

456. R. Pschorr und J. Schröter: Ueber 9-Aminophenanthren.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin].

(Eingegangen am 16. Juli 1902).

Vor einiger Zeit berichteten J. Schmidt und M. Strobel¹⁾ über das 9-Aminophenanthren, das sie aus Nitrophenanthren durch Reduction gewannen. Die genannten Autoren wiesen darauf hin, dass ihre Auffassung der Base als 9-Aminoderivat des Phenanthrens bestätigt wurde durch die Identität derselben mit dem gleichzeitig von uns aus Phenanthren-9-carbonsäure erhaltenen Aminophenanthren, welchem zufolge seiner Darstellungsweise — Austausch des Carboxyls gegen die Aminogruppe — nur die Constitution eines Phenanthren-9-derivates zukommen kann.

Ueber diese den vorgenannten Autoren damals privatim mitgetheilten Ergebnisse soll nunmehr in Folgendem ausführlicher berichtet werden.

Der Uebergang von der Phenanthrencarbonsäure zum Amin erfolgte in glatter Weise nach der Methode von Curtius²⁾ über das Hydrazid, Azid und Urethan.

Wenngleich die meisten dieser Umsetzungen mit nahezu quantitativen Ausbeuten verlaufen, so bietet doch diese Darstellungsweise in Folge der Schwerzugänglichkeit des Ausgangsmaterials keine wesentlichen Vortheile gegenüber der Methode von J. Schmidt und M. Strobel, welche aus 100 g reinem Phenanthren 6 g Aminoderivat erhielten.

Die Vorschriften von Pschorr³⁾ für die Gewinnung der Phenanthren-9-carbonsäure erhielten insofern eine Abänderung, als die Diazotirung grösserer Mengen der α -Phenyl-*o*-Aminozimmtsäure zweckmässig unter längerem Schütteln (4 Stunden) erfolgte und der Uebergang der Diazoverbindung in die Phenanthrencarbonsäure durch Erwärmen der Diazolösung auf 75° anstatt durch Zugabe von Kupferpulver bewirkt wurde.

Phenanthren-9-carbonsäureäthylester.

10 g Phenanthrencarbonsäure, 300 ccm absoluter Alkohol, 15 g concentrirte Schwefelsäure werden drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Alkohols neutralisirt man mit Sodalösung und äthert aus. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibt der Ester als eine dunkelrothe

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1461 [1901].

²⁾ Diese Berichte **23**, 3023 [1890]; **27**, 779 [1894]; **29**, 1166 [1896]; Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 295 [1894].

³⁾ Diese Berichte **29**, 496 [1896].

Flüssigkeit, welche beim Erkalten fest wird. Der Ester lässt sich am besten aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisiren und wird hieraus in hellbraunen Nadeln oder flachen Prismen erhalten, welche den Schmp. 61° zeigen. Die Ausbeute beträgt ca. 85 pCt. der Theorie. Aus der ausgeätherten wässrigen Lösung lässt sich nach dem Ansäuern die nicht veresterte Carbonsäure zurück gewinnen.

Der Ester löst sich sehr leicht in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig.

0.1563 g Sbst.: 0.4669 g CO_2 , 0.0785 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 81.60, H 5.60.

Gef. » 81.47, » 5.58.

9-Phenanthrencarbonsäurehydrazid, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$.

Die Lösung von 1 Th. Phenanthrencarbonsäureester in 1 Th. absolutem Alkohol wird mit 1 Th. 64-procentigem Hydrazinhydrat¹⁾ im Rohr 6 Stunden unter Schütteln bei 100° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Product zu einer weissen, krystallinischen Masse, die nach dem Verreiben mit wenig Alkohol abgesaugt wird. Das alkoholische Filtrat enthält noch unveränderten Ester, welchen man nach Zusatz von neuem Hydrazinhydrat nochmals der gleichen Operation unterwirft. Auf diese Weise lassen sich ca. 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Hydrazid gewinnen. Das Product wird, aus heissem Wasser oder Benzol umkrystallisirt, in farblosen, feinen Nadeln erhalten, welche bei 228° schmelzen. Es ist leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Alkohol oder Aceton, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Aether.

0.1126 g Sbst.: 0.3157 g CO_2 , 0.0557 g H_2O . — 0.1561 g Sbst.: 15.8 ccm N (18° , 774 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 76.27, H 5.08, N 11.86.

Gef. » 76.47, » 5.49, » 11.91.

9-Phenanthrencarbonsäureazid, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CO}\cdot\text{N}_3$.

Zur Lösung von 2 Th. Phenanthrencarbonsäurehydrazid in 40 Th. Eisessig werden unter Rühren 3.2 Th. fünffach normaler Natriumnitritlösung allmählich eingetragen. Durch Ausfällen mit 50 Th. Wasser erhält man das Azid in hellbraunen Prismen, die bei 94° sich zersetzen. Die Ausbeute ist quantitativ. Da die Substanz in

¹⁾ Das Hydrazinhydrat wurde im Allgemeinen nach der Vorschrift von Curtius und Schwede (Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 521 [1890]) gewonnen. Die Destillation gelang in befriedigender Weise auch bei Anwendung von Glasgefässen. Es empfiehlt sich zur Verarbeitung von 100 g Hydrazinsulfat einen Kolben von 2 L Inhalt zu verwenden und gegen Schluss der Destillation im Vacuum zu arbeiten.

Folge ihrer Zersetzlichkeit ein Umkrystallisiren ausschliesst, wurde das Rohproduct zur Analyse gebracht.

0.1222 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{15}H_9ON_3$. Ber. N 17.00. Gef. N 16.79.

9-Phenanthrylurethan, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$.

Das Azid löst sich beim Erwärmen in Alkohol unter Stickstoffentwicklung auf; aus der rothgefärbten Lösung wird durch wenig Wasser das Urethan krystallinisch abgeschieden, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 156—158° erhalten wird. Dieselben sind leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton. Die Ausbeute beträgt ca. 80 pCt. der Theorie.

0.1348 g Sbst.: 0.3810 g CO_2 , 0.0722 g H_2O . — 0.1365 g Sbst.: 6.5 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{17}H_{15}NO_3$. Ber. C 76.98, H 5.66, N 5.28.

Gef. » 77.07, » 5.95, » 5.41.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von J. Schmidt und M. Strobel¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen, gleichnamigen Product.

Die Versuche, das Phenanthrylurethan mit Salzsäure zu spalten, führten zum 9-Oxyphenanthren, welches resultirt, wenn man 1 Th. Urethan mit 20 Th. Eisessig löst und mit 20 Th. concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 130—140° drei Stunden erhitzt. Aus dem Reactionsproduct lässt sich das Phenanthrol durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schwach gefärbten Nadeln erhalten, welche den Schmp. 149° des bekannten 9-Oxyphenanthrens zeigen.

0.1217 g Sbst.: 0.3852 g CO_2 , 0.0576 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O$. Ber. C 86.59, H 5.15.

Gef. » 86.32, » 5.26.

9-Aminophenanthren, $C_{14}H_9NH_2$.

Die Spaltung des Phenanthrylurethans gelingt, wenn man 1 Th. desselben in 20 Th. concentrirten Ammoniaks im Einschlussrohr auf 180° zwei Stunden erhitzt. Die ausgeschiedene Masse wird nach dem Abfiltriren in 50-procentiger Essigsäure gelöst, in der Kälte mit Natronlauge gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch die Substanz in anfangs farblosen, aber rasch rosa sich färbenden Nadeln erhalten wird. Die Base stimmt im Schmp. 135—136° und in ihren Eigenschaften mit dem von J. Schmidt und M. Strobel erhaltenen

¹⁾ Diese Berichte 34, 1466 [1901].

Aminophenanthren überein. Die Ausbeute beträgt ca. 80 pCt. der Theorie, auf das Ausgangsmaterial, die Phenanthrencarbonsäure, bezogen berechnet sich somit die Ausbeute auf 50—55 pCt. der Theorie.

0.1635 g Sbst.: 0.5225 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.1031 g Sbst.: 6.3 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₄H₁₁N. Ber. C 87.05, H 5.69, N 7.25.

Gef. » 87.15, » 5.86, » 7.03.

Die Untersuchung über das 9-Aminophenanthren wird fortgesetzt.

457. R. Pschorr: Ueber das 9-Amino-10-Oxyphenanthren (Vahlens »Morphigenin«) und 9-10-Diaminophenanthren.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Juli 1902.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung angeführt, ist die Gewinnung des 9-Aminophenanthrens, gleichviel welche Methode angewandt wird, mit sehr zeitraubenden und umständlichen Operationen verbunden.

Ich suchte daher auf einfachere Art, wenn auch nicht zum 9-Aminophenanthren selbst, so doch zu leicht zugänglichen Derivaten desselben zu gelangen. Dieses Ziel wurde durch die Reduction einiger Derivate des Phenanthrenchinons erreicht. Unterwirft man das Phenanthrenchinonimid, oder das Monoxim des Phenanthrenchinons der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure, so wird in nahezu quantitativer Ausbeute das Hydrochlorat des 9-Amino-10-Oxyphenanthrens, in gleicher Weise aus dem Phenanthrenchinondioxim das salzsaure 9-10-Diaminophenanthren gewonnen¹⁾.

Vor Kurzem gelangte Vahlen²⁾ durch Reduction des Phenanthrenchinonphenylhydrazons mit Zinnchlorür und Salzsäure ebenfalls zum salzsauren 9-Amino-10-Oxyphenanthren, dem er in Folge seiner vermeintlichen physiologischen Eigenschaften den Namen »Morphigeninchlorid« beilegt.

Schon vor Kenntniss der Untersuchungen von Vahlen hatte ich mich durch Reduction des Hydrazons überzeugt, dass das hierbei entstehende, von Vahlen jetzt »Morphigeninchlorid« bezeichnete Phenanthrenderivat identisch ist mit dem durch Reduction des Phenanthrenchinonimids oder Monoxims erhaltenen Product.

¹⁾ Diese Untersuchungen wurden, wie bereits angekündigt (Diese Berichte 34, 3999 [1901]). im Laufe des vorigen Jahres begonnen.

²⁾ »Die chemische Constitution des Morphins in ihrer Beziehung zur Wirkung«. Archiv f. exper. Pathologie u. Pharmakologie 47, 368 [1902]. Chem. Centralblatt 1902 I, 1302.