

433. Gerhardt Haberland, Günther Kleinert und Hans-Joachim Siegert: Über die Gewinnung von Aminen aus partiell hydrierten Phenanthrolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. November 1938.)

Nachdem die Gewinnung der Oxy-phenanthren-ketone bzw. ihrer Methyl-äther¹⁾ sichergestellt war, interessierte uns der Ersatz der Oxygruppen durch Aminogruppen.

Zuvor sollte aber versucht werden, ob diese Phenanthrole sich auf anderen Wegen nicht leichter gewinnen ließen. Zu diesem Zweck führten wir das 3-Methoxy-2-diazoaceto-naphthalin (I)¹⁾ nach der Methode von F. Arndt und B. Eistert²⁾ in die 3-Methoxy-naphthyl-essigsäure (II) über. Da diese Umwandlung aber nur mit schlechten Ausbeuten gelang, konnte dieser Weg nicht weiter verfolgt werden.

Nun führten wir die Robinsonsche Ketosäure-Synthese³⁾ mit der β -Oxy-naphthoesäure selbst durch und konnten so die gesuchte β -[3-Oxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure (III) erhalten, aus der sich durch Reduktion die γ -[3-Oxy-naphthyl-(2)]-buttersäure (IV) und daraus das 5-Oxo-tetrahydro-phenanthrol-(9) (V) gewinnen ließen. Dieser typische Synthesegang läßt sich also auch mit einer Säure mit freier Oxygruppe durchführen; die Ausbeuten sind aber besser, wenn die Oxygruppe durch Methylierung geschützt ist.

Weiter kondensierten wir das Chlorid der 3-Chlor-naphthoesäure-(2)⁴⁾ mit Aceto-bernsteinsäure-ester, um ein in 9-Stellung chloriertes Phenanthren-derivat zu erhalten. Bei der Verseifung des Kondensationsproduktes durch 4-proz. Kalilauge wurde jedoch auch das Chloratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt.

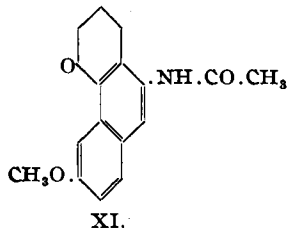
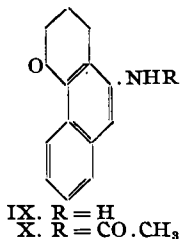
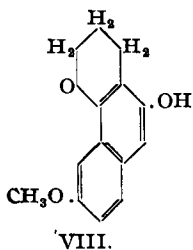
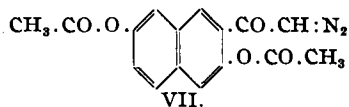
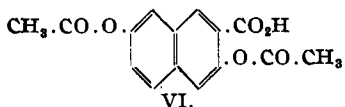
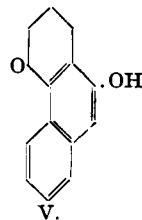
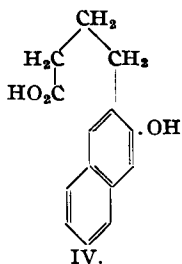
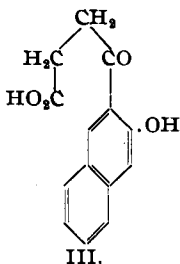
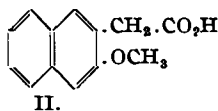
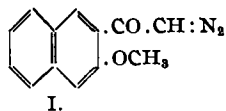
Auch in der Reihe der 3.7-Dioxy-naphthoesäure-(2) brachte ein Versuch über die Diacetoxy-naphthoesäure (VI) und das entsprechende Diazoketon VII keine Fortschritte. Zweckmäßig stellt man also zuerst das 3.9-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthron-(5)¹⁾ dar und entmethyliert. Dabei wird unter normalen Bedingungen nur eine Äthergruppe aufgespalten. Aus Substanzmangel konnten wir einen Beweis, welche der beiden Äthergruppen aufgespalten wird, nicht führen. Wir nehmen jedoch unter allem Vorbehalt an, daß die 9-ständige Äthergruppe die reaktionsfähigere ist und teilen dem durch Entmethylierung entstehenden Oxyketon die Formel des 3-Methoxy-9-oxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthrons-(5) (VIII) zu.

Der Ersatz der 9-ständigen Oxygruppen durch Aminogruppen gelang mit sehr geringen Ausbeuten nach Bucherer durch Erhitzen mit Ammoniak und Ammonsulfit unter Druck. Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man beim Erhitzen der Phenanthrole mit Ammoniumchlorid, Natriumacetat und Eisessig im Bombenrohr auf 210—215°. Die Temperatur muß ziemlich genau innegehalten werden; höhere Temperaturen führen zu starker Verkohlung.

¹⁾ G. Haberland u. G. Kleinert, B. **71**, 470 [1938]; G. Haberland u. H.-J. Siegert, B. **71**, 2619 [1938]. ²⁾ B. **68**, 200 [1935].

³⁾ G. M. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1930**, 745.

⁴⁾ E. Strohbach, B. **34**, 4158 [1901].



Beschreibung der Versuche.

3-Methoxy-naphthyl-essigsäure-(2) (II).

10 g 3-Methoxy-2-diazoaceto-naphthalin (I) werden in 150 ccm Methanol gelöst und mit einer Aufschlämmung von Silberoxyd in Methanol versetzt (10 ccm 10-proz. Silbernitratlösung werden mit Natronlauge gefällt, das Oxyd wird abgesaugt, gewaschen und etwas trocken gesaugt). Das Gemisch wird auf dem Wasserbade erwärmt, wobei alsbald Stickstoffentwicklung und Bildung eines Silberpiegels einsetzen. Nach 1-stdg. Sieden wird Tierkohle zugegeben und filtriert. Die klare Lösung wird nun mit Natronlauge versetzt und 1 Stde. gekocht.

Bei vorsichtigem Ansäuern fallen zuerst die Verunreinigungen, dann die Säure selbst aus. Nach Destillation (Sdp.₁ 210°) und Umlösen aus Methanol hellgelbe Drusen, Schmp. 183°. Ausb. 30% d. Theorie.

4.146 mg Sbst.: 11.01 mg CO₂, 1.91 mg H₂O.

C₁₃H₁₃O₃. Ber. C 72.2, H 5.6. Gef. C 72.4, H 5.2.

β-[3-Oxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure (III).

4.5 g β-Oxy-naphthoesäure werden in 80 ccm trockenem Benzol suspendiert und mit 10 ccm Thionylchlorid 90 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Benzol wird bei vermindertem Druck verdampft und das über-

schüss. Thionylchlorid durch mehrfaches Abdampfen mit frischem Benzol und Äther entfernt. Das zurückbleibende Säurechlorid wird in Äther gelöst und unter Kühlung mit einer ätherischen Lösung von Natrium-acetobernsteinsäure-ester (0.45 g Natrium auf 5.5 g Ester) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach 12 Stdn. wie üblich aufgearbeitet. Beim Ansäuern fällt zuerst die Ketosäure aus, bei stärkerem Ansäuern die β -Oxy-naphthoesäure. Die Ketosäure krystallisiert aus Äther oder Methanol in gelblichen Blättchen, Schmp. 200°.

3.649 mg Sbst.: 9.20 mg CO₂, 1.55 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.8, H 4.9. Gef. C 68.8, H 4.7.

Der Methylester entsteht bei 1-stdg. Erhitzen mit Methanol und Schwefelsäure (9:1). Aus Methanol gelbe Spieße, Schmp. 104°. Mit konz. Schwefelsäure gibt er schöne Rotfärbung.

4.176 mg Sbst.: 10.74 mg CO₂, 1.98 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 69.8, H 5.45. Gef. C 70.1, H 5.3.

γ -[3-Oxy-naphthyl-(2)]-buttersäure (IV).

5 g Zinkspäne, 0.5 g Quecksilberchlorid, 0.25 ccm konz. Salzsäure, 7.5 ccm Wasser werden zur Amalgamierung 5 Min. geschüttelt. Die Flüssigkeit wird abgossen, und 4 ccm Wasser, 9 ccm konz. Salzsäure, 5 ccm Toluol und 2.5 g Ketosäure IV werden nacheinander zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, und alle 6 Stdn. werden je 5 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Dann wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach Umlösen aus Methanol farblose Drusen, Schmp. 133°. Ziemlich schwer löslich in Äther; konz. Schwefelsäure gibt Gelbfärbung.

3.995 mg Sbst.: 10.70 mg CO₂, 2.16 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.0, H 6.1. Gef. C 73.1, H 6.1.

5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxy-phenanthron-(9) (V).

1 g γ -[3-Oxy-naphthyl-(2)]-buttersäure (V) wird in 40 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 10 g Phosphorpentoxyd 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird mit Eiswasser und einigen ccm verd. Natronlauge zersetzt, angesäuert und ausgeäthert. Nach Umlösen aus Methanol farblose Blättchen, Schmp. 226°. Ausb. 30% d. Theorie¹⁾.

3.7-Diacetoxy-naphthoesäure-(2) (VI).

5 g Dioxynaphthoesäure werden in 15 ccm Essigsäure-anhydrid warm gelöst und 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Diese Lösung wird dann in 1 l Wasser von 80° gelöst. Die bei langsamem Abkühlen ausfallenden hellgelben Krystalle werden aus Methanol umgelöst. Farblose Nadeln, Schmp. 178°.

4.113 mg Sbst.: 9.43 mg CO₂, 1.50 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₆. Ber. C 62.5, H 4.2. Gef. C 62.5, H 4.1.

3.7-Diacetoxy-2-diazoaceto-naphthalin (VII).

2.5 g Diacetoxy-naphthoesäure werden mit Thionylchlorid chloriert. Nach Verdampfen des überschüss. Thionylchlorids wird das Säurechlorid in Äther gelöst; dazu gibt man jetzt in kleinen Anteilen überschüss.

Diazomethan in Äther. Man läßt 1 Stde. stehen und kühlt dann stark ab. Hellgelbe Blättchen, Schmp. 157°; Ausb. 80% d. Theorie.

2.940 mg Sbst.: 6.67 mg CO₂, 1.06 mg H₂O. — 7.572 mg Sbst.: 0.582 ccm N (19°, 744 mm).

C₁₆H₁₂O₅N₂. Ber. C 61.5, H 3.8, N 9.0. Gef. C 61.8, H 4.0, N 8.8.

3-Methoxy-9-oxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthron-(5) (VIII).

500 mg Dimethoxy-phenanthrenketon¹⁾ werden in 5 ccm Eisessig gelöst, mit 7.5 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus der Ätherlösung holt man das Oxyketon mit verd. Natronlauge heraus und fällt es aus der alkalischen Lösung mit verd. Salzsäure; citronengelbe Nadeln, Schmp. 218°. Konz. Schwefelsäure löst gelbrot.

4.489 mg Sbst. 12.200 mg CO₂, 2.370 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 74.35, H 5.8. Gef. C 74.2, H 5.9.

9-Acetamino-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthron-(5) (X).

1 g Phenanthrol V wird mit 10 g Natriumacetat, 10 g Ammoniumchlorid und 15 ccm Eisessig gut vermischt und im Bombenrohr auf 210° bis 215° erhitzt. Das dunkle Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser versetzt und sauer ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wird der gelbe krystalline Rückstand aus Benzol + Benzin und aus verd. Methanol umgelöst. Gelbe Drusen, Schmp. 240°. Konz. Schwefelsäure gibt Rotfärbung, die bald grüne Fluoreszenz annimmt. Ausb. 30% d. Theorie.

3.906 mg Sbst.: 0.180 ccm N (21°, 753 mm).

C₁₆H₁₆O₂N. Ber. N 5.5. Gef. N 5.3.

9-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthron-(5) (IX).

Die rohe Acetylverbindung wird 2 Stdn. auf dem Wasserbade mit 20-proz. Salzsäure erwärmt; aus der filtrierten Lösung wird die Base mit Natronlauge gefällt und in Äther aufgenommen. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein gelber öligler Rückstand, der bald krystallin wird. Aus wäßr. Methanol erhält man kleine gelbe Rhomboeder, Schmp. 133°. Konz. Schwefelsäure gibt gelbgrüne Färbung und Fluoreszenz.

2.827 mg Sbst.: 0.159 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₄H₁₃ON. Ber. C 79.5, H 6.2, N 6.6. Gef. N 6.5.

Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon wird durch Erhitzen der methylalkohol. Lösung der Ketobase mit einigen ccm Dinitrophenylhydrazon-Lösung hergestellt. Aus Methanol rote Kryställchen, Schmp. 230—235° (Zers.). Konz. Schwefelsäure gibt Grünfärbung.

3.185 mg Sbst.: 0.495 ccm N (22°, 751 mm).

C₂₀H₁₇O₄N₅. Ber. N 17.9. Gef. N 17.8.

3-Methoxy-9-acetamino-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthron-(5) (XI).

300 mg Oxyketon VIII werden mit 5 g Ammoniumchlorid, 5 g Natriumacetat und 7.5 ccm Eisessig im Bombenrohr 8—9 Stdn. auf 210—215° erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die Ätherlösung neutral gewaschen und getrocknet. Nach mehrfachem Umlösen aus Äther gelbe Nadeln, Schmp. 175°.

5.017 mg Sbst.: 13.205 mg CO₂, 2.840 mg H₂O. — 3.095 mg Sbst.: 0.138 ccm N (22°, 753 mm).

C₁₇H₁₇O₃N. Ber. C 72.05, H 6.00, N 4.95. Gef. C 71.75, H 6.3, N 5.2.