195. Zur Bildung schwerlöslicher Metallsalze bei Oxyverbindungen von Stickstoff-Heterocyclen, Nachtrag

von H. und M. Schenkel-Rudin.

(25. X. 45.)

Zur Ergänzung der ersten Publikation¹⁾ werden die Reindarstellungen und die Eigenschaften des 5-Amino-4-azaphenanthrens und des 5-Brom-4-azaphenanthrens beschrieben.

5-Amino-4-azaphenanthren

Das 5-Amino-4-azaphenanthren erhält man durch Erhitzen der früher beschriebenen 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5) mit konz. NH_3 im Autoclaven auf 300° .²⁾ Es entsteht dabei ein Gemisch von 5-Amino-4-azaphenanthren und 5-Oxy-4-azaphenanthren, das sich durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht trennen lässt. Zur Trennung wurde das Gemisch mit Essigsäure-anhydrid, Eisessig und Kaliumacetat acetyliert, wobei das Acetylaminderivat auskrystallisierte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, besitzt es den Smp. 110° . Nadeln, unter gekreuzten Nicols Auslöschung 45° zur Längsrichtung.

Fluoreszenz im U. V. gelb.

Das 5-Amino-4-azaphenanthren wird durch Verseifen des Acetylproduktes mit Salzsäure (1:1) auf dem Wasserbad erhalten. Beim Abkühlen fällt das Hydrochlorid in äusserst feinen weissen Fäden aus. Diese zeigen unter gekreuzten Nicols Auslöschung parallel der Achse. Die wässrige Lösung des Hydrochlorids wird mit NaOH bis zur beginnenden Trübung neutralisiert und mit Natriumacetat gefüllt. Gelbgrüne Blättchen vom Smp. 93° .

Fluoreszenz im U. V. dunkel rotbraun.

6,330; 4,292 mg Subst. gaben 18,51; 12,52 mg CO_2 und 2,91; 1,99 mg H_2O
6,520; 4,348 mg Subst. gaben 0,857; 0,567 cm^3 N_2 (26° , 739 mm)

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$	Ber. C 80,40	H 5,16	N 14,44%
	Gef. „ 79,80; 79,60	„ 5,14; 5,19	„ 14,59; 14,47%

5-Brom-4-azaphenanthren

Da wir das 5-Brom-4-azaphenanthren aus der Sulfonsäure mit HBr im Bombenrohr nicht erhalten konnten, haben wir es durch Diazotierung des Amins in Salpeter-Phosphorsäure und Behandeln mit Naturkupfer in konz. HBr hergestellt. Das Rohprodukt wurde in Petroläther gelöst und über Al_2O_3 Merck chromatographisch gereinigt. Das 5-Brom-4-azaphenanthren wird dabei nur schwach adsorbiert und mit mehr Petroläther eluiert. Nach Verdampfen des Petroläthers wird der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose rhomboedrische Blättchen vom Smp. 99° . Sie zeigen im Polarisationsmikroskop Auslöschung fast parallel einer Kante.

Fluoreszenz im U. V. dunkel rotviolett.

4,892; 3,530 mg Subst. verbrauchen 2,75; 1,97 cm^3 AgNO_3 ($f = 0,555$)

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NBr}$ Ber. Br 31,0 Gef. Br. 31,20; 30,95%

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ Vgl. H. und M. Schenkel-Rudin, Helv. 27, 1456 (1944).

²⁾ Loc. cit., S. 1461.