, Theoret. Chemie, 8.—10. Aufl., S. 646.

Äthoxyverbindung, Konzentrat. 0.0192-n.¹⁾.

Zeit in Min. ²⁾	3	9	30	65	120	180	210	300	360
Mol.-Gew. gef.	442	408	396	380	370	359	356	353	353
Mol.-Gew. ber.	473	458	428	402	zur Errechnung benutzt				

Methoxyverbindung, Konzentrat. 0.0204-n.³⁾.

Zeit in Min.	2	10	20	30	210	330
Mol.-Gew. gef.	460	421	396	370	337	339

Aus diesen experimentellen Feststellungen ergibt sich einwandfrei, daß bei der Lösung des Äthyl- und Methylprodukts eine Dissoziation in Radikale stattfindet, und daß dieser Vorgang bis zur Gleichgewichtseinstellung etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. Zeit erfordert; in einer $\frac{1}{100}$ -Lösung des Methylprodukts sind dann bei Zimmertemperatur etwa 37 %, in einer gleichartigen Lösung des Äthylprodukts 62 % in Radikale dissoziiert. Übereinstimmend damit sind äquimolekulare Lösungen des Äthylkörpers tiefer gefärbt als solche des Methylkörpers.

IV. Die Reaktionen der Radikale.

Bereits aus den bei Luft-Zutritt ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen geht hervor, daß die Radikale völlig unempfindlich gegen Sauerstoff sind. Erst nach mehrtägiger Einwirkung in benzolischer Lösung, besonders bei Gegenwart von Licht, findet merkliche Einwirkung statt unter Bildung von Phenanthrenchinon, nach mehreren Wochen bildet sich Diphensäure⁴⁾.

Reduktionsmittel verwandeln die Radikale in die Methyläther zurück. Dies kann man erreichen durch Zinkstaub und Eisessig, sowie durch Jodwasserstoff. Phenyl-hydrazin reduziert den Äthoxykörper unter Stickstoff-Entwicklung in gleicher Weise (VI.)⁵⁾. Hydrochinon wird zu Chinon dehydriert, jedoch ließ sich die Reaktion bisher nicht wie naheliegend zu einer quantitativen Bestimmung des Radikals ausarbeiten, da die Bestimmung des Chinons nach Willstätter⁶⁾ wegen der Zerstörung des Radikals durch Jodwasserstoff Schwierigkeiten macht.

¹⁾ Best. B, S. 3212.

²⁾ Als Anfangszeit rechnen wir den Moment der völligen Lösung; der Lösungsvorgang selbst braucht einige Minuten.

³⁾ Best. 4, S. 3209.

⁴⁾ Diese entsteht aus Phenanthrenchinon im Licht, Benrath und Meyer, B. 45, 2717 [1912].

⁵⁾ Bei manchen Versuchen wurde wegen der Kostbarkeit des Methylprodukts von dessen Verwendung abgesehen.

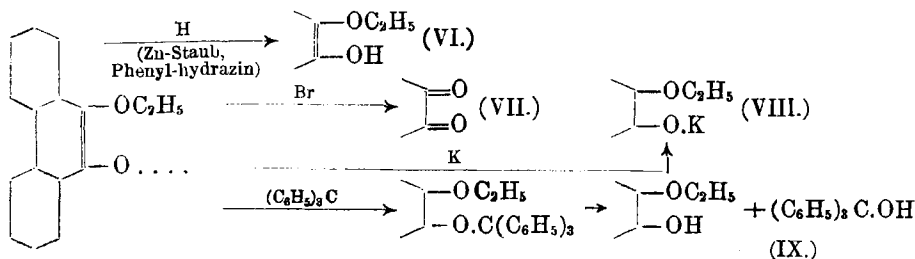
⁶⁾ B. 43, 1174 [1910].

Von den Halogenen haben wir die Einwirkung von Brom auf die Äthylverbindung untersucht, sie führt in quantitativer Ausbeute zu Phenanthrenchinon (VII.).

Ein Radikal mit einwertigem Sauerstoff ließe eine Reaktion mit metallischem Kalium unter Rückbildung des Kaliumsalzes des Äthyläthers erwarten. Man kann zwar beim Schütteln des Äthylprodukts mit feinverteiltem metallischem Kalium deutlich eine Reaktion beobachten, indes scheint sich das Kalium bald der weiteren Einwirkung zu entziehen. Ersetzt man das Kalium aber durch das Phenylbiphenylketon-Kalium von Schlenk¹⁾, so erfolgt prompte Entfärbung der grünen Lösung unter Bildung des Kaliumsalzes, durch dessen Zersetzung reiner Äthyläther entsteht (VIII.).

Die Reaktion mit Triphenyl-methyl haben wir bei beiden Radikalen studiert; beide setzen sich damit um; die zu erwartenden Triphenylmethyläther²⁾ zeigen aber wenig Neigung zur Krystallisation. Wir haben sie daher durch Hydrolyse glatt in Triphenylcarbinol und die Äther zerlegt und dadurch gleichzeitig ihre Konstitution, auf die es hier ankam, erweisen können (IX.).

Mit Stickoxyd reagieren die Radikale auch bei längerem Einleiten nicht.

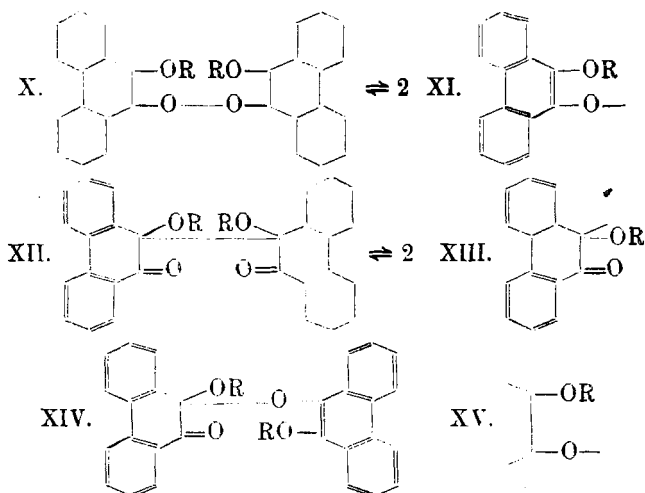


V. Die Formulierung der Radikale.

Man würde auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse den bimolekularen Körpern die schon in Erwägung gezogene Formel eines Peroxyds (X.) zulegen, das in Lösung im Gleichgewicht mit Radikalen mit einwertigem Sauerstoff steht (XI.), wenn nicht die schon erwähnten Pummererschen Untersuchungen dazu Veranlassung geben würden, auch andere Formulierungen wenigstens zu diskutieren (XII.—XIV.).

¹⁾ B. 46, 2840 [1913].

²⁾ Auch andere Triphenylmethyläther von Phenolen krystallisieren schwer und hydrolysieren leicht.



Daß wir es mit einem Äthan (XII.) im Gleichgewicht mit Ketomethyl (XIII.) zu tun haben, wird völlig ausgeschlossen durch die Unempfindlichkeit unserer Körper gegen Sauerstoff, durch die leichte Reduktion zu den Ausgangsmaterialien, und durch die Reaktion mit Triphenyl-methyl, die dann nicht zu einem Sauerstoff-äther führen dürfte. Ebenso wenig wäre dann das Ergebnis der Kalium-Anlagerung zu verstehen.

Die gleichen Tatsachen machen auch eine Tautomerie zwischen Ketomethyl (XIII.) und Phenanthroxyl (XI.) äußerst unwahrscheinlich. Dem bimolekularen Körper müßte ja dann auch in Verfolgung der Überlegungen von Pummerer eine unsymmetrische Chinoläther-Formel (XIV.) zukommen. Aber während diese Chinoläther sämtlich gefärbt¹⁾ sind, sind unsere bimolekularen Produkte farblos. Während diese, wenn sie nicht oxydierend wirken, Mono-phenylhydrazone bilden, werden die Alkoxykörper dadurch reduziert, das Acetylprodukt wird überhaupt nicht davon angegriffen. Die Empfindlichkeit gegen Permanganat hier zur Entscheidung²⁾ heranziehen zu wollen, erscheint aussichtslos, weil es in der besonderen Struktur des Phenanthrens liegt, daß weder Chinoläther noch Peroxyd eine typisch aliphatische Doppelbindung aufweisen. Jedenfalls haben wir festgestellt, daß die Äthoxy- und Methoxyverbindung durch acetonisches Permanganat in Benzol-Lösung sofort entfärbt werden, nicht dagegen der Acetylkörper. Es scheint also die Permanganat-

¹⁾ s. Pummerer, l. c.

²⁾ so wie etwa Pummerer folgert (Peroxyd rein aromatisch: Chinoläther mit aliphatischer Doppelbindung).

Empfindlichkeit eine typische Reaktion der freien Radikale zu sein.

Man wird demnach die bimolekularen Produkte als 9-[Alkoxy (bezw. Acyloxy)-10-phenanthryl]-peroxyde, die monomolekularen als 9-Alkoxy (bezw. Acyloxy)-10-phenanthroxyle zu bezeichnen haben.

Zwei Eigenschaften sind es, durch die sich diese neuen Sauerstoff-Radikale von anderen bekannten Radikalen graduell unterscheiden: durch ihre außerordentlich langsame Dissoziation und durch ihre verhältnismäßig geringe Farbe. Man wird diese Eigenschaften vielleicht aus einer Beziehung zwischen Methoxylgruppe und Sauerstoffatom (XV.) herleiten können, vielleicht liegt sie auch in den Besonderheiten des Phenanthren-Komplexes. Darüber muß erst die Untersuchung weiterer Homologen noch Material liefern. Dann wird es vielleicht auch möglich sein, Schlüsse auf eine Beziehung zwischen Konstitution und Neigung zur Dissoziation zu ziehen. Jedenfalls erscheint es uns noch verfrüht, den Unterschied in der Dissoziation des Methoxy- und Äthoxyperoxyds für oder gegen die Meerwein'sche Anschauung von der verschiedenen Beanspruchung des Methyls und Äthyls¹⁾ deuten zu wollen.

Nach den vorliegenden Untersuchungen kann man die Frage der Existenz von Aroxylen vielleicht folgendermaßen einteilen: Viele Phenole lassen sich dehydrieren; die Dehydrokörper können sein: a) Peroxyde, die in Aroxyle dissoziieren (Phenanthroxyle); b) die primär entstehenden Aroxyle können sich umlagern zu Keto-methylen, die sich zu Verbindungen mit stabiler C-C-Bindung polymerisieren (Oxydation des Anthrahydrochinon-monomethyläthers zu Dimethoxydianthron, Oxydation des Indoxyls²⁾ zu Indigo usw.); c) die Keto-methyle verbinden sich mit Aroxyle zu unsymmetrischen Chinoläthern, die Neigung zur Dissoziation zeigen; die Dissoziationsprodukte haben Eigenschaften der Keto-methyle und der Aroxyle (Dehydrobinaphthylenoxyd, Dehydro-methyl-naphthol usw.).

Für Überlassung größerer Mengen Phenanthrenchinons sind wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther.

Die Methylierung muß unter peinlichem Ausschluß von Luft-Sauerstoff vorgenommen werden. Es wurde daher in einem Rund-

¹⁾ A. 419, 126—128 [1919].

²⁾ Auch beim Indoxyl greift wohl das Oxydationsmittel am Wasserstoff der OH-Gruppe an.

kolben von 250 ccm gearbeitet, der einen eingeschliffenen Kühler und am Hals ein aufwärts gebogenes, weites Glasrohr trug. Über dasselbe war ein Gummischlauch gezogen, der nach beendeter Reaktion mit der Filtriervorrichtung verbunden wurde. Die Luft war durch Wasserstoff verdrängt, der völlig luftfrei gemacht war. Während des Versuches stand die Vorrichtung mittels eines Quecksilber-Ventils unter schwachem Wasserstoff-Druck.

10 g Phenanthrenhydrochinon¹⁾ wurden in den Apparat eingefüllt, die Luft 1 Stde. durch Wasserstoff verdrängt und dann durch das seitliche Ansatzrohr 100 ccm 5-proz. Kalilauge und 2 g Dimethylsulfat eingefüllt. Die rotbraune, alkalische Lösung wurde 12 Stdn. gekocht. Dann wurden weitere 2 g Dimethylsulfat zugegeben. Nach weiterem 12-stündigen Kochen wurde das letzte Drittel hinzugefügt und abermals 12 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die braune Lösung unter Luft-Abschluß in verd. Schwefelsäure gentscht, die vorher mit schwelliger Säure gesättigt war. Das ausfallende braune Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und in Kohlensäure-Atmosphäre zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende braune Masse wurde mit Petroläther (Sdp. 60–65°) heiß extrahiert und die Lösung schnell auf 3–4° abgekühlt. Von den beim Umschwenken sich absetzenden braunen Schmierern gießt man die fast farblose Lösung ab und kühlt in Kältemischung. Beim Reiben mit dem Glasstabe krystallisieren dann fast augenblicklich weiße, zu Rosetten vereinigte Nadelchen. Durch 3–4-maliges Extrahieren mit Petroläther in der angegebenen Weise wurden so durchschnittlich 1–1.5 g reiner Methyläther erhalten.

Bei jeder 3.–4. Darstellung verlief der Versuch aus ungeklärten Gründen negativ, an Stelle des Methyläthers resultierten dann nur braune Schmierern, die in Petroläther unlöslich waren. Diese zeigten keinerlei Neigung zur Krystallisation, daher wurde von ihrer Aufarbeitung abgesehen.

Der Monomethyläther löst sich leicht in verd. Natronlauge mit bräunlicher Farbe; die Lösung oxydiert sich an der Luft nur langsam. Im Laufe eines Tages scheidet sich zuerst ein tiefgrüner Niederschlag ab, der sich allmählich in Phenanthrenchinon verwandelt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst er sich leicht, in Petroläther mäßig leicht in der Hitze, schwer in der Kälte. Er färbt sich im Schmelzpunktsröhrchen bei 92° langsam braun und schmilzt dann scharf bei 103°.

0.1906 g Sbst.: 0.5602 g CO₂, 0.0916 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.33, H 5.40.

Gef. » 80.18, » 5.38.

¹⁾ Darst. nach B.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.2835 g Sbst., 18.37 g Benzol, Gefrierpunkts-Erniedrigung 0.324°.

Mol.-Gew. Ber. 224. Gef. 238.

Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläther.

10 g Zinkäthyl wurden in 60 ccm absol. Äther in einem mit Rückflußkühler versehenen Erlenmeyer-Kölbchen gelöst und durch den Kühler 16 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon in Portionen von 0.5 g eingetragen¹⁾. Nach beendeter Reaktion läßt man zur Zersetzung der Zinkverbindung zunächst 5 ccm absol. Alkohol zutropfen, eventl. unter Kühlung mit Eiswasser. Dann setzt man weitere 20 ccm Alkohol zu und läßt 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hiernach destilliert man den Äther möglichst vollständig ab und kocht mit weiteren 400 ccm Alkohol 4 Stdn. am Rückflußkühler. Die braune Lösung wird von etwas Zinkhydroxyd abgesaugt und auf $\frac{1}{4}$ des Volumens eingeeengt. Zur Reinigung wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert und nach 2 Stdn. lufttrocken gewogen.

0.1704 g Sbst.: 0.4765 g CO₂, 0.1066 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂ + C₂H₅O. Ber. C 76.1, H 7.0.

Gef. » 76.29, » 7.0.

Krystallalkohol-Bestimmung: 0.2374 g Sbst. nahmen, im Vakuum über siedendem Aceton zur Konstanz getrocknet, 0.0379 g ab, ber. 0.0385 g.

Zur Äthoxyl-Bestimmung wurde in 3 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und unter Eiskühlung mit 10 ccm Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.9) tropfenweise versetzt. Zur völligen Fällung erhitze man 4 Stdn.

0.2692 g Sbst.²⁾: 0.2634 g AgJ, ber. 0.2655 g.

Phenanthrenhydrochinon-dimethyläther.

In eine Lösung von 8 g Zinkmethyl in 75 ccm absol. Äther wurde in der beim Äthyläther beschriebenen Weise 13 g Phenanthrenchinon eingetragen. Nach beendeter Reaktion wurde ebenso, nur mit Methylalkohol, zersetzt. Aus der methylalkoholischen Lösung schieden sich beim Einengen gelbliche Nadeln aus, die zur Reinigung in kaltem Äther gelöst wurden. Man filtrierte vom ungelösten Phenanthrenchinon ab, verdampfte den Äther im Vakuum und krystallisierte 2-mal aus wenig siedendem Benzol um. Die weißen Krystalle sind leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; sie lösen sich nicht in kochender Natronlauge und schmelzen bei 87°.

Mikroanalysen von F. Holtz: 4.242 mg Sbst.: 12.553 mg CO₂, 2.169 mg H₂O. — 5.867 mg Sbst.: 17.390 mg CO₂, 3.051 mg H₂O.

¹⁾ B. 12, 1306 [1879].

²⁾ Der Krystall-Alkohol war im Vakuum entfernt.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.7, H 5.9.
Gef. » 80.73, 80.86, » 5.72, 5.82.

Methoxyl-Bestimmung wie beim Äthyläther: 0.2050 g Sbst.: 0.3968 g AgJ, ber. 0.4041 g.

Phenanthrenhydrochinon-monoacetyler.

10 g Phenanthrenhydrochinon werden mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und 9 Min. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, beim raschen Abkühlen erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei. Man verrührt mit 25 ccm Äther und saugt ab. Zur Reinigung krystallisiert man die noch schwach braunen Nadeln aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Chloroform um. Die fast weißen, filzigen Nadeln schmelzen dann bei 170° unter Zersetzung. In Natronlauge lösen sie sich, werden aber rasch zu Phenanthrenchinon verseift.

0.1301 g Sbst.: 0.3640 g CO_2 , 0.0574 g H_2O .

$C_{16}H_{12}O_2$. Ber. C 76.2, H 4.7.
Gef. » 76.35, » 4.9.

Oxydation des Monomethyläthers.

1 g Monomethyläther (1 Mol.) wird in 35 ccm 2.5-proz. Kalilauge gelöst und mit 15 ccm 10-proz. Ferricyankalium-Lösung (1 Mol.) versetzt. Es fällt sofort ein gelblichweißer, amorpher Niederschlag aus; weiteres Ferricyankalium darf keine neue Fällung erzeugen. Man saugt ab und trocknet (0.9 g). Zur Reinigung wurde das Rohprodukt unter schwachem Erwärmen in wenig Benzol gelöst, schnell filtriert und dann mit der 5-fachen Menge absol. Äthers versetzt. Aus der allmählich sich trübenden Lösung scheiden sich beim Reiben mit dem Glasstab kleine, weiße Krystalle ab. Durch 2—3-maliges Umlösen in der angegebenen Weise erhält man die Substanz in fast weißen Krystallen, die bei 165° zu einer hellbraunen Masse unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich kaum in Petroläther, schwer in Äther, leicht in Benzol und Toluol, sehr leicht in Chloroform. Die Lösungen sind hell grünlichgelb bis gelb; die Farbe nimmt in etwa äquimolekularen Lösungen von Petroläther bis zu Chloroform.

Die Substanz ist äußerst schwer verbrennlich, da sie beim Glühen im Rohr sich stark bläht und als zäher Teer absetzt, der auch bei stundenlangem Glühen im Sauerstoff-Strom nicht mehr völlig verbrennt. Richtige Werte wurden erst erhalten, als die Substanz so langsam im Sauerstoff-Strom verbrannt wurde, daß die sich blähende Masse niemals das Rohr berührte. Die Verbrennung dauerte dann etwa 5 Std.

0.1422 g Sbst.: 0.4214 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 0.1835 g Sbst.: 0.5439 g CO_2 , 0.0853 g H_2O .

$C_{30}H_{22}O_4$. Ber. C 80.7, H 4.9.
Gef. » 80.82, 80.86, » 4.97, 5.20.

Molekulargewichts-Bestimmungen: Da die Dissoziation sich erst mit der Zeit im Gleichgewicht einstellt, so ist bei jeder Bestimmung die Zeit in Minuten nach vollendeter Lösung angegeben. Die Lösung selbst blieb bei Zimmertemperatur stehen. Um die Fehler des Beckmann-Thermometers auszuschalten, tauchte man vor jeder Bestimmung 30 Min. in schmelzendes Eis. Dann taute man rasch auf und wiederholte mehrere Bestimmungen hintereinander. Wir arbeiteten stets mit konstanter Unterkühlung.

1. 0.0433 g Sbst., 9.84 g Benzol: 210 Min., $\Delta = 0.067^\circ$; 330 Min., $\Delta = 0.067^\circ$. — 2. 0.0464 g Sbst., 10.28 g Benzol: 45 Min., $\Delta = 0.060^\circ$; 210 Min., $\Delta = 0.070^\circ$; 330 Min., $\Delta = 0.072^\circ$. — 3. 0.0885 g Sbst., 9.70 g Benzol: 20 Min., $\Delta = 0.108^\circ$; 45 Min., $\Delta = 0.122^\circ$; 210 Min., $\Delta = 0.132^\circ$; 330 Min., $\Delta = 0.131^\circ$. — 4. 0.0900 g Sbst., 9.89 g Benzol: 2 Min., $\Delta = 0.099^\circ$; 10 Min., $\Delta = 0.108^\circ$; 20 Min., $\Delta = 0.115^\circ$; 30 Min., $\Delta = 0.123^\circ$; 210 Min., $\Delta = 0.135^\circ$; 330 Min., $\Delta = 0.134^\circ$. — 5. 0.1795 g Sbst., 10.11 g Benzol: 180 Min., $\Delta = 0.227^\circ$; 300 Min., $\Delta = 0.228^\circ$. — 6. 0.1754 g Sbst., 9.58 g Benzol: 180 Min., $\Delta = 0.228^\circ$; 300 Min., $\Delta = 0.227^\circ$.

Mol.-Gew. Ber. 446. Gef. Konz. $\frac{1}{100}$ 1. 329; 2. 45 Min. 376, 210 Min. 323, 330 Min. 314. Konz. $\frac{1}{50}$ 3. 20 Min. 422, 45 Min. 374, 210 Min. 346, 330 Min. 348. Konz. $\frac{1}{25}$ 5. 180 Min. 391, 300 Min. 389; 6. 180 Min. 401, 300 Min. 403.

Die Lösungen wurden nach 24 Stdn. im Vakuum auf ein geringes Volumen eingeeengt und mit Äther verdünnt. Man erhielt so 90 % Ausgangsmaterial in reinem Zustande zurück. Die Mutterlaugen ergaben beim weiteren Einengen noch reichlich Krystalle, die durch Spuren gelber Schmierer verunreinigt waren.

Colorimetrische Versuche: Lösungen der Substanz gaben beim Verdünnen Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. Im Colorimeter von Dubosq wurden $\frac{1}{25}$ - und $\frac{1}{50}$ -Lösungen verglichen und auf Farbgleichheit eingestellt. Es entsprachen 6 mm einer $\frac{1}{25}$ -Lösung 16 mm einer $\frac{1}{100}$ -Lösung (nach 2 Min.), 6 und 17 mm (nach 3 Stdn.). Verh. d. Farbtensitäten:

Ber. 1 : 4. Gef. 1 : 2.7, 1 : 2.8.

Dann wurden eine frische und eine 3 Stdn. alte Lösung verglichen und der Vergleich zeitweise bis zur Gleichheit der Lösungen colorimetrisch wiederholt. Es entsprachen:

Zeit in Min.	2	10	30	45	80	100	120	170	210
mm frische $\frac{1}{100}$ -Lsg.	. .	15.0	15	15	15	15	15	15	15	15
mm alte Lsg. $\frac{1}{100}$ (3 Stdn.)		8.0	8.5	10	11	12.5	13.0	14	14.8	15

Anlagerung von Triphenyl-methyl.

Zu einer benzolischen Lösung von Triphenyl-methyl wurde in Kohlen-säure-Atmosphäre eine Lösung von 0.4 g Radikal in kleinen Portionen zulaufen gelassen. Bei jeder Zugabe entfärbte sich die Triphenyl-methyl-Lösung, nach einiger Zeit kehrte die Farbe des Triphenyl-methyls zurück. Man ließ die Lösung über Nacht stehen, schüttelte dann zur Entfernung überschüssigen

Methyls mit Luft durch und filtrierte vom ausgeschiedenen Peroxyd ab. Nach dem Einengen im Vakuum wurde mit Äther aufgenommen, von etwas ausgeschiedenem Peroxyd abfiltriert und wieder zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende braune Schmiere wurde beim Verreiben mit Alkohol teilweise mikrokristallin. Wegen der kleinen Menge und der geringen Krystallisationsneigung der festen Substanz wurde der ganze Rückstand in Äther aufgenommen und mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Verdampfen Triphenyl-carbinol, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 160° aufwies. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure reiner Monomethyläther zurückgewonnen, der auch durch Oxydation mit Ferricyankalium zum Radikal identifiziert wurde.

Reduktion des Methoxy-phenanthroxyls.

a) Mit Zinkstaub: 0.4 g Sbst. wurden in 35 ccm Äther gelöst und mit 15 ccm Eisessig und 1.5 g Zinkstaub 24 Stdn. geschüttelt. Dann wurde filtriert und zur Entfernung des Eisessigs 4-mal mit Wasser durchgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ nach dem Eindampfen im Vakuum 0.25 g Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther vom Schmp. 102–103°. Misch-Schmp. mit Methyläther gab keine Depression.

Einwirkung von Sauerstoff auf das Radikal.

0.2 g Radikal wurden in 10 ccm Benzol gelöst und in einem einseitig mit Glashahn verschlossenen U-Rohr mit Sauerstoff in Berührung gebracht. Innerhalb der ersten 5 Tage wurden im Dunkeln ca. 4 ccm Sauerstoff verbraucht. Man ließ dann noch weitere 10 Tage im Licht stehen; die Lösung war gelbbraun geworden. Die nach dem Eindampfen im Vakuum zurückbleibende Schmiere wurde in siedendem Eisessig gelöst; beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Phenanthrenchinon charakterisiert wurden.

Oxydation des Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläthers.

a) Mit Ferricyankalium: 2 g Monoäthyläther wurden fein gepulvert in 20 ccm erwärmter, 5-proz. Kalilauge gelöst und 24 ccm 10-proz. Ferricyankalium-Lösung zugesetzt. Der sofort ausfallende gelblich-weiße, voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt, gründlich zuerst mit verd. Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Abpressen auf Filtrierpapier im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet (Ausbeute fast quantitativ). Zur Reinigung wurde die Substanz in sehr wenig, bis auf höchstens 50° erwärmtem Benzol gelöst. Beim Abkühlen auf 5° wurden fast schneeweiße, zu konzentrischen

Aggregaten vereinigte Nadelchen erhalten, die bei 138° unter Zersetzung schmolzen. Sie enthalten 2 Mol. Krystall-Benzol, die durch 2-stündiges Trocknen im Vakuum bei 56° entfernt werden können. Ohne Krystall-Benzol erhält man die Substanz, wenn man der Lösung in Benzol das gleiche Volumen Petroläther (Sdp. $50-65^{\circ}$) zusetzt. Gleichzeitig werden dadurch die Ausbeuten beim Umkrystallisieren ohne Beeinträchtigung der Reinheit verbessert. Die Schmelzpunkte der mit und ohne Krystall-Benzol krystallisierenden Substanz sind gleich, da das Benzol zwischen 70 und 90° unter Gelbfärbung der Substanz abdestilliert.

b) Mit Bleidioxid: 1 g Monoäthyläther wurde mit 10 g Bleidioxid, 3 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 50 ccm absol. Äther 24 Stdn. geschüttelt. Dann wurde vom Bleidioxid abgesaugt und im Kohlensäure-Strome im Vakuum eingedampft. Der gelbliche Rückstand (zähe Schmierer) wurde in wenig Benzol gelöst, mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt und in einer Kältemischung abgekühlt. Nach einigem Reiben mit dem Glasstab erhielt man Krystalle (Ausbeute ca. 0.7 g), die wie bei a) unter Zersetzung bei 138° schmolzen.

Der Körper löst sich leicht in Chloroform, mäßig und langsam in Benzol und Toluol, schwer in Äther und ist fast unlöslich in Petroläther. Er löst sich in allen angegebenen Lösungsmitteln mit gelblich-grüner Farbe, am hellsten in Petroläther, am tiefsten in Chloroform.

a) Mit Krystall-Benzol: 0.1899 g Sbst.: 0.5830 g CO_2 , 0.1033 g H_2O . — 0.1632 g Sbst.: 0.5007 g CO_2 , 0.0892 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4 + 2\text{C}_6\text{H}_6$. Ber. C 83.85, H 6.10.

Gef. » 83.76, 83.79, » 6.08, 6.16.

b) Ohne Krystall-Benzol: 0.1890 g Sbst. (im Vakuum von Krystall-Benzol befreit): 0.5599 g CO_2 , 0.0952 g H_2O . — 0.0888 g Sbst.: 0.2635 g CO_2 , 0.0446 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. C 81.00, H 5.50.

Gef. » 80.82, 80.98, » 5.63, 5.62.

0.2506 g Sbst. verloren im Vakuum über siedendem Aceton in 6 Stdn. 0.0616 g; ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4 + 2\text{C}_6\text{H}_6$ 0.0623 g.

Molekulargewichts-Bestimmung: A) Diese Bestimmungen wurden genau so ausgeführt, wie die Bestimmungen beim Methoxylkörper.

1. 0.0487 g Sbst. in 11.35 g Benzol: 30 Min. $\Delta = 0.053^{\circ}$, 5 Std. $\Delta = 0.080^{\circ}$, 7 Stdn. $\Delta = 0.078^{\circ}$. — 2. 0.0459 g Sbst. in 10.56 g Benzol: 5 Stdn. $\Delta = 0.080^{\circ}$, 7 Stdn. $\Delta = 0.079^{\circ}$, 9 Stdn. $\Delta = 0.082^{\circ}$. — 3. 0.0967 g Sbst. in 10.36 g Benzol: $5\frac{1}{2}$ und $7\frac{1}{2}$ Stdn. $\Delta = 0.125^{\circ}$. — 4. 0.1018 g Sbst. in 10.44 g Benzol: $5\frac{1}{2}$ Stdn. $\Delta = 0.137^{\circ}$, $7\frac{1}{2}$ Stdn. $\Delta = 0.136^{\circ}$. — 5. 0.2469 g Sbst. in 10.29 g Benzol: $5\frac{1}{2}$ Stdn. $\Delta = 0.289^{\circ}$, $7\frac{1}{2}$ Stdn. $\Delta = 0.287^{\circ}$. — 6. 0.2469 g Sbst. in 10.33 g Benzol: $5\frac{1}{2}$ Stdn. $\Delta = 0.292^{\circ}$. — Mol.-Gew. gef.: Konz. n_{100}^D : 1. (30 Min.) 405,

269, 274; 2. 272, 275, 265; Konz. $\frac{1}{50}$: 3. 373; 4. 356, 358; Konz. $\frac{1}{20}$: 5. 415, 418; 6. 409. Ber. 474.

B) Um die Erreichung des Gleichgewichts mit der Zeit und bei konstanter Temperatur zu messen, wurde die Substanz bei 6° gelöst, was 10–15 Min. erforderte. Zwischen den einzelnen Bestimmungen blieb die Lösung stets bei einer Temperatur von 6° in einem Deward-Gefäß. Bei den Bestimmungen selbst wurde stets mit einer Unterkühlung von 0.5° gearbeitet.

0.0918 g Subst. in 10.08 g Benzol (Zeit in Min. nach völliger Lösung): 3 Min. $\Delta = 0.077^\circ$; 9 Min. $\Delta = 0.162$; 30 Min. $\Delta = 0.197^\circ$; 65 Min. $\Delta = 0.247^\circ$; 120 Min. $\Delta = 0.281^\circ$; 180 Min. $\Delta = 0.320^\circ$; 210 Min. $\Delta = 0.332^\circ$; 300 Min. $\Delta = 0.343^\circ$; 360 Min. $\Delta = 0.343^\circ$.

Colorimetrische Versuche: An Lösungen des Äthylkörpers ließ sich beim Verdünnen ebenso wie beim Methylprodukt die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes erweisen. Eine $\frac{1}{20}$ - und eine $\frac{1}{100}$ -Lösung wurden im Colorimeter auf Farbgleichheit eingestellt. Es entsprachen dann 5 Min. nach Lösung 10 mm einer $\frac{1}{20}$ -Lösung 30 mm $\frac{1}{100}$, 3 Stdn. nach Lösung 10 und 25 mm. Nach dem Beerschen Gesetz verlangt 10:50.

Weiter wurde eine frische $\frac{1}{20}$ - mit einer 3 Stdn. alten Lösung gleicher Konzentration verglichen. Bei Farbgleichheit entsprachen 2 Min. nach Lösung 16.5 mm frisch 6.5 mm alt; 30 Min. 16.5:10; 60 Min. 16.5:11.8; 90 Min. 16.5:13.0; 120 Min. 16.5:15.5; 150 Min. 16.5:16.5; 180 Min. 16.5:16.5. Nach 24 Stdn. wurde die $\frac{1}{20}$ -Lösung auf ein kleines Volumen eingeeengt und mit Petroläther versetzt. Es krystallisierte dann weißes Äthylprodukt aus. Von 0.47 g Ausgangsmaterial erhielt man so 0.4 g zurück.

Eine $\frac{1}{100}$ -Lösung des Radikals in Toluol wurde unmittelbar nach dem Lösen in zwei Hälften geteilt, die eine blieb 4 Stdn. bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen, die andere blieb ebenso lange bei -69° . Beide Lösungen wurden nun schnell in Wasser von 12° auf gleiche Temperatur gebracht und im Colorimeter auf Farbgleichheit verglichen. Es ergab sich: nach 2 Min. 9 mm ungekühlt: 26.2 mm gekühlt; nach 4 Min. 9:21.5; nach 9 Min. 9:18.2; nach 15 Min. 9:15.3 mm.

Jetzt wurden beide Lösungen auf -69° gekühlt; nach 1 Stde. wurde bei Zimmertemperatur rasch verglichen: 17.5 mm der 2½ Stdn. gekühlten Lösung entsprachen 22 mm der 6½ Stdn. gekühlten.

Eine $\frac{1}{100}$ -Lösung blieb 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen (A). Dann wurde in zwei Hälften geteilt, die eine 3 Stdn. auf -69° gekühlt (B). Beim colorimetrischen Vergleich ergab sich jetzt: 18 mm (A) entsprachen 25 mm (B).

Anlagerung von Triphenyl-methyl.

Eine benzolische Lösung von 2 g Äthoxy-phenanthroxyl wurde in Kohlensäure-Atmosphäre zu einer benzolischen Lösung von 3 g Triphenyl-methyl (ber. 2.05 g) in kleinen Portionen zugegeben. Bei jeder Zugabe des Radikals entfärbte sich das Triphenyl-methyl; nach einiger Zeit kehrte die Farbe zurück. Die weitere Verarbeitung geschah wie beim Methoxy-phenanthroxyl. Man erhielt so 2 g Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther vom Schmp. 74° und 2.1 g Triphenyl-carbinol, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 162° schmolzen.

Reduktion des Äthoxy-phenanthroxyls.

a) Mit Zinkstaub: 2 g Radikal wurden mit 6 g Zinkstaub, 35 ccm Eisessig und 25 ccm Äther 24 Stdn. geschüttelt. Die vom Zink abfiltrierte Lösung wurde 5-mal mit Wasser ausgeschüttelt. Dann wurde mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der mit wenig Krystallen durchsetzte bräunliche Rückstand wurde mit Alkohol verrieben, wodurch er krystallinisch erstarrte. Die weißen Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet (0.8 g). Durch Misch-Schmelzpunkt wurde die Identität mit Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläther festgestellt.

b) Mit Phenyl-hydrazin: 1 g Radikal wurde in 30 ccm Benzol gelöst und 0.25 g Phenyl-hydrazin (ber. 0.23 g) zugesetzt. Unter Stickstoff-Entwicklung färbte sich die gelbe Lösung braun. Die Reaktionsflüssigkeit blieb 6 Stdn. im Dunkeln zur Vervollständigung der Reaktion stehen; dann wurde sie wiederholt mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt, schließlich mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der braune Rückstand schied nach dem Lösen in heißem Alkohol beim Erkalten weiße Krystalle des Monoäthyläthers aus (0.9 g). Dieser wurde wie oben gereinigt und identifiziert.

c) Mit Hydrochinon: Versetzt man eine benzolische Lösung des Radikals mit ätherischer Hydrochinon-Lösung und verdunstet rasch auf einem Uhrglas, so kann man den charakteristischen Geruch des Chinons wahrnehmen.

d) Mit Jodwasserstoff: Schüttelt man eine benzolische Lösung des Radikals mit Jodkalium und Schwefelsäure einige Minuten, so zeigt sich Braunfärbung durch ausgeschiedenes Jod, das mit Thio-sulfat wieder entfernt werden kann. Führt man den Versuch in einem Gemisch von Äther und Benzol und mit konz. Jodwasserstoff-Lösung aus, so erfolgt rasch starke Jod-Ausscheidung (Löslichkeit des Jodwasserstoffs in Äther). Der quantitative Versuch ergab fast völlige Reduktion des Radikals; aus den reduzierten Mutterlaugen erhielt man Monoäthyläther zurück.

Einwirkung von Sauerstoff.

Eine Lösung von 0.2 g Radikal in 10 ccm Benzol gab nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Durchleiten von Sauerstoff beim Eindampfen unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Aus 1 g Radikal erhielt man nach 8-tägigem Schütteln mit Sauerstoff beim Eindampfen und Verreiben mit Eisessig 0.2 g Phenanthrenchinon. Nach 4-wöchigem Schütteln wurde die allmählich braun gewordene Lösung hellgelb unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages. Dieser löste sich in

Natronlauge und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, auch durch Misch-Schmelzpunkt, als Diphensäure.

Anlagerung von Stickoxyd.

In eine benzolische Lösung des Radikals, die sich unter Kohlensäure befand, wurde $1\frac{1}{2}$ Stdn. sorgfältig von Stickdioxyd befreites Stickoxyd eingeleitet. Aus der nach der Farbe unveränderten Lösung wurde nach dem Eindampfen das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Einwirkung von Brom.

1 g Radikal wurde in Chloroform gelöst und dazu eine chloroformische Lösung von 0.337 g Brom (1 Mol.) allmählich zugegeben. Die dunkelbraune Farbe des Broms verschwand sofort. Beim Eindampfen zur Trockne wurde reines Phenanthrenchinon erhalten, das ohne Umkrystallisieren sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigte. In einem Parallelversuch zeigte sich, daß ein Überschuß von Brom nicht mehr verbraucht wurde.

Anlagerung von Kalium.

a) Mit Kalium: Eine benzolische Lösung des Radikals wurde in Wasserstoff-Atmosphäre mit Kaliumpulver mehrere Tage geschüttelt. Das Kalium überzog sich dabei mit einer braunen Schicht. Nach dem Zersetzen mit Alkohol zeigte sich, daß das Kaliumpulver nur oberflächlich angegriffen war. Die benzolische Lösung gab beim Eindampfen unverändertes Ausgangsmaterial.

b) Mit Phenyl-diphenyl-keton-Kalium¹⁾: Der Versuch wurde in folgender Apparatur zur Ausführung gebracht. Zwei 100-ccm-Kolben waren durch ein Querrohr verschmolzen. In einem Kolben befanden sich Phenyl-biphenyl-keton, Kaliumschnitzel und Benzol, im andern das Radikal. Der ganze Apparat war durch Wasserstoff sorgfältig von Luft befreit, dann wurde er zugeschmolzen. Nach mehrstündigem Schütteln hatte sich die tiefgrüne Lösung des Ketyls gebildet. Man ließ absitzen und goß dann vorsichtig die grüne Ketyl-Lösung zu dem Radikal. Es trat schnell Entfärbung ein, die entstehende Lösung wurde hell gelbbraun und trübte sich. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich gelblichweiße Krystalle aus, die abgesaugt sich an der Luft schnell grünlich färbten. Sie wurden in Wasser gelöst, die schwache Trübung (Hydrolyse des Äthyläthers) wurde durch einen Tropfen Natronlauge entfernt. Man fällte mit Schwefelsäure und nahm mit Äther auf, in dem sich alles

¹⁾ Schlenk, B. 46, 2840 [1913].

löste. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielt man durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol in bekannter Weise reinen Monoäthyläther.

Oxydation des Phenanthrenhydrochinon-monoacetylestere.

3 g analysenreiner Acetylexer wurden in 60 ccm absol. Äther aufgeschlämmt, mit 30 g trockenem Bleisuperoxyd 24 Stdn. im Dunkeln geschüttelt. Dann wurde vom Bleischlamm abgenutscht und im Soxhlet 48 Stdn. mit siedendem Äther extrahiert. Die Lösung war durch Spuren von Phenanthrenchinon, die durch Nebenreaktion entstanden, gelb gefärbt; an den Wandungen des Extraktionskolbens hatte sich eine weiße Krystallkruste abgesetzt, die durch Spuren von mitgerissenem Bleidioxyd verunreinigt war. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in Chloroform gelöst, mit dem doppelten Volumen Äthers verdünnt und in eine Kältemischung gebracht. Im Verlauf einer Stunde krystallisierten schwach gelblich gefärbte Rhomben, die durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther schneeweiß erhalten wurden (2.2 g). Sie sind sehr schwer löslich in Äther, etwas leichter in heißem Benzol, mäßig leicht in Chloroform. Sie schmelzen bei 208—209° unter Gasentwicklung und Zersetzung zu einer braunen Masse. In kochender, heißer Natronlauge sind sie unlöslich. Die Lösung in Benzoesäure-ester färbt sich beim Kochen rasch bräunlich, beim Abkühlen verschwindet die Farbe aber nicht wieder.

Die Substanz ist äußerst schwer verbrennlich, ähnlich dem Methoxyphenanthroxyl.

3.276 mg Sbst.: 9.215 mg CO₂, 1.355 mg H₂O. — 3.794 mg Sbst.: 10.561 mg CO₂, 1.500 mg H₂O.

C₃₂H₂₂O₆. Ber. C 76.47, H 4.42,
Gef. > 76.75, 75.95, > 4.63, 4.42.

Molekulargewichts-Bestimmung: Siedepunkts-Erhöhung in Chloroform.
I. 0.1919 g Sbst. in 18.18 g Chloroform, $\Delta = 0.075^\circ$. — II. 0.1919 g Sbst. in 19.44 g Chloroform, $\Delta = 0.068^\circ$, $E = 3.66$.

Mol.-Gew. C₃₂H₂₂O₆. Ber. 502. Gef. I. 515, II. 531.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin.

0.2 g Acetylkörper wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und 0.05 g Phenyl-hydrazin zugegeben. Nach 2-tägigem Stehen im Dunkeln wurde mehrmals mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Die chloroformische Lösung gab nach dem Trocknen und Einengen beim Verdünnen mit Äther unverändertes Ausgangsmaterial, das nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Zersetzungspunkt 209° zeigte.