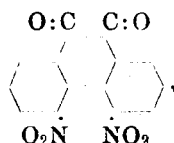


632. Julius Schmidt und Adolf Kämpf: Ueber das 4,5-Dinitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge.  
(Studien in der Phenanthrenreihe. X. Mittheilung.)

(Eingegangen am 2. November 1903.)

Das 4,5-Dinitrophenanthrenchinon<sup>1)</sup>,



lässt sich leicht nach der in vorstehender Abhandlung (S. 3739) beschriebenen Methode gewinnen.

Es bildet braungelbe Nadeln, schmilzt zunächst bei 214—218°, nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 215—217°. Bei weiterem Umkrystallisiren aus Eisessig ändert sich der Schmelzpunkt des Präparates nicht mehr; es ist schon fast rein und giebt bei der Analyse Zahlen, die ziemlich gut auf Dinitrochinon stimmen. Trotzdem scheint es noch sehr geringe Mengen Mononitrophenanthrenchinon zu enthalten; denn nach nochmaligem Behandeln mit heisser, rauchender Salpetersäure ( $d = 1.51$ ) zeigt es den nunmehr constant bleibenden Schmelzpunkt 228°. Doch ist, wie wir uns besonders überzeugt haben, das bei 215—217° schmelzende Präparat genügend rein, um ohne Bedenken für weitere Umsetzungen verwendet werden zu können.

Der Constitutionsbeweis für das 4,5-Dinitrophenanthrenchinon

wurde in doppelter Weise mit Hülfe der ihm entsprechenden Dinitrodiphensäure erbracht.

Diese Säure vom Schmp. 303° hat schon vor längerer Zeit G. Schultz<sup>2)</sup>, ohne das Chinon selbst in Händen gehabt zu haben, durch Oxydation einer von der Darstellung des 2,7-Dinitrophenanthrenchinons herrührenden Mutterlauge erhalten und als  $\beta$ -Dinitrodiphensäure bezeichnet.

Phil. Schad<sup>3)</sup> war alsdann bemüht, die Constitution der Säure aufzuklären. Er vermuthete, dass hier die *o*-Dinitrodiphensäure vor-

<sup>1)</sup> Für die 4,5-Stellung im Phenanthren hat vor kurzem L. Knorr die Bezeichnung *meso*-Stellung vorgeschlagen (diese Berichte 36, 3078 [1903]). Das 4,5-Dinitrophenanthrenchinon wäre also hiernach *meso*-Dinitrophenanthrenchinon zu nennen.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 203, 108.    <sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 219 [1893].

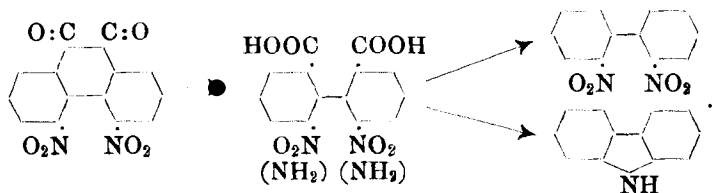
läge. Deshalb reducirte er sie zur Diamidodiphensäure und versuchte, diese durch Destillation mit Kalk oder Baryt in Diamidodiphenyl, durch trockne Destillation des Silbersalzes in Carbazol überzuführen. Doch gelang ihm keiner der Versuche.

Wir waren in dieser Beziehung glücklicher. Denn wir konnten:

1. aus der  $\beta$ -Dinitrodiphensäure durch Destillation unter stark vermindertem Druck in geringer Ausbeute *o,o*-Dinitrodiphenyl erhalten,

2. aus der  $p$ -Diamidodiphensäure durch Destillation ihres Barytsalzes mit Barythydrat in ziemlich guter Ausbeute Carbazol gewinnen.

Hieraus folgt unzweideutig, dass in diesen Säuren die Substituenten die *o,o*-Stellung, im ursprünglichen Chinon die 4.5-Stellung einnehmen. Die angeführten Reactionen lassen sich durch folgendes Schema zum Ausdruck bringen:



*o,o*-Dinitro-diphensäure<sup>1)</sup>.

In gleicher Weise wie die in den vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Verbindungen lässt sich auch das 4.5-Dinitrophenanthrenchinon zur entsprechenden Diphensäure oxydiren und ich verweise bezüglich der Ausführung der Oxydation auf die S. 3733 gemachten Angaben.

Die beim Erkalten des Oxydationsgemisches auskrystallisirende Säure schmilzt bei 295°. Zur Reinigung ist es zweckmässig, sie zunächst durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Fällen der Lösung mit verdünnter Salzsäure von Spuren unveränderten Chinons zu befreien und alsdann aus 50-procentigem Weingeist unter Kochen mit Thierkohle umzukrystallisiren. So erhält man sie in langen, rechteckigen Blättern, die bei 303° unter Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

0.1860 g Sbst.: 0.3466 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O. — 0.2042 g Sbst.: 14.7 ccm N (12.5°, 733 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.60, H 2.41, N 8.43.  
Gef. » 50.82, » 2.68, » 8.26.

<sup>1)</sup> Vergl. G. Schultz, Ann. d. Chem. 203, 108.

Die Säure löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in warmem Wasser, Essigester, Benzol, leicht in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aether und Aceton. Wie die *p, p*-Dinitrodiphensäure zeigt sie intensiv bitteren Geschmack. Die Anhydridbildung ist bei ihr ebenso erschwert wie bei der *p, p*-Dinitrodiphensäure<sup>1)</sup>.

Sie eignet sich sehr gut zur Identificirung des 4.5-Dinitrophenanthrenchinons, auch wenn dasselbe nur in sehr geringen Mengen vorliegt.

*Die Ueberführung der o, o-Dinitrodiphensäure in o, o-Dinitrodiphenyl gelang nach vielen vergeblichen Versuchen folgendermaassen:*

Je 2 g der Säure, gut gemischt mit 10 g reinem, trockenem Silbersand, wurden in einem Anschütz'schen Fractionirkolben mit weitem Ansatzrohr bei ca. 300° und 30 mm Druck der Destillation unterworfen. Zur Erzielung möglichst gleichmässiger Temperatur tauchte der Kolben tief in ein Metallbad (Zinn + Blei) ein, das mit einer mehrere Centimeter hohen Sandschicht bedeckt war. In den Vorlagen sammelte sich neben viel Wasser eine gelblich-weiße, halb feste Masse an. Nach etwa 3-stündiger Dauer wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat mit heissem Alkohol gesammelt. In dieser Weise wurden 16 g der Säure verarbeitet.

Die vereinigten alkoholischen Lösungen wurden mit Wasser gefällt. Der zur Entfernung unveränderter Säure zunächst mit Sodaauslösung digerirte Niederschlag wurde schliesslich aus Alkohol fractionirt krystallisirt. Wir erhielten dabei sehr wenig eines schwer löslichen Körpers vom Schmelzpunkt ca. 240° (wahrscheinlich Dinitrofluorenon) und als Hauptproduct ca. 1 g einer leichter löslichen Verbindung vom Schmp. 124—126°. Dieselbe wurde genau verglichen mit *o, o*-Dinitrodiphenyl, das wir uns nach den Angaben von Ullmann<sup>2)</sup> bereitet hatten. Beide Präparate zeigten in allen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung.

#### *Ueberführung der o, o-Diamido-diphensäure in Carbazol.*

Am besten wird die *o, o*-Diamidodiphensäure dargestellt, indem man die entsprechende Nitrosäure (10 g) in rauchender Salzsäure (200 ccm) fein suspendirt und in die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung allmählich Zinn (15 g) einträgt. Man erhält einen Krystallbrei des salzsauren Salzes, der beim Waschen mit heissem Wasser

<sup>1)</sup> Man vergleiche die vorhergehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3803 [1901]; man vergleiche auch E. Täuber, diese Berichte 24, 197 [1891].

in die in Wasser ausserordentlich schwer lösliche Amidosäure<sup>1)</sup> zerlegt wird.

3 g der Säure wurden mit 6 g trockenem Aetzbaryt innig gemischt, das Gemisch wurde in einem engen Verbrennungsrohr der trocknen Destillation unterworfen. Es entwich Ammoniak, während in die gut gekühlte Vorlage reichlich Carbazol (ca. 1.5 g) destillirte. Dasselbe schmolz bei 235° (reinstes Carbazol schmilzt bei 238°) und konnte durch seinen Geruch und mehrere Reactionen scharf charakterisirt werden.

Durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung wurde ein gut krystallisirendes Pikrat erhalten. Es schmolz, mit einem aus reinem Carbazol hergestellten Pikrat am gleichen Thermometer erhitzt, mit diesem gleichzeitig bei 185°. Auch gab das Destillationsproduct die Fichtenspahnreaction und die für Carbazol so charakteristische Grünfärbung beim Versetzen seiner schwefelsauren Lösung mit wenig Salpetersäure.

4.5-Dinitrophenanthrenchinon-monoxim, in der bekannten Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in gelben Warzen, die bei 190—191° unter Zersetzung schmelzen.

0.2340 g Sbst.: 26.4 ccm N (3°, 740 mm).

$C_{11}H_7O_6N_3$ . Ber. N 13.2. Gef. N 13.5.

*o,o*-Dinitro-diphenylenchinoxalin wird ebenso bereitet, wie die in den vorstehenden Abhandlungen erwähnten Chinoxalinderivate und bildet blassrothe Nadeln vom Schmp. 262—264°.

0.2031 g Sbst.: 26.2 ccm N (8°, 745 mm).

$C_{20}H_{20}O_4N_4$ . Ber. N 15.10. Gef. N 15.25.

Die Sulfurirungsversuche mit dem 4.5-Dinitrophenanthrenchinon lieferten zwar keine Sulfosäure, ergaben aber doch ein interessantes Resultat. Während das Chinon beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade nicht angegriffen und beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° vollständig zersetzt wird, entsteht beim Erwärmen desselben mit rauchender Schwefelsäure (15 pCt. Schwefelsäureanhydrid) auf dem Wasserbade ziemlich glatt *o,o*-Dinitrodiphenensäure.

Die Reaction ist analog dem Uebergang von Naphtalin in Phtalsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, der bekanntlich bei der künstlichen Darstellung des Indigos eine wichtige Rolle spielt.

2 g 4.5-Dinitrophenanthrenchinon wurden mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden lang im kochenden Wasserbade erwärmt.

<sup>1)</sup> Die *o,o* Diamidodiphenensäure eignet sich gut zur Herstellung von Azofarbstoffen, über die wir a. a. O. berichten werden.

Beim Eingiessen der braunrothen Lösung in Wasser entstand ein brauner Niederschlag. Derselbe wurde in 20-procentiger Kaliumcarbonatlösung aufgenommen, wobei nur wenig ungelöst blieb, mit verdünnter Schwefelsäure wieder gefällt und aus 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt  $303^{\circ}$ , der intensiv bittere Geschmack und die sonstigen Eigenschaften der Substanz bestätigten, dass *o, o*-Dinitrodiphensäure vorlag.

0.2011 g Sbst.: 15.3 ccm N ( $23^{\circ}$ , 740 mm).

$C_{14}H_8N_2O_8$ . Ber. N 8.43. Gef. N 8.33.

Das 4.5-Dinitro-hydrophenanthrenchinon haben wir früher<sup>1)</sup> beschrieben. Es schmilzt bei  $201^{\circ}$ , sein Dibenzoyl-ester bei ca.  $210^{\circ}$ , das Diacetyl-derivat (weisse Nadeln) bei  $258^{\circ}$ .

4.5-Diamido-hydrophenanthrenchinon-chlorhydrat  
(9.10-Dioxy-4.5-diamido-phenanthren-chlorhydrat).

4.5-Dinitrophenanthrenchinon (20 g) wird durch Erwärmen mit Zinn (40 g) und rauchender Salzsäure (300 ccm) auf dem Wasserbade reducirt; das von der concentrirten Salzsäure abfiltrirte Zinndoppelsalz wird in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mit Schwefelwasserstoff entzint. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird unter fortwährendem Durchleiten von Schwefelwasserstoff auf ein kleines Volumen eingedampft. Nachdem man die concentrirte Lösung heiss vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt hat, versetzt man sie mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure.

Das Chlorhydrat scheidet sich alsdann in schönen, fast weissen Nadeln ab, die sich beim Trocknen im Luftbade oberflächlich oxydiren und deshalb schwach braun färben. Ausbeute quantitativ.

0.3082 g Sbst. entsprechen 19.50 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung.

$C_{14}H_{14}O_4N_2Cl_2$ . Ber. Cl 22.66. Gef. Cl 22.46.

Das Chlorhydrat reizt im trocknen Zustande ausserordentlich heftig zum Niessen und greift die Schleimhäute stark an, sodass beim Arbeiten mit demselben Vorsicht geboten ist.

Es löst sich sehr leicht in Wasser, die wässrige Lösung zeigt, wie die pharmakologische Untersuchung ergab, keine morphinähnliche Wirkung.

Die Verbindung färbt in saurem Bade auf Wolle und giebt durch nachträgliche Oxydation ziemlich tiefe, schmutzig olivbraune Farbtöne, die relativ gut alkali- und wolk-beständig sind, jedoch in Folge ihrer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3128 [1902]. Die Stellung der Nitrogruppe in der Verbindung war damals noch unbekannt.

geringen Reibechtheit für praktische Verwendung kein Interesse besitzen.

Das freie 2.7-Diamido-hydrophenanthrenchinon ist, wie zu erwarten<sup>1)</sup> war, sehr unbeständig, da es mit grosser Leichtigkeit in das Chinon übergeht. Es konnte demzufolge nicht isolirt werden.

#### 4.5-Diamido-phenanthrenchinon.

Man übersättigt die wässrige Lösung des 4.5-Diamidohydrophenanthrenchinonchlorhydrates mit einer wässrigen Lösung von vollkommen reinem Kaliumcarbonat und saugt alsdann durch die Flüssigkeit während mehrerer Stunden Luft in lebhaftem Strom. Die ausgeschiedenen schwarzen Flocken sind fast reines Diamidochinon.

0.1607 g Sbst.: 0.4114 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 4.20.

Gef. » 69.82, » 4.34.

Durch Umlösen aus heissem Alkohol (hierzu wird zweckmässig der Soxhlet'sche Extractionsapparat benutzt) erhält man die Base in undeutlichen Krystallen, die unscharf bei ca. 235° schmelzen. Sie löst sich spielend in Aceton, ziemlich leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in Benzol und Chloroform. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit grünbrauner Farbe aufgenommen.

Die Versuche zur intramolekularen Condensation des 4.5-Diamidophenanthrenchinons blieben erfolglos und werden deshalb nicht weiter beschrieben.

Ebenso waren alle Bemühungen, die Verbindung mit  $\alpha$ -Diketonen (Diacetyl, Benzil) zu condensiren, vergebens.

Diese Indifferenz des 4.5-Diamidophenanthrenchinons erscheint weniger auffallend, wenn man sich daran erinnert, dass Nölting<sup>2)</sup> bei ähnlichen Condensationsversuchen mit dem *peri*-(1.8)-Naphtylen-diamin ebenfalls negative Resultate erhalten hat.

Dass die *o,o*-Diamidodiphensäure die gleiche Indifferenz bei Condensationsversuchen zeigt, hat schon Schad<sup>3)</sup> festgestellt<sup>4)</sup>.

#### 4.5-Dioxy-phenanthrenchinon.

Es wird ebenso aus der Diamidoverbindung erhalten wie das entsprechende 2.7-Derivat, und wir verweisen deshalb auf die in der vor-

<sup>1)</sup> Man vergl. J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 35, 3118 [1902]; Kehrman, diese Berichte 31, 979 [1898]; 33, 3066 [1900].

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 26, 5 [1902]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 220 [1893].

<sup>4)</sup> Die Versuche, mit Hilfe des 4.5-Diamidophenanthrenchinons in der 4.5-Stellung des Phenanthrenkernes Ringe anzugliedern, werden jedoch mit Rücksicht auf die nahen Beziehungen solcher Verbindungen zum Morphin fortgesetzt.

hergehenden Abhandlung (Seite 3741) gemachten Angaben. Das Rohproduct wird mit viel Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, wobei die Verunreinigungen ungelöst bleiben. Nach dem Einengen der blutrothen, alkoholischen Lösung scheidet sich ein Theil des Oxychinons in undeutlichen, dunkelrothen Krystallen ab, aus dem Filtrat hiervon kann der Rest desselben mit Wasser gefällt werden.

0.1400 g Sbst.: 0.3592 g CO<sub>2</sub>, 0.0487 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.00, H 3.33.

Gef. » 69.97, » 3.30.

Das Dioxyphenanthrenchinon verkohlt über 400°, ohne vorher zu schmelzen. Es wird von heissem Wasser in geringer Menge mit rother Farbe gelöst, aus dieser Lösung scheidet es sich bei langsamem Erkalten bisweilen in gut ausgebildeten, mikroskopischen Nadeln ab. Im allgemeinen zeigt es aber eine ebenso geringe Neigung zum Krystallisiren wie das 2.7-Dioxyphenanthrenchinon und ist ebensowenig ein Beizenfarbstoff wie dieses, trotzdem es dem Morphenolchinon in seiner Constitution näher steht. In den organischen Lösungsmitteln ist es merklich leichter löslich als das 2.7-Derivat. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rothbrauner Farbe aufgenommen, beim Versetzen dieser Lösung mit Kaliumbichromat treten keine charakteristischen Erscheinungen auf. In Alkalihydroxyden löst es sich mit braunrother Farbe. Spuren von 4.5-Dioxyphenanthrenchinon färben concentrirte Salpetersäure weinroth, die Färbung verschwindet beim Erwärmen.

Die Versuche, das 4.5-Dioxyphenanthrenchinon durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln (concentrirte Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid) in ein inneres Anhydrid, die dem Morphenolchinon zu Grunde liegende Verbindung, überzuführen, ergaben bisher nur negative Resultate.

Da das 4.5-Dioxyphenanthrenchinon keinen Schmelzpunkt zeigt, war es nothwendig, zur näheren Charakteristik desselben einige Derivate herzustellen. Insbesondere eignet sich zu seiner Erkennung der Dimethyläther.

#### 4.5-Dimethoxy-phenanthrenchinon

wird erhalten, indem man das 4.5-Dioxyphenanthrenchinon in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl einige Zeit rückfliessend kocht. Beim Eingiessen der durch Abdampfen concentrirten Lösung in Wasser scheidet sich das Reactionsproduct in dunkelrothen Flocken aus. Es wird zur Entfernung von eventuell zurückgebliebenem Ausgangsmaterial in ätherischer Lösung wiederholt mit 10-procentiger Kalilauge durchgeschüttelt.

Beim Eindunsten der über Natriumsulfat getrockneten Aetherlösung hinterbleibt der Methyläther in dunkelrothen Krystallwarzen. Er schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 190—191°, löst sich ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, weniger leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol.

0.1034 g Sbst.: 0.2711 g CO<sub>2</sub>, 0.0419 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.50, » 4.54.

4.5-Dibenzoyloxy-phenanthrenchinon wird leicht nach der Methode von Schotten-Baumann erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, gelben Nadelchen und schmilzt unscharf bei ca. 170°.

0.1624 g Sbst.: 0.4478 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 75.00, H 3.75.

Gef. » 75.20, » 3.83.

Die Untersuchung des 4.5-Dinitrophenanthrenchinons und seiner Abkömmlinge wird fortgesetzt.

Stuttgart, Technische Hochschule.

### 633. A. Windaus: Ueber Cholesterin.

[Mitth. aus der medic. Abth. des Universitätslab. zu Freiburg i. B.].

(Eingegangen am 6. November 1903.)

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Cholesterin entsteht, wie ich früher gezeigt habe<sup>1)</sup>, ein gut krystallisirtes Derivat, dem wahrscheinlich die Formel C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> zukommt. Es zeigt die Eigenthümlichkeit, bei der Reduction mit Zinkstaub in Eisessiglösung den gesammten Stickstoff als Ammoniak abzuspalten und in ein Keton überzugehen. Die dem Letzteren früher zugeschriebene Formel C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub> ist correcturbedürftig und muss in C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O umgewandelt werden; demgemäss ist auch der Name Oxycholestanonol in Cholestanonol abzuändern. Der Irrthum in der Formulirung erklärt sich dadurch, dass der Körper C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur hartnäckig Wasser zurückhält<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ueber Cholesterin, Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1903.

<sup>2)</sup> Die Aufstellung von Formeln für die Cholesterinderivate bietet ganz besondere Schwierigkeiten, weil bei den Elementaranalysen sehr häufig zu viel Stickstoff und zu wenig Kohlenstoff gefunden wird.

Aehnliches haben kürzlich Diels und Abderhalden hervorgehoben. (Diese Berichte 36, 3178 [1903]).