

Anhydrid des Phenanthrenchinonoximmethyläthers.

Die Darstellung dieser Substanz gelingt durch Einwirkung von Jodmethyl auf die alkalische Lösung des Oxims, besser jedoch, wenn man 10 g Phenanthrenchinonoxim in 300 ccm Alkohol und 100 ccm normaler Natronlauge löst und 10 g Dimethylsulfat zugiebt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die nach einigen Stunden beendet ist. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in gelbbraunen Nadeln, die bei 145—146° (corr.) schmelzen und unlöslich in Wasser, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

0.1672 g Sbst.: 0.5032 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1906 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₅H₉ON. Ber. C 82.19, H 4.10, N 6.35.

Gef. » 82.08, » 4.10, » 6.57.

Mol.-Gew. 0.2095 g Sbst. gelöst in 25.2 g Phenol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.285°.

Ber. M 219. Gef. M 215.

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn salzsaures 9-Amino-10-Phenanthrol mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Ameisensäure im Rohr 2 Stunden auf 120° erhitzt wird. Man filtrirt von dem röthlichen schwerlöslichen Product ab, fällt das Filtrat mit Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol um.

0.1633 g Sbst.: 0.4924 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₁₅H₉ON. Ber. C 82.19, H 4.10.

Gef. » 82.24, » 4.31.

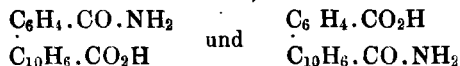
Durch Einwirkung verdünnter alkoholischer Salzsäure, welcher zweckmässig, um die Bildung von Oxydationsproducten zu vermeiden, etwas Zinnchlorür zugesetzt ist, wird die Verbindung in salzsaures 9-10-Aminophenanthrol übergeführt. Dasselbe wurde unter anderem durch die Bildung des 9-Acetylamino-10-Phenanthrols vom Schmp. 223—224° (corr.) nachgewiesen.

459. C. Graebe und R. Gnehm junior:

I
Ueber Chrysodiphensäure (2-Phenylnaphtalin-1.2-dicarbonssäure).

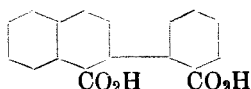
(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Unter den Oxydationsproducten des Chrysens fehlte bisher die zweibasische Säure, welche zu diesem Kohlenwasserstoff in derselben Beziehung steht, wie die Diphensäure zum Phenanthren. Graebe und Hönigsberger haben aus dem Oxim des Chrysochinons durch Umlagerung die beiden Amidosäuren,



erhalten. Dieselben sind aber schwer zu verseifen; beim Kochen mit Alkalien wird der Stickstoff nicht eliminirt. Salzsäure wirkt erst bei höherer Temperatur ein; es wird Ammoniak abgespalten, aber gleichzeitig erfolgt Ringbildung und es entstehen Carbonsäuren des Chrysoketons.

Wir haben nun gefunden, dass obige Amidosäuren beim Schmelzen mit Natronhydrat sich in die 2 Phenylnaphtalin-1.2-dicarbonsäure^I erwandeln.



Wir hätten für diese Säure, da sie noch ebenso viel Kohlenstoffatom enthält wie das Chrysen am liebsten den Namen Chrysensäure gewählt, doch ist derselbe schon für die Monocarbonsäuren des Phenylnaphtalins in Anwendung gekommen. Um an die Entstehung aus Chrysen und die Analogie mit Diphensäure zu erinnern, dürfte die Bezeichnung Chrysodiphensäure geeignet sein.

Obwohl unsere Arbeit so gut wie abgeschlossen ist, theilen wir in dieser Notiz nur kurz das wesentlichste Resultat mit. Es sollen noch einige Fragen genauer festgestellt werden.

Da die Umlagerung des Oxims des Chrysochinons auch in offenen Gefässen vor sich geht, so lässt sich die Darstellung der Chrysodiphensäure recht gut durchführen. Bisher wurden aus 10 Theilen Chrysen als Maximalausbeute 6.5—6.6 Theile Dicarbonsäure erhalten. Das nach den Angaben von Graebe und Hönlingsberger dargestellte Chrysochinonoxim wird, ohne es vorher zu reinigen, in einem Kolben mit 8 Theilen Eisessig und einem Theil Essigsäureanhydrid, während 8—9 Stunden im Wasserbad erhitzt und während der ganzen Zeit ein langsamer Strom Chlorwasserstoff durchgeleitet. Das Reactionsproduct wird mit etwas Wasser vermischt, mit Aetznatron zum grössten Theil abgestumpft und dann mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Man kann auch von Anfang an Natriumcarbonat nehmen, doch ist dies wegen der grossen Säuremengen weniger bequem. Es bleiben gewöhnlich geringe Mengen unveränderter Producte, etwas Chrysen, Chrysochinon oder Oxim, ungelöst. Es ist zweckmässig, Letztere abzutrennen, da sie beim Verschmelzen in Chrysensäure übergehen.

Die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällten Amidosäuren werden mit zwei Theilen Aetznatron während vier Stunden auf 210—220° erhitzt. Es ist nicht nöthig, diese Säuren zu trocknen, um ihr Gewicht zu bestimmen; man kann das Letztere als dem angewandten Chrysochinon oder Oxim gleich annehmen. Die durch

Uebersättigen mit Salzsäure in Freiheit gesetzte Chrysodiphensäure ist bei gut geleiteter Schmelze sofort stickstofffrei.

Die Chrysodiphensäure schmilzt bei 199° (corr.). Sie ist sehr wenig in kaltem, etwas besser in heissem Wasser und reichlich in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Zum Krystallisiren eignet sich am besten verdünnter Alkohol.

0.1512 g Sbst.: 0.4107 g CO_2 , 0.0546 g H_2O .

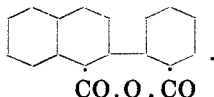
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 74.07, H 4.11.
Gef. » 74.08, » 4.00.

Die Formel wird durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt.

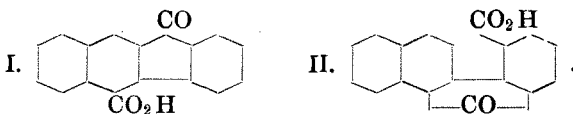
0.2086 g Sbst.: 0.0881 g Ag.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}_2$. Ber. Ag 42.68. Gef. Ag 42.23.

Entsprechend der obigen aufgelösten Formel liefert die Chrysodiphensäure beim directen Esterificiren nur einen sauren Ester. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, wird sie, wie die Diphensäure, in ein Anhydrid verwandelt, welches einen Siebenring enthält.



Durch concentrirte Schwefelsäure entstehen bei gewöhnlicher Temperatur gleichzeitig zwei Monocarbonsäuren. Die erstere leitet sich von einem bisher nicht bekannten Isochrysoketon und die zweite von dem bekannten Chrysoketon ab. Als Hauptproduct bildet sich die erstere, welche schwierig zu esterificiren ist.



Die zweite leicht esterificirbare Säure entsteht reichlicher beim Erhitzen der Amidosäuren mit concentrirter Salzsäure auf 140 — 150° .

In einer ausführlichen Abhandlung sollen alle diese Beobachtungen zusammengefasst werden.