

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 CO<sub>2</sub>, 0.0863 g H<sub>2</sub>O. — 0.1031 g Sbst.: 6.3 ccm N (19°, 760 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N. 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 gewonnen<sup>1)</sup>.

Vor Kurzem gelangte Vahlen<sup>2)</sup> 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.

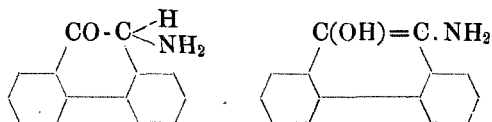
Schon vor Kenntniss der Untersuchungen von Vahlen hatte ich mich durch Reduction des Hydrazons überzeugt, dass das hierbei entstehende, von Vahlen jetzt »Morphigeninchlorid« bezeichnete Phenanthrenderivat identisch ist mit dem durch Reduction des Phenanthrenchinonimids oder Monoxims erhaltenen Product.

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

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

Die Beobachtungen von Vahlen über den Verlauf der Reaction, sowie über die Beschaffenheit und Löslichkeitsverhältnisse des Chlorhydrats kann ich bestätigen. Dagegen möchte ich die Angaben in verschiedenen Punkten erweitern und richtigstellen.

Die Entscheidung, ob dem gebildeten Product die Keto- oder Enolformel



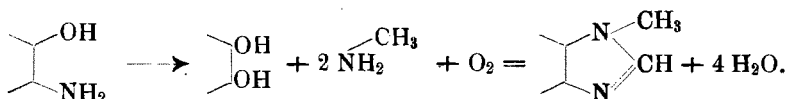
zuzuschreiben ist, lässt sich, abgesehen von anderen Reactionen, allein schon auf Grund der Alkalilöslichkeit der Base zu Gunsten der letzteren Constitution treffen.

Die freie Base, das Aminophenanthrol, wird als Orthoaminoxyderivat leicht durch Oxydation verändert. In Folge dieser Eigenschaft gelang es Vahlen nicht, das Amin selbst, das nach seinen Angaben schon in der Kälte durch Alkalicarbonate oder Aetzalkalien zum Phenanthrenchinon oxydirt wird, zu isoliren. Es lässt sich dagegen die freie Base leicht in reinem und schön krystallisirtem Zustand gewinnen, wenn dieselbe mit Natriumacetat oder Natriumsulfit oder auch unter Ausschluss von Luft mit Alkalicarbonat in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen wird. Durch starkes Einengen der ätherischen Lösung im Kohlensäurestrom erhält man das freie Aminophenanthrol in schwach gelbbraun gefärbten Nadeln. Auch in alkalischer Lösung bei Ausschluss von Luftsauerstoff wird die Base in der Kälte nicht verändert, indem sich aus derselben z. B. durch Essigsäure die freie Base unverändert als krystallinischer schwach gelber Niederschlag gewinnen lässt. Das Aminophenanthrol ist besonders in der aus Aether erhaltenen Form ziemlich beständig. Erst nach mehrtägigem Stehen tritt unter Ammoniakabgabe langsam eine Veränderung ein, indem die Krystalle allmählich ein verwittertes Aussehen und rein gelbe Farbe annehmen und der Schmp. von  $417^{\circ}$  auf ca.  $150^{\circ}$  sinkt.

Beim Erwärmen der alkalischen Lösung dagegen wird das Amin rasch unter Ammoniakentwicklung zerstört, indem bei Ausschluss von Luft Hydrophenanthrenchinon, bei Luftzutritt unter intermediärer Bildung des Chinhydrons Phenanthrenchinon entsteht.

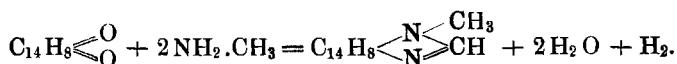
Auf die Leichtigkeit, mit welcher die Aminogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, ist auch die in der vorhergehenden Abhandlung erwähnte Bildung des 9-Oxyphenanthrens aus Phenanthrylurethan  $C_{14}H_9.NH.COOR$  zurückzuführen, indem durch Erhitzen mit Salzsäure das Phenanthrol  $C_{14}H_9.OH$  an Stelle des zu erwartenden Amins  $C_{14}H_9.NH_2$  entsteht.

Auf derartige Substitutionsvorgänge muss auch die von Vahlen beschriebene Bildung des »Epiosins« (*N*-Methylimidazols) zurückgeführt werden, welches aus dem Aminophenanthrol bei der Einwirkung von Natriumacetat, Methylamin und Alkohol resultirt.



Ein Versuch, der unter Weglassung der Methylaminlösung sonst unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt wurde, ergab in der That, dass schon nach kurzem Erwärmen Abspaltung von Ammoniak eintritt.

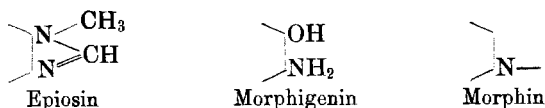
Dass ferner die Imidazolbildung einen Oxydationsvorgang darstellt, zeigten Zincke<sup>1)</sup> und Japp und Davison<sup>2)</sup>, welche, wie auch Vahlen anführt, das gleiche Product aus Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit alkoholischer Methylaminlösung erhielten. Von Japp und Davison wird der Vorgang folgendermassen formulirt:



Das »Epiosin« erscheint demnach nicht als ein Derivat des »Morphigenins« (Aminophenanthrols), sondern des Phenanthren-Chinons resp. -Hydrochinons.

Die citirte Abhandlung von Vahlen: »Die chemische Constitution des Morphins in ihrer Beziehung zur Wirkung« enthält eine grosse Anzahl von Versuchen, die mit »Epiosinchlorhydrat« und einer nach Vahlen's Ansicht »Morphigeninsulfosaures Natrium« enthaltenden Lösung an Thieren ausgeführt wurden.

Vahlen hält die Wirkungen dieser beiden Präparate für analog jener des Morphins und glaubt sich zu dem bestimmten Schlusse berechtigt, dass auch im Morphin der Stickstoff die gleiche Stellung einnehmen müsste wie im »Epiosin«, welches zwei an den Brückenkohlenstoffatomen gebundene Stickstoffatome enthält, und im »Morphigenin«, welches ein derartiges Stickstoffatom aufweist.



Abgesehen von allgemeinen Bedenken gegen die Bündigkeit des angeführten Schlusses ergibt sich die Unrichtigkeit für den vorliegenden Fall mit aller Sicherheit zunächst daraus, dass in der unreinen Paste, aus deren Verhalten Vahlen auf die physiologischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1693 (1879).

<sup>2)</sup> Soc. 67, 45 (1895).

Eigenschaften des »Morphigenins« geschlossen hat, gar nicht mehr diese Substanz selbst oder ein stickstoffhaltiges Derivat derselben enthalten war, sondern nur stickstofffreie Umwandlungsproducte, vermuthlich ein Gemisch von Sulfosäuren des Phenanthrenchinons.

Ferner ergab sich, dass sowohl »Epiosin«, wie das von Vahlen als »Morphigeninsulfosäure« angesprochene Gemenge starke Blutgifte darstellen, indem sich, wie an anderer Stelle ausgeführt werden soll, bei den an Warmblütern angestellten Versuchen die Bildung von Methaemaglobin nachweisen liess.

Die »Morphin«-ähnlichen Wirkungen sind daher auf die Blutveränderung und nicht wie beim Morphin auf die Nervenwirkung zurückzuführen, so dass ein Vergleich völlig ausgeschlossen ist.

Der irrthümliche Schluss Vahlen's bezüglich der physiologischen Wirkung des Morphigeninchlorids wurde dadurch veranlasst, dass diese Verbindung in Folge der Schwerlöslichkeit direkt zu Thierversuchen nicht benutzt werden konnte.

Um zu einem leicht löslichen Product zu gelangen, unterwirft Vahlen dieselbe der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bei 140—150°. Dabei entweicht neben Salzsäure schweflige Säure, und die rothgefärbte Reactionsmasse wird in Wasser leicht löslich. Die weitere Verarbeitung erfolgte durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat und Eindampfen der restirenden alkoholischen Lösung zur Trockne. Der Rückstand gelangte meist in 1—2-procentiger Lösung zur subcutanen Injection. Wurde die schwefelsaure Reactionsmasse mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt, so trat beim Eindampfen Entwicklung von Ammoniak ein.

Von den beiden von Vahlen ausgeführten Analysen kann nur die zweite, die Bestimmung des Baryumgehaltes eines krystallisirten Baryumsalzes in Betracht gezogen werden. Gefunden wurden 18.9 pCt. Ba, was bei dem geringen Unterschied des Molekulargewichtes in gleicher Weise mit aminophenanthrolsulfosaurem wie phenanthrenchinonsulfosaurem Baryum in Uebereinstimmung steht.<sup>1)</sup> Weitere Bestimmungen, wie auch ein qualitativer Nachweis von Stickstoff fehlen.

Wie aus der oben gegebenen Charakteristik des »Morphigenins« hervorgeht, wird dasselbe in der Hitze — auch das salzsaure Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser — sehr leicht verändert, besonders bei Gegenwart oxydirender Mittel. Es lag daher der Ge-

<sup>1)</sup> In der Wiedergabe der berechneten Zahlen scheint in der Abhandlung von Vahlen ein Druckfehler vorzuliegen. Auf  $(C_{14}H_{10}ONSO_3)_2 Ba + H_2O$  berechnen sich 18.71 pCt. Ba, anstatt wie angegeben 18.29 pCt., welches den Gehalt des gleichen Salzes +  $2H_2O$  wiedergiebt. Eine Wasserbestimmung ist überdies nicht angegeben.

danke nahe, dass auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine Veränderung eintritt und zwar in der Weise, dass das Aminophenanthrol zunächst zum Phenanthrenchinon unter Auftreten von schwefliger Säure oxydirt und weiter dann in Phenanthrenchinonmono- oder -disulfosäure übergeführt wird.

Diese Vermuthung fand in doppelter Beziehung ihre Bestätigung. Der aus dem »Morphigenin« nach der Sulfurirung gewonnene Rückstand der absolut alkoholischen Lösung zeigte ebensowenig wie das auf gleichem Wege gewonnene Baryumsalz einen Gehalt an Stickstoff. War ferner die Annahme der intermediären Bildung von Phenanthrenchinon richtig, so musste auch dieses nach dem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure ein Präparat von ähnlicher physiologischer Wirksamkeit ergeben.

In der That lieferte auch »Morphigenin« und Phenanthrenchinon nach Vahlen's Vorschrift in gleicher Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, die analogen Erscheinungen am Thier, nur dass die aus Phenanthrenchinon hergestellte Substanz, wohl in Folge der etwas grösseren Reinheit eine stärkere Wirkung ergab. Auch das Oxyphenanthrenchinon bewirkte ähnliche Symptome.

Im Anschluss an diese Versuche wurden auch andere stickstofffreie Derivate des Phenanthrens, Phenanthrencarbonsäuren und Phenanthrole, in ähnlicher Hinsicht geprüft. Die Untersuchungen ergaben, dass diesen Phenanthrenderivaten eine starke physiologische Wirksamkeit in anderer Richtung eigen ist. Eingehender werde ich hierüber gemeinsam mit Hrn. Dr. med. Bergell an anderer Stelle berichten<sup>1)</sup>.

Die Untersuchungen über 9-Aminophenanthren und seine Derivate werden fortgesetzt.

### Experimentelles.

(Gemeinsam bearbeitet mit Hrn. J. Schröter.)

#### 9-Amino-10-oxyphenanthren.

Als Ausgangsmaterial für die Bereitung des salzsauren Aminophenanthrols kann das Monoxim oder das Phenylhydrazon des Phenanthrenchinons wie auch das Phenanthrenchinonimid Verwendung finden.

I. Darstellung aus dem Oxim. Das zur Verarbeitung verwendete Oxim wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Goldschmidt<sup>2)</sup> erhalten. Es erwies sich als vorteilhaft, das Phenanthren-

<sup>1)</sup> Zu besonderem Dank fühle ich mich Hrn. Prof. Dr. Lewin für seine werthvolle Hilfe verpflichtet, der uns bei diesen physiologischen Untersuchungen mit Rath und That zur Seite stand.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2178 [1883].

chinon statt in Alkohol allein in einem Gemisch von 15 Theilen Alkohol und 2.5 Theilen Chloroform bei der Umsetzung mit Hydroxylamin zu suspendiren.

Die Reduction des Oxims gelingt bei Lösung desselben in 40 Theilen Eisessig mit Zinnchlorür und Salzsäure sowohl in der Kälte, wie in der Wärme, dagegen darf bei Anwendung von Alkohol die Temperatur 35° nicht übersteigen. In letzterem Falle empfiehlt es sich, in folgender Weise zu verfahren.

Die Suspension des Oxims in 40 Theilen Alkohol, welche am geeignetsten durch rasches Abkühlen der heissen Lösung erhalten wird, versetzt man allmählich mit einer Lösung von 2.4 Theilen Zinnchlorür in 7 Theilen concentrirter Salzsäure und sorgt dafür, dass die Temperatur 35° nicht übersteigt. Die Reaction ist beendet, sobald die voluminöse Ausscheidung des in feinen Nadeln krystallisirenden Hydrochlorats von rothen Partikelchen des Oxims nicht mehr durchsetzt ist. Die Entfärbung erfolgt nach kurzer Zeit. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

II. Darstellung aus dem Hydrazon. Die Reduction verläuft glatt unter den Bedingungen, wie sie auch Vahlen angiebt<sup>1)</sup>, indem die Lösung von 5 g Phenanthrenchinonphenylhydrazon in 200 ccm siedendem Eisessig mit 10 g Zinnchlorür, in 30 Theilen concentrirter Salzsäure gelöst, versetzt und bis zur Entfärbung kurze Zeit erhitzt wird. Bedeutend längeres Erwärmen ist dagegen erforderlich bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel. Die Ausbeute ist in beiden Fällen gleich der obigen.

III. Darstellung aus dem Phenanthrenchinonimid. Zur Gewinnung des Imids<sup>2)</sup> empfiehlt es sich bei der Schwerlöslichkeit des Phenanthrenchinons in Alkohol, Ammoniak in die heisse Lösung des Chinons in 12 Theilen Chloroform und 30 Theilen Alkohol einzuleiten. Nach Einengen der Lösung unter Ammoniakleinleiten scheidet sich das Imid in gelbbraunen Krystallen ab, die durch Lösen in kaltem Chloroform (Löslichkeit ca. 1:8) und Ausfällen mit Petroläther in goldgelben Blättchen erhalten werden.

Die Reduction erfolgt in der Weise, dass die Suspension von 4 g fein verriebenem Imid unter kräftigem Rühren mittels eines Rührwerkes allmählich im Verlauf einer halben Stunde mit einer Lösung von 6 g Zinnchlorür in 18 ccm concentrirter Salzsäure versetzt wird. Dabei entsteht zunächst eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich schliesslich das salzsaure Salz des Aminophenanthrols in schwach rosa gefärbten feinen Nadeln abscheidet. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt. der Theorie. Unter anderen Bedingungen, z. B. bei schnellerem Zu-

<sup>1)</sup> Centralblatt 1902, I, 1302.

<sup>2)</sup> Anschütz, Schultz, Ann. d. Chem. 196, 51.

geben der Zinnchlorürlösung tritt leicht der Fall ein, dass das Hydrochlorat von grünen Partikeln durchsetzt ist, die erst nach längerem Stehen und Verreiben verschwinden.

Bei allen drei Methoden empfiehlt es sich, zur Erlangung eines haltbaren Präparates das Rohproduct mit dem angewandten Lösungsmittel, Eisessig oder Alkohol, und sodann mit Aether wiederholt zu dekantiren und auszuwaschen. In anderem Falle nimmt die Substanz leicht eine blaugrüne Farbe an.

Ein Umkrystallisiren des Hydrochlorates gelingt nur durch Fällen der alkoholischen Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Aether. Auch kann aus der ätherischen Lösung der freien Base durch gasförmige Salzsäure das salzsaure Aminophenanthrol krystallinisch erhalten werden. Dasselbe beginnt bei 120° sich roth zu färben und zersetzt sich bei hoher Temperatur unter Verkohlung.

0.1200 g Sbst.: 0.0685 g AgCl.

$C_{14}H_{11}NO \cdot HCl$ . Ber. Cl 14.47. Gef. Cl 14.15.

Beim Erhitzen des Hydrochlorates mit Wasser oder verdünnter Salzsäure geht dasselbe in Hydrophenanthrenchinon über, welches durch die Diacetylverbindung vom Schmp. 202° nachgewiesen wurde.

Verdünnte Salpetersäure oder salpetrige Säure führen das salzsaure Aminophenanthrol rasch in Phenanthrenchinon über. Eine Zerstörung der Verbindung unter Abgabe des Aminrestes wurde auch beim Erhitzen derselben mit 6–8 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf ca. 140° constatirt. Die erhaltene Schmelze wurde nach Verdünnen mit wenig Wasser mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit Alkohol versetzt und das rothgefärbte Filtrat eingedampft. Der Rückstand erwies sich als Stickstofffrei.

Das freie Aminophenanthrol kann unter folgenden Versuchsbedingungen leicht aus dem salzsauren Salz gewonnen werden. Man überschichtet das mit Wasser fein verriebene Hydrochlorat mit Aether, verdrängt die überstehende Luft durch Kohlensäure und schüttelt nach Zugabe der genügenden Menge einer Lösung von Natriumsulfid, Natriumacetat oder Carbonat wiederholt durch, wobei die freie Base mit gelber Farbe in Lösung geht. Die mit geschmolzenem Natriumacetat getrocknete ätherische Lösung wird im Kohlensäurestrom nahezu zur Trockne verdampft, wobei das Aminophenanthrol in gut ausgebildeten, gelbbraun gefärbten Nadeln erhalten wird. Dieselben färben sich bei ca. 100° roth, beginnen bei ca. 150° bereits zu sintern, ein Zusammenfließen tritt erst bei 417° ein.

0.1353 g Sbst.: 0.3984 g  $CO_2$ , 0.0635 g  $H_2O$ . — 0.1956 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 762 mm).

$C_{14}H_{11}ON$ . Ber. C 80.38, H 5.26, N 6.69.  
Gef. » 80.30, » 5.21, » 6.53.

Die Base löst sich bei Luftabschluss ohne Zersetzung in kalter Alkalilauge und kann aus diesen Lösungen durch Kohlensäure oder besser durch Essigsäure oder schweflige Säure als schwach gelblich gefärbter, krystallinischer Niederschlag erhalten werden. Dieses Product, das für weitere Verarbeitung genügend rein ist, kann man durch Krystallisiren aus Aether unter Ausschluss von Luft in oben erwähnter Form erhalten.

0.1557 g Sbst.: 0.4605 g CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O. — 0.1960 g Sbst.: 11.7 ccm N (25°, 760 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 80.58, H 5.26, N 6.69.  
Gef. » 80.66, » 5.48, » 6.65.

In Folge der geringen Beständigkeit der Verbindung wurden weitere Krystallisationsversuche unterlassen. Die schwache Färbung des Aminophenanthrols dürfte einer geringen, analytisch nicht mehr nachweisbaren Beimengung zuzuschreiben sein, da auch sämtliche Derivate desselben farblos sind.

Sowohl die aus Aether krystallisirte als auch die aus alkalischen Lösungen gefällte Base ist nur beschränkte Zeit haltbar. Nach mehrtägigem Stehen bereits beginnt sie sich zu zersetzen, die Krystalle nehmen allmählich ein verwittertes Aussehen an, der Schmelzpunkt sinkt auf 140 - 150°, Ammoniak wird theilweise abgespalten. Es liess sich jedoch aus der nunmehr rein gelb gefärbten Substanz keine reine Verbindung isoliren.

Kocht man die alkalische Lösung des Aminophenanthrols in einer Wasserstoff-Atmosphäre, so wird unter Entwicklung von Ammoniak 9.10-Dioxyphenanthren (Hydrophenanthrenchinon) gebildet. Dasselbe wurde in Form der bei 202° schmelzenden Diacetylverbindung zur Analyse gebracht.

0.1359 g Sbst.: 0.3658 g CO<sub>2</sub>, 0.0609 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.47, H 4.76.  
Gef. » 73.43, » 4.96.

Hydrophenanthrenchinon entsteht neben braunrothen, hochschmelzenden Producten auch beim Erwärmen der Suspension in verdünnter Essigsäure unter Luftabschluss. Der Nachweis des Dioxyphenanthrens wurde auch hier durch die Darstellung der Diacetylverbindung erbracht.

Bei Gegenwart von Luftsauerstoff überzieht sich die alkalische Lösung sofort mit einer gelben Haut, beim Erwärmen entsteht zunächst eine braunrothe Lösung, aus der sich alsbald Phenanthrenchinon in Folge weiterer Oxydation abscheidet.

0.2019 g Sbst.: 0.5966 g CO<sub>2</sub>, 0.0725 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.77, H 3.84.  
Gef. » 80.58, » 3.99.



Erfolgt das Erhitzen in stark alkalischer Lösung, so findet vorübergehend die Ausscheidung eines in grünen Nadeln krystallisirenden Körpers statt, der auf dem Filter isolirt sofort in Phenanthrenchinon übergeht. Diese Erscheinung, die analog auch beim Hydrophenanthrenchinon von Gräbe<sup>1)</sup> beobachtet wurde, dürfte auch hier auf die intermediäre Bildung von Phenanthren-Chinhydron zurückzuführen sein.

Zur Charakterisirung des Aminophenanthrols erwies sich das Monoacetylderivat am geeignetsten.

#### 9-Acetamino-10-Oxyphenanthren.

Diese Verbindung lässt sich leicht aus der freien Base oder unter Zugabe von Natriumacetat auch aus dem Chlorhydrat durch kurzes Erwärmen mit ca. 25 Theilen Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur erhalten. Das nach Zerstören des Anhydrids durch Wasser ausgefällte Rohproduct wird in kalter, verdünnter Kalilauge gelöst, und aus der filtrirten, alkalischen Lösung als farbloser Niederschlag gewonnen. Nach Umkrystallisiren aus Eisessig (Löslichkeit ca. 1:5) erhält man die Substanz in farblosen, gut ausgeprägten, flachen Nadeln, welche bei 223—224° (corr.) schmelzen.

0.1809 g Sbst.: 0.5094 g CO<sub>2</sub>, 0.0877 g H<sub>2</sub>O. — 0.1938 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 761 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 76.53, H 5.17, N 5.57.  
Gef. » 76.79, » 5.38, » 5.58.

Die alkalische Lösung der Verbindung wird nach längerem Stehen unter Abscheidung gelber Flocken zersetzt.

Findet die Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei dessen Siedepunkt statt, so wird nach halbstündigem Erhitzen

#### 9-Acetamino-10-Acetoxyphenanthren

gebildet. Diese aus der Lösung in Essigsäureanhydrid durch Wasserezusatz isolirte Verbindung bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus starker Essigsäure farblose, meist sechsseitige Prismen. Dieselben sind in Aceton oder Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzol, unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 242° (corr.).

0.1563 g Sbst.: 0.4220 g CO<sub>2</sub>, 0.0783 g H<sub>2</sub>O. — 0.1529 g Sbst.: 6.3 ccm N (18°, 768 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 73.72, H 5.11, N 4.78.  
Gef. » 73.64, » 5.56, » 4.81

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 167, 149.

## Anhydrobenzoyl-10-Oxy-9-Aminophenanthren.

Erwärmt man das salzsaure Aminophenanthrol mit der zwanzigfachen Menge Benzoylchlorid eine Viertelstunde lang zum Sieden, so wird beinahe Alles gelöst. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit der gleichen Menge Alkohol gekocht, aus dem gebildeten Benzoëssäureester scheidet sich die Anhydrobase beim Erkalten ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol (Löslichkeit ca. 1:200) wird dieselbe in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 205° (corr.) schmelzen und in Aether, Eisessig, Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich sind.

0.1672 g Sbst.: 0.5236 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O. — 0.1107 g Sbst.: 4.5 ccm N (18°, 753 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>NO. Ber. C 85.42, H 4.41, N 4.74.  
Gef. » 85.40, » 4.53, » 4.66.

## 10-Oxy-9-phenanthrylphenylharnstoff.

Die ätherische Lösung des Aminophenanthrols trübt sich fast momentan auf Zusatz von Phenylcyanat, die krystallinische Ausscheidung ist nach kurzem beendet. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwer löslich, in Alkohol oder Eisessig löst sie sich nach längerem Erhitzen, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. Beim vorsichtigen Ausfällen mit Wasser wird sie als gallertartige, aus kleinen Nadeln bestehende Masse, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Amylalkohol in farblosen, bei 241° (corr.) schmelzenden Nadeln erhalten.

0.1747 g Sbst.: 0.4903 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O. — 0.1669 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 749 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.83, H 4.88, N 8.54.  
Gef. » 76.54, » 4.99, » 8.40.

## II. 9-10-Diaminophenanthren.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Phenanthrenchinondioxim wurde nach der Vorschrift von Auwers und Meyer<sup>1)</sup> dargestellt.

Die Reduction gelingt bei Anwendung von Alkohol sowohl in der Wärme wie in der Kälte, dagegen erwies sich das Arbeiten in Eisessiglösung nicht als zweckmässig.

Zur Lösung von 5 g Phenanthrenchinondioxim in 200 ccm Alkohol werden bei ca. 60° 24 g Zinnchlorür, gelöst in 60 ccm concentrirter Salzsäure, allmählich zugegeben. Beim Abkühlen scheidet sich das Diaminophenanthrenchlorhydrat in feinen, farblosen Nadeln ab, die nach mehrmaligem Waschen mit Alkohol und Aether ohne Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1991 1889].

änderung aufbewahrt werden können. Die Ausbeute beträgt ca. 90 pCt. der Theorie.

0.1356 g Sbst.: 0.1370 g AgCl.

$C_{14}H_8(NH_2HCl)_2$ . Ber. Cl 25.26. Gef. Cl 25.15.

Zur Darstellung der freien Base wird dieselbe nach Zerlegung des salzsauren Salzes durch Natriumcarbonat mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumacetat im Kohlensäurestrom eingengt. Bei genügender Concentration scheidet sich die Base in schwachgelben Blättchen, denen eine dunkelgefärbte körnige Substanz beigemischt ist, ab. Da die Verbindung unter Ammoniakabspaltung und Vereinigung zweier Moleküle leicht in das Diphenanthrylenazotid übergeht, mussten weitere Krystallisationsversuche unterbleiben. Das Rohproduct zeigt einen Mindergehalt an Stickstoff, die isolirten gelben Blättchen schmolzen zwischen 160—166°.

0.1801 g Sbst.: 0.5319 g  $CO_2$ , 0.0945 g  $H_2O$ . — 0.1378 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{14}H_{12}N_2$ . Ber. C 80.76, H 5.76, N 13.46.

Gef. » 80.54, » 5.83, » 11.96.

#### 9-10-Diacetyldiaminophenanthren.

Nach kurzem Erwärmen des salzsauren Diaminophenanthrens mit 20 Theilen Essigsäureanhydrid und der genügenden Menge Natriumacetat bei Wasserbadtemperatur wird das Hydrochlorat in eine pulverige Masse umgewandelt. Durch wiederholtes Lösen in Eisessig und vorsichtiges Fällen mit Wasser erhält man die Substanz in farblosen, gut ausgeprägten, sechsseitigen Tafeln, welche bei 330° (corr.) unter Zersetzung schmelzen.

0.1605 g Sbst.: 0.4351 g  $CO_2$ , 0.0809 g  $H_2O$ . — 0.1945 g Sbst.: 16.0 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ . Ber. C 73.97, H 5.48, N 9.58.

Gef. » 73.64, » 5.57, » 9.33.

Diphenanthrylenazotid,  $C_{14}H_8 \left\langle \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right\rangle C_{14}H_8$ .

Die Bildung des Azotids erfolgt äusserst leicht. Schon beim Stehen des feuchten freien Diaminophenanthrens an der Luft erfolgt unter Ammoniakabgabe der Uebergang in diese schwer lösliche Verbindung. Sie wird auch durch Erhitzen des Hydrochlorats mit Natriumacetat in Alkohol für sich oder besser unter Zugabe von Phenanthrenchinon erhalten. Die Verbindung sublimirt bei hoher Temperatur und  $\frac{1}{2}$ schmilzt bei 487°.

0.1535 g Sbst.: 0.4955 g  $CO_2$ , 0.0607 g  $H_2O$ . — 0.1746 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{20}H_{16}N_2$ . Ber. C 88.42, H 4.21, N 7.36.  
Gef. » 88.04, » 4.32, » 7.32.

Die Substanz ist äusserst schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die gleiche Verbindung wurde bereits auf anderem Wege<sup>1)</sup> dargestellt.

#### 458. R Pschorr und F. Brüggemann: Ueber einige Derivate des Desylamins und des Phenanthrenchinons.

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

(Eingegangen am 16. Juli 1902.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist unter Anderem erwähnt, dass die Reduction des Phenanthrenchinonmonoxims mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure bei gelinder Temperatur Aminophenanthrol in nahezu quantitativer Ausbeute liefert. Die Aehnlichkeit der Constitution des Phenanthrenchinons mit jener des Benzils veranlasste uns, die gleiche Reaction auch auf das Oxim des Letzteren auszudehnen, umso mehr, als das Reductionsproduct des Benzilmonoxims, das Desylamin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ , sowohl als freie Base wie auch als salzsaures Salz bisher in reiner Form nur sehr schwer zugänglich war.

Eine Darstellung des Desylamins ist von S. Gabriel und A. Neumann<sup>2)</sup> beschrieben worden. Dieselben erhielten die Base durch Spaltung der Desylaminphtalsäure, jedoch gelang es ihnen nach ziemlich umständlichen Operationen nur, das salzsaure Salz in reiner Form zu gewinnen.

Eine weitere Darstellungsweise, die von E. Braun<sup>3)</sup> ausgeführt wurde, beruht auf der Reduction des Benzilmonoxims mit Zinnchlorür und wässriger Salzsäure in der Wärme. Aus der entzintten salzsauren Lösung wurde die freie Base durch Alkalien gefällt, deren weitere Reinigung auch hier versagte.

Wird dagegen die Reduction des Benzilmonoxims unter gleichen Bedingungen wie beim Monoxim des Phenanthrenchinons ausgeführt, so gelingt es unschwer, zu reinen Producten zu gelangen.

Desylamin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ .

Zur Lösung von 10 g Oxim in 75 ccm Alkohol werden ohne Erwärmen 50 g Zinnchlorür mit 100 ccm concentrirter Salzsäure zugegeben. Aus der klaren Lösung krystallisirt nach kurzem Stehen das

<sup>1)</sup> Japp. chem. Soc. 1886, I, 843. — Leuckart, Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 335 [1890]. — Bamberger und Grob, diese Berichte 34, 553 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 996 [1890].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 557 [1889].