

207. A. Schönberg und Berta Rosenthal: Über die Konstitution des Phenanthrenchinon-imid-anhydrids. (III. Mitteilung über *o*-Chinone und 1,2-Diketone.)

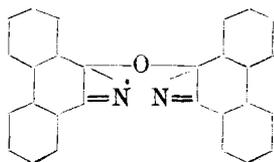
[Aus dem Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 18. Februar 1921.)

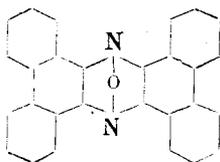
Während die *p*-Chinon-imide und ihre Derivate eingehend untersucht worden sind, ist über *o*-Chinon-imide nur sehr wenig ermittelt. Chinon-imide vom 1,2-Benzochinon, β -Naphthochinon, Acenaphthenchinon und Aceanthrenchinon sind unbekannt; nur vom Phenanthrenchinon und einigen Substitutionsprodukten wurden Chinon-imide beschrieben, doch ist von diesen nur das Phenanthrenchinon-imid selbst eingehender untersucht worden.

Zincke¹⁾ fand, daß das Phenanthrenchinon-imid (V.) bei Behandlung mit Säure-anhydriden in einen neuen Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{16}N_2O$ übergeht, dessen Entstehung er durch Zusammenritt zweier Moleküle Imid unter Abspaltung eines Moleküls Wasser annahm; er nannte ihn dementsprechend Phenanthrenchinon-imid-anhydrid.

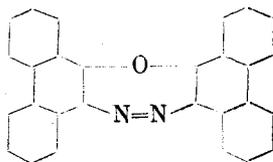
An Versuchen, die Konstitution dieses Imid-anhydrids aufzuklären, hat es nicht gefehlt; schon Zincke hat sich mit ihr vergeblich befaßt. Im Jahre 1893 schlug Graebe²⁾ die Formel I. für das Anhydrid vor. Der letzte Versuch zur Konstitutionsaufklärung wurde von Oehme³⁾ ausgeführt. Er bestimmte das Molekulargewicht des Phenanthren-



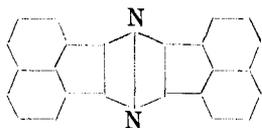
I.



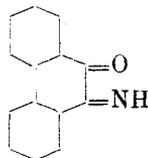
II.



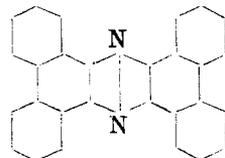
III.



IV.



V.



VI.

chinon-imid-anhydrids und konnte zu Werten, die mit der Theorie übereinstimmten, gelangen. Außerdem fand er durch Einwirkung von Eisessig auf das Imid-anhydrid eine neue Verbindung. Er nahm an,

¹⁾ B. 12, 1643 [1879]. ²⁾ A. 276, 9 [1893].

³⁾ Dissertat., Berlin 1914.

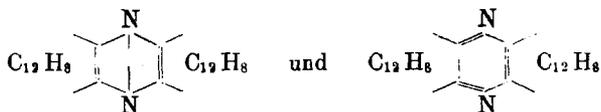
daß das Imid-anhydrid unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser in 2 Mol. $C_{14}H_{11}NO_2$ zerfiel. Wie später gezeigt wird, hat diese Verbindung die Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_2O_5$. Für das Imid-anhydrid schlug er die Formelbilder II. oder III. vor.

Die Aufklärung der Zusammensetzung des Acenaphthenchinonimid-anhydrids — welches nicht, wie das Phenanthrenchinonimid-anhydrid aus dem Chinon-imid durch Wasser abspaltende Mittel, sondern direkt bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak im Druckrohr auf Acenaphthenchinon erhalten wird — durch den einen von uns als Acenaphthylen-1.2-azin¹⁾ (IV.) gab Veranlassung, sich mit der Chemie des Phenanthrenchinonimid-anhydrids aufs neue zu beschäftigen.

Das Molekulargewicht des Imids und seines Anhydrids fanden wir in Übereinstimmung mit der Theorie zu $C_{14}H_9NO$ und $C_{28}H_{16}N_2O$.

Das nach der Gleichung: $2C_{14}H_9NO = C_{28}H_{16}N_2O + H_2O$ entstehende Wasser konnte qualitativ nachgewiesen werden. An der Anhydrierung können nur die am mittelständigen Kern (9, 10) des Phenanthrens sich befindenden Wasserstoffe beteiligt sein, da das Imid-anhydrid wie auch alle seine Derivate bei der Oxydation Phenanthrenchinon liefert.

Beim Erhitzen auf hohe Temperatur verliert das Imid-anhydrid seinen Gehalt an Sauerstoff, und es sublimiert mit etwa 70% Ausbeute ein gelblicher Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{16}N_2$. Dieser ist nicht identisch mit dem schon bekannten Azin, dem sogenannten Diphenanthrylenazotid, dessen Konstitution (VI.) durch die Untersuchungen verschiedener Forscher²⁾ festgestellt ist. Durch diese Verschiedenheit kommen alle Formulierungen, die, wie die von Oehme vorgeschlagene (II.), das System eines *p*-Azins enthalten, in Fortfall, es sei denn, daß man die recht unwahrscheinliche Annahme macht, daß beide möglichen Formen des *p*-Azins:



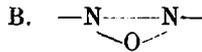
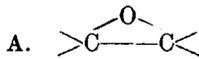
existenzfähig sind und sich unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht ineinander umlagern.

Das Imid anhydrid nimmt mit außergewöhnlicher Leichtigkeit Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, sowie Essigsäure und Salzsäure auf, in denen je 1 Mol. der Addenden konstitutionell ge-

¹⁾ B. 54, 238 [1921].

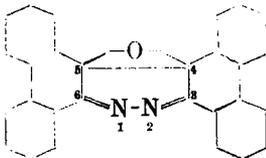
²⁾ Japp, Burton, Soc. 49, 845; Leuckart, J. pr. [2] 41, 335; Bamberger, Grob, B. 34, 537 [1901]; Pschorr, B. 35, 2738 [1902].

bunden ist. Phenanthrenchinon-imid-anhydrid entfärbt Brom in Chloroform-Lösung nicht; daher kann es sich bei der Addition von Wasser, Alkohol und Säure an das Imid-anhydrid nicht um eine einfache Addition an eine Doppelbindung handeln. Ebenso leicht erfolgt wieder die Rückbildung des Anhydrids, z. B. aus dem 4.5-Dioxy-diphenanthropyridazin-dihydrid-(4.5) (IX.) beim Versuch der Benzoylierung nach Schotten-Baumann, bei dem 4-Oxy-5-chlor-diphenanthropyridazin-dihydrid-(4.5) (XVI.) durch Einwirkung von Pyridin unter HCl-Abspaltung. Da ein ähnliches Verhalten von den in Betracht kommenden Möglichkeiten nur der Äthylenoxyd-Ring aufweist, so kommen wir zu der Ansicht, daß auch im Imid-anhydrid ein solcher Dreiring (A.) vorliegt.

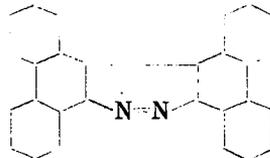


Die Addition von Alkohol usw. an das Imid-anhydrid im Verhältnis 1 : 1 unter Bildung eines einheitlichen Produktes ist mit der von Graebe vorgeschlagenen Formulierung (I.) unvereinbar. Eine Azoxygruppe (B.) kann das Imid-anhydrid nicht enthalten, da es der Reduktion großen Widerstand entgegensetzt.

Die Zusammenfassung dieser Beobachtungen führt zu dem Schluß, daß dem Phenanthrenchinon-imid-anhydrid und dem daraus entstehenden *o*-freien Körper die Konstitution eines *o*-Azins zu Grunde liegt (VII. und VIII.):

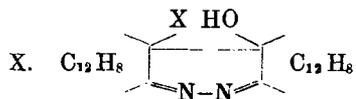
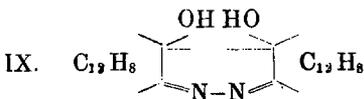


VII.



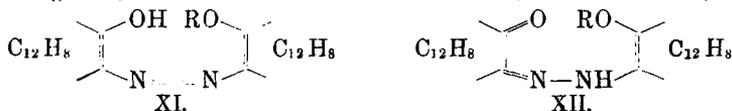
VIII.

Mit dieser Formulierung stehen auch die Eigenschaften des Imid-anhydrids und seiner Derivate im besten Einklang. Die durch Addition von Wasser, Alkohol, HCl entstehenden Dioxy- (IX.) bzw. Oxy-Verbindungen (X.) werden durch Säurechloride und Anhydride nicht



acyliert. Das eingetretene Chloratom (X = Cl) wird leicht durch OH ersetzt, es ist also aliphatisch gebunden. Die Oxyverbindungen besitzen schwach basische Eigenschaften, ähnlich den hydrierten Pyridazinen.

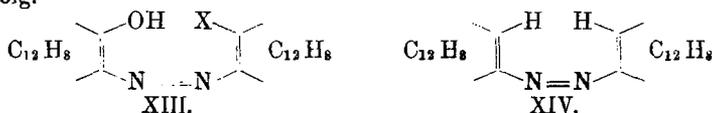
Diese Beobachtungen widersprechen einer Formulierung (III.), wie sie von Oehme vorgeschlagen wurde. Legt man eine solche zu Grunde, so wäre durch Alkohol-Aufnahme eine nicht basische Verbindung (XI.) mit Phenol-Charakter zu erwarten, oder es müßten, falls



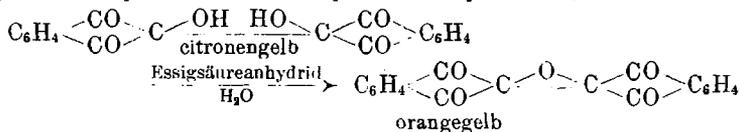
man die isomere Formel XII. in Betracht zieht, der Verbindung die Eigenschaften eines Imino-phenanthrenchinons (Hydrazonbildung, leichte Hydrolysierbarkeit zum Phenanthrenchinon) zukommen; solches ist jedoch nicht der Fall.

Die Existenz durch Metall ersetzbarer Wasserstoffatome in den Anlagerungsverbindungen des Imid-anhydrids macht sich dadurch bemerkbar, daß diese Verbindungen, in wasserfreiem Benzol gelöst, mit Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung reagieren.

Schließlich: Die Oxyverbindungen sind farblos; nach Formel XIII. müßten sie Derivate eines Azophenanthrens und als solche gefärbt sein. Azophenanthren (XIV.) selbst ist nach J. Schmidt¹⁾ erdbeerfarbig.



Die schwache Färbung des Anhydrids führen wir auf die dichte Lagerung und enge Gruppierung der Atome zurück²⁾, in Analogie mit der Farbenvertiefung, die sich bei der Bildung des Bis-diketohydrinden-oxyds aus dem Dioxy-bisdiketohydrinden³⁾



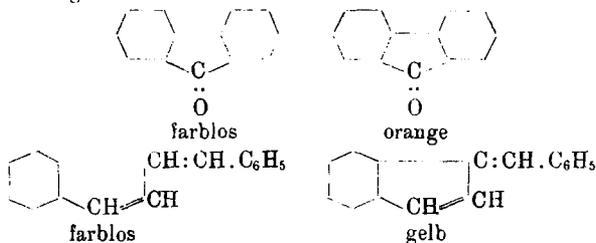
bemerkbar macht⁴⁾).

¹⁾ B. 36, 2514 [1903].

²⁾ Vergl. Henrich, Theorien der organ. Chemie, 3. Aufl., S. 317.

³⁾ Gabriel und Leupold, B. 31, 1166 [1898].

⁴⁾ Man vergleiche auch:



Über den Mechanismus der Bildung des Imid-anhydrids aus dem Imid läßt sich nichts Sicheres sagen, da Zwischenprodukte nicht gefaßt werden können. Den naheliegenden, gegen unsere Formel VII. zu erhebenden Einwand, daß sie das Zustandekommen einer $>C=N-N=C<$ Bindung durch Wasserabspaltung zur Voraussetzung hat, verkennen wir keineswegs. Wir sind jedoch der Ansicht, daß die Umlagerungen, ohne welche im vorliegenden Falle eine Anhydridbildung undenkbar ist, den in der Formel VII. wiedergegebenen Bindungsausgleich herbeiführen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuche.

Das Chlorhydrat des Phenanthrenchinon-imids erhält man, indem zu einer Äther-Chloroform (2:1)-Lösung des Imids unter starker Kühlung eine gut gekühlte und sorgfältig getrocknete ätherische Chlorwasserstoff-Lösung tropfenweise hinzugefügt wird. Es fällt dabei ein aus rosettenförmig zusammengewachsenen, roten Nadelchen bestehender voluminöser Niederschlag aus, der äußerst unbeständig ist; aus diesem Grunde konnten weder die physikalischen Konstanten bestimmt, noch die Analyse des Salzes ausgeführt werden.

Das Pikrat des Phenanthrenchinon-imids entsteht, wenn die beiden Komponenten in heißem Chloroform gelöst zusammengebracht werden; es fällt beim Erkalten in tiefroten Krystallen aus, die abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet werden. Schmp. oberhalb 150° unt. Zers.

0.2134 g Sbst.: 0.4320 g CO₂, 0.0507 g H₂O. — 0.1982 g Sbst.: 22.75 ccm N (17.5°, 760 mm).

C₂₀H₁₂N₄O₈. Ber. C 55.04, H 2.77, N 12.85.

Gef. » 55.20, » 2.94, » 13.34.

Molekulargewichts-Bestimmung des Phenanthrenchinon-imids nach Eykman.

0.2214 g Sbst. in 11.4690 g Phenol: Depression 0.73°.

C₁₄H₉NO. Ber. Mol.-Gew. 207.0. Gef. Mol.-Gew. 190.5.

Darstellung des Phenanthrenchinon-imid-anhydrids (VII.).

Phenanthrenchinon-imid wird in einem Kolben mit der etwa vierfachen Menge Essigsäure-anhydrid übergossen und durch Schwenken des Kolbens gut vermischt. Dann wird langsam zum Sieden erhitzt, welches nach etwa 15 Min. unterbrochen wird — Oehme (J. c.) schreibt 2 Stdn. vor — und das Reaktionsprodukt, das durch Phenanthrenchinon verunreinigt ist, abgesaugt. Nach Verdrängung des Essigsäure-anhydrids durch etwas Alkohol wird es durch wiederholtes Auskochen mit einer Alkohol-Chloroform-Lösung (1:1 Vol.) vom Phenanthren-

chinon befreit; in dieser Mischung ist das Chinon verhältnismäßig leicht, das Imid-anhydrid fast unlöslich. Das auf diese Weise gereinigte Imid-anhydrid ist zum Weiterverarbeiten genügend rein. Ausbeute: 65% der Theorie.

Aus der Chloroform-Alkohol-Lösung kann das Phenanthrenchinon durch Abdestillieren des Lösungsmittels wiedergewonnen und in Anhydrid verwandelt werden. Durch diesen Kreisprozeß ist eine Endausbeute von über 90% Anhydrid möglich.

Das Phenanthrenchinon-imid-anhydrid ist unlöslich in Alkohol, etwas löslich in heißem Benzol, leichter in siedendem Chloroform, löslich in heißem Essigsäure-anhydrid, besonders aber in Pyridin, woraus es sich gut umkrystallisieren läßt und dann in besonders reinen hellgelben Nadeln vom Schmp. 252° erhalten wird.

Molekulargewicht (in Phenollösung nach Eykman bestimmt): 0.2655 g Sbst., 14.0820 g Phenol: Depression 0.37°.

$C_{28}H_{16}N_2O$. Ber. Mol.-Gew. 396. Gef. Mol.-Gew. 367.

Das Pikrat des Phenanthrenchinon-imid-anhydrids wird durch Zusammengießen der beiden in heißem Chloroform gelösten Komponenten erhalten. Beim Erkalten scheidet es sich aus. Aus Chloroform umkrystallisiert, bildet es scharlachrote, kurze Nadeln vom Schmp. 216—217°.

0.1899 g Sbst.: 0.4564 g CO_2 , 0.0577 g H_2O . — 0.2064 g Sbst.: 19.92 ccm N (18.5°, 764 mm).

$C_{24}H_{19}N_5O_8$. Ber. C 65.24, H 3.06, N 11.23.
Gef. > 65.57, > 3.40, > 11.21.

Darstellung des Phenanthrenchinon-imid-anhydrids (VII.) aus dem Chinonimid (V.) durch Erhitzen.

In einem Reagensglase wird sorgfältig getrocknetes Phenanthrenchinonimid im Sandbade erhitzt. Bei etwa 200° steigen Bläschen aus der Schmelze empor, nach etwa 15 Min. langem Erhitzen auf 250° ist die Kondensation beendet, und an den kalten Stellen des Reaktionsgefäßes haben sich Wassertropfen niedergeschlagen. Die erkaltete Schmelze wird zerrieben, in der erforderlichen Menge heißen Chloroforms gelöst, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Aus der Lösung scheidet sich das Imid-anhydrid in gelben Nadeln aus. Ausbeute etwa 30% der Theorie. Diese Methode eignet sich nicht zur präparativen Darstellung des Anhydrids.

Oxydation des Imid-anhydrids zum Chinon.

3 g Imid-anhydrid werden mit der 5-fachen Menge Eisessig aufgeköcht und zu der siedend heißen Aufschlammung allmählich eine heiße Lösung von 8 g Chromsäure in 20 g Eisessig zugegeben. Das Reaktionsgemisch bleibt ohne weitere Wärmezufuhr im Sieden, wobei vollständige Auflösung eintritt. Nach Aufhören der Reaktion wird

mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt. Es fällt dabei ein rotbrauner Niederschlag aus, der nach dem Erkalten der Lösung abgesaugt und mit heißer konz. Natriumbisulfit-Lösung ausgekocht wird, aus welcher man das Chinon mit Schwefelsäure fällt. Ausbeute etwa 30% der Theorie. (Schmelzpunkt-Mischprobe.)

Diphenanthro-pyridazin (VIII).

Zur Darstellung des Diphenanthro-pyridazins wird Phenanthrenchinon-imid-anhydrid (VII) im Platintiegel eines Brühlschen Apparates erwärmt. Es tritt oberhalb des Schmelzpunktes starkes Schäumen auf, und bei schwacher Rotglut des Tiegels sublimieren rötlichgelbe Massen (Ausbeute etwa 70%, der Rest verkohlt; die Sublimation beginnt bei etwa 380°; es empfiehlt sich, in kleinen Portionen — 0.3 g — zu arbeiten, scharf zu erwärmen und den Tiegel nach jeder Charge von den verkohlten Massen zu reinigen). Das Sublimat wird aus Eisessig umkrystallisiert. Diphenanthro-pyridazin¹⁾ krystallisiert in gelben Nadeln, ist in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, jedoch mäßig löslich in Chloroform, siedendem Eisessig und Pyridin. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe unter stark blauer Fluorescenz. Beim Übergießen mit Überchlorsäure (spez. Gew. 1.67) färbt sich die über dem Azin stehende Lösung hellgrün. Schmp. 290°. Es entfärbt 7-proz. alkalische Permanganatlösung auch in der Siedehitze nicht, bleibt nach 24-stündigem Kochen mit 10 proz. alkoholischem Kali unverändert und wird in Eisessig-Lösung durch Zinkstaub nicht reduziert. Es bildet mit Pikrin- und Pikrolonsäure Additionsprodukte. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Lösung (ausgeführt wie beim Phenanthrenchinon-imid-anhydrid beschrieben) liefert Phenanthrenchinon.

0.1811 g Sbst.: 0.5813 g CO₂, 0.0727 g H₂O. — 0.2008 g Sbst. (sehr schwer verbrennlich, deshalb mit Bleichromat verbrannt): 11.8 ccm N (15.5°, 764 mm).

C₂₈H₁₆N₂. Ber. C 88.39, H 4.24, N 7.36.
Gef. » 87.57, » 4.49, » 6.92.

Pikrinsäure-Additionsprodukt.

Das Azin wird in der notwendigen Menge heißen Chloroforms gelöst. Auf Zusatz überschüssiger, in Chloroform gelöster Pikrinsäure krystallisiert das Pikrat beim Erkalten in gelben Nadeln aus. Schmp. 255–256° nach vorherigem Sintern.

0.1892 g Sbst.: 0.4590 g CO₂, 0.0539 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 11.5 ccm N (14°, 766 mm).

C₃₄H₁₉N₅O₇. Ber. C 66.98, H 3.14, N 11.49.
Gef. » 66.18, » 3.18, » 11.29.

¹⁾ Eigenschaften des Diphenanthrylenazotids (VI): Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Unlöslich in Chloroform, Schmp. 487°.

cis-4.5-Dioxy-diphenanthropyridazin-dihydrid-(4.5) (IX).

Die Verseifung des Imid-anhydrids geht unter Einwirkung von Alkali leicht vor sich; die Schwierigkeit besteht jedoch darin, das Verseifungsprodukt in krystallisierter Form zu erhalten.

6 g Imid-anhydrid werden mit 150 ccm gewöhnlichem Alkohol übergossen, in dem 3 g Natrium gelöst waren, und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit ist alles bis auf Spuren in Lösung gegangen; man filtriert von einer geringen Ausscheidung ab und verdünnt mit 300 ccm Wasser. Dann wird in die opalisierende, flüssige Phase bei etwa 70° Kohlensäure eingeleitet, wobei das Reaktionsprodukt in farblosen Prismen ausfällt. Sollte die Ausscheidung nicht krystallin erfolgt sein, so löse man wieder durch Zugabe einer alkoholischen Natriumlösung und fälle, wie oben angegeben, wobei man in Bezug auf Temperatur und Konzentration kleine Änderungen vornimmt. Es wird heiß abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Ausbeute 6 g.

Das Produkt hat keinen scharfen Schmelzpunkt, bei etwa 220° vorübergehendes Erweichen (Abgabe von Krystall-Alkohol), bei 305° Zersetzung. Essigsäureanhydrid bildet unter Wasserabspaltung quantitativ Imid-anhydrid zurück, dasselbe erreicht man durch Erhitzen über den Schmelzpunkt. Das Dioxy-diphenanthropyridazin-dihydrid ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, doch tritt auf Zusatz einer Mineralsäure, falls diese sich mit dem organischen Solvens mischt, Lösung ein. Mit wäßrigem Alkali hat es die Tendenz zur Bildung kolloidaler Lösungen, die in einigen Fällen zum Gelatinieren gebracht werden konnten. Die hier beschriebene Verbindung bildet sich auch durch Verseifung des Mono-acetats von 4.5-Dioxy-diphenanthropyridazin-dihydrid (4.5) (XV.). Oxydation mit Chromsäure liefert Phenanthrenchinon. Durch Reduktionsmittel in neutraler (Aluminium-amalgam), in saurer (Zinnchlorür und Salzsäure) und alkalischer Lösung (Natrium und Alkohol) nicht reduzierbar.

0.1777 g Sbst.: 0.5065 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.2016 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 765 mm).

C₂₈H₁₈N₂O₂ + C₂H₅.OH. Ber. C 78.22, H 5.24, N 6.09.

Gef. » 77.82, » 5.52, » 5.92.

Bestimmung des Krystall-Alkohols:

0.7773 g Sbst., 17 Stdn. auf 140° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, verloren 0.0816 g. — 0.4940 g Sbst., 4 Stdn. auf 220° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, verloren 0.0492 g.

C₂₈H₁₈N₂O₂ + C₂H₅.OH. Ber. C₂H₅.OH 10.00. Gef. C₂H₅.OH 10.48, 9.96.

0.1826 g Sbst. (vom Krystall-Alkohol befreit): 0.5432 g CO₂, 0.0744 g H₂O. — 0.2061 g Sbst.: 11.2 ccm N (15°, 764 mm).

C₂₈H₁₈N₂O₂. Ber. C 81.12, H 4.37, N 6.75.

Gef. » 81.12, » 4.49, » 6.40.

Rückbildung des Imid-anhydrids aus dem *cis*-4.5-Dioxy-diphenanthropyridazin-dihydrid-(4.5).

Man erreicht diese Rückbildung sowohl durch Behandlung der Dioxyverbindung (IX.) mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann, als auch durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid oder durch Schmelzen.

Die 4.5-Dioxyverbindung wird mit verd. Alkali übergossen und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Nach wenigen Minuten bilden sich gelbe, voluminöse Massen, welche isoliert, mit Alkohol nachgewaschen, in Chloroform gelöst und durch Alkohol in der Kälte gefällt werden. Die sich ausscheidenden Nadeln erwiesen sich als Imid-anhydrid (VII.) (Schmelzpunkt-Mischprobe).

Die 4.5-Dioxyverbindung wird mit Essigsäure-anhydrid aufgeköcht, wobei sie mit gelber Farbe in Lösung geht. Nach Erkalten krystallisiert das Imid-anhydrid in gelben Nadeln aus.

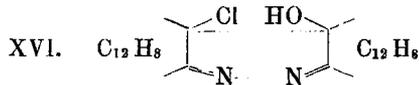
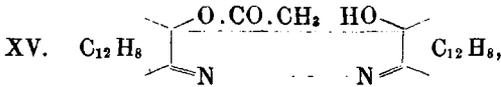
Die 4.5-Dioxyverbindung wird über den Schmelzpunkt erhitzt. Nach etwa 10 Min. wird erkalten gelassen. Die fein verriebene, erstarrte Schmelze wird in Chloroform gelöst; aus der heißen Lösung fällt nach Zusatz von Alkohol das Imid-anhydrid in gelben Nadeln aus.

Einwirkung von Säuren auf das Imid-anhydrid.

Die Einwirkung von Säuren erfolgt derart, daß von 1 Mol. Phenanthrenchinon-imid-anhydrid (VII.) 2 Mol. Säure addiert werden, und zwar wird 1 Mol. zur Sprengung des dreigliedrigen Ringes verbraucht, wobei substituierte Ester des Glykols entstehen, das andere bildet mit der auf diese Weise entstandenen basischen Verbindung ein Salz. Die Schwierigkeit besteht darin, aus den erhaltenen Salzen die Base frei zu machen, da die Salze die Tendenz zeigen, nicht nur das zur Salzbildung verwendete Säure-Molekül bei Behandlung mit basischen Mitteln abzuspalten, sondern entweder verseift zu werden oder auch das zweite Molekül Säure abzuspalten, wobei nicht die freie Base, sondern Imid-anhydrid erhalten wird.

Monoacetat des *cis*-4.5-Dioxy-diphenanthropyridazin-dihydrids-(4.5) (XV.).

Phenanthrenchinon-imid-anhydrid wird mit der 20-fachen Gewichtsmenge Eisessig übergossen und 2 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Die gelben Nadeln des Imid-anhydrids verschwinden, und statt dessen bilden sich farblose, zusammengewachsene Prismen des essigsäuren Salzes vom Monoacetat der 4.5-Dioxyverbindung (XV.). Es ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich und hat im übrigen die Eigenschaften der freien Base. Erwärmt man es mit verdünntem,



wäßrigem Alkali, so geht ein Teil in Lösung; beim Einleiten von Kohlensäure in die Schaum bildende, opalisierende (kolloidale) Lösung erstarrt sie zu einem Gel.

Analyse des essigsäuren Salzes der Verbindung XV.: 0.1785 g Sbst.: 0.4853 g CO_2 , 0.0777 g H_2O . — 0.1999 g Sbst.: 9.95 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{32}H_{24}N_2O_5$. Ber. C 74.39, H 4.68, N 5.42.

Gef. » 74.19, » 4.76, » 5.59.

Das essigsäure Salz verliert bei der Siedetemperatur des Nitrobenzols das Molekül Essigsäure, welches zur Salzbildung dient. Zur Freimachung der Base XV. wird es in Nitrobenzol gelöst und 2 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wird mit absol. Alkohol gefällt, wobei die freie Base XV. in farblosen Prismen (Zwillingsbildung) ausfällt. Zur Entfernung noch anhaftenden Nitrobenzols werden die Krystalle mit absol. Äther ausgekocht.

Die Base ist unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Schmp. 302—305° unter stürmischer Zersetzung. Die Oxydation mit Chromsäure liefert Phenanthrenchinon; die alkalische Verseifung führt zu *cis*-4.5-Dioxy-diphenanthropyridazin dihydrid (4.5) (IX). Die Schmelze (wie bei der 4.5-Dioxyverbindung beschrieben) liefert unter Entweichen von Essigsäure Imid-anhydrid.

Analyse von XV.: 0.1806 g Sbst.: 0.5218 g CO_2 , 0.0815 g H_2O . — 0.1999 g Sbst.: 10.8 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{30}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 78.95, H 4.42, N 6.14.

Gef. » 78.79, » 4.98, » 6.15.

Verseifung des Monoacetats des *cis*-4.5-Dioxy-diphenanthropyridazin-dihydrids-(4.5) (XV.) zum Alkohol (IX).

1 g Natrium wird in 50 ccm Alkohol gelöst, 5 g von XV. hinzugegeben und 15 Min. zum Sieden erhitzt. Hierauf wird heiß von der Trübung abfiltriert und nach dem Erkalten mit 200 ccm Wasser versetzt. Bei einer Temperatur von etwa 70° wird Kohlensäure ein geleitet. Es fallen Krystalle aus, die sich mit der durch Anlage rung von Wasser an Phenanthrenchinon-imid-anhydrid erhaltenen 4.5-Dioxyverbindung als identisch erwiesen. Diese Methode eignet sich zur präparativen Darstellung der Dioxyverbindung.

0.1854 g Sbst.: 0.5287 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.2042 g Sbst.: 10.2 ccm N (14°, 764 mm).

C₂₈H₁₈N₂O₂ + C₂H₅.OH. Ber. C 78.22, H 5.24, N 6.08.

Gef. » 77.78, » 5.20, » 5.97.

Die Einwirkung von Propionsäure auf Phenanthrenchinonimid-anhydrid verläuft ebenso wie die Einwirkung von Essigsäure, es entsteht das propionsaure Salz des Monopropionats des *cis*-4.5-Dioxy-diphenanthropyridazin-dihydrids-(4.5).

0.1822 g Sbst.: 0.5011 g CO₂, 0.0834 g H₂O. — 0.2002 g Sbst.: 9.7 ccm N (15°, 768 mm).

C₃₄H₂₈N₂O₅. Ber. C 74.98, H 5.18, N 5.12.

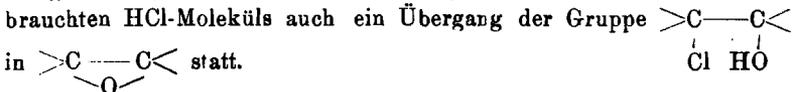
Gef. » 75.03, » 5.12, » 5.62.

Das erhaltene Salz verliert oberhalb von 220° stürmisch Propionsäure und schmilzt bei etwa 306° unter Zersetzung. Die aus dem Salz frei gemachte Base (Schmp. 306° unter Zersetzung) hat die gleichen Eigenschaften wie die entsprechende Acetylverbindung.

cis-4-Chlor-5-oxy-diphenanthropyridazin-dihydrid-(4.5) (XVI).

Diese Verbindung wird erhalten durch Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in eine Lösung von Phenanthrenchinonimid anhydrid in Chloroform, welche durch ein schwach siedendes Wasserbad erwärmt wird. Es findet dabei eine reichliche Ausscheidung farbloser Nadeln statt, die das salzsaure Salz von XVI sind.

Die Krystalle zeigen keinen scharfen Schmelz- oder Zersetzungspunkt, da sie beim Erwärmen unter Salzsäure Abspaltung Imid-anhydrid zurückbilden. Pyridin wirkt in gleicher Weise ein. Die leichte Rückbildung des Imid-anhydrids aus dem Hydrochlorid machte es unmöglich, aus dem salzsauren Salz die freie Base XVI. zu gewinnen; immer fand neben Abgabe des zur Salzsäure verbrauchten HCl-Moleküls auch ein Übergang der Gruppe



0.1976 g Sbst.: 9.9 ccm N (14°, 765 mm). — 0.2109 g Sbst.: 0.1250 g AgCl.

C₂₈H₁₇N₂OCl, HCl. Ber. N 5.97, Cl 15.12.

Gef. » 5.93, » 14.66.

cis-4-Oxy-5-methoxy-diphenanthropyridazin-dihydrid-(4.5) (X., X = OCH₃).

5 g Imid-anhydrid werden mit einer Lösung von 15 ccm konz. Schwefelsäure in 150 ccm Methylalkohol übergossen und unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, wobei es nach und nach in Lösung

geht. Nach 15 Min. langem Kochen wird von der Trübung heiß abfiltriert. Aus dem schwach gelb gefärbten Filtrat scheiden sich beim Erkalten stark lichtbrechende farblose Nadeln aus. Auf Zusatz von Wasser zu der siedenden Mutterlauge bis zur beginnenden Trübung erfolgt in der Kälte Ausscheidung weiterer Mengen des Salzes. Um aus diesem schwefelsauren Salz die freie Base zu gewinnen, wird es in heißem Methylalkohol gelöst, in der Wärme langsam ein Überschuß einer methylalkoholischen Ammoniak-Lösung zugefügt und mit etwas heißem Wasser verdünnt. Von einer sich etwa bildenden Trübung wird heiß abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisiert schon in der Wärme die freie Base in gut entwickelten, farblosen, zusammengewachsenen Prismen aus. Nach einiger Zeit werden die Krystalle abgesaugt und mit Wasser, etwas Alkohol und Äther nachgewaschen. Die Base krystallisiert mit 1 Mol. Methylalkohol, den sie bei etwa 120° verliert. Schmp. 202°. Wenig löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und wäßrigen Alkalien. Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure, durch Einwirkung von Aluminium-amalgam auf eine wäßrig-alkoholische Lösung der Base, sowie durch Natrium auf eine alkoholische Lösung nicht reduziert.

0.1787 g Sbst.: 0.5150 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 765 mm).

C₂₉H₂₀N₂O₂ + CH₃.OH. Ber. C 78.24, H 5.25, N 6.08.
Gef. » 78.62, » 5.50, » 6.03.

Bestimmung des Krystall-Methylalkohols: 0.7562 g Sbst. verloren bis zur Gewichtskonstanz bei 150° 0.0545 g Methylalkohol.

C₂₉H₂₀N₂O₂ + CH₃.OH. Ber. CH₃.OH 6.96. Gef. CH₃.OH 7.20.

Die vom Krystall-Methylalkohol befreite Substanz wurde ebenfalls analysiert:

0.1784 g Sbst.: 0.5305 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1954 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 766 mm).

C₂₉H₂₀N₂O₂. Ber. C 81.29, H 4.70, N 6.54.
Gef. » 81.13, » 4.88, » 6.54.

Das Pikrat des 4-Oxy-5-methoxy-diphenanthropyridazin-dihydride-(4.5) wird erhalten, wenn man die beiden Komponenten in kaltem Aceton gelöst zusammenfügt. Nach kurzem Aufkochen krystallisiert es beim Erkalten in gelben Prismen aus. Diese werden isoliert und mit kaltem Aceton, worin sie schwer löslich sind, gewaschen. Das Pikrat schmilzt bei 231° nach vorhergehendem schwachen Sintern.

0.1817 g Sbst.: 0.4257 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1987 g Sbst.: 17.6 ccm N (17°, 776 mm).

C₂₉H₂₀N₂O₂, C₆H₃N₃O₇. Ber. C 63.92, H 3.52, N 10.65.
Gef. » 63.92, » 3.89, » 10.52.

cis-4-Oxy-5-äthoxy-diphenanthropyridazin-dihydrid-(4.5)
(X., X = O C₂H₅).

Diese Verbindung entsteht — ähnlich wie die oben beschriebene Methoxyverbindung — durch Behandeln von Imid-anhydrid mit äthylalkoholischer Schwefelsäure. Aus dem isolierten schwefelsauren Salz wird die Base ebenfalls mit alkoholischem Ammoniak in Freiheit gesetzt. Sie krystallisiert ohne Krystall-Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 180°. Die Base ist in den üblichen organischen Solvenzien löslich, unlöslich in wäßrigem Alkali.

0.1848 g Sbst.: 0.5509 g CO₂, 0.0834 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 10.7 ccm N (13°, 761 mm).

C₃₀H₂₂N₂O₂. Ber. C 81.40, H 5.01, N 6.34.

Gef. » 81.33, » 5.05, » 6.24.

Die Base bildet mit Säuren gut krystallisierende Salze, die durch Kochen mit Wasser hydrolytisch gespalten werden.

Zur Darstellung des Nitrats wird die freie Base in siedendem Alkohol gelöst und zu der klaren Lösung überschüssige wäßrige Salpetersäure hinzugefügt. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Nitrat in farblosen, rhombischen Prismen aus. Zersetzungspunkt 174°. Wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther.

0.2057 g Sbst.: 14.3 ccm N (15°, 772 mm).

C₃₀H₂₂N₂O₂, HNO₃. Ber. N 8.31. Gef. N 8.28.

Das Chlorid wird erhalten, wenn man die freie Base in Alkohol löst und in der Wärme wäßrige Salzsäure in starkem Überschuß hinzugibt. Es krystallisiert in farblosen Stäbchen. Schmp. nach vorherigem Sintern bei 227—228° unter Zersetzung.

0.2058 g Sbst.: 0.0662 g Ag Cl.

C₃₀H₂₂N₂O₂, HCl. Ber. Cl 7.40. Gef. Cl 7.95.

Das Pikrat der Äthoxyverbindung entsteht analog dem Pikrat der Methoxyverbindung in Acetonlösung. Gelbe Prismen vom Schmp. 230° (klare rotbraune Schmelze).

0.2094 g Sbst.: 18.3 ccm N (17.5°, 767 mm).

C₃₀H₂₂N₂O₂, C₆H₃N₂O₇. Ber. N 10.43. Gef. N 10.27.

cis-4-Oxy-5-*n*-propyloxy-diphenanthropyridazin-dihydrid-(4.5) (X., X = OC₃H₇).

Das Sulfat dieser Verbindung entsteht — analog der entsprechenden Methoxyverbindung — durch Kochen von Imid anhydrid mit schwefelsaurem *n*-Propylalkohol. Mit Hilfe von alkoholischem Ammoniak kann die genannte Base freigemacht werden. Zur Reinigung wird sie in Chloroform gelöst, auf Zusatz von Äther krystallisiert die Base in farblosen, zusammengewachsenen Prismen aus.

Schmp. 149°. Sie hat die Eigenschaften der entsprechenden Methoxy- und Äthoxy-Verbindungen.

0.1905 g Sbst.: 0.5667 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.2089 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 776 mm).

C₃₁H₂₄N₂O₂. Ber. C 81.54, H 5.30, N 6.13.
Gef. » 81.16, » 5.31, » 5.97.

208. Heinrich Biltz und Maria Kobel: 5-Oxy-hydantoin.

(Eingegangen am 19. Mai 1921.)

Unter der Formel eines 5-Oxy-hydantoin (1.) und dem Namen »Glyoxyl-harnstoff« werden in der Sammel-literatur Stoffe



zusammengefaßt, die ersichtlich einer Nachprüfung bedürfen. Der eine von ihnen, der von seinem Entdecker Strecker¹⁾ als »neue Säure aus Oxonsäure« bezeichnet wurde, hat sich neuerdings als Allantoxaidin (2.) herausgestellt²⁾. Er läßt sich durch Krystallisieren leicht reinigen, schmilzt scharf bei 276° (k. Th.) unter Zersetzung und ist ein wohl umschriebenes chemisches Individuum. Neben ihm werden als »amorpher Glyoxyl-harnstoff« eine Reihe von Präparaten zusammengefaßt, die in der Mitte des vorigen Jahrhunderts von verschiedenen Forschern bei der Oxydation von Harnsäure oder der hydrolytischen Spaltung von Oxydationsprodukten der Harnsäure erhalten wurden. Sie werden als amorphe, gummiartige Masse oder als hygroskopisches, amorphes Pulver beschrieben. Weder für ihre Reinheit noch für ihre Auffassung als 5-Oxy-hydantoin liegt irgend ein entscheidender Beleg vor. Im Gegenteil bestehen Bedenken gegen die angenommene Konstitution, da Hydantoin und seine Abkömmlinge große Neigung zur Krystallisation besitzen. Deshalb haben wir uns zu einer Untersuchung des »amorphen Glyoxyl harnstoffs« entschlossen. Zunächst sei über die älteren Erfahrungen kurz berichtet.

In einer sorgfältigen Untersuchung fand Pelouze³⁾, daß Allantoin bei vorsichtigem Erwärmen mit verd. Salpetersäure ohne Gasentwicklung reichlich Harnstoff abspaltet. Aus dem Filtrate wird durch Eindampfen, Aufnehmen mit wenig Wasser, Fällen mit Alkohol

¹⁾ Vergl. L. Medicus, A. 175, 230 [1875].

²⁾ H. Biltz und R. Robl, B. 53, 1967 [1920].

³⁾ J. Pelouze, A. 44, 107 [1842].