

Beschreibung der Versuche.

1) 3.5-Dijod-tyrosin.

1.81 g *l*-Tyrosin wurden in 20 ccm *n*-Salzsäure und 200 ccm Wasser gelöst. In diese auf $+10^{\circ}$ abgekühlte Lösung wurde aus einer kleinen, gegen Luft-Feuchtigkeit durch ein Chlorcalcium-Rohr geschützten Vorlage, die auf etwa 40° erwärmt wurde, 3.25 g Monochlorjod in Dampfform langsam mittels der Luftpumpe eingesaugt. Nach 1 Stde. wurde die gelbe Flüssigkeit mit *n*-Natronlauge abgestumpft, von einem in nicht unerheblicher Menge gebildeten „Melanin“ abfiltriert und mit Schwefeldioxyd behandelt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade trat alsbald Krystallisation ein; die aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gelöste Substanz bestand aus farblosen Nadelchen, gab keine Millonsche Reaktion mehr und erwies sich als stark jodhaltig. Ausbeute 1.7 g. Der Zers.-Pkt. (unkorr.) lag bei 194° , entsprach also dem des 3.5-Dijod-tyrosins (195°).

2) 3-Nitro-5-jod-tyrosin.

2.5 g Nitro-tyrosin-Chlorhydrat (aus Nitro-tyrosin mit konz. Salzsäure leicht erhältlich) wurden in 15 ccm Wasser gelöst, und wie unter 1) angegeben, mit 2.0 g Monochlorjod behandelt. Nach 3-stdg. Stehen in verschlossener Flasche bei -10° wurde überschüssiges Halogen mit Natriumbisulfit weggenommen; aus der filtrierten, braungelben Lösung krystallisierte nach Zusatz von wenig Salzsäure ($d = 1.19$) ein Chlorhydrat in goldgelben, derben Prismen aus, das abgesaugt, mit Salzsäure ($d = 1.12$) gewaschen und auf Ton abgepreßt wurde. Aus dem Chlorhydrat wurde durch Lösen in wenigen Tropfen 2-*n*. Natronlauge und Fällen mit 2-*n*. Essigsäure ein in Wasser schwer lösliches Produkt erhalten, das aus heißem Wasser in derben, gelben Prismen krystallisierte. Bei raschem Erhitzen verfärbte sich die Substanz bei 220° und zersetzte sich bei $225-226^{\circ}$ (unkorr.). Die Analyse erwies, daß wir das gesuchte 3-Nitro-5-jod-tyrosin in Händen hatten.

3.083 mg Sbst.: 0.202 ccm N (25° , 763 mm). — 12.181 mg Sbst.: 8.060 mg AgJ.

$C_9H_6O_6N_2J$ (352.00). Ber. N 7.98, J 36.04. Gef. N 7.53, J 35.75.

Mit Phosphorwolframsäure wurden dichte, goldgelbe Flocken eines aus heißem Wasser (zuerst zu einem gelben Öl schmelzenden) mit roter Farbe krystallisierenden Phosphorwolframats erhalten. Mit Silbernitrat lieferte unser Produkt ein orangerotes Silbersalz, aus dem erst durch Kochen mit Salpetersäure Jod als Jodsilber abgespalten wurde.

44. O. Kruber: Über das Phenanthrol-(2) im Steinkohlenteer.

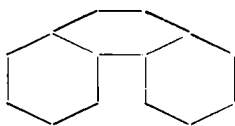
[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1935.)

Nachdem gezeigt worden ist, daß die Phenole der bis etwa 350° siedenden Hauptfraktion des Anthracenöls aus den Oxyverbindungen des Diphenyls, Diphenylenoxyds und Fluorens bestehen¹⁾, war das Vor-

¹⁾ B. 69, 107 [1936].

kommen von Oxy-phenanthrenen in den noch höher siedenden Fraktionen, welche schon bis in das Steinkohlenteer-Pech hineinreichen, aus Analogie-Gründen zu vermuten. In einer um 400° herum siedenden sog. Pyren-Nachlauf-Fraktion konnte nun das Phenanthrol-(2) ermittelt werden. Als das am höchsten Schmelzende unter mehreren in der Fraktion enthaltenen Isomeren ließ es sich verhältnismäßig leicht rein darstellen. Es wurde durch Vergleich mit einem aus Phenanthren-sulfonsäure-(2) nach Werner und Rekner²⁾ oder H. Sandqvist³⁾ hergestellten 2-Oxy-phenanthren gekennzeichnet.



Auffallend ist im Vergleich mit den etwas tieferen Fraktionen die Abnahme der Gesamtmenge der „sauren Öle“ in der um 400° herum siedenden Fraktion. Diese beträgt nur noch 0.4—0.5%, während die um 350° siedende Anthracenöl-Fraktion doch noch 6% Phenole enthält¹⁾. Daraus kann ohne weiteres geschlossen werden, daß in dem eigentlichen Steinkohlenteer-Hartpech, welches ja nur aus über 400° siedenden Stoffen besteht, noch weniger freie Phenole enthalten sein werden.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial dienten 24 kg einer zwischen 398° und 404° siedenden, bei gewöhnlicher Raumtemperatur beinahe ganz festen Pyren-Nachlauf-Fraktion, welche bei der Abtrennung der Fluoranthren- und Pyren-Fraktionen aus den am höchsten siedenden Anteilen des Anthracenöls entfallen war. Durch Ausschütteln einer in Benzol gelösten Probe von 100 g mit überschüssiger verd. Lauge und nachfolgende Ausfällung und Ausätherung wurde nur knapp $\frac{1}{2}$ g Phenole erhalten. Demgemäß war auch die Ausbeute an Roh-phenolen bei der Aufarbeitung der Gesamtmenge gering. Diese wurde unter Erwärmung auf 50° in der 3-fachen Menge Xylol gelöst und dann bei der gleichen Temperatur mit 5 l Natronlauge vom spez. Gew. 1.2 bei 15° $\frac{1}{2}$ Stde. tüchtig verrührt. Nach gutem Absitzen wurde die Lauge abgezogen, zu völliger Klärung noch 2-mal mit Benzol gewaschen und hierauf angesäuert. Die ölig ausgefallenen Phenole wurden in Benzol aufgenommen und nach dessen Verdampfen bei vermindertem Druck überdestilliert. Es wurden 75 g eines dunkelgelben, zähflüssigen Öles erhalten, welches bei 10—15 mm von 230—260° übergang und sich in verd. Alkalilauge klar löste. In der Destillationsblase blieben 35 g eines dunkelbraunen, aufgeblähten, nach Erkalten harten Rückstandes. Das ölige, sehr zähflüssige Destillat wurde unter Erwärmen mit $\frac{1}{4}$ Volumen Toluol versetzt. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich weiße Krystalle ausgeschieden, welche abgesaugt wurden (19 g). Durch 2-maliges Umlösen, zuerst aus der gleichen, nachher aus der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Toluol, wurden ganz einheitlich aussehende Prismen erhalten. Schmp. 168 bis 169°. Sdp.₇₆₁ 395—396°. Sie erwiesen sich als Phenanthrol-(2). Mischproben des Stoffes selbst, sowie des Pikrates, ferner des Methyläthers und des sehr schön krystallisierten Acetates ergaben keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit Phenanthrol-(2) und seinen Derivaten, welches über die Phenanthren-sulfonsäure-(2) nach Werner, Rekner und Sandqvist (a. a. O.) durch Kalischmelze gewonnen worden war.

¹⁾ A. 821, 305 [1902].

²⁾ A. 379, 79 [1911].