

grössten Schwierigkeiten zu machen pflegen, ist ein Misslingen kaum möglich, wenn man nur dafür sorgt, dass aus dem inneren Rohre höchstens eine ganz kleine Flamme brennt.

Hier kann aber noch eine andere Schwierigkeit auftreten; die schwer flüchtigen Dämpfe verdichten sich an der oberen Rundung des Einsatzrohrs und können bei fortschreitender Erhitzung, an der inneren Wandung herunterfliessend, in grosser Menge mit dem heissesten Theile des Rohrs in Berührung kommen und plötzlich vergasen.

Bei solchen Stoffen führen wir einen schmalen Streifen aus gebranntem, porösem Thon in das innere Rohr ein, auf den das Schiffchen zu stehen kommt, und der etwa herunterfliessende Substanz aufsaugt und von der heissen Rohrwand entfernt.

Die Regulirung bei der Vergasung ist bei der doppelten Sauerstoffzuführung besonders leicht, weil sie sich sowohl durch Annäherung der Flamme, wie auch durch Verstärkung oder Verminderung des inneren Sauerstoffstroms bewirken lässt. Die in Fig. 3 u. 4 abgebildeten Vorrichtungen haben sich in gleichem Maasse bewährt¹⁾.

**641. Julius Schmidt und Fritz Leipprand:
Ueberführung von 4.5-Dinitro- in 4.5-Amido-oxy-Phenanthren-
ochinon.**

[Studien in der Phenanthrenreihe. XVII. Mittheilung²⁾.]

(Eingegangen am 2. November 1905.)

Das 4.5-Amido-oxy-phenanthrenchinon erregte aus verschiedenen Gründen unser Interesse. Zunächst erschien es uns wichtig, die physiologische Wirkung der Substanz kennen zu lernen. Denn zu der Zeit, als wir die vorliegende Untersuchung ausführten, wurde das Morphin noch von dem 4.5-Morpholin oder *meso*-Morpholin des Phenanthrens abgeleitet³⁾. Ferner konnte man hoffen, dass es möglich sein

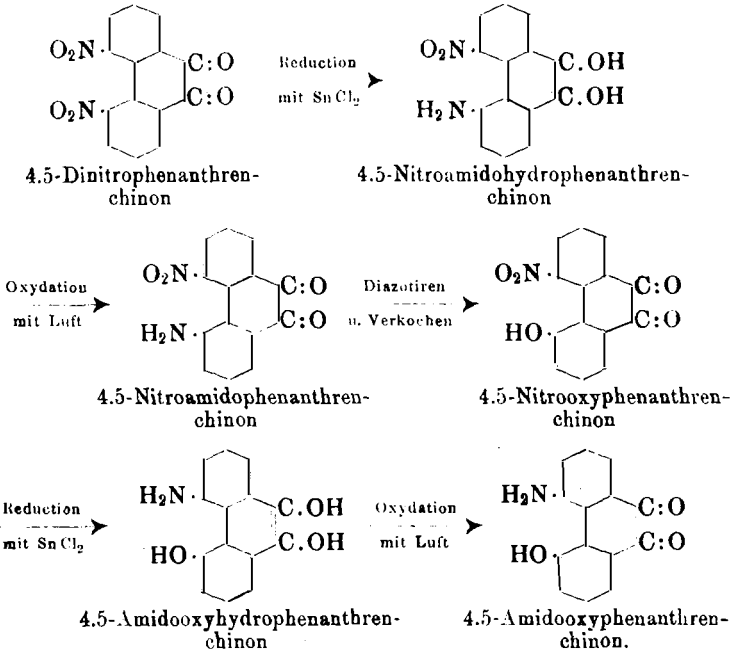
¹⁾ Diese Apparate (D. R. G. M. a.) wie überhaupt alle zur vereinfachten Elementaranalyse sonst nöthigen Vorrichtungen sind zu beziehen durch die Firma Emil Dittmar & Vierth, Hamburg, Spaldingstrasse No. 148.

²⁾ Die 16 früheren Mittheilungen finden sich diese Berichte 33, 3251 [1900]; 34, 1461, 3531 [1901]; 35, 3117, 3129 [1902]; 36, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; 37, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904].

³⁾ L. Knorr, diese Berichte 36, 3079 [1903]. Neuerdings ist diese Auffassung bekanntlich aufgegeben worden. L. Knorr und R. Pschorr, diese Berichte 38, 3176 [1905].

würde, mit Hilfe dieser Substanz in der 4.5-Stellung des Phenanthrenkernes stickstoffhaltige Ringe anzugliedern und so zu Verbindungen zu gelangen, welche dem Morphin in ihrer Constitution nahe stehen würden.

Wir haben deshalb das 4.5-Amido-oxy-phenanthrenchinon dargestellt auf einem Wege, welcher aus nachstehendem Schema ersichtlich ist.



I. Ueberführung von 4.5-Dinitro- in das 4.5-Nitro-amido-Phenanthrenchinon.

Die Reduktion des 4.5-Dinitrophenanthrenchinons zu 4.5-Nitroamidohydrophenanthrenchinon gelingt mit Hilfe der berechneten Menge Zinnchlorür (4 Mol.) bei ca. 30°, und man verfährt dabei folgendermassen. 10 g 4.5-Dinitrophenanthrenchinon¹⁾ werden in 500 ccm heissem Eisessig gelöst, die Lösung wird unter fließendem Wasser auf 30° abgekühlt und dann rasch, bevor es zur Ausscheidung von 4.5-Dinitrophenanthrenchinon kommt, mit einer 30° warmen Lösung

¹⁾ Ueber die Herstellung desselben vergl. man J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 36, 3739, 3745 [1903].

von 42 g 68-procentigem Zinnchlorür¹⁾ in 200 ccm rauchender Salzsäure vermischt. Die gelbe Flüssigkeit wird sogleich dunkelroth, dann wieder hellroth, und die Temperatur derselben steigt zufolge der Reactionswärme auf ca. 35°. Schon nach etwa 10 Minuten beginnt die Abscheidung des Reductionsproductes, die nach etwa 20-stündigem Stehen der Flüssigkeit bei 20° beendigt ist. Man filtrirt dasselbe durch Tuch, wäscht es zunächst mit Eisessig, dann mit rauchender Salzsäure gut aus und erhält so ca. 5—6 g vom Chlorhydrat des 4.5-Nitro-amido-hydrophenanthrenchinons²⁾.

Dasselbe bildet gelbrothe Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen und im trockenem Zustand sehr heftig zum Niesen reizen.

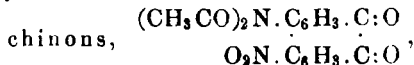
Behufs Ueberführung in das Chinon wird das Chlorhydrat mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung fein verrieben und durch die so entstehende Paste längere Zeit Luft in lebhaftem Strome gesaugt.

Man erhält dann das 4.5-Nitro-amido-phenanthrenchinon als dunkelbraunes Pulver. Es zersetzt sich beim Erhitzen allmählich, ohne zu schmelzen und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser nur sehr wenig löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit schwarzbrauner, von Natronlauge mit grüngelber Farbe aufgenommen.

0.1512 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 14.94 ccm N (13°, 745 mm).

C₁₁H₈N₂O₄. Ber. C 62.69, H 2.98, N 10.45.
Gef. » 62.20, » 3.09, » 10.07.

Das Diacetylderivat des 4.5-Nitro-amido-phenanthrenchinons,



welches man durch Kochen des Letzteren mit Essigsäureanhydrid erhält, krystallisirt in dunkelbraunen Nadeln und schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei 280°.

0.1164 g Sbst.: 0.2626 g CO₂, 0.0396 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 15.35 ccm N (11°, 735 mm).

C₁₈H₁₂O₆N₂. Ber. C 61.37, H 3.41, N 7.96.
Gef. » 61.53, » 3.78, » 7.95.

¹⁾ Der Gehalt des zur Verwendung kommenden Präparates an Zinnchlorür ist durch Titration mit Jod festzustellen.

²⁾ Durch Fällen der Eisessig-Mutterlauge mit viel rauchender Salzsäure kann man eine weitere Menge desselben gewinnen. Sie ist indessen so gering, dass sich die Verarbeitung der Mutterlauge auf diese Weise nicht lohnt.

II. Ueberführung von 4.5-Nitro-amido- in das 4.5-Nitro-oxy-Phenanthrenchinon.

6 g 4.5-Nitroamidophenanthrenchinon werden mit 100 ccm 10-procentiger Salzsäure fein verrieben und dann allmählich unter guter Kühlung mit der concentrirten, wässrigen Lösung von 1.4 g Natriumnitrit versetzt. Die rothgelbe Diazoniumsalzlösung wird von den in beträchtlicher Menge entstehenden, dunkelbraunen, unlöslichen Nebenproducten filtrirt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendigt ist.

Dabei scheidet sich das 4.5-Nitro-oxy-phenanthrenchinon in dunkelrothen Flocken ab. Ausbeute ca. 1.5 g. Es bildet nach dem Trocknen ein rothbraunes Pulver, schmilzt unter vorübergehendem Sintern bei ca. 240° unter Gasentwicklung, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Essigester mit intensiv rother Farbe, schwer in Eisessig und Benzol. Aus der heissen Lösung in verdünntem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten in rothbraunen Nadelchen.

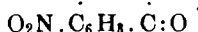
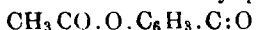
0.1552 g Sbst.: 0.3540 g CO₂, 0.0396 g H₂O.

C₁₄H₇O₅N. Ber. C 62.45, H 2.60.

Gef. » 62.21, » 2.84.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung mit rothbrauner Farbe aufgenommen, ebenso von Alkalien. Sie besitzt so stark saure Eigenschaften, dass sie der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Sodalösung vollständig entzogen werden kann.

Das Acetylderivat des 4.5-Nitro-oxy-phenanthrenchinons,



beim Kochen des 4.5-Nitrooxyphenanthrenchinons mit Essigsäureanhydrid entstehend, krystallisirt in gelbgrünen, häufig zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; vielmehr sintert es beim Erhitzen von ca. 200° ab zusammen und verflüssigt sich schliesslich bei etwa 220° unter Gasentwicklung.

0.2176 g Sbst.: 0.4940 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.2100 g Sbst.: 8.64 ccm N (10°, 745 mm).

C₁₄H₉O₆N. Ber. C 61.74, H 2.89, N 4.50.

Gef. » 61.92, » 3.25, » 4.83.

III. Reduction vom 4.5-Nitro-oxy- zum 4.5-Amido-oxy-Phenanthrenchinon.

In die Suspension von 6 g fein pulverisirtem 4.5-Nitrooxyphenanthrenchinon in 50 ccm concentrirter Salzsäure werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 30 g Zinn eingetragen. Nachdem alles Zinn gelöst ist, lässt man die Flüssigkeit erkalten und filtrirt

das hellgraue Zinndoppelsalz des 4.5-Amidooxyhydrophenanthrenchinons ab. Es wird mit rauchender Salzsäure gewaschen, hierauf in viel heissem Wasser gelöst und mittels Schwefelwasserstoff entzint. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird zur Trockne verdampft. Hierbei färbt sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit zufolge Oxydation des Hydrochinons zu Chinon allmählich roth. Es hinterbleibt das Chlorhydrat des 4.5-Amidooxyphenanthrenchinons in Gestalt dunkelbrauner, glänzender Schuppen. Ausbeute 4.5 g.

Man verreibt es mit Natriumbicarbonatlösung und erhält so das 4.5-Amido-oxy-phenanthrenchinon als schwarzes Pulver, das sogleich analysenrein ist.

0.1842 g Sbst.: 0.4724 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.2158 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 744 mm).

C₁₄H₉O₃N. Ber. C 70.29, H 3.77, N 5.86.

Gef. » 69.96, » 3.38, » 6.10.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird sie mit intensiv blaugrüner Farbe gelöst.

Die Untersuchung über die pharmakologische Wirkung des 4.5-Amidooxyphenanthrenchinonchlorhydrates hat kein bemerkenswerthes Resultat geliefert.

Stuttgart, Technische Hochschule.

642. Julius Schmidt und Karl Bauer: Uebergänge von der Phenanthren- in die Fluoren-Reihe.

(Studien in der Phenanthren-Reihe. XVIII. Mittheilung.)

(Eingegangen am 2. November 1905.)

Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass beim Kochen von Phenanthrenchinon mit wässriger Kali- oder Natron-Lauge¹⁾ Diphenylenglykolsäure (9-Oxyfluoren-9-carbonsäure) entsteht entsprechend dem Schema



Aus verschiedenen Gründen schien es uns wünschenswerth, zu untersuchen, ob diese Reaction auch für die Substitutionsproducte, wel-

¹⁾ Ueber die Einwirkung von alkoholischer Kali- oder Natron-Lauge auf Phenanthrenchinon vergl. man R. Anschütz und G. Schultz, Ann. d. Chem. 196, 50 [1879]; R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte 38, 440, 950 [1905].