

rigkeit gewonnen. Sie krystallisiert in gelben Nadeln und schmilzt bei 218° unter Zersetzung. Will man jedoch eine quantitative Ausbeute an dieser Säure erzielen, so muß man dafür Sorge tragen, daß während der Reaktion jede Steigerung der Temperatur vermieden bleibt.

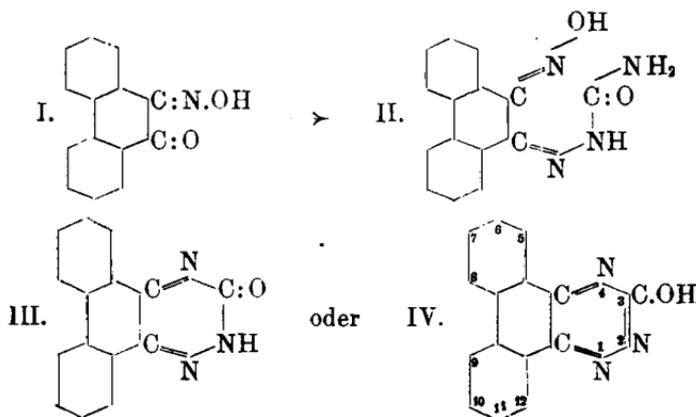
Bristol, Chemisches Institut der Universität.

36. Julius Schmidt, Otto Schairer und Ernst Glatz:
Über Phenantriazine. [Studien in der Phenanthren-Reihe.
XXIX. Mitteilung¹⁾].

(Eingegangen am 24. Januar 1911.)

Der erste Phenantriazin-Abkömmling ist von Thiele und Bihan durch Einwirkung von Amidoguanidin auf Phenanthrenchinon dargestellt und als Amido-phenantriazin bezeichnet worden²⁾.

Wie wir gefunden haben, bilden sich Derivate des hypothetischen Phenantriazins bei Einwirkung von Semicarbazid-chlorhydrat auf Phenanthrenchinon-monoxim (I) und seine Kernsubstitutionsprodukte. Die Reaktion ist so zu deuten, daß das jeweils zunächst auftretende Monoxim-monosemicarbazon (II) unter Abspaltung von Hydroxylamin Ringschluß zum Triazin (III) oder (IV) erleidet, wie es das nachfolgende Schema zum Ausdruck bringt.

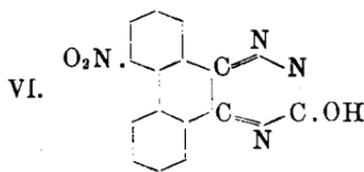
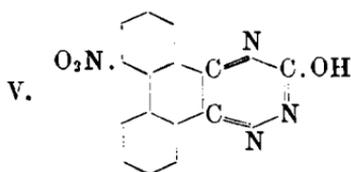


¹⁾ Die XXVIII. Mitteilung findet sich B. 43, 1802 [1910].

²⁾ Thiele und Bihan, A. 302, 299 [1898].

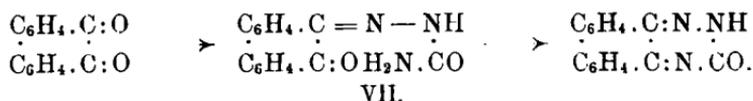
In manchen Fällen, z. B. beim 4-Nitro-phenanthrenchinon, gelingt es, das als Zwischenprodukt auftretende Monoxim-monosemicarbazon zu fassen, während in anderen Fällen, z. B. beim Phenanthrenchinon selbst, die Kondensation so leicht vor sich geht, daß sie schon beim Kochen des Monoxims mit Semicarbazidchlorhydrat in alkoholischer Lösung eintritt, so daß die Isolierung des Monoxim-monosemicarbazons nicht möglich oder doch sehr schwierig ist. Ob den schließlich resultierenden Verbindungen die Keto- oder Enolformel (III oder IV) zukommt, ist noch zu entscheiden; wahrscheinlich sind sie tautomer. Im Folgenden sollen sie als Oxy-triazine bezeichnet werden unter Berücksichtigung der in Formel IV angefügten Numerierung der Ringglieder. Die aus Phenanthrenchinonoxim erhaltene Verbindung wäre demnach zu bezeichnen als 3-Oxy-phenantriazin.

Geht man von Kernsubstitutionsprodukten des Phenanthrenchinonoxims aus, so ist außer der durch die Formeln III und IV angedeuteten Desmotropie auch Stellungsisomerie möglich, wie es die Formeln V und VI veranschaulichen für das aus 4-Nitro-phenanthrenchinonoxim entstehende Oxytriazin. Beide sind zurzeit gleichberech-



tigt, doch bezeichnen wir die Verbindung gemäß Formel V als 8-Nitro-3-oxy-phenantriazin und folgen diesem Vorgange in allen ähnlichen Fällen.

Es lag nahe zu versuchen, ob sich die in Frage kommenden Phenantriazine nicht auf kürzerem Wege durch Wasserabspaltung aus den Semicarbazonen gewinnen ließen, wie es das Schema veranschaulicht:



Wir haben deshalb vom Phenanthrenchinon und verschiedenen seiner Substitutionsprodukte die Monosemicarbazone näher studiert, doch geht die Kondensation derselben zu Triazinderivaten nicht oder nur schwierig vonstatten. Es empfiehlt sich also für die Gewinnung der letzteren die Kondensation der Monoxim-monosemicarbazone durch Abspaltung von Hydroxylamin.

Experimentelles.

Einwirkung von Semicarbazid-chlorhydrat auf Phenanthrenchinon. Darstellung von Phenanthrenchinon-monosemicarbazon (Formel VII).

6 g Phenanthrenchinon werden mit der konzentriert-wäßrigen Lösung von 3 g Semicarbazidchlorhydrat und einem halben Liter Alkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die zunächst rote Lösung wird dabei allmählich grünlich gelb. Nach dreistündigem Kochen liegt eine fast klare Lösung vor, die man nach dem Filtrieren erkalten läßt. Hierbei scheidet sich das Semicarbazon teils in gelben Krystallwäzchen, teils in prächtigen, langen, goldgelben Nadeln ab.

Diese beiden Formen des Monosemicarbazons unterscheiden sich dadurch, daß die goldgelben Nadeln ein halbes Molekül Krystallalkohol enthalten, während die Wäzchen ohne Alkohol krystallisieren. Beide schmelzen bei ca. 220° unter Zersetzung.

Bei näherer Prüfung hat sich gezeigt, daß man die Wäzchen allein ohne Beimengung der Nadeln erhält, wenn das Phenanthrenchinon-monosemicarbazon aus sehr konzentrierter, heißer, alkoholischer Lösung rasch krystallisiert. Dagegen erhält man ausschließlich die Nadeln ohne Beimengung von Wäzchen, wenn das Phenanthrenchinon-monosemicarbazon aus heißer, verdünnter, alkoholischer Lösung ganz langsam zur Abscheidung kommt, z. B. wenn 2 g desselben in 330 ccm heißem Alkohol gelöst werden und man diese Lösung ohne Störung der Krystallisation überläßt.

Analyse der Krystallwäzchen (lufttrockne Substanz).

0.1496 g Sbst.: 0.3746 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.2088 g Sbst.: 27.8 ccm N (14°, 740 mm).

C₁₅H₁₁N₃O₂. Ber. C 67.92, H 4.15, N 15.85.

Gef. » 68.29, » 4.51, » 15.99.

Analyse der goldgelben Nadeln:

0.7274 g bzw. 1.0012 g bzw. 0.6187 g der lufttrockenen Substanz gaben beim Erhitzen auf 120° bis zum konstanten Gewicht 0.0566 g bzw. 0.0709 g bzw. 0.0432 g Alkohol ab.

C₁₅H₁₁N₃O₂ + ½ C₂H₆O. Ber. C 7.35.

Gef. » 7.78, 7.08, 6.99.

Analyse des alkoholfreien, bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Präparates.

0.2284 g Sbst.: 0.5800 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.2370 g Sbst.: 33.8 ccm N (23.5°, 749 mm). — 0.2419 g Sbst.: 0.6053 g CO₂, 0.0959 g H₂O. — 0.1827 g Sbst.: 25.7 ccm N (22°, 743 mm). — 0.2730 g Sbst.: 33.8 ccm N (23.5°, 749 mm).

C₁₅H₁₁O₂N₃. Ber. C 67.92, H 4.15, N 15.85.

Gef. » 68.01, » 4.40, » 15.56, 15.77.

Das vom Krystallalkohol befreite Präparat ist ein goldgelbes Pulver, wesentlich heller in der Farbe als das Phenanthrenchinon und schmilzt, wie die krystallalkoholhaltige Substanz, bei ca. 220° unter Zersetzung. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln löst es sich schwer. Daß es bei längeren Kochen mit Alkohol nicht, wie das unten zu beschreibende Monoxim-monosemicarbazon, in das entsprechende Triazinderivat übergeht, sondern unverändert bleibt, folgt schon aus der eben angeführten Darstellungsweise. Auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid tritt keine Wasserabspaltung ein, vielmehr erhält man hier eine Verbindung vom Schmp. 165°, über die später berichtet werden soll.

Es gelang nicht, das Monosemicarbazon durch weiteres Behandeln mit Semicarbazidchlorhydrat in ein Disemicarbazon überzuführen. Auch bei wochenlangem Erhitzen mit Semicarbazidchlorhydrat bei Gegenwart von Bariumcarbonat in alkoholischer Suspension wurde das Monosemicarbazon unverändert zurückgewonnen.

Einwirkung von Semicarbazid-chlorhydrat auf Phenanthrenchinon-monoxim. Darstellung von 3-Oxy-Phenanthriazin (Formel III oder IV, S. 276):

Die Darstellung des Phenanthrenchinon-monoxims geschah in bekannter Weise durch Erhitzen der heißen, alkoholischen Suspension von Phenanthrenchinon mit Hydroxylaminchlorhydrat. Das Oxim ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein und schmilzt bei 158—159°.

Zur Umsetzung mit Semicarbazidchlorhydrat werden 4 g des Monoxims in ca 500 ccm siedendem Alkohol gelöst, mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 2 g Semicarbazidchlorhydrat versetzt und 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die rotgelbe Lösung färbt sich dabei allmählich grünlich gelb. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich hellgelbe Krystalle ab, von denen eine weitere Menge durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden kann.

Die schließlich verbleibenden Mutterlaugen zeigen zufolge ihres Gehaltes an Hydroxylaminchlorhydrat starkes Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung.

Das Reaktionsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol in hellgelben Wäzchen erhalten, die bei ca. 285° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.1976 g Sbst.: 0.5273 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.1107 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 741 mm).

C₁₅H₉N₃O. Ber. C 72.87, H 3.64, N 17.00.

Gef. » 72.77, » 3.32, » 17.14.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwer löslich. Versuche, in ihr eine Ketongruppe nachzuweisen, wie sie die

Formel III S. 276 verlangt, ergaben nur negative Resultate; so z. B. war es nicht möglich, durch Erhitzen mit überschüssigem Semicarbazidchlorhydrat in alkoholischer Suspension ein Semicarbazon zu erhalten, auch nicht bei Gegenwart von Baryumcarbonat. Das deutet darauf hin, daß der Verbindung die Enolformel IV Seite 276 zukommt, die auch wegen der symmetrischen Verteilung der Doppelbindungen den Vorzug verdient.

4-Nitro-phenanthrenchinon-monosemicarbazon,



oder (4) $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C} : \text{O}$



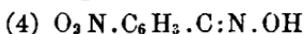
Die Lösung von 0.5 g 4-Nitro-phenanthrenchinon in 100 ccm Alkohol wird mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 0.3 g Semicarbazidchlorhydrat 2 Stdn. lang gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich dabei heller, und aus der etwas eingengten Lösung scheidet sich das Semicarbazon als gelbes Krystallpulver aus; es schmilzt bei 210—211° unter Zersetzung. Für die Analyse wurde es bei 140° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.1544 g Sbst.: 0.3283 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1854 g Sbst.: 29.6 ccm N (20°, 745 mm).

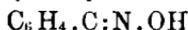
C₁₅H₁₀N₄O₄. Ber. C 58.02, H 3.25, N 18.10.

Gef. » 57.99, » 3.49, » 18.23.

4-Nitro-phenanthrenchinon-monoxim-monosemicarbazon,



oder (4) $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$



Die Darstellung des für diese Reaktion benutzten 4-Nitro-phenanthrenchinon-monoxims erfolgte nach der Vorschrift von J. Schmidt und A. Kämpf¹⁾. 2 g des so dargestellten Präparates wurden in 600 ccm siedendem Alkohol gelöst und die Lösung mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Einengen der Lösung auf etwa 200 ccm wurde ein grünlichgelbes Krystallpulver erhalten, welches nicht einheitlich war und durch fortgesetzte fraktionierte Krystallisation in ein schwerer lösliches, gelbgrünes und ein leichter lösliches, gelbes Krystallpulver zerlegt werden konnte. Ersteres erwies sich als die in der Überschrift genannte Verbindung.

Sie schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Wenn man etwas größere Mengen des Präparats erhitzt, tritt lebhaftere Verpuffung ein. Dies war z. B.

¹⁾ J. Schmidt und A. Kämpf, B. 36, 3736 [1903].

der Fall, als die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung durch Verbrennung der Substanz im Schiffchen in der üblichen Weise durchgeführt werden sollte. Die Verpuffung war so lebhaft, daß das Kupferoxyd aus dem Brennrohr herausgeschleudert wurde. Wegen allzu großer Gefahr haben wir von einer Wiederholung der Verbrennung abgesehen und uns damit begnügt, den Stickstoff in der Substanz zu bestimmen. Zu dem Zweck wurde möglichst wenig Substanz in einem langen Brennrohr mit möglichst langer Schicht Kupferoxyd gemischt und dann die Stickstoffbestimmung nach Dumas sehr vorsichtig durchgeführt. Auf diese Weise behandelt, zersetzte sich die Substanz ganz langsam ohne jegliche Gefahr.

0.1140 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N_5$. Ber. N 21.58. Gef. N 21.64.

Darstellung von

8-Nitro-3-oxy-phenantriazin aus 4-Nitro-phenanthrenchinon-monoxim (Formel V oder VI, S. 277).

Wie oben mitgeteilt wurde, erhält man bei der Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf das 4-Nitro-phenanthrenchinonmonoxim außer dem grünlichen 4-Nitro-phenanthrenchinon-monoxim-monosemicarbazon noch ein zweites gelbes Produkt, das sich durch fraktionierte Krystallisation soweit reinigen ließ, daß es gegen 285° unter Zersetzung schmolz. Wie sich bei der näheren Untersuchung gezeigt hat, liegt in ihm das 8-Nitro-3-oxy-phenantriazin vor. Um es darzustellen, kann man das 4-Nitro-phenanthrenchinon-monoxim-monosemicarbazon unter Zugabe eines Kondensationsmittels, z. B. etwas konzentrierter Salzsäure, in alkoholischer Lösung erhitzen, wie nachfolgendes Beispiel zeigt:

2 g 4-Nitro-phenanthrenchinon-monoxim-monosemicarbazon werden in 500 ccm heißem Alkohol gelöst. Die Lösung wird nach Zugabe von 5 ccm konzentrierter Salzsäure 2 Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Einengen auf ca. 200 ccm scheidet sich beim Erkalten das 8-Nitro-oxy-phenantriazin als gelbes, krystallinisches Pulver ab, das nach geringem, vorherigem Erweichen bei 285° unter Zersetzung schmilzt.

0.1978 g Sbst.: 0.4453 g CO_2 , 0.0509 g H_2O . — 0.1988 g Sbst.: 33.0 ccm N (15°, 731 mm).

$C_{15}H_8N_4O_3$. Ber. C 61.60, H 2.76, N 19.22.

Gef. » 61.40, » 2.88, » 19.41.

Es ist nicht notwendig, vom fertigen 4-Nitro-phenanthrenchinon-monoxim-monosemicarbazon auszugehen; vielmehr erhält man das 8-Nitro-oxy-phenantriazin in guter Ausbeute auch direkt aus dem 4-Nitro-phenanthrenchinon-monoxim, wenn man dasselbe in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Semicarbazidchlorhydrat und wenig konzentrierter Salzsäure 2 Tage am Rückflußkühler kocht.

In analoger Weise wie die eben beschriebenen Derivate des 4-Nitro-phenanthrenchinons wurden dargestellt:

Aus 3-Brom-phenanthrenchinon das 3-Brom-phenanthrenchinon-monoxim-monosemicarbazon (hellgelbe Kryställchen aus Alkohol vom Schmp. 274—275°) und aus letzterem das 7-Brom-3-oxy-phenantriazin (gelbe Kryställchen, die bei 304° schmelzen)¹⁾.

Aus 3-Nitro-phenanthrenchinon das 3-Nitro-phenanthrenchinon-monoxim-monosemicarbazon (grüngelbe Kryställchen aus Alkohol vom Schmp. 249—250° unter Zersetzung) und aus letzterem das 7-Nitro-3-oxy-phenantriazin (ockergelbe Kryställchen, die bei 273—274° unter Zersetzung schmelzen)²⁾.

Stuttgart, Labor. f. reine u. pharmaz. Chemie an der Techn. Hochschule.

37. Heinrich Biltz: Hypokaffein und sein Abbau.

[Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. P. Krebs.]

(Eingegangen am 26. Januar 1911.)

Durch Auffinden der Harnsäureglykole und ihrer Synthese war es mir möglich, eine Anzahl schon seit fast 30 Jahren bekannter Abbauprodukte von Harnsäuren aufzuklären und die neue Auffassung durch die Umsetzungen und die Synthese der Stoffe zu erhärten. Darüber habe ich im Sommer vorigen Jahres³⁾ berichtet. Zu den einer Neubearbeitung bedürftigen Stoffen gehört auch E. Fischers Hypokaffein und die aus ihm gewonnenen Stoffe Kaffolin und Acekaffin⁴⁾. Für Acekaffin konnte seinerzeit überhaupt keine Konstitutionsformel abgeleitet werden; die Konstitutionsformeln für Hypokaffein und Kaffolin erklärte E. Fischer später⁵⁾ in seinem zusammenfassenden Vortrage über die Puringruppe für zweifelhaft: erst weiteres Tatsachenmaterial könne zu besseren führen.

¹⁾ Näheres hierüber s. Inaug.-Dissertation von Ernst Fischer, Stuttgart 1910, S. 52.

²⁾ Näheres hierüber s. Inaug.-Dissertation von O. Geiger, Stuttgart 1910, S. 59. In diesen Dissertationen ist für die Bezifferung der Phenantriazine die übliche Numerierung des Phenanthrenkernes beibehalten worden. Nunmehr haben wir auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. P. Jacobson die Bezifferung der Phenantriazine so abgeändert, daß als Anfangspunkt für die Numerierung der heterocyclische Kern gewählt wurde (s. Formel IV, S. 276).

³⁾ H. Biltz, B. 43, 1511, 1589, 1600, 1618 [1910].

⁴⁾ E. Fischer, A. 215, 277 [1882]. ⁵⁾ E. Fischer, B. 32, 496 [1899].