

Nitro-terephthalaldehyd und Chinaldin (XII).

1,8 g Nitro-terephthalaldehyd¹⁾ (1 Mol), 2,8 cm³ frischdestilliertes Chinaldin (2 Mol), 3 cm³ absoluter Alkohol und 4 Tropfen Benzylamin wurden unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 6½ Stunden Kochen liess man über Nacht stehen, wobei die Masse zu einem gelben Krystallkuchen erstarrte. Durch Verreiben mit Äther wurden Verunreinigungen und etwas Ausgangsmaterial entfernt. Der Rest (2,6 g) war durch blosses Umkrystallisieren nicht rein zu erhalten, so dass man die Base in kochendem Amylalkohol löste und noch warm (80—90°) vorsichtig mit 70-proz. Perchlorsäure fällte. Die abgesaugten gelborangen Flocken wurden in kochendem Wasser gelöst, filtriert, und unter Rühren mit überschüssiger 10-proz. Natronlauge versetzt. Die weissgelbe freie Base wog nach Trocknen auf Ton 2,15 g oder 46 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle wurden weissgelbe, bei 172° schmelzende Nadeln erhalten. Die Base ist in Äther schwer löslich, in Alkohol und Essigester mässig und in Amylalkohol, Chloroform oder Dioxan gut löslich.

5,000 mg Subst. gaben 13,305 mg CO₂ und 2,220 mg H₂O

5,039 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (20°, 739 mm)

C ₂₈ H ₂₃ O ₄ N ₃	Ber. C	72,25	H	4,94	N	9,03%
	Gef. „	72,57	„	4,96	„	8,81%

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

87. Synthese des 2,7-Phenanthrolins

(48. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen²⁾)

von Paul Ruggli und Otto Schetty.

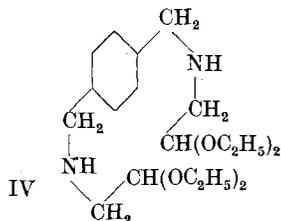
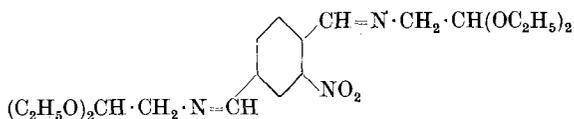
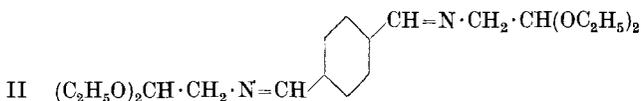
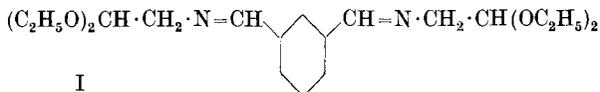
(11. V. 40.)

Die angularen Benzo-dipyridine oder Phenanthroline sind vorwiegend durch Anwendung der *Skraup'schen* Chinolinsynthese auf Diamine der Benzolreihe erhalten worden; sie können als Pyridinochinoline betrachtet werden. In dem Bestreben, auch Isochinolinartige Phenanthroline wie das 2,7-Phenanthrolin (V) darzustellen, haben wir in Erweiterung der Isochinolinsynthese von *C. Pomeranz*³⁾ zweiwertige Aldehyde mit Amino-acetal umgesetzt. Letzteres kondensiert sich leicht mit Isophtalaldehyd, Terephtalaldehyd und Nitro-terephthalaldehyd zu den Verbindungen I, II und III.

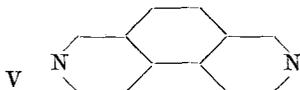
¹⁾ *W. Löw*, *A.* **231**, 364 (1885); *P. Ruggli* und *E. Preiswerk*, *Helv.* **22**, 484 (1939).

²⁾ Letzte Mitteilung voranstehend.

³⁾ *M.* **14**, 117 (1893); **15**, 300 (1894) sowie *Frld.* **4**, 1148 (1894); *D. R. P.* 80 044.



Der direkte Ringschluss dieser Körper mit heisser konz. Schwefelsäure misslingt allerdings wegen der leichten Aufspaltung der $CH=N$ -Doppelbindung. Wir haben daher am Beispiel der Terephthalalverbindung (II) diese empfindliche Stelle durch Hydrierung geschützt¹⁾ und den Ringschluss des p-Xylyl-di-(amino-acetals) (IV) mit 33-proz. Oleum ausgeführt. Unter Abspaltung von 4 Molekeln Alkohol und gleichzeitiger Dehydrierung²⁾ entsteht das 2,7-Phenanthrolin (V), das in farblosen Nadeln vom Smp. 225° krystallisiert und ein krystallisiertes Chromat, Chloroplatinat und Pikrat bildet. Das Di-jodmethylat diente zur Analyse. Die Substanz soll noch weiter untersucht werden.



Experimenteller Teil.

Isophthalal-bis-aminoacetal (I).

1 g Isophthalaldehyd (1 Mol) und 2,5 g Aminoacetal³⁾ (2,5 Mol) werden unter Rühren vermischt, wobei Selbsterwärmung auf 36° und Trübung eintritt. Man erwärmt noch 10 Minuten auf 60°, wobei sich das hellgelbe ölige Kondensationsprodukt vom Wasser abtrennt. Nach Schütteln mit wenig Wasser wird das Öl in Äther aufgenommen und dieser nach Trocknen über Magnesiumsulfat abdestilliert. Da das

¹⁾ Entsprechend einer von *E. Fischer* angegebenen Verbesserung; vgl. *B. 26*, 467, 764 (1893).

²⁾ Auch in dem einfacheren Beispiel von *E. Fischer* trat mit Oleum Dehydrierung ein, während mit konz. Schwefelsäure anscheinend ein hydriertes Isochinolin erhalten wurde; *B. 26*, 764 (1893).

³⁾ Über die Umsetzung von Benzaldehyd mit Aminoacetal vgl. *C. Pomeranz*, *M. 14*, 117 (1893); *15*, 300 (1894); *E. Fischer*, *B. 26*, 467 (1893).

hellgelbe Öl nicht krystallisiert, wird es im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 165° und 13 mm Druck übergeht.

5,230 mg Subst. gaben 12,510 mg CO₂ und 4,060 mg H₂O
 2,900 mg Subst. gaben 0,196 cm³ N₂ (17,5° 747 mm)
 C₂₀H₃₂O₄N₂ Ber. C 65,93 H 8,79 N 7,69%
 Gef. „ 65,24 „ 8,69 „ 7,80%

Terephtalal-bis-aminoacetal (II).

3 g Terephtalaldehyd (1 Mol) und 7,5 g Aminoacetal (2,5 Mol) werden vermischt und nach kurzem Stehen noch 10 Minuten auf 70° erwärmt. Beim Abkühlen und Reiben erstarrt die Masse zu einem festen Krystallbrei, der zur Entfernung von Aminoacetal zweimal mit Wasser verrieben, abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 7,3 g oder 90% der Theorie. Aus Hexan erhält man bei teilweisem Verdunsten farblose, bei 61° schmelzende Krystalle von Terephtalal-bis-aminoacetal. Sie zeigen einen grasartigen Geruch und sind in allen organischen Medien gut löslich. Durch kalte verdünnte Salzsäure wird die Substanz hydrolytisch gespalten.

4,985 mg Subst. gaben 12,010 mg CO₂ und 3,920 mg H₂O
 5,897 mg Subst. gaben 0,388 cm³ N₂ (21,5°, 724 mm)
 C₂₀H₃₂O₄N₂ Ber. C 65,93 H 8,79 N 7,69%
 Gef. „ 65,71 „ 8,79 „ 7,26%

Versuche zum Isochinolin- bzw. Phenanthrolin-Ringschluss¹⁾ mit konz. Schwefelsäure führten zur Hydrolyse.

Nitro-terephtalal-bis-aminoacetal (III).

1 g Nitro-terephtalaldehyd²⁾ (1 Mol) und 2,5 g Aminoacetal (3,33 Mol) werden gemischt und nach kurzem Stehen 10 Minuten auf 60° erwärmt. Zur Entfernung des Aminoacetal-Überschusses versetzt man mit 10 cm³ Wasser und schüttelt dreimal mit je 10 cm³ Äther aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren hinterlässt der Äther ein dunkelorange gefärbtes Öl, das nach zehntägigem Stehen im Eisschrank zu einem harten Krystallkuchen erstarrt, der nach Abpressen auf Ton 1,25 g rohes Kondensationsprodukt liefert. Durch Umkrystallisieren aus Pentan erhält man hellgelbe Krystalle vom Smp. 37°, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind.

4,991 mg Subst. gaben 10,770 mg CO₂ und 3,360 mg H₂O
 3,278 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N₂ (22°, 747 mm)
 C₂₀H₃₁O₆N₃ Ber. C 58,68 H 7,58 N 10,27%
 Gef. „ 58,85 „ 7,53 „ 10,20%

p-Xylylen-bis-aminoacetal (IV).

3 g Terephtalal-bis-aminoacetal (II) wurden in einer Hydrierflasche mit 75 cm³ Alkohol, 75 cm³ Essigester, 12 cm³ Wasser und

¹⁾ Vgl. C. Pomeranz, loc. cit. sowie D.R.P. 80 044, Frdl. 4, 1148.

²⁾ W. Löw, A. 231, 364 (1885); P. Ruggli und E. Preiswerk, Helv. 22, 484 (1939).

2 Spatelspitzen *Raney*-Nickel im Wasserstoffstrom geschüttelt. Nach 3 Stunden kam die Hydrierung zum Stillstand; es waren 375 cm³ Wasserstoff aufgenommen worden (ber. 369 cm³ für 4 H-Atome). Nach Entfernung des Katalysators wurde bis auf 15 cm³ abdestilliert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der honigartige Ätherrückstand wurde zur Entfernung von Spuren Ausgangsmaterial¹⁾ in wenig 10-proz. Salzsäure gelöst und erneut mit Äther ausgeschüttelt. Die saure wässrige Lösung wird nach Zusatz von Soda wieder mit Äther geschüttelt und dieser nach Trocknen über Magnesiumsulfat abdestilliert. Das leicht lösliche honigähnliche Produkt krystallisierte nicht.

2,7-Phenanthrolin (V).

Das Hydrierungsprodukt aus 3 g Terephtalal-bis-aminoacetal wird mit dem gleichen Volum Äther verdünnt und vorsichtig unter Kühlung mit wenig konz. Salzsäure versetzt. Der gelbbraune Brei des Chlorhydrats wird im Vakuum über Natronkalk von überschüssiger Salzsäure befreit und bildet ein orangegelbes wasserlösliches Pulver; Ausbeute 1,9 g.

10 cm³ rauchende Schwefelsäure (33 % SO₃) werden in einem kleinen Kolben auf -10° vorgekühlt und allmählich mit 1,9 g des genannten Chlorhydrates unter Rühren mit dem Thermometer versetzt. Unter Selbsterwärmung entwickelt sich Chlorwasserstoffgas, doch darf die Innentemperatur nicht über $+20^{\circ}$ steigen. Man lässt die dunkel braunrote Masse, welche allmählich Schwefeldioxyd entwickelt, lose verschlossen mindestens 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und giesst dann unter Rühren auf Eis, wobei die Temperatur nicht über $+5^{\circ}$ steigen soll. Die dunkelbraune Lösung wird unter Rühren und Eiskühlung (Temperatur nicht über $+25^{\circ}$) vorsichtig mit konz. Natronlauge neutralisiert und dann durch Zusatz von festem Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht, wobei sich reichlich Natriumsulfat abscheidet. Die ganze Masse wird im Extraktionsapparat 2 Stunden lang ausgeäthert, wobei helles Licht zu vermeiden ist. Dann extrahiert man weitere 10 Stunden mit frischem Äther und schüttelt den Rückstand schliesslich noch zweimal mit Chloroform aus. Die getrockneten Lösungsmittel, welche starke blauviolette Fluoreszenz zeigen, werden auf ein kleines Volum abdestilliert und der Rest verdunstet. Hierbei erhält man farblose Nadeln vom Smp. 225° oder ein hellgelbes Öl, das nach einigen Tagen krystallisiert. Die Ausbeute beträgt nur etwa 0,05 g. Die Base krystallisiert aus Ligroin in farblosen Spiessen, die einen dumpfen Geruch zeigen und sich am Licht und an der Luft verfärben²⁾. Sie lösen sich in den meisten

¹⁾ Unverändertes Terephtalal-bis-aminoacetal wird dabei hydrolysiert und der entstehende Terephtalaldehyd durch das saure Ausäthern entfernt.

²⁾ Auch p-Phenanthrolin färbt sich am Licht gelb bis rötlich; *Zd. H. Skraup* und *G. Vortmann*, M. 4, 572 (1883).

Mitteln mit blauvioletter Fluoreszenz; auch in warmem Wasser ist die Substanz mässig löslich, scheidet aber beim Kühlen nur ein Öl ab. Die wässrige Lösung entfärbt verdünnte Kaliumpermanganatlösung, wie dies auch bei den andern Phenanthrolinen der Fall ist. Die Base löst sich gut in verdünnter Salzsäure und scheidet auf Zusatz von wenig konz. Salzsäure allmählich das schwach gelbgefärbte Chlorhydrat ab.

Die verdünnte salzsaure Lösung ergibt mit Kaliumdichromatlösung einen gelb-orangen mikrokristallinen Niederschlag des entsprechenden Chromats. Mit Platinchlorwasserstoffsäure entsteht eine gelbe kristalline Fällung des Chloroplatinats, die in Wasser nicht, in kochender konz. Salzsäure aber gut löslich ist. Wird eine verdünnte alkoholische Lösung des 2,7-Phenanthrolins mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäure versetzt, so fällt das gelbe, bei 235° schmelzende und in Alkohol lösliche Pikrat aus.

Löst man 0,05 g Base in 15 cm³ Alkohol und versetzt mit Methyljodid, so scheidet sich nach mehrstündigem Erwärmen auf 35—40° allmählich das Di-jodmethylat in prächtigen dunkelbraun-roten kleinen Spiessen ab. Es zersetzt sich bei 258° und ist in Wasser schwer, in Alkohol sehr schwer löslich. Es diente zur Analyse¹⁾.

4,890 mg Subst. gaben 6,175 mg CO₂ und 1,370 mg H₂O

2,749 mg Subst. gaben 0,135 cm³ N₂ (21,5°, 767 mm)

C ₁₄ H ₁₆ ON ₂ J ₂ bzw. C ₁₂ H ₈ N ₂ , 2 CH ₃ J, H ₂ O	Ber. C 34,85	H 3,31	N 5,80%
	Gef. „ 34,44	„ 3,13	„ 5,74%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

88. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe

38. Mitteilung²⁾

Umwandlung von Substanz A in Substanz N

von C. W. Shoppee³⁾ und T. Reichstein.

(14. V. 40.)

Von den zahlreichen in der Nebenniere aufgefundenen Steroiden besitzen weitaus die meisten 21 Kohlenstoffatome. Es konnte bewiesen werden⁴⁾⁵⁾⁶⁾, dass die Anordnung dieser 21 Kohlenstoffatome bei allen dieselbe ist, dass sie nämlich alle Abkömmlinge des Preg-

¹⁾ Auch das Mono-jodmethylat des m- und p-Phenanthrolins sowie das Di-jodmethylat des p-Phenanthrolins kristallisieren mit einer Molekel Krystallwasser. *Zd. H. Skraup* und *G. Vortmann*, *M.* **3**, 579 (1882); **4**, 575 (1883); *A. Kaufmann* und *R. Radosevic*, *B.* **42**, 2615 (1909). Auch die freien Basen o-, m- und p-Phenanthrolin kristallisieren mit Wasser.

²⁾ 37. Mitteilung, vgl. *T. Reichstein*, *H. G. Fuchs*, *Helv.* **23**, 684 (1940).

³⁾ Rockefeller Research Fellow at the University of Basle.

⁴⁾ *T. Reichstein*, *Helv.* **19**, 979 (1936).

⁵⁾ *M. Steiger*, *T. Reichstein*, *Helv.* **20**, 817 (1937).

⁶⁾ *M. Steiger*, *T. Reichstein*, *Helv.* **21**, 161 (1938).