

525. Julius Schmidt: Ueber die Darstellung von Amido-Oxyphenanthrenen.

(Studien in der Phenanthrenreihe. V. Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. August 1902.)

Das in der vorhergehenden Abhandlung geschilderte Verhalten der Phenanthrenchinone gegen Schwefelwasserstoff veranlasste mich, auch die Einwirkung desselben auf Phenanthrenchinonmonoxime zu studiren.

Dabei hat sich gezeigt, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse alkoholische Suspension der Monoxime glatt die entsprechenden Amidooxyphenanthrene entstehen, indem die Gruppe¹⁾ $(\dot{C}O \cdot \dot{C} : N \cdot OH)$ in die Gruppe $(\dot{C}(OH) : \dot{C} \cdot NH_2)$ übergeht. Die Reactionsproducte werden zweckmässig durch Fällen der alkoholischen Lösungen mit Salzsäure als Hydrochlorate isolirt. So bildet sich aus Phenanthrenchinonmonoxim das 9-Amido-10-oxyphenanthren, aus 3-Nitrophenanthrenchinonmonoxim das 3-Nitro-9.10-amidooxyphenanthren.

Vor Kurzem gelangte Vahlen²⁾ durch Reduction des Phenanthrenchinonphenylhydrazons, Pschorr³⁾ durch Reduction des Phenanthrenchinonmonoxims und des Phenanthrenchinonimids mit Zinnchlorür und Salzsäure ebenfalls zum salzsauren 9-Amido-10-oxyphenanthren.

Die Reduction der Phenanthrenchinonmonoxime mit Schwefelwasserstoff scheint jedoch gegenüber derjenigen mit Zinnchlorür, ausser dem Vortheil der grösseren Billigkeit, noch manche andere Vortheile zu besitzen. Insbesondere scheint sich die Anwendung des Schwefelwasserstoffes bei den nitrirten Phenanthrenchinonmonoximen zu bewähren. Unter Erhaltung der Nitrogruppen entstehen hier Nitroderivate des 9.10-Amidooxyphenanthrens. Dahingegen stösst man bei der Reduction dieser nitrirten Oxime mit Zinnchlorür auf sehr grosse Schwierigkeiten. In diesem Falle werden auch die Nitrogruppen reducirt, und es resultiren Zinndoppelsalze von Amidoderivaten des 9.10-Amidooxyphenanthrens, aus denen die Basen, sei es als solche oder als Hydrochlorate, wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit nur sehr schwer isolirt werden können.

¹⁾ Es ist ebenso gut möglich, dass die Phenanthrenchinonoxime bei der Reduction als Nitrosophenanthrole mit der Gruppe $(\dot{C}(OH) \cdot \dot{C} \cdot NO)$ reagiren.

²⁾ Archiv für exper. Pathologie u. Pharmakol. 47, 368 [1902]. Chem. Centralblatt 1902 I, 1302.

³⁾ Diese Berichte 35, 2729 [1902].

Es scheint eben, wie auch in der vorhergehenden Abhandlung betont ist, die Oxydirbarkeit der Oxyphenanthrene mit dem Fehlen negativer und der Anhäufung positiver Substituenten im Molekül zu wachsen, wiederum eine Bestätigung der von Kehrman¹⁾ bei anderen aromatischen Oxyverbindungen beobachteten Gesetzmässigkeit.

Die Untersuchung über die Amidooxyphenanthrene, insbesondere über ihre Gewinnung mittelst Schwefelwasserstoff wird fortgesetzt.

9-Amido-10-oxy-phenanthren-chlorhydrat.

In die heisse Suspension von 10 g fein pulverisirtem Phenanthrenchinonmonoxim in 150 ccm Alkohol leitet man in lebhaftem Strom Schwefelwasserstoff ein. Während die rothgelben Krystalle allmählich in Lösung gehen, färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend dunkel, wird schliesslich hellgelb, und gleichzeitig scheidet sich krystallisirter Schwefel²⁾ ab. Nach 15--20 Minuten ist die Reaction beendigt. Man lässt im Schwefelwasserstrom erkalten und versetzt das Filtrat vom Schwefel mit 100 ccm rauchender Salzsäure. Dabei erstarrt dasselbe zu einem Krystallbrei von 9-Amido-10-oxyphenanthrenchlorhydrat. Nach dem Waschen mit Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff ist dieses rein. Ausbeute ca. 9 g.

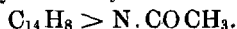
0.1500 g Sbst.: 0.0884 g AgCl. — 0.2610 g Sbst.: 14.1 ccm N (23°, 742 mm).

$C_{14}H_{12}ONCl$. Ber. Cl 14.47, N 5.70.

Gef. » 14.60, » 5.94.

Den Angaben von Pschorr über die Verbindung füge ich nur Einiges betreffend deren Verhalten gegen Essigsäureanhydrid hinzu.

Anhydro-acetyl-10-oxy-9-amido-phenanthren,



Kocht man das salzsaure Amidophenanthrol mit der 8-fachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflusskühler, so entsteht, neben einer blauvioletten Lösung, ein ebenso gefärbter fester Körper. Derselbe wird wiederholt aus verdünntem Alkohol unter Kochen mit Thierkohle umkrystallisirt. Die so erhaltene Anhydrobase bildet gelblich weisse, glänzende Nadeln, die bei 146—147° schmelzen und sich in warmen verdünnten Mineralsäuren mit intensiv blauer Farbe lösen.

^{*)} Diese Berichte 31, 979 [1898]; 33, 3066 [1900]. Man vergl. auch Jul. Schmidt: Ueber den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Vortragssammlung von Ahrens 1902, Heft 9 u. 10.

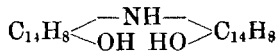
¹⁾ Man vergl. die Anmerkung betr. krystallisirten Schwefel auf S. 3124 der vorhergehenden Mittheilung.

0.1426 g Sbst.: 0.4320 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.1958 g Sbst.: 10.6 ccm N (23°, 742 mm).

C₁₆H₁₁ON. Ber. C 82.40, H 4.72, N 6.01.
Gef. » 82.62, » 5.01, » 5.95.

Aus dem blauvioletten Filtrat von der Anhydrobase lässt sich nach dem Einengen und Zersetzen des Essigsäureanhydrids durch Wasser das bereits von Pschorr¹⁾ beschriebene 9-Acetamino-10-Acetoxyphenanthren vom Schmp. 242° isoliren.

Versucht man bei der Darstellung des 9-Amido-10-Oxyphenanthrens, die Base aus der vom Schwefel abfiltrirten alkoholischen Lösung statt mit concentrirter Salzsäure mit luftfreiem Wasser zu fällen, so scheidet sich zunächst ein weisser Niederschlag (kleine Nadeln) ab — zweifellos die unzersetzte Base —, die sich aber schon beim Filtriren, noch mehr beim Trocknen auf Thon unter Abspaltung von Ammoniak gelb färbt. Aus dieser gelben Masse konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol, neben Phenanthrenchinon, eine Verbindung erhalten werden, der wohl die Formel



zukommt²⁾. Ich bezeichne dieselbe deshalb als Di-9-Oxyphenanthryl-10-Amin. Sie ist durch Vereinigung zweier Moleküle 9-Amido-10-Oxyphenanthren unter Abspaltung von Ammoniak entstanden und bildet glänzende, braune Prismen, die bei 168—170° unter Gasentwicklung zu einer kirschrothen Flüssigkeit schmelzen.

0.1497 g Sbst.: 0.4609 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.2958 g Sbst.: 10.0 ccm N (24°, 745 mm).

C₂₈H₁₉O₂N. Ber. C 83.70, H 4.73, N 3.49.
Gef. » 83.97, » 4.73, » 3.72.

3-Nitro-9.10-Amido-Oxyphenanthren-Chlorhydrat³⁾.

(Diese und die nachfolgende Verbindung sind von Hrn. A. Kämpf hergestellt und untersucht worden.)

3 g 3-Nitrophenanthrenchinonmonoxim werden, fein pulverisirt, in 150 ccm heissem Alkohol suspendirt, in die in gelindem Sieden erhaltene Suspension wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Oxim geht vollständig in Lösung, während sich krystallisirter Schwefel abscheidet. Nach 30—40 Minuten lässt

¹⁾ Diese Berichte 35, 2737 [1902].

²⁾ Die Menge, in der sich diese Verbindung bildet, scheint von Zufälligkeiten abzuhängen. Bisweilen erhielt ich dieselbe in nur ganz geringer Menge, bisweilen in fast quantitativer Ausbeute.

³⁾ Es ist unentschieden, ob sich die Amidogruppe in Stellung 9 und die Hydroxylgruppe in Stellung 10 befindet, oder ob das Umgekehrte der Fall ist.

man im Schwefelwasserstoffstrom erkalten und versetzt das Filtrat vom Schwefel mit rauchender Salzsäure.

Das 3-Nitro-9.10-Amido-Oxyphenanthren-Chlorhydrat scheidet sich in gelben Nadelchen ab, die nach dem Waschen mit viel Schwefelkohlenstoff analysenrein sind.

0.2432 g Sbst.: 20.5 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$. Ber. N 9.62. Gef. N 9.42.

Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Beim Behandeln mit wasserhaltigen Lösungsmitteln geht es leicht in 3-Nitro-9.10-Dioxyphenanthren über, welches durch sein charakteristisches Verhalten gegen Natronlauge leicht¹⁾ nachzuweisen ist. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelrother Farbe aufgenommen. Uebersättigt man die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Alkali, so entsteht die gleiche blaue Lösung, wie sie das 3-Nitrohydrophenanthrenchinon mit Alkalien liefert.

Alle Versuche, aus dem 3-Nitro-9.10-Amido-Oxyphenanthren-Chlorhydrat das 3-Amido-9.10-Amido-Oxyphenanthren bezw. dessen Chlorhydrat durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Essigsäure zu erhalten, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindung²⁾. Schliesslich gelang es nach vielen Versuchen, das

3-Amido-9.10-Amido-Oxyphenanthren³⁾

folgendermaassen in geringer Menge zu gewinnen.

1 Theil 3-Nitrophenanthrenchinonmonoxim wird in der eben genügenden Menge Eisessig auf dem Wasserbade gelöst und die Lösung mit 16 Theilen einer warmen salzsauren Zinnchlorürlösung 1:1 versetzt. Nach kurzem Erwärmen krystallisiren aus der farblos gewordenen Flüssigkeit weisse Nadeln des Zinndoppelsalzes aus. Sie werden nach dem Trocknen bei 100° mit 5-procentiger, eiskalter, überschüssiger Natronlauge fein verrieben. Die entstehenden rothen Nadeln⁴⁾ werden in concentrirter Salzsäure aufgenommen. Die rothe Lösung versetzt man nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser mit Ammoniak, bis sie eben alkalisch reagirt oder mit Natriumbicarbonat und krystallisirt die sich ausscheidenden rothen

¹⁾ Siehe die vorhergehende Mittheilung.

²⁾ Dass auch die Darstellung des 3-Amido-9.10-Dioxyphenanthrens wegen dessen grosser Unbeständigkeit bis jetzt nicht gelungen ist, wurde in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt.

³⁾ Es bleibt vorerst unentschieden, ob die Amidogruppe die Stellung 9 und die Oxygruppe die Stellung 10 inne hat, oder ob das Umgekehrte der Fall ist.

⁴⁾ Dieselben färben Wolle ziegelroth.

Flocken aus 40-procentigem Alkohol um, unter Vermeiden längeren Kochens.

So erhält man die Base in rothgelben Nadeln, die bei 264—265° schmelzen.

0.1728 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{14}H_{12}ON_2$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.31.

Stuttgart, Technische Hochschule.

526. A. Bistrzycki und C. Herbst: Ueber das *p*-Oxytriphenylcarbinol.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August 1902.)

Vor Kurzem haben wir berichtet ¹⁾, dass die *p*-Oxytriphenylessigsäure, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OH).COOH$, beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd in *p*-Oxytriphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OH).OH$, übergeht. Dasselbe zeigte bei der Acetylierung ein ähnliches Verhalten wie das Triphenylcarbinol, das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat überhaupt keine fassbare Acetylverbindung liefert, während mit Acetylchlorid zwar ein Essigsäureester sich zu bilden scheint, der aber seine Acetylgruppe schon bei mehrtägigem Stehen an feuchter Luft wieder abspaltet ²⁾.

Dementsprechend wurden aus dem *p*-Oxytriphenylcarbinol nur (im Phenolhydroxyl acyilirte) Monoacylderivate erhalten ³⁾. Hervorgehoben wurde ferner, dass das Oxycarbinol mit höchst auffallender Leichtigkeit Wasser abspaltet unter Bildung eines ätherartigen Anhydrides. Eine derartige directe Aetherbildung aus einem Alkohol war bis dahin nur beim Benzhydrol ⁴⁾, Fluorenalkohol ⁵⁾ und Xanthydrol ⁶⁾ bekannt und ist seitdem auch beim Tetramethyldiamino-

¹⁾ Diese Berichte **34**, 3073 [1901].

²⁾ Genaueres: Hemilian, diese Berichte **7**, 1207 [1874]; Herzig und Wengraf, Monatsh. f. Chem. **22**, 612 [1901]; vergl. aber auch Gomberg, diese Berichte **35**, 1835 [1902].

³⁾ Auch beim Erhitzen mit Acetylchlorid gelang es nur, ein Monoacetylproduct zu fassen.

⁴⁾ Linnemann, Ann. d. Chem. **133**, 14 [1865]; Nef, ebenda **298**, 232 ff. [1897]; Stobbe, diese Berichte **34**, 1967, Anm. 1 [1901].

⁵⁾ Barbier, Ann. chim. phys. [5] **7**, 507 [1876].

⁶⁾ R. Meyer und Saul, diese Berichte **26**, 1278 [1893]. A. Werner, diese Berichte **34**, 3302 [1901].