

578. Julius Schmidt und Julius Söll: Morpholchinon  
aus Phenanthren.

[Studien in der Phenanthrenreihe. XXIV. Mitteilung.]

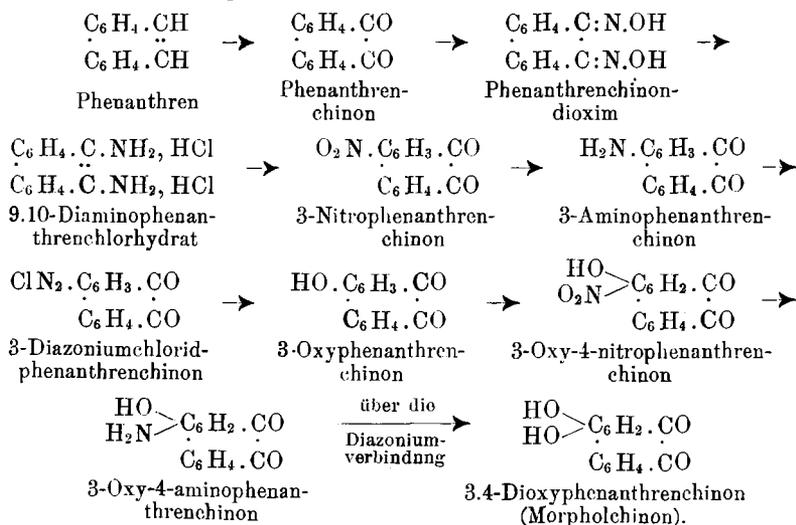
(Eingegangen am 13. Oktober 1908.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung kurz erwähnt wurde, ist es möglich, vom 3-Nitrophenanthrenchinon aus durch eine Reihe von Operationen schließlich zum Morpholchinon zu gelangen.

Es läßt sich nämlich, wie schon A. Werner<sup>1)</sup> festgestellt hat, durch Reduktion in 3-Amino-phenanthrenchinon überführen. Aus letzterem erhält man über die Diazoverbindung das 3-Oxy-phenanthrenchinon. Dieses gibt bei der Nitrierung neben anderen Produkten 3-Oxy-4-nitro-phenanthrenchinon, welches schließlich über die Amino- und die Diazoverbindung hinweg das 3.4-Dioxy-phenanthrenchinon oder Morpholchinon liefert. Letzteres wurde als Acetylderivat charakterisiert, welches in allen Eigenschaften vollständig übereinstimmte mit dem von Vongerichten<sup>2)</sup> durch Abbau des Morphins erhaltenen Diacetylmorpholchinon.

Auf diese Weise ist es also zum ersten Male gelungen, aus dem Phenanthren ein Abbauprodukt von Opium-Alkaloiden herzustellen.

Der Weg, der so vom Phenanthren zum Morpholchinon führt, läßt sich durch folgendes Schema andeuten:



<sup>1)</sup> A. Werner, Ann. d. Chem. **321**, 339.

<sup>2)</sup> Vongerichten, diese Berichte **32**, 1521 [1898].

Wir konnten das Morpholchinon außer nach diesem Verfahren auch noch auf andere Weise erhalten. Bei der Darstellung des 3-Nitrophenanthrenchinons aus 9.10-Diaminophenanthrenchlorhydrat mittels Acetylsalpetersäure, wie sie in der vorhergehenden Abhandlung geschildert ist, bilden sich nämlich auch andere Nitroverbindungen, die nach Auskrystallisieren des 3-Nitrophenanthrenchinons aus der Nitrierungsflüssigkeit in den Mutterlaugen verbleiben. Sie lassen sich daraus durch Einengen isolieren, und es kann aus ihnen, wiederum auf dem Weg über die Amino- und die Diazoverbindung, neben anderen Oxychinonen auch das 3.4-Dioxyphenanthrenchinon oder Morpholchinon erhalten werden. Auch das so gewonnene Präparat zeigte alle Eigenschaften, wie sie Vongerichten vom Morpholchinon angibt.

### Experimentelles.

Die Gewinnung von 3-Nitrophenanthrenchinon aus 9.10-Diaminophenanthrenchlorhydrat und seine Überführung in 3-Aminophenanthrenchinon ist in der vorhergehenden Abhandlung eingehend dargelegt worden.

Eine Darstellungsweise von 3-Oxyphenanthrenchinon aus dem 3-Aminophenanthrenchinon über die Diazoverbindung haben bereits A. Werner<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter beschrieben. Wir können leider ihre Angaben nicht bestätigen; wenn man nämlich das 3-Aminophenanthrenchinon in schwefelsäurehaltigem Wasser aufnimmt und unter gutem Schütteln tropfenweise mit Natriumnitritlösung versetzt, so geht nicht, wie Werner angibt, alles in Lösung, sondern der größte Teil des Aminochinons bleibt unverändert oder wird in braune Körper, die wahrscheinlich Oxydationsprodukte sind, übergeführt. Besser ist es, folgendermaßen zu verfahren.

3-Aminophenanthrenchinon wird in Portionen von je 3 g mit 60 ccm rauchender Salzsäure in einer geräumigen Reibschale verrieben, die in einem Gefäß mit Eis steht. Hierbei geht der größte Teil des 3-Aminophenanthrenchinons in Lösung, und man erhält eine dunkelgrüngelbe Flüssigkeit, in der noch feste Substanz suspendiert ist. Dieselbe wird nun unter fortwährendem Rühren tropfenweise mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1.05 g Natriumnitrit (1 Mol.) versetzt. Es ist nicht ratsam, die Kühlung der Flüssigkeit durch Hineinwerfen von Eisstücken zu bewirken, weil jedes Stückchen sich mit einer rotbraunen Zone von 3-Aminophenanthrenchinon umgibt, welches durch Dissoziation des Chlorhydrats unter dem Einfluß des Eiswassers entsteht und sich dann der Diazotierung entzieht. Schon während des Eintragens der Nitritlösung macht sich kräftiges Schäumen bemerkbar, weshalb die Diazoniumsalzlösung, nachdem alles Nitrit zugefügt ist, möglichst rasch

<sup>1)</sup> A. Werner, Ann d. Chem. **322**, 139 [1902].

mit Wasser verdünnt und filtriert wird. Auf dem Filter bleiben braune Produkte zurück, wahrscheinlich unverändertes Aminochinon und Oxydationsprodukte. Es empfiehlt sich deshalb, diesen Rückstand noch einmal der Diazotierung in gleicher Weise zu unterwerfen. Die gelbbraune Diazoniumlösung wird auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, wobei unter lebhafter Stickstoffentwicklung das 3-Oxyphenanthrenchinon als rotes Pulver zur Abscheidung kommt. Es wird filtriert, mit Wasser ausgewaschen und kann ohne weiteres zur Nitrierung verwendet werden.

#### Nitrierung des 3-Oxyphenanthrenchinons.

Wir verfahren in ähnlicher Weise wie Werner<sup>1)</sup>, ausgenommen die Reinigung der erhaltenen Produkte.

Je 1 g 3-Oxyphenanthrenchinon wird mit 10 ccm konzentrierter, farbloser Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) vorsichtig erhitzt. Als bald beginnt unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden die Nitrierung, und man erwärmt unter Umschütteln nur so lange, bis eine klare Lösung vorliegt, was nach wenigen Sekunden der Fall ist. Nunmehr wird die Reaktionsflüssigkeit sogleich in 200 ccm Wasser eingegossen, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt.

Er besteht aus 3-Oxynitrophenanthrenchinonen und enthält noch geringe Mengen unverändertes Oxyphenanthrenchinon. Merkwürdigerweise sind die ersteren so stark sauer, daß sie mit Natriumbicarbonat Natriumsalze bilden, also sich ähnlich wie die Pikrinsäure verhalten. Diese Eigenschaft läßt sich vorteilhaft verwerten, um die 3-Oxynitrophenanthrenchinone von unverändert gebliebenem 3-Oxyphenanthrenchinon zu trennen. Man verfährt hierbei folgendermaßen:

Das rohe Nitrierungsprodukt wird mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung verrieben, dem nach dem Filtrieren verbleibenden Rückstand werden die intensiv roten Natriumsalze durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entzogen. Aus der roten Lösung der Natriumsalze fallen beim Übersättigen mit Salzsäure gelbe Flocken aus. Sie bestehen, wenn genau nach den eben gemachten Angaben verfahren wird, zur Hauptsache aus zwei Mononitroderivaten des 3-Oxyphenanthrenchinons, von denen das eine in Alkohol und Eisessig leicht, das andere schwerer löslich ist.

Letzteres läßt sich durch häufiges Umkrystallisieren des Gemisches aus Eisessig rein erhalten. Es bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 260—261°, färbt tierische Faser ziemlich echt braunrot und ist identisch mit der von A. Werner (loc. cit.) beschriebenen Verbindung.

0.1125 g Sbst.: 0.2565 g CO<sub>2</sub>, 0.0281 g H<sub>2</sub>O. — 0.2353 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 741 mm).

<sup>1)</sup> Werner, Ann. d. Chem. **322**, 155 [1902].

$C_{14}H_7NO_2$ . Ber. C 62.41, H 2.64, N 5.20.

Gef. » 62.19, » 2.80, » 5.21.

Die Ausbeute an diesem reinen Mononitroderivat beträgt indessen kaum ein Drittel vom Gewicht des angewandten 3-Oxyphenanthrenchinons, so daß wir vorerst auf seine nähere Untersuchung verzichtet haben. Vielmehr wurde zur weiteren Verarbeitung auf Morpholchinon das Gemisch von Mononitroderivaten benutzt, wie es bei vorstehend beschriebenen Reinigungsverfahren mit Natriumbicarbonat erhalten wird. Verschiedene Anzeichen sprechen dafür, daß in ihm ein Gemenge von 3-Oxy-2-nitro- und 3-Oxy-4-nitro-phenanthrenchinon vorliegt, und es bleibt zunächst die Frage noch offen, ob in der eben angeführten Verbindung vom Schmp. 260—261° die Nitrogruppe an Stelle 2 oder 4 des Phenanthrenkerns haftet.

Wir behalten uns die eingehende Untersuchung hierüber vor und erwähnen noch, daß man bei Einwirkung von Salpetersäure auf 3-Oxyphenanthrenchinon auch leicht zu einem Dinitroderivat gelangt.

Wird nämlich bei der Nitrierung mehr als 1 g 3-Oxyphenanthrenchinon auf einmal angewandt und außerdem die heiße Reaktionsflüssigkeit nicht sofort, nachdem das Oxychinon beim Kochen mit Salpetersäure in Lösung gegangen ist, in Wasser gegossen, sondern erst nach etwa 30 Sekunden, so resultiert ein Dinitro-3-oxyphenanthrenchinon. Dasselbe zeigt stark saure Eigenschaften wie die Mononitroderivate und wird deshalb in der gleichen Weise wie diese durch Aufnehmen in Natriumbicarbonatlösung gereinigt. Es krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadelchen vom Schmp. 227—228° und gibt mit *o*-Phenylendiamin das entsprechende Phenanthrophenazinderivat vom Schmp. 249°.

#### Überführung von Nitro-3-oxy-phenanthrenchinon in Morpholchinon.

1 g des nach oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Gemisches von Mononitroderivaten des 3-Oxyphenanthrenchinons wird in 25 ccm rauchender Salzsäure suspendiert. In die Suspension trägt man unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich 3 g Zinngranalien ein. Die gelben Nitroverbindungen werden dabei zunächst dunkelrot (Bildung von Azoxy- und Azoverbindungen), dann allmählich heller und schließlich fast ganz weiß. Die entstehenden Zinndoppelsalze sind in konzentrierter Salzsäure löslich, weshalb man bei Zugabe von mehr konzentrierter Salzsäure in der Hitze schließlich eine fast klare Lösung erhält. Beim Abkühlen scheiden sich aus derselben gelblichweiße Krystalle der Zinndoppelsalze aus. Am besten ist es, sie nicht für sich allein weiter zu verarbeiten, sondern die konzentriert-salzsäure Flüssigkeit durch Eindampfen auf dem Wasserbade von den Hauptmengen der Salzsäure zu befreien und den erhaltenen Abdampfückstand in ca. 200 ccm heißen

Wassers zu lösen. In die rotgelbe Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein bis zur vollständigen Fällung des Zinns.

Das Filtrat vom Schwefelzinn ist zunächst eine farblose Flüssigkeit, die also Amino-oxy-hydrophenanthrenchinone enthält. Sie wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Hierbei färbt sie sich zufolge Oxydation der Hydrochinone durch den Einfluß des Luftsauerstoffs zu den entsprechenden Phenanthrenchinon-Abkömmlingen zunächst rot, dann tiefdunkel, während sich gleichzeitig fast schwarze Flocken ausscheiden. Schließlich bleibt eine fast schwarze Masse, die wohl schon der Hauptsache nach vollständig oxydiert ist, also im wesentlichen aus den Chlorhydraten von Amido-3-Oxyphenanthrenchinonen besteht. Um sicher zu sein, daß kein Hydrochinon, welches bei der darauffolgenden Diazotierung störend wirken würde, mehr vorliegt, haben wir diesen Abdampfrückstand nach Verreiben mit Natriumbicarbonatlösung längere Zeit einem kräftigen Luftstrom ausgesetzt. Hierbei bilden sich, wie J. Schmidt in zahlreichen Fällen konstatiert hat, stets aus den substituierten Hydrophenanthrenchinonen die entsprechenden Phenanthrenchinone. Alsdann wird die Natriumbicarbonatlösung abfiltriert und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen.

Man erhält so das Gemisch der Aminooxyphenanthrenchinone als dunkelgrüne, nahezu schwarze Masse, die sich in Wasser etwas mit dunkelgrüner Farbe löst.

Aus diesem wurde durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung neben anderen Produkten das Morpfolchinon erhalten. Leider ist die Ausbeute an letzterem sehr gering, hauptsächlich deshalb, weil die Diazotierung der Aminooxyphenanthrenchinone wenig glatt verläuft. Die Hauptmenge der Aminoverbindungen wird hierbei in braune, wasserunlösliche Substanzen übergeführt, wahrscheinlich Oxydationsprodukte, während nur ein geringer Teil der Diazotierung unterliegt.

Wir fanden, daß es am besten ist, folgendermaßen zu verfahren:

Das Gemenge der Aminooxyphenanthrenchinone wird mit rauchender Salzsäure in einer Porzellanreischale verrieben. Da das Produkt seine Farbe hierbei nicht ändert, scheint keine Salzbildung einzutreten, was darauf schließen läßt, daß die basischen Eigenschaften der Amino-Gruppe durch die benachbarte Hydroxylgruppe nahezu zum Verschwinden kommen. Das steht im Einklang mit den stark sauren Eigenschaften, die, wie vorstehend erwähnt, die Mononitro-3-oxyphenanthrenchinone aufweisen.

In die salzsaure Suspension trägt man unter fortwährender äußerer Kühlung mit Eis und lebhaftem Umrühren allmählich die berechnete Menge Natriumnitritlösung ein. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, die Diazoniumsalzlösung abfiltriert und der Rückstand noch einmal der Diazotierung unter den eben angegebenen Bedingungen unterworfen.

Beim Erhitzen der gelben Diazoniumsalzlösung macht sich Stickstoffentwicklung bemerkbar. Aber die entstehenden Dioxyphenanthrenchinone scheiden sich; da sie wasserlöslich sind, nur zum Teil ab. Aus diesem Grunde

wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei ein Rückstand von Chlornatrium und braunrotem Dioxypheanthrenchinon blieb.

Eine geringe Menge desselben wurde in Wasser suspendiert und auf beizenfärbende Eigenschaften geprüft. Hierbei konnten wir das gleiche Verhalten konstatieren, wie es Vongerichten für das Morpholchinon beschreibt.

Die Lösung zieht nämlich auf Aluminiumbeize rotviolett, auf Chrombeize blau und auf Eisenbeize braun.

Die Hauptmenge des oben erwähnten Gemisches von Dioxypheanthrenchinonen und Chlornatrium wurde zur Überführung der ersteren in die Acetylverbindungen mit 20 ccm Essigsäureanhydrid einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Die braunen Flocken gehen vollständig in Lösung. Man filtriert die dunkelbraune Lösung vom zurückbleibenden Chlornatrium ab, engt auf ein kleines Volumen ein und zerstört das Essigsäureanhydrid durch Kochen der Flüssigkeit mit ca. 50 ccm Alkohol am Rückflußkühler. Hierbei wird zweckmäßig etwas Tierkohle zugegeben. Nach dem Filtrieren liegt eine rotbraune Lösung vor, die auf ein kleines Volumen eingengt wird. Bei längerem Stehen scheiden sich aus ihr gelbbraune Nadeln aus, die im Schmp. 196° scharf mit dem von Vongerichten beschriebenen Diacetylmorpholchinon übereinstimmen.

Aus dem Filtrat von ihnen läßt sich durch Fällen mit Wasser eine geringe Menge einer Verbindung isolieren, die bei ca. 260° schmilzt und zunächst nicht weiter untersucht wurde.

Gewinnung von Morpholchinon aus den Mutterlaugen, welche bei Herstellung des 3-Nitro-phenanthrenchinons abfallen.

Wie in der vorhergehenden Abhandlung angeführt worden ist, erhält man bei der Einwirkung von Acetylsalpetersäure auf 9.10-Diaminophenanthren eine Ausbeute an reinem 3-Nitrophenanthrenchinon von etwa 20 %.

Es lag die Vermutung nahe, daß außer dem 3-Nitrophenanthrenchinon auch noch andere Nitroprodukte entstanden sein könnten, und zwar ließ sich nach früheren Erfahrungen vermuten, daß vielleicht eine Nitrogruppe in symmetrische Stellung zu der bereits vorhandenen in den anderen Benzolkern eintrete, oder aber, nach Substitutionsregelmäßigkeiten, wie sie in der Benzolreihe bekannt sind, daß eine Nitrogruppe die *o*-Stellung zur Stelle 3 aufsuche. Es würde sich dann also um das 3.6- bzw. das 3.4-Dinitrophenanthrenchinon handeln.

Die zahlreichen, außerordentlich mühsamen und zeitraubenden Versuche, welche wir zur Isolierung derselben unternommen haben, lassen sich in drei Gruppen anordnen.

A. Die Mutterlaugen, aus denen das 3-Nitrophenanthrenchinon auskristallisiert war, die also in der Acetylsalpetersäure alle andern Produkte gelöst enthielten, wurden auf ein kleines Volumen eingedampft. Aus der eingedampften Flüssigkeit schieden sich beim Abkühlen reichliche Mengen orangefarbener Produkte aus; dieselben wurden im Soxhlet'schen Extraktionsapparat erschöpfend mit Alkohol extrahiert.

Dabei ging zunächst Phenanthrenchinon in Lösung, dann ein Gemisch von Phenanthrenchinon, 3-Nitrophenanthrenchinon, andern Nitroverbindungen und hochmolekularen Kondensationsprodukten und schließlich reines 3-Nitrophenanthrenchinon. Sein Gewicht betrug etwa 4%, bezogen auf das Gewicht der Rohprodukte. Der in der Hülse ungelöst bleibende Rückstand bestand der Hauptsache nach aus Zinnverbindungen.

Die bei diesen Versuchen gewonnenen Erfahrungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß es sich bei dem großen Aufwand an Zeit nicht lohnt, die Nebenprodukte in dieser Weise aufzuarbeiten.

B. Ein zweites Verfahren gründete sich darauf, daß die Imine der Nitroverbindungen des Phenanthrenchinons äußerst leicht löslich sind, also von den anderen Produkten gerade durch ihre Löslichkeit in Benzol leicht getrennt werden können.

Demzufolge wurden wie nach A. die Produkte aus der Mutterlauge von der Gewinnung des 3-Nitrophenanthrenchinons zunächst durch Einengen dieser Mutterlaugen isoliert und mit Alkohol im Extraktionsapparat behandelt, bis sie von dem zunächst in Lösung gehenden Phenanthrenchinon möglichst vollständig befreit waren. Der bei der Extraktion ungelöst in der Hülse verbleibende Anteil wurde hierauf mit einem Überschuß von alkoholischem Ammoniak längere Zeit in der Schüttelmaschine geschüttelt. Die grüne Reaktionsmasse wurde mit wenig Benzol ausgekocht.

In der benzolischen Lösung konnte das Imin des 3-Nitrophenanthrenchinons nachgewiesen werden, aber es ließen sich aus ihr Abkömmlinge anderer Nitrophenanthrenchinone nicht isolieren.

Die beim Behandeln des Rohprodukts unverändert gebliebenen Anteile scheinen, wie die Analysen schließen lassen, zur Hauptsache aus hochmolekularen Substanzen zu bestehen, welche sich aus dem 9.10-Diaminophenanthren bei der Behandlung mit Acetylsalpetersäure dadurch bilden, daß Aminreste aboxydiert werden und mehrere Phenanthrenkerne zusammentreten.

Eine derartige Verbindung konnte in reinem Zustand isoliert werden. Sie kristallisiert aus Benzol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 305—307° und ergibt bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel  $C_{46}H_{33}N_{10}O_1$  stimmen.<sup>1</sup>

0.1765 g Sbst.: 0.4806 g  $CO_2$ , 0.0716 g  $H_2O$ . — 0.2598 g Sbst.: 44.0 ccm. N (17°, 737 mm).

$C_{46}H_{33}N_{10}O$ . Ber. C 74.39, H 4.49, N 18.97.  
Gef. » 74.25, » 4.54, » 18.95.

Da diese Produkte vorerst wenig Interesse beanspruchen können, lohnt sich die Aufarbeitung der Nebenprodukte auch nach diesem Verfahren nicht.

C. Es wurde versucht, aus diesen Nebenprodukten ohne irgendwelche vorhergehende Reinigung über die Amino- und Diazoverbindungen hinweg zu Oxyphenanthrenchinonen zu gelangen.

Es wurden also die aus der Mutterlauge vom 3-Nitrophenanthrenchinon isolierten, durch Waschen mit Eisessig und Trocknen von Salpetersäure befreiten Produkte in rauchender Salzsäure suspendiert und mit überschüssigem Zinn auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis eine gelblichweiße Masse von Zinndoppelsalzen vorlag. Dieselben wurden abfiltriert, in heißem Wasser gelöst und die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt. Beim Eindampfen des Filtrats vom Zinnsulfid hinterblieben Aminohydrophenanthrenchinone, die zur Überführung in Aminophenanthrenchinone in Natriumbicarbonat suspendiert und mit Luft oxydiert wurden. Die so erhaltenen Aminophenanthrenchinone wurden in salzsaurer Suspension diazotiert, wobei reichliche Mengen von Oxydationsprodukten ungelöst blieben. Die rot bis rotgelb gefärbten Filtrate enthielten die Diazoniumsalze gelöst und lieferten beim Verkochen die entsprechenden Oxyverbindungen.

Tatsächlich gelang es, bei einem derartigen Versuch ca. 1 g eines Dioxyphenanthrenchinons zu erhalten, das nach weiterer Reinigung durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Kochen mit Tierkohle die Eigenschaften des Morpholchinons zeigte. Es bildete gelbbraune Nadeln und färbte mit Aluminium gebeizte Baumwolle violett, mit Chrom gebeizte blau. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde es in das Diacetylderivat vom Schmp. 196° verwandelt.

0.1187 g Subst.: 0.2914 g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O.

(CH<sub>3</sub>CO.O)<sub>2</sub>C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.67, H 3.79.

Gef. » 66.91, » 3.94.

Außerdem konnte bei einem anderen Versuch durch Auskochen der erhaltenen Oxyphenanthrenchinone mit Wasser ein Produkt erhalten werden, das aus viel Wasser in Form von kurzen Prismen krystallisierte. Die Analyse stimmte annähernd auf ein Trioxyphenanthrenchinon. Eine weitere Reinigung und Charakterisierung war infolge von Mangel an Substanz unmöglich.

0.1070 g Subst.: 0.2520 g CO<sub>2</sub>, 0.0343 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 65.60, H 3.12.

Gef. » 64.22, » 3.59.

Stuttgart, Laborat. f. Reine u. Pharm. Chem. a. d. Kgl. Techn. Hochsch.