

r-Ecgonin, $C_9H_{15}O_3N$.

In Wasser sehr leicht, in Alkohol auch in der Hitze schwer löslich. Scheidet sich aus der Lösung in Weingeist in wasserfreien, luftbeständigen, rhombenförmigen Krystallen ab, die bei 251° unter Zersetzung schmelzen. Reagirt neutral, ist in schwefelsaurer Lösung beständig gegen Permanganat.

0.2034 g Sbst.: 0.4345 g CO_2 , 0.1524 g H_2O . — 0.1380 g Sbst.: 12.6 ccm N (10° , 725.5 mm).

$C_9H_{15}O_3N$. Ber. C 58.32, H 8.18, N 7.58.

Gef. » 58.26, » 8.32, » 7.86.

Chlorhydrat. Feine, weiche Nadeln; enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, das erst bei 120° abgegeben wird, und schmilzt unter Aufschäumen bei 149° . In Wasser äusserst leicht, in Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, leichter in der Hitze löslich.

Aurat. Viel leichter löslich in Wasser als das Goldsalz der O-Carbonsäure. Spiessige Nadeln vom Schmp. 213° (Zersetzung).

Methylester. In Wasser sehr leicht, in Aether recht schwer löslich. Lässt sich aus Essigester umkrystallisiren und bildet Nadeln vom Schmp. 125° . Das Jodmethylat des Esters bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 182° .

r-Cocaïn. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; krystallisirt aus Ligroïn in sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 80° . Liefert Fällungen mit Pikrinsäure, Goldchlorid und Platinchlorid und giebt ebenso wie Rechtscoçaïn und im Gegensatz zum Linkscocaïn ein schwerlösliches Nitrat. Das Chlorhydrat des r-Cocaïns scheidet sich aus alkoholischer Lösung in durchsichtigen, rautenförmigen und sechseckigen Täfelchen vom Schmp. 194° (Zersetzung) aus. Das synthetische Präparat wirkt auf die Zunge wie natürliches Cocaïn.

222. Julius Schmidt und Max Strobel:**Ueber das 9-Amidophenanthren.****(Studien in der Phenanthrenreihe. II. Mittheilung.)**

(Eingegangen am 4. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Vor kurzem¹⁾ hat der eine von uns durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren Mononitrobisdihydrophenanthrenoxyd erhalten, das sich durch Behandeln mit Natriummethylat in ein Mononitrophenanthren vom Schmp. $116-117^{\circ}$ überführen liess. Für das Letztere wurde auf Grund seiner Bildungsweise angenommen, dass der Nitrogruppe die Stellung 9 zukomme.

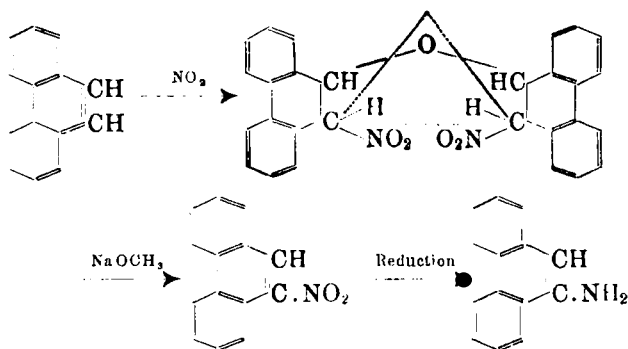
¹⁾ Diese Berichte 33, 3251 [1900].

Wir haben dieses Nitrophenanthren einer eingehenden Untersuchung unterzogen und berichten zunächst über dessen Ueberführung in Amidophenanthren.

Sie gelingt leicht mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das so entstehende Amidoderivat ist identisch mit demjenigen, welches Pschorr aus der β (9)-Phenanthrencarbonsäure durch Austausch der Carboxyl- gegen die Amido-Gruppe gewinnen konnte¹⁾.

Durch diese Identität ist mit Sicherheit erwiesen, dass sich die Amidogruppe in Stellung 9 befindet, und dass die frühere Annahme²⁾ betreffs der Constitution des Bismonitrodihydrophenanthrenoxydes und des Mononitrophenanthrens vom Schmp. 116—117° richtig ist.

Die Bildung des 9-Amidophenanthrens aus dem Phenanthren lässt sich demnach durch folgende Formelreihe zum Ausdruck bringen:



Es sei besonders darauf hingewiesen, dass die Ausbeute an Amidophenanthren, bezogen auf das angewandte Phenanthren, keineswegs eine gute ist. Man findet diesbezügliche Zahlenangaben im experimentellen Theil der Abhandlung. Die einzelnen Reactionsphasen, wie sie obiges Schema andeutet, sind aber experimentell leicht durchführbar, sodass sich diese Methode trotzdem zur Gewinnung des 9-Amidophenanthrens eignet, wenn genügende Mengen reinen Phenanthrens zur Verfügung stehen.

Das 9-Amidophenanthren zeigt auch in reinstem Zustande keinen ganz scharfen Schmelzpunkt. Es sintert beim Erhitzen von 130° ab und schmilzt dann bei 135—136°.

Deshalb sei hervorgehoben, dass es sich am besten mit Hülfe des Monobenzoylderivates — weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 199° — identificiren lässt.

¹⁾ Hr. Dr. Pschorr hat seine diesbezüglichen Versuche, über die er erst später zu berichten gedenkt, fast gleichzeitig mit den unsrigen und unabhängig von denselben ausgeführt.

²⁾ Diese Berichte 33, 3252 [1900].

Von den Amidophenanthrenen, welche J. A. Schmidt¹⁾ flüchtig beschrieben hat, scheint keines mit dem 9-Amidophenanthren identisch zu sein.

Experimenteller Theil.

Darstellung des 9-Amidophenanthrens.

Die Gewinnung des Bismononitrodihydrophenanthrenoxydes und die Ueberführung desselben in 9-Nitrophenanthren geschieht in der Weise, wie sie der Eine von uns früher²⁾ beschrieben hat. Man behandelt das Phenanthren am zweckmässigsten in Portionen von je 100 g in benzolischer Lösung mit Stickstoffdioxid und erhält dabei, wie wir durch eine grosse Anzahl von Versuchen feststellten, je 8–12 g des Oxydes, wenn das Stickstoffdioxid durch Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure dargestellt wird. Die Addition verläuft rascher und die Ausbeute wird etwas besser bei Verwendung von Stickstoffdioxid, das durch Glühen von Bleinitrat gewonnen ist. Je 100 g Phenanthren liefern in diesem Falle ca. 15 g des Oxydes.

Die Ueberführung dieses Oxydes in das 9-Nitrophenanthren möchten wir, da die genaue Einhaltung der von uns ermittelten Bedingungen nothwendig ist, nachfolgend noch einmal beschreiben:

Je 30 g des Oxydes werden mit 50 ccm Methylalkohol sehr fein angerieben³⁾ und dann in eine heisse Lösung von 30 g Natrium in 550 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach 1–2 Minuten langem Kochen unter lebhaftem Umschütteln entsteht eine gelbrothe Lösung, welche von dem sehr geringen gelben Rückstand rasch abgegossen wird. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich 14–15 g 9-Nitrophenanthren ab, die aus etwa der 20-fachen Gewichtsmenge Aethylalkohol umkrystallisirt werden und dann rein sind. (Schmp. 116–117°.)

Eine eingehende Beschreibung des Mononitrophenanthrens und seiner Stellungsisomeren⁴⁾ wird in einer besonderen Mittheilung erfolgen.

Die Reduction des 9-Nitrophenanthrens zu 9-Amidophenanthren geschieht zweckmässig nach dem Verfahren, welches vor Kurzem Meisenheimer⁵⁾ bei der Reduction des Mesonitroanthracens angewandt hat.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1153 [1879]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3253 [1900].

³⁾ Wenn man nicht fein genug verreibt, bleibt viel Oxyd unverändert.

⁴⁾ Es ist uns gelungen, die fünf möglichen Mononitrophenanthrene zu isoliren.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 3547 [1900].

5 g Nitrophenanthren werden in 100 ccm kochendem Eisessig gelöst; zu der Lösung fügt man eine heisse Lösung von 50 g Zinnchlorür in 50 ccm concentrirter Salzsäure. Die Flüssigkeit wird eine halbe Stunde lang rückfliessend gekocht. Schon in der Siedehitze erfolgt die Ausscheidung des Zinndoppelsalzes; sie wird beim Erkalten der Flüssigkeit vollständig, sodass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von rosettenförmig gruppirten Krystallwarzen geseht.

Die Krystalle werden scharf abgesogen und sofort mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak fein verrieben. Dem Gemenge von Zinnhydroxyd und Amidophenanthren wird das Letztere durch Digestion mit 100 ccm Alkohol entzogen. Dann filtrirt man vom Zinnhydroxyd ab und füllt die im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden Lichte schwach blau gefärbte, alkoholische Lösung durch allmählichen Zusatz des 3—4-fachen Volumens Wasser.

Man erhält so das Amidophenanthren als weissen flockigen Niederschlag¹⁾, der rasch abfiltrirt und auf Thon getrocknet wird.

Ausbeute 4—4.3 g.

Das Amidophenanthren, wie es bei dieser Darstellungsweise resultirt, schmilzt unter vorhergehendem Erweichen (von ca. 130° ab) bei 135—136° zu einer schwach rosa gefärbten Flüssigkeit und erwies sich, wie ein genauer Vergleich zeigte, identisch mit dem von Pschorr aus der 9-Phenanthrencarbonsäure erhaltenen Präparat. Der Schmelzpunkt der Verbindung wird durch Umkrystallisiren nicht schärfer.

In trockenem Zustand färbt sich das Amidophenanthren an der Luft allmählich, in feuchtem nach kurzer Zeit rosa. Es löst sich spielend in Aether, Benzol, Essigester, Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol. Aus der heissen, absolut-alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in glänzenden, schwach braungelben Prismen ab, die häufig an beiden Enden zugespitzt und concentrisch zu Drusen vereinigt sind. Dieselben schmelzen unter Erweichen von 130° ab bei 135—136°.

Zur Reinigung wird das Amidophenanthren am besten in heissem Alkohol gelöst und die mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte, heisse Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Oder man löst das Amidophenanthren in Eisessig, verdünnt die Lösung mit Wasser und scheidet es durch Zusatz von Kalilauge wieder ab.

Da es unzersetzt sublimirbar ist, kann auch die Sublimation zur Reinigung dienen; sie ist indessen nicht gerade vortheilhaft.

¹⁾ Die alkoholische Lösung des Amidophenanthrens nimmt beim Stehen an der Luft allmählich eine rosa Farbe an, die Base wird daher nur bei raschem Arbeiten als rein weisser Niederschlag erhalten.

Beim Uebergiessen des Amidophenanthrens mit kalter, concentrirter Schwefelsäure erhält man eine grüne Flüssigkeit, die beim Erwärmen gelb, beim Verdünnen mit Wasser wieder farblos wird. Fügt man zu der grünen Lösung in concentrirter Schwefelsäure einen Tropfen Kaliumbichromatlösung, so wird sie braunroth.

Das zur Analyse verwandte Amidophenanthren war aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1844 g Sbst.: 0.5876 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1627 g Sbst.: 9.8ccm N (7.5°, 747 mm).

C₁₄H₁₁N. Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 86.91, » 5.91, » 7.17.

Salze und Derivate des 9-Amidophenanthrens.

Die Salze und Derivate des 9-Amidophenanthrens krystallisiren im Allgemeinen sehr gut.

Das *Chlorhydrat*, C₁₄H₁₁N.HCl, wird am besten dargestellt, indem man die heisse alkoholische Lösung der Base mit wässriger, rauchender Salzsäure versetzt. Es scheidet sich dann in silberglänzenden, weissen Prismen ab, die sogleich analysenrein sind.

0.2292 g Sbst.: 0.1442 g AgCl.

C₁₄H₁₂NCl. Ber. Cl 15.48. Gef. Cl 15.56.

Das Salz ist in Wasser ausserordentlich schwer löslich und scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in weissen, rosettenförmig vereinigten Nadeln ab. In Alkohol löst es sich bedeutend leichter als in Wasser.

Es schmilzt unter schwacher, vorhergehender Färbung bei ca. 275° unter lebhafter Gasentwicklung.

Das *Pikrat* C₁₄H₁₁N.C₆H₃N₃O₇

erhält man durch Vermischen kalt gesättigter, alkoholischer Lösungen von Amidophenanthren und Pikrinsäure. Das Flüssigkeitsgemisch bleibt zunächst klar, erst bei längerem (12-stündigem) Stehen scheidet sich aus demselben das Pikrat in prächtig grünen, zu Rosetten vereinigten Nadeln ab.

Beim Erhitzen färbt sich das grüne Pikrat zunächst von etwa 125° ab gelb, bei 180° beginnt deutliche Dunkelfärbung, bei 190° schmilzt es unter lebhafter Gasentwicklung zusammen.

0.2176 g Sbst.: 25.0 ccm N (12°, 733 mm).

C₂₀H₁₄N₄O₇. Ber. N 13.27. Gef. N 13.14.

Hervorzuheben wäre noch, dass sich das grüne Pikrat in den bekannten Lösungsmitteln mit gelber Farbe löst, und dass es, je nachdem es aus den Lösungen rasch oder langsam zur Ausscheidung kommt, in gelben oder grünen Krystallen erscheint. So z. B. wird

es beim Abkühlen der heissen alkoholischen oder der heissen wässrigen Lösung in hellgelben Flocken erhalten, die unter dem Mikroskop zu Büscheln und Ballen vereinigte Nadeln darstellen. Diese Verschiedenheit in der Farbe beider Modificationen ist nicht etwa auf einen Unterschied in der Zusammensetzung derselben zurückzuführen, vielmehr sind die gelben und grünen Krystalle gleich zusammengesetzt und beide frei von Krystallalkohol.

Monoacetyl-amidophenanthren, $C_{14}H_9.NH.CO.CH_3$.

Zur Darstellung desselben übergiesst man das Amidophenanthren mit etwa der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und erwärmt auf dem Wasserbade, bis alles in Lösung gegangen ist. Die intensiv grüne Lösung wird nach dem Abkühlen allmählich mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, wodurch das Acetylderivat zur Abscheidung kommt.

Es wird aus Alkohol unter Kochen mit Thierkohle umkrystallisiert und dann in kleinen weissen Nadeln erhalten, die sich zu Flocken zusammenballen.

Die Verbindung schmilzt unter Sintern von 205° ab, bei $207-208^{\circ}$ zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

0.2260 g Subst.: 11.6 ccm N (13° , 732 mm).

$C_{16}H_{13}ON$. Ber. N 5.96. Gef. N 5.84.

Monobenzoyl-amidophenanthren, $C_{14}H_9.NH.CO.C_6H_5$.

Die Verbindung kann leicht nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt werden, indem man die ätherische Lösung des Amidophenanthrens mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt. Das Benzoylderivat scheidet sich, da es in Aether schwer löslich ist, sofort ab und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, seidenglänzende Nadeln.

Es schmilzt scharf bei 199° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

0.1988 g Subst.: 8.3 ccm N (13° , 735 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.77.

Wegen der leichten Bildungsweise und des scharfen Schmelzpunktes eignet sich das Benzoylderivat sehr gut zur Identificirung des 9-Amidophenanthrens.

9-Phenanthrylurethan, $C_{14}H_9.NH.CO.OC_2H_5$.

Die Verbindung wurde durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Amidophenanthren in verdünnter, absolut-ätherischer Lösung bereitet. Sie hinterbleibt beim Eindunsten der vom salzsaurer Amidophenanthren getrennten, ätherischen Lösung als gelblich-

weisse Masse und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln erhalten, die bei 156—158° schmelzen.

0.2540 g Sbst.: 12.10 ccm N (11.5°, 737 mm).

$C_{17}H_{15}NO_2$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.49.

Benzal-amidophenanthren, $C_{14}H_9 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$.

Die Lösung von Amidophenanthren in der 20-fachen Menge Alkohol wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Benzalderivat scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit zunächst als Oel ab, das bei längerem Stehen zu Krystallwarzen erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet die Benzalverbindung gelbe Prismen, die bei 108—109° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

0.2032 g Sbst.: 8.8 ccm N (11°, 737 mm).

$C_{21}H_{15}N$. Ber. N 4.97. Gef. N 4.99.

Symm. 9-Phenanthryl-phenyl-harnstoff, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$,

wird erhalten, wenn man die Lösung des Amidophenanthrens in absolutem Aether mit Phenylcyanat vermischt. Nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallmagma.

Der Harnstoff wurde, da er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht. Beim Erhitzen sintert er von 260° ab und schmilzt bei 290° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.2278 g Sbst.: 18.0 ccm N (12°, 726 mm).

$C_{21}H_{16}N_2O$. Ber. N 8.97. Gef. N 8.95.

Symm. 9-Phenanthryl-phenyl-thioharnstoff, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Die Lösung von Amidophenanthren in absolutem Aether wird mit Phenylsenföl versetzt. Bei längerem Stehen (2—3 Tage) scheidet sich der Thioharnstoff allmählich in kugeligen Krystallwarzen am Boden des Gefässes ab. Er ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus Benzol in kleinen, weissen Kryställchen, die bei 194—195° zu einer schwach gelben Flüssigkeit schmelzen.

0.2769 g Sbst.: 21.9 ccm N (12°, 726 mm).

$C_{21}H_{16}N_2S$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.70.

Die Untersuchung des 9-Amidophenanthrens wird fortgesetzt.

Stuttgart, Technische Hochschule.