

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen chemisch-pharmazeutischen
Forschungsinstitut in Moskau

Über einige Derivate des Phenanthrenchinons

Von A. J. Jakubowitsch und E. Worobjowa

(Eingegangen am 5. Juli 1935)

Manche Derivate des Phenanthrenchinons sind recht schwer zugänglich, so z. B. die Chlorderivate; dagegen kann man die Mehrzahl der Nitro- und Amino-chinone in reiner Form herstellen mit Hilfe von einfachen Operationen und in guten Ausbeuten. Uns erschien es interessant zu untersuchen, ob die Amine zur Herstellung anderer Derivate des Phenanthrenchinons herangezogen werden könnten. Die Darstellung einiger Chlorchinone über die Aminverbindungen sei in der vorliegenden Mitteilung beschrieben.

Von den unbekanntenen Aminen wurde von uns das 2-Amino-9,10-dimethoxy-phenanthren (I) durch Reduktion des 2-Nitro-dimethoxy-phenanthrens hergestellt, wobei das letztere aus dem entsprechenden Nitro-dioxy-derivat durch Methylierung mit Diazomethan gewonnen wurde. Die Reduktion wurde mit Hilfe von Natriumamalgam durchgeführt, da die Versuche, die Reduktion mit Zinn und Zinnchlorür in Salzsäure auszuführen, ergebnislos verliefen. Das Amin wurde in Form seines Chlorhydrates isoliert und charakterisiert, denn die freie Base stellt eine außerordentlich veränderliche Verbindung dar, die sich leicht oxydiert.

Aus einer Reihe von Aminen wurden nach der Sandmeyerschen Reaktion die entsprechenden Chlorderivate des Chinons erhalten. Auf diese Weise wurde in recht guten Ausbeuten aus dem 2- und 4-Amino-phenanthrenchinon das 2- und 4-Chlor-phenanthrenchinon (II und III) dargestellt. Die auf diesem Wege gewonnenen Chlorderivate stellen individuelle

portionsweise eingetragen. Dieser Zusatz wird im Laufe von 2,5 bis 3 Stunden durchgeführt, wobei man die Lösung erhitzt, ohne es aber zum Sieden kommen zu lassen. Nachdem dieser Zusatz beendet ist, trägt man noch 300 g fein gepulvertes Kaliumbichromat innerhalb von 20—30 Minuten ein. Dann wird in ein Eis-Wassergemisch gegossen, stehen gelassen, das Chinon abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Das hell orange gefärbte Produkt wird nach dem Trocknen aus Eisessig (1:13) umkrystallisiert. Gold-orange gefärbte Nadeln, Schmp. 206—207°. Ausbeute 55 g (47% d. Th.).

II. 2-Chlor-phenanthrenchinon

3 g fein verriebenes 2-Amino-phenanthrenchinon werden in einer Mischung von 15 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser gelöst und bei + 2° durch tropfenweisen Zusatz einer Lösung von 1,2 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser diazotiert.

Die erhaltene Diazolösung wird allmählich in eine Lösung von 6 g CuCl in 30 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Die Zersetzung wird bei 70—80° durchgeführt. Der entstandene braune Niederschlag wird filtriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt, wobei noch eine gewisse Menge dieses Niederschlages entsteht. Das so erhaltene, nicht umkrystallisierte Chlorchinon (2,8 g) schmilzt bei 220—230°. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig schied sich die Verbindung in Form von dunkel orangegold gefärbten, flachen Nadeln aus, Schmelzpunkt 243—244°.

Chlorbestimmung nach Carius

0,1255 g Subst.: 0,0720 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2Cl$

Ber. Cl 14,60

Gef. Cl 14,18

III. 2-Chlor-phenanthren-hydrochinon

2 g 2-Chlor-phenanthrenchinon, das bei 242—244° schmilzt, werden in 25 ccm Alkohol aufgelöst und in die Lösung bei 70—75° 1,5 Stunden lang Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung in 250 ccm kaltes Wasser gegossen, dabei scheidet sich ein farbloser Niederschlag, das 2-Chlor-hydrochinon, ab. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag auf dem Trichter im Kohlendioxydstrom getrocknet. Ausbeute an nicht umkrystallisiertem Produkt mit dem Schmelzpunkt 142—145° 1,6 g oder 80% d. Th.

Für die Analyse wird die Substanz aus Ligroin umkrystallisiert, das 1—2 Tropfen Phenylhydrazin enthält. Die rot gefärbte Lösung wird mit etwas Kohle gekocht, filtriert, die ausgeschiedenen Krystalle zuerst mit einem Gemisch von Toluol und Petroläther (1:5) und dann mit reinem Petroläther gewaschen und endlich im Kohlendioxidstrom getrocknet.

Farblose Nadeln; bringt man sie in der geschlossenen Capillare in den auf 130° erhitzten Schmelzpunktsapparat, so sintern sie unter Dunkelfärbung bei 144—146° und schmelzen bei 147—149°. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Essigsäure, unlöslich in Wasser, Petroläther, Benzin. Beim Stehenlassen an der Luft und in Lösung oxydiert sie sich unter allmählicher Dunkelfärbung.

C- und H-Bestimmung

0,1607 g Subst.: 0,4029 g CO₂, 0,0516 g H₂O.

C₁₄H₉O₂Cl Ber. C 68,85 H 3,69 Gef. C 68,38 H 3,59

IV. 4-Chlor-phenanthrenchinon

3 g 4-Amino-chinon werden in 20 ccm Schwefelsäure (d = 1,84) + 18 ccm Wasser aufgelöst, diazotiert und die Diazolösung mit einer Lösung von 6 g CuCl in 40 ccm Salzsäure (d = 1,18) zersetzt. Ausbeute an nicht umkrystallisiertem Produkt 2,9 g. Das Chlorchinon wird mehrfach aus Alkohol (zuerst aus 75%, dann aus reinem) umkrystallisiert und dann in Form von orangefarbenen Nadeln erhalten; Schmp. 162—163°; löslich in Aceton, Essigsäure und Schwefelsäure.

Chlorbestimmung nach Carius

0,1053 g Subst.: 0,0619 g AgCl.

C₁₄H₇O₂Cl Ber. Cl 14,6 Gef. Cl 14,55

V. 4-Chlor-phenanthren-hydrochinon

Die Lösung von 1 g 4-Chlorchinon (Schmp. 160—162°) in 25 ccm Alkohol wird mit Schwefeldioxyd unter den für das 2-Chlor-derivat beschriebenen Bedingungen reduziert. Die erhaltene Lösung des Hydrochinons wird mit Kohle zum Sieden erhitzt, filtriert und von neuem unter Durchleiten von SO₂ aufgeköcht. Die heiße Lösung wird mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann rasch in einer

Eis-Kochsalzmischung abgekühlt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wird die Substanz in Form von farblosen Nadeln erhalten, die sich beim Erhitzen in der geschlossenen Capillare bei 100° dunkel färben, sintern, indem sie sich bei 168—170° zersetzen, und bei 171—172° schmelzen. Ausbeute 0,7 g, 70% d. Th.

4-Chlor-hydrochinon ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, unlöslich in Wasser und Petroläther. Es oxydiert sich leicht beim Aufbewahren an der Luft und in Lösungen und färbt sich dabei allmählich dunkel.

0,1491 g Subst.: 0,3755 g CO₂, 0,0505 g H₂O.

C₁₄H₉O₂Cl Ber. C 68,85 H 3,69 Gef. C 68,68 H 3,79

VI. 2-Nitro-9,10-dimethoxy-phenanthren

2,53 g 2-Nitro-phenanthrenchinon werden in 75 ccm Amylalkohol suspendiert und zur heißen Suspension portionenweise 1,1 g Phenylhydrazin zugesetzt. Nachdem die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, wird zum Sieden erhitzt und die erhaltene weinrote Lösung des 9,10-Dioxy-2-nitro-phenanthrens dann auf +5° abgekühlt. Es werden 15 ccm Amylalkohol und dann eine ätherische Diazomethanlösung zugesetzt, wobei man etwas mehr, als theoretisch notwendig ist, verwendet. Der Zusatz des Diazomethans zur Lösung des Dioxy-derivates erfolgt unter Eiskühlung; dabei bemerkt man eine Stickstoffentwicklung, und zum Schluß hat sich die Reaktionsflüssigkeit orange-gelb gefärbt. Man läßt bei Zimmertemperatur über Nacht stehen, filtriert von ein wenig ausgeschiedenem Nitrochinon ab und engt das Filtrat im Vakuum auf 20—25 ccm ein. Beim Abkühlen scheidet sich aus der Lösung langsam ein hellgelber Niederschlag von Dimethoxy-nitro-phenanthren (1,45 g) ab. Man saugt ab, wäscht mit ein wenig Amylalkohol und dann mit Petroläther. Schmelzpunkt des rohen Produktes: sintert bei 117—119° und schmilzt bei 119—123°. Beim weiteren Einengen der Mutterlauge scheidet sich noch eine gewisse Menge Nitroprodukt aus.

Kleine, hellgelb gefärbte Nadeln aus Alkohol, die bei 125,5—126° sintern und bei 126—127° schmelzen; löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Methoxyl-Bestimmung nach Vieböck

0,0986 g Subst.: Verbrauch an $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 41,66 ccm. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}(\text{OCH}_3)_2$ Ber. $-\text{OCH}_3$ 21,91 Gef. $-\text{OCH}_3$ 21,83

N-Bestimmung (Mikro-Dumas)

5,9508 mg Subst.: 0,283 ccm N (28° , 743 mm).

Ber. N 4,95 Gef. N 5,35

VII. 2-Amino-9,10-dimethoxy-phenanthren-
chlorhydrat

5 g 2-Nitro-9,10-dimethoxy-phenanthren werden in 450 ccm Äthylalkohol gelöst und allmählich mit 150 g 4% Natrium-amalgam im Verlaufe von 1,5 Stunden reduziert. Die Reduktion wird unter Erwärmen auf dem Wasserbade ($65\text{--}70^\circ$), gutem Rühren und Durchleiten von Kohlendioxyd durchgeführt. Nach beendigtem Amalgamzusatz wird noch eine Stunde lang gerührt und CO_2 durchgeleitet, wobei die Temperatur bis zum Sieden des Alkohols gesteigert wird. Die heiße Lösung wird vom Natriumbicarbonat abgesaugt, der Rückstand mit warmem Alkohol gewaschen und das Filtrat auf 30 ccm eingedampft. Dann werden 50 ccm Wasser zugesetzt und mit Salzsäure kongsauer gemacht. Es wird mit Kohle zum Sieden erhitzt, abfiltriert und aus dem Filtrat das salzsaure Amin durch Zusatz des gleichen Volumens konzentrierter Säure ausgefällt.

Farblose, plättchenförmige Krystalle, die einen Stich ins Braune haben: Ausbeute 4,2 g; beim Umkrystallisieren aus 2-prozent. Salzsäure erhält man farblose Nadeln (3,6 g), die in der geschlossenen Capillare, wenn sie in den auf 230° erhitzten Apparat eingeführt werden, bei $257\text{--}258^\circ$ u. Zers. schmelzen.

Chlorbestimmung nach Carius

0,1298 g Subst.: 0,0640 g AgCl.

 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl}$ Ber. Cl 12,24 Gef. Cl 12,19

Stickstoffbestimmung (Mikro-Dumas)

4,4372 mg Subst.: 0,211 ccm N (21° , 757 mm).

Ber. N 4,84 Gef. N 5,40