

Weitere Versuche über das Reten¹

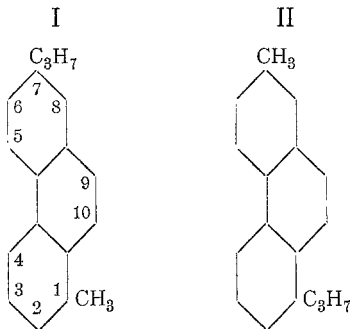
von

Paul Lux.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Bamberger und Hooker² haben festgestellt, daß das Reten ein Methylisopropylphenanthren ist, und sie sprechen sich für die Stellung der Seitenketten in 1, 4 oder 4, 1 aus. Fortner³ konnte dann beweisen, daß die Seitenketten in 1, 7 oder 7, 1 stehen und dem Reten daher eine der beiden Formeln



zukommt.

Meine vor 2 Jahren mitgeteilten Versuche⁴ konnten noch nicht entscheiden, welche von diesen Formeln die richtige ist;

¹ Zum Teile kurz mitgeteilt in den Berichten der Deutschen chem. Ges., 43, 688 (1910).

² Annalen, 229, 102 (1885).

³ Monatshefte für Chemie, 25, 451 (1904).

⁴ Ebenda, 29, 763 (1908).

auch die Fortsetzung meiner Untersuchungen haben noch nicht den gewünschten Abschluß der Arbeit gebracht, ich sehe mich aber trotzdem veranlaßt, über dieselben zu berichten, da inzwischen von anderer Seite die Frage endgültig gelöst wurde und ein Weiterarbeiten meinerseits daher zwecklos erscheint. John E. Bucher¹ ist es nämlich durch glückliche Wahl der Arbeitsbedingungen gelungen, durch direkte Oxydation des Retenchinons mit KMnO_4 in Pyridinlösung und andere Abbaureaktionen zu beweisen, daß die Isopropylgruppe des Retens die Stellung 7 hat und somit dem Reten die Formel I zukommt.

Meine letzten Versuche gingen vom Monoxim des Retenchinons (III) aus; dasselbe wollte ich nach Beckmann umlagern, um zum Retendiphenimid (X) zu gelangen, das ja bei normalem Verlauf der Reaktion zu erwarten war, zumal auch Wegerhoff² aus dem Phenanthrenchinonmonoxim durch Erhitzen desselben mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff das Diphenimid erhielt. Statt des Retendiphenimids entstand jedoch ein »Umlagerungsprodukt zweiter Art«, wie Werner und Piquet³ die Mononitrile der Dicarbonsäuren nannten, welche sie unter anderem auch bei der Umlagerung von zyklischen *o*-Diketonen beim Arbeiten mit Benzolsulfosäurechlorid in Pyridinlösung erhielten. Werner und Piquet haben aus dem Phenanthrenchinonmonoxim das Mononitril der Diphensäure erhalten. Schmelzpunkt 170 bis 172°. Das Retenchinonmonoxim wurde von ihnen ebenfalls nach dieser Richtung untersucht und lieferte ein Mononitril der Retendiphensäure vom Schmelzpunkt 195°. Auch ich erhielt beim Arbeiten mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und HCl ein Mononitril der Retendiphensäure (IV), das aber bei 112 bis 114° schmilzt.

Die so erhaltene Nitrilsäure führte ich durch Kochen mit Kalilauge in die entsprechende Retendiphenamidsäure (XI) über; diese Säure sowie die Nitrilsäure waren durch Kochen mit Alkohol und konzentrierter H_2SO_4 nicht esterifizierbar; es ist demnach die freie Carboxylgruppe der einen Seitenkette

¹ Journ. Americ. Chem. Soc., 32, 374 (1910); Zentralblatt 1910 (I), 1530.

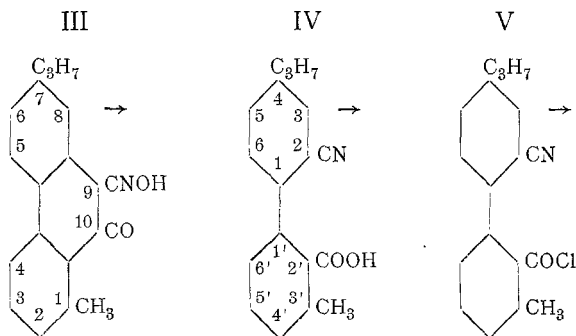
² Annalen, 252, 15 (1889).

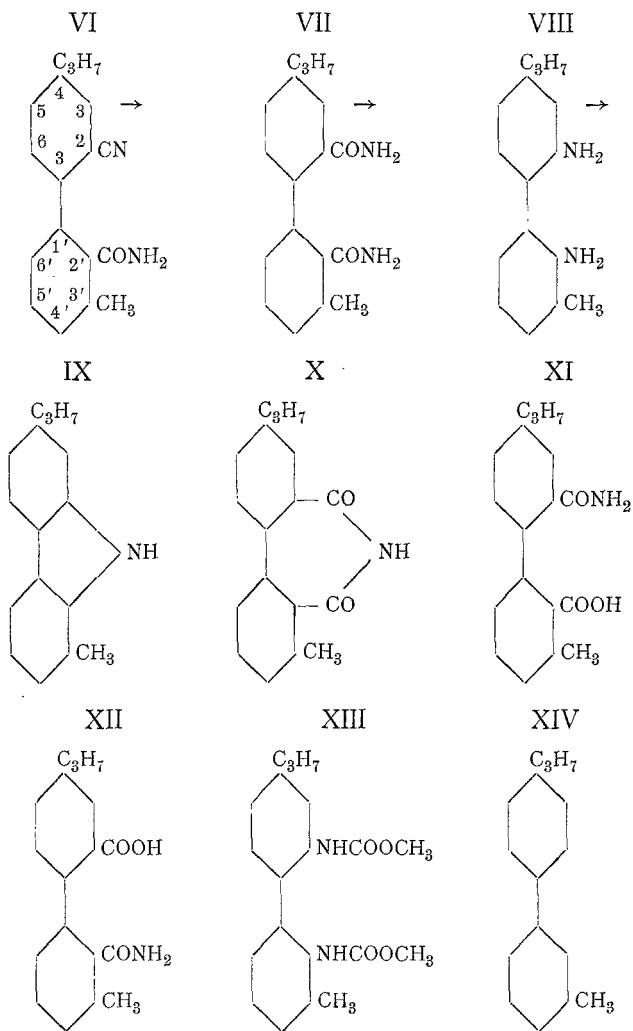
³ Berl. Ber., 37, 4314 (1904).

benachbart und mit Berücksichtigung der Ergebnisse Bucher's gelten für diese beiden Säuren die Formeln IV, respektive XI.

Mit Thionylchlorid behandelt, geht die Nitrilsäure leicht in ihr Säurechlorid (V) über. Bei Einwirkung von Ammoniak wird das Chlor leicht durch die Aminogruppe ersetzt und dadurch das Nitril der Retendiphenamidsäure (VI) erhalten. Letzteres geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in das Retendiphenamid (VII) über, nebenbei entsteht auch ein wenig der zweiten möglichen Retendiphenamidsäure (XII).

Aus dem Retendiphenamid konnte durch den Hofmannschen Abbau das Methylisopropylbiphenyldiamin (VIII) erhalten werden; vorteilhafter schlägt man den Weg über das Urethan ein, welches beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk das Diamin in größerer Reinheit und besserer Ausbeute liefert. Vom Diamin wollte ich durch Diazotieren und Reduzieren zum Methylisopropylbiphenyl (XIV) gelangen, da ich erwartete, daß dasselbe leicht durch Oxydation abgebaut oder durch Synthese dargestellt werden könne. Die gebräuchlichen Methoden lieferten jedoch nicht den gesuchten Kohlenwasserstoff, da infolge der leichten Ringschließung ein Carbazolderivat (IX) entstand. Die erhaltene Verbindung ist nämlich stickstoffhaltig, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die Carbazolreaktion und mit Pikrinsäure ein rotgefärbtes Pikrat. Hier wurde dann die Arbeit abgebrochen.





Experimenteller Teil.

Umlagerung des Retenchinonmonoxims. 2-Mononitril der 3'-Methyl-4-isopropyldiphensäure (IV). Das Retenchinonmonoxim (III) wurde nach den Angaben von Bamberger und Hooker¹ dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Für das reine Präparat fand ich den Schmelzpunkt 130 bis 131° (korr.).

¹ Annalen, 229, 122 (1885).

Zur Umlagerung des Monoxims wurde das Verfahren benützt, welches Graebe und Gnehm jr.¹ beim Chrysochinonmonoxim anwandten. 1 Teil Oxim wurde in 6 bis 8 Teilen Eisessig und 1½ bis 2 Teilen Essigsäureanhydrid gelöst und in einem Kolben, der in siedendes Wasser tauchte, unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas durch 8 Stunden erwärmt; nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in die vier- bis fünffache Menge Wasser gegossen, wobei eine gelbbraune, schmierige Masse ausgeschieden wurde. Nach dem Absetzenlassen wurde die wässrige Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand in Äther aufgenommen, wobei ein Teil, der aus Retenchinon und aus Schmieren bestand, ungelöst blieb; die filtrierte ätherische Lösung wurde mit Barytwasser erschöpfend ausgeschüttelt, in der alkalischen Flüssigkeit der Überschuß an Ba(OH)₂ durch CO₂ entfernt, wobei das ausfallende Bariumcarbonat einen Teil der Schmieren mitriß. Das neutrale Filtrat wurde mit Tierkohle gekocht, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und die ausgeschiedene Säure in Äther aufgenommen. Der Rückstand, der nach dem Verdunsten des Äthers blieb, wurde aus Benzol mehrmals umkrystallisiert. Die Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther und Benzol und schmilzt bei 112 bis 114° (korr.).

I. 0·1975 g Substanz lieferten 0·5614 g Kohlendioxyd und 0·1003 g Wasser.

II. 0·3676 g Substanz lieferten 17·0 cm³ Stickstoff bei 20° und 739·5 mm.

III. 0·4400 g Substanz verbrauchten 15·85 cm³ 1/10 normaler Lauge.

	Gefunden			Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ O ₂ N
	I	II	III	
C	77·520/10	—	—	77·370/10
H	5·680/10	—	—	6·130/10
N	—	5·140/10	—	5·020/10
Molekulargewicht	—	—	278	279

In dieser Verbindung vermutete ich zuerst das Retendiphenimid (X), allein aus der Löslichkeit in Ammoniak und in Natriumbicarbonatlösung geht hervor, daß eine freie Carboxyl-

¹ Annalen, 335, 114 (1904).

gruppe vorhanden sein muß; da ferner beim Kochen mit Lauge eine Amidsäure (XI) entsteht, liegt hier ein dem Retendiphenimid isomeres Mononitril der Retendiphensäure vor. Auffallend ist nur der niedrige Schmelzpunkt im Vergleiche zu den Angaben von Werner und Piquet.¹ Die Säure ist beim mehrstündigen Kochen mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure nicht esterifizierbar, jedenfalls infolge sterischer Behinderung; es kommt ihr demnach die Formel (IV) zu und sie ist daher als 3'-Methyl-4-isopropyldiphensäuremononitril-2 anzusprechen.

2'-Chlorid des 3'-Methyl-4-isopropyldiphensäuremononitrils-2 (V). Das Mononitril löst sich in der Kälte leicht in Thionylchlorid auf; beim freiwilligen Verdunsten des Thionylchlorids bleibt das Säurechlorid krystallisiert zurück; es ist in Benzol und Äther leicht löslich und wurde aus letzterem umkrystallisiert. Es schmilzt bei 96 bis 97° (korr.) und zersetzt sich bei 150°, wobei wahrscheinlich Chlorwasserstoff abgespalten und unter Ringschließung, die bei Ortho- und Diorthoderivaten des Biphenyls so leicht stattfindet, das entsprechende Fluorenderivat gebildet werden dürfte, wie aus der Gelbfärbung der zersetzten Substanz zu schließen ist; beim Kochen des Chlorids mit Wasser oder Alkalien bildet sich das Mononitril (IV) zurück.

0·3021 g Substanz lieferten 0·1445 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ ONCl
Cl.....	11·83	11·92

3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäurenitril-2 (VI). Das Säurechlorid wurde in der zehnfachen Menge Benzol gelöst und Ammoniak eingeleitet. Es schied sich bald Chlorammonium ab, dasselbe wurde abgesaugt, das Filtrat stark eingeeengt und durch Abkühlen das Amidnitril ausgeschieden. Dasselbe ist in Wasser und Alkalien unlöslich, in Benzol und Äther nicht

¹ L. c.

schwer löslich und daraus gut umzukrystallisieren. Es schmilzt bei 141 bis 142·5° (korr.).

- I. 0·2106 g Substanz lieferten 0·5915 g Kohlendioxyd und 0·1115 g Wasser.
 II. 0·2232 g Substanz lieferten 19·4 cm³ Stickstoff bei 18·5° und 745 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ ON ₂
	I	II	
C	77·60	—	77·66
H	5·92	—	6·52
N	—	9·81	10·10

3'-Methyl-4-isopropylidiphenamid (VII). Das Amidsäurenitril wurde mit der 15fachen Menge ungefähr 1½prozentigem alkoholischem Kali 3 Stunden gekocht, die Lösung hierauf in Wasser gegossen und dadurch das gebildete Diamid ausgefällt, während die in geringer Menge entstandene Amidsäure (XII) in Lösung blieb; das Diamid ist in Wasser und Alkalien unlöslich, wenig in kaltem Benzol und Äther, leichter in heißem Benzol und Äther löslich und kann aus Benzol umkrystallisiert werden. Es schmilzt bei 204 bis 206° (korr.).

- I. 0·1873 g Substanz lieferten 0·5004 g Kohlendioxyd und 0·1140 g Wasser.
 II. 0·1818 g Substanz lieferten 14·8 cm³ Stickstoff bei 21° und 748·5 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ O ₂ N ₂
	I	II	
C	72·86	—	72·92
H	6·81	—	6·80
N	—	9·12	9·50

3'-Methyl-4-isopropylbiphenyl-2, 2'-diamin (VIII). Das Diamid wurde nach Hofmann abgebaut. 5 g Diamid wurden mit 500 cm³ einer Bromlauge, welche aus 11 g Brom und 40 g Kaliumhydroxyd pro Liter bereitet war, am Wasserbad eine Stunde erwärmt; die Flüssigkeit färbte sich rotbraun und schied eine in der Hitze ölige Masse ab, welche an der Oberfläche schwamm und beim Erkalten erstarrte. Dieselbe wurde abgehoben, in Äther aufgenommen und der Lösung durch Ausschütteln mit Salzsäure das Diamin entzogen. Die salzsaure

Lösung wurde zur Trockene verdampft, das stark gefärbte Chlorhydrat mit Wasser und Tierkohle gekocht, filtriert, mit Ammoniak die freie Base gefällt und dieselbe aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkrystallisiert; das fast reinweiße Diamin schmolz bei 89 bis 90° (korr.). Ein großer Teil des Diamids wird dabei nicht angegriffen und kann zurückgewonnen werden. Ausbeute an ungereinigtem Diamin zirka 1 g. Das Arbeiten mit unterchlorigsaurem Natron bot keinen Vorteil.

0·2141 g Diamin lieferten 22·2 cm³ Stickstoff bei 18° und 746 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₂₀ N ₂
N	11·75	11·69

Das *Chlorhydrat des Diamins*, das mehrmals aus Wasser und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde, schmilzt unscharf unter vorangehender Schwarzfärbung oberhalb 240°.

0·2156 g Diaminchlorhydrat lieferten 0·1972 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₂₂ N ₂ Cl ₂
Cl	22·62	22·64

Bessere Ausbeute und ein reineres Diamin erhält man, wenn man nach dem von E. Jeffreys¹ ausgearbeiteten Verfahren zuerst das Urethan darstellt und dasselbe über gelöschtem Kalk destilliert. 5 g Diamid wurden in 30 cm³ Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 1·5 g Natrium in 50 cm³ Methylalkohol und hierauf tropfenweise mit 5·5 g Brom versetzt, am Wasserbad 10 Minuten erwärmt, filtriert und mit Essigsäure neutralisiert; beim Erkalten krystallisiert eine weiße, in Wasser unlösliche Verbindung aus, welche bei 230°

¹ Ber. Ber., 30, 898 (1897).

unter Zersetzung schmilzt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 239 bis 241°.

Eine Methoxylbestimmung ergab für das Diurethan (XIII) ein zu niedriges Resultat, vielleicht eine Folge der äußerst schweren Zersetzbarkeit solcher Urethane. Daß aber diese Verbindung doch vorgelegen hat, ergibt der Verlauf des folgenden Versuches:

Das Urethan wurde mit der fünffachen Menge gelöschten Kalkes gemengt und in einer Retorte erhitzt; das Diamin destilliert fast farblos über, außerdem eine ganz kleine Menge einer zweiten weißen Verbindung, die jedoch in Salzsäure unlöslich ist und dadurch entfernt werden kann. Dieselbe ist in Äther löslich und schmilzt bei 231 bis 232°; sie könnte daher der Zersetzung entgangenes Urethan sein.

Es wurde nun versucht, das Diamin zu diazotieren und zum Methylisopropylbiphenyl abzubauen. Das Diamin wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, Kaliumnitrit in berechneter Menge zugefügt und die Lösung langsam in gekühlte alkalische Zinnchlorürlösung eingetragen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung schied sich eine dunkel gefärbte harzige Masse ab, welche in Benzol aufgenommen und mit Kohle gekocht wurde. Das Filtrat hinterließ beim Verdunsten eine dunkelbraune Masse; dieselbe wurde in Methylalkohol gelöst und mit einer gesättigten methylalkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Es fiel ein stark rot gefärbtes Pikrat aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und aus Benzol bei 166 bei 167° (korr.) schmolz. Das Pikrat wurde durch Versetzen mit konzentriertem Ammoniak zersetzt. Die zurückgewonnene Verbindung wurde mehrmals aus Petroläther unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert. Die Substanz krystallisiert in kleinen, fettig glänzenden Schüppchen und schmilzt bei 124° (korr.).

Ich erwartete, daß bei diesem Abbau der Kohlenwasserstoff, das 3'-Methyl-4-isopropylbiphenyl (XIV) entstehen werde. Eine solche Verbindung dürfte jedoch kein Pikrat geben, da solche beim Biphenyl und seinen Homologen nicht bekannt sind. Nun könnte statt des Biphenylderivates durch Ring-

schließung auch das entsprechende Biphenylenoxyd¹ oder das Carbazol² entstanden sein. Da nun die Verbindung beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure so wie das Carbazol eine Blau- bis Grünfärbung gibt und die methylalkoholische Lösung der Verbindung beim Zugießen einer Pikrinsäurelösung sofort ein lebhaft rot gefärbtes Pikrat³ ausscheidet, so ist diese Substanz als Methylisopropylcarbazol (IX) anzusprechen, wofür auch die Stickstoffbestimmung spricht. Auffallend ist nur der niedrige Schmelzpunkt.

0·1705 g Substanz lieferten 9·8 cm³ Stickstoff bei 19·5° und 743 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ N
N	6·44	6·29

Es wurde auch versucht, das entsprechende Biphenol durch Verkochen der Diazolösung mit Wasser darzustellen. Das Resultat war negativ.

3'-Methyl-4-isopropyldiphen-2'-amidsäure-2 (XI). Das Mononitril wurde mehrere Stunden mit wässriger Kalilauge (10⁰/₀) gekocht; beim Ansäuern fiel eine weiß gefärbte Säure aus, welche mit Äther aufgenommen wurde. Nach einiger Zeit krystallisierte sie aus der ätherischen Lösung zum größten Teil wieder aus, wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. In kaltem Benzol und Äther ist sie schwer, in siedendem Benzol und Äther leichter löslich, in Wasser ist sie unlöslich. Schmelzpunkt 202 bis 204° (korr.).

I. 0·2164 g Substanz lieferten 0·5800 g Kohlendioxyd und 0·1182 g Wasser.

II. 0·4283 g Substanz lieferten 18·7 cm³ Stickstoff bei 18° und 741·5 mm.

III. 0·5146 g Substanz verbrauchten 17·6 cm³ $\frac{1}{10}$ normaler Lauge.

¹ Täuber und Halberstadt (Berl. Ber., 25, 2746 [1892]) erhalten beim Diazotieren und Verkochen von *o,o'*-Diaminobiphenyl das Biphenylenoxyd.

² Täuber (Berl. Ber., 24, 200 [1891]) stellt Carbazol durch Diazotieren und Reduzieren mit Kaliumsulfid aus dem *o*₂-Diaminobiphenyl dar.

³ Das Pikrat des Carbazols (Schmelzpunkt 182°) ist gleichfalls rot gefärbt. Biphenylenoxyd liefert nur schwierig ein Pikrat, welches aber gelb gefärbt ist. Goldschmiedt und Schmidt, Monatshefte für Chemie, 2, 14 (1881).

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{14}H_{19}O_3N$
C	73·100/10	—	—	72·680/10
H	6·110/10	—	—	6·440/10
N	—	4·890/10	—	4·730/10
Molekulargewicht	—	—	294	297

Diese Säure ist ebenso wie das Mononitril, aus dem sie entstanden ist, nicht mit Alkohol und Schwefelsäure esterifizierbar; sie ist demnach eine 3'-Methyl-4-isopropyl-diphen-2'-amidsäure-2 (XI).

Als ich zum erstenmal das Reaktionsprodukt aufarbeitete, das die Beckmann'sche Umlagerung des Retenchinonmonoxims lieferte, fand ich auch diese Säure neben dem Mononitril vor; sie dürfte aber damals beim Kochen der in Bariumhydroxydlösung aufgenommenen Säuren mit Tierkohle entstanden sein, da ich das Entfernen des Hydroxyüberschusses mit Kohlendioxyd erst bei späteren Aufarbeitungen anwendete; die Amidsäure wurde daher wahrscheinlich durch Verseifung des Mononitrils gebildet (siehe p. 943).

3'-Methyl-4-isopropyl-diphen-2'-amidsäure-2' (XII). Bei der Verseifung des Amidnitrils wurde in geringer Menge auch eine Säure gewonnen. Dieselbe kann nur die zweite mögliche Amidsäure sein, indem durch weitergehende Einwirkung der Kalilauge die Nitrilgruppe bis zur Carboxylgruppe verseift wurde. Auf die andere Amidogruppe konnte die Kalilauge nicht einwirken, da sterische Behinderung vorliegt. Diese Amidsäure gleicht in ihrer Löslichkeit der ersten, wurde ebenfalls aus Benzol umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 198 bis 199° (korr.).

I. 0·2842 g Substanz lieferten 12·0 cm³ Stickstoff, gemessen bei 20° und 740·5 mm.

II. 0·3172 g Substanz verbrauchten 10·85 cm³ 1/10 normaler Lauge.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{18}H_{19}O_3N$
N	4·700/10	—	4·730/10
Molekulargewicht	—	292	297