

392. A. Werner und J. Kunz: Ueber Phenanthrylamine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli 1901.)

Eine Notiz in der von J. Schmidt veröffentlichten Arbeit¹⁾: »Ueber das 9-Amidophenanthren«, aus der wir ersehen, dass sämtliche isomeren Nitrophenanthrene haben dargestellt werden können, veranlasst uns, über Versuche zu berichten, die, ohne die Nitrophenanthrene als Zwischenprodukte zu benutzen, zur Gewinnung von zwei isomeren Phenanthrylaminen geführt haben.

Unsere Versuche schliessen sich an eine Reihe von Arbeiten an, die in den letzten Jahren im biesigen Laboratorium über Phenanthren-abkömmlinge durchgeführt worden sind und deren Resultate binnen Kurzem im Zusammenhange mitgetheilt werden sollen.

Bei unseren Versuchen sind wir von zwei aus Phenanthrenmonosulfosäuren dargestellten Phenanthrolen ausgegangen. Das eine Phenanthrol ist identisch mit demjenigen, welches Pschorr²⁾ aus Dimethylmorphol (3,4-Dimethoxyphenanthren) durch rauchenden Jodwasserstoff gewonnen hat, es ist also 3-Phenanthrol. Die Darstellung desselben, vom Phenanthren ausgehend, ist von Löwenstein³⁾ schon vor drei Jahren beschrieben worden. Das zweite Phenanthrol⁴⁾, das als Ausgangsmaterial gedient hat, ist bis jetzt auf anderem Wege nicht erhalten worden. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Hydroxylgruppe in diesem Oxyphenanthren die 2-Stellung einnimmt, und wir werden es dem entsprechend als 2-Phenanthrol bezeichnen.

Die ersten Versuche zur Darstellung des 3-Phenanthrylamins sind von T. Frey⁵⁾ unternommen worden; er erhielt 3-Oxyphenanthren mit Chlorcalciumammoniak und gewann dabei eine Base, die den Schmp. 143° zeigte; sie entsteht nach dieser Methode jedoch in so

¹⁾ Diese Berichte 34, 1463 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 33, 1821 [1900].

³⁾ B. Löwenstein, Ueber einige Derivate des Phenanthrens. Inaugural-dissertation, Zürich 1898.

⁴⁾ Dieses Phenanthrol entsteht aus einer Sulfosäure, die sich nach Gräbe's Vorschrift für die Sulfurirung von Phenanthren bildet. Bei der Absättigung mit Baryumcarbonat fällt diese Sulfosäure als schwer lösliches Baryumsalz mit dem Baryumsulfat aus und kann durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Gemisch isolirt werden. Beim Eindampfen der mit Kali abgesättigten Lösung erhält man ein blättriges Kaliumsalz, das durch Verschmelzen mit Alkali das neue Phenanthrol gibt, welches Letztere in gewohnter Weise isolirt wird. Aus Ligroin umkristallisiert, bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 169°.

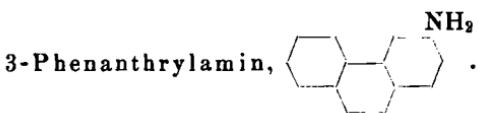
⁵⁾ T. Frey, Ueber einige Derivate des Phenanthrens. Inauguraldissertation, Zürich 1900.

schlechter Ausbeute, dass wir damals auf eine genauere Untersuchung verzichten mussten. Die Möglichkeit, dass das Ammoniak, in anderer Form zur Einwirkung gebracht, das Amidophenanthren in besserer Ausbeute liefern würde, veranlasste uns, diesbezügliche Versuche wieder aufzunehmen. Wir haben im Wesentlichen zwei Methoden erprobt: 1. Die Einwirkung von wässrigem Ammoniak unter Druck bei 200—220° und 2. diejenige von Acetamid, resp. eines Gemisches von Natriumacetat, Chlorammonium und Eisessig bei höherer Temperatur. Die Ausbeuten sind am besten beim letzten Verfahren; man gewinnt an rohem Acetamidophenanthren etwa das Gewicht des angewandten Phenanthrols.

Es hat sich aber im Verlauf der Untersuchung die eigenthümliche Thatsache ergeben, dass die aus dem Acetylterivat durch Spaltung gewonnene Base im Schmelzpunkt verschieden ist von derjenigen, die Frey durch Einwirkung von Chlorcalciumammoniak gewonnen hat und die auch beim Erhitzen von 3-Phenanthrol mit Ammoniak und Salmiak entsteht. Während die Letztere bei 143° schmilzt, zeigt die Erstere den Schmp. 87.5°.

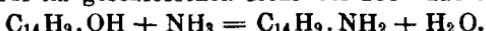
Die beiden verschiedenen schmelzenden Basen geben dasselbe Acetylproduct, das bei 200—201° schmilzt und beim Verseifen nur die niedriger schmelzende Modification entstehen lässt. Welcher Art die zwischen den beiden Basen bestehende Isomerie ist, kann bis jetzt aus Mangel an Thatsachen nicht erörtert werden. Es ist aber doch schon festgestellt worden, dass beide Modificationen aus ihren gut krystallisirenden salzsauren Salzen durch Alkali wieder unverändert zurückgewonnen werden können.

Aus dem 2-Oxyphenanthren, welches bei 169° schmilzt, ist durch Amidirung mit einem Gemisch von Salmiak, essigsaurem Natrium und Eisessig zu etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute das 2-Acetylaminophenanthren gewonnen worden und aus diesem die entsprechende Base, die bei 85° schmilzt. Von allgemeinem Interesse dürfte noch sein, dass es nicht gelingen wollte, die Amidophenanthrene zu diazotiren. Salpetrige Säure greift die Basen zwar an, doch scheint die Wirkung in anderer Richtung zu verlaufen.



α -Modification (Schmp. 143°).

Diese Verbindung entsteht, wie schon erwähnt wurde, bei der Einwirkung eines Gemisches von wässrigem Ammoniak und Salmiak auf Phenanthrol im geschlossenen Rohr bei 200—220°:



Man erhält etwa 15 pCt. an Amin; die Base wird am besten aus Ligroin umkristallisiert und erscheint dann in perlmutterglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 143°.

0.1036 g Sbst.: 7.1 ccm N (24°, 724 mm).

$C_{14}H_{11}N$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.29.

In verdünnter Salzsäure löst sich das Amidophenanthren zur klaren Flüssigkeit auf, aus der sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure das salzaure Salz in blättrigen, kleinen Krystallen ausscheidet. Das Chlorhydrat ist, auch in stark salzsäurehaltigem Wasser, in der Hitze viel leichter löslich als in der Kälte. Das Sulfat ist sehr schwer löslich. Aus dem Chlorhydrat erhält man die Base durch Alkali zurück, wobei sie sich selbst aus heißer Lösung sofort fest abscheidet.

β -Modification (Schmp. 87.5°).

Diese Modification der Verbindung entsteht aus dem Acetylervat. Die Spaltung des Acetamidophenanthrens scheint durch alkalische Mittel nur sehr langsam zu erfolgen; glatt und sehr schnell, schon bei Wasserbadtemperatur, gelingt sie durch Salzsäure in alkoholischer oder Eisessig-Lösung. Das Chlorhydrat scheidet sich in gut ausgebildeten Nadeln ab. In heißem Wasser ist dieses zu 4—5 pCt., in kaltem weniger löslich. Es scheidet sich jedoch im letzteren Fall stets etwas freie Base ab, die sich in Folge der hydrolytischen Spaltung bildet. Durch Zusatz von Salzsäure wird das Chlorhydrat aus der wässrigen Lösung ausgesalzen. Das Sulfat ist bedeutend weniger löslich als das Chlorhydrat.

Aus den heißen wässrigen Salzlösungen erscheint die Base auf Zusatz von Alkali in Oeltropfen, die beim Abkühlen erstarren.

Aus Ligroin krystallisiert dieses Amidophenanthren je nach der Concentration in wolligen oder blättrigen Krystallen aus, die den Schmp. 87.5° zeigen. In Alkohol ist es sehr leicht, in Xylol etwas weniger löslich; kochendes Wasser nimmt nur wenig der Base auf.

0.1347 g Sbst.: 0.4394 g CO_2 , 0.07 g H_2O . — 0.1621 g Sbst.: 10.65 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.05, H 5.7, N 7.25.

Gef. » 87.21, » 5.66, » 7.29.

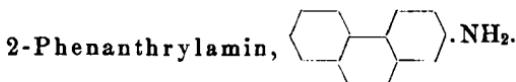
Acetyl-3-Phenanthrylamin, $C_{10}H_9.N.H.CO.CH_3$.

Die zu besprechende Verbindung stellt man am besten dar durch Erhitzen von 3-Phenanthrol mit einem Gemisch von essigsaurer Natrium, Chlorammonium und Eisessig im geschlossenen Rohr während etwa 9 Stunden auf 280—300°. Durch Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Xylol wird sie gereinigt; man erhält etwa

75 pCt. der Theorie an reinem Acetkörper. Es stellt weisse Blättchen dar, die den Schmp. 200—201° haben, in heissem Xylol zu etwa 5 pCt. löslich sind und sich beim Abkühlen dieser Lösung fast vollständig ausscheiden. Dasselbe Acetylterivat gewinnt man durch Acetylierung der beiden Modificationen des 3-Phenanthrylamins mit Essigsäureanhydrid. Auch Gemische der aus den verschiedenen Basen dargestellten Acetylamine zeigen denselben Schmelzpunkt. Durch Spaltung des aus dem bei 143° schmelzenden Amidophenanthren gewonnenen Acylderivates wurde die Base vom Schmp. 87.5° erhalten.

0.1468 g Sbst.: 0.4395 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.1883 g Sbst.: 10.6 ccm N (23°, 726 mm).

C₁₆H₁₃NO. Ber. C 81.7, H 5.53, N 5.96.
Gef. » 81.66, » 5.64, » 6.04.



Das salzaure Salz des 2-Amidophenanthrens wird aus der entsprechenden Acetylverbindung durch Einwirkung von Salzsäure in stark essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur dargestellt. Es scheidet sich als Krystallpulver schon in der Kälte aus und kann durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt werden. In heissem Wasser ist es etwa zu 1 pCt., in kaltem sehr schwer löslich. Durch Alkali geht es in die freie Base über, die man aus Ligroin umkrystallisiert. Die derben, strahlig gruppierten, schwach gelblich gefärbten Krystalle schmelzen bei 85°. Die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol, Xylol und Wasser entsprechen den beim 3-Phenanthrylamin angegebenen, nur dass das 2-Isomere in sämmtlichen Lösungsmitteln etwas weniger löslich ist.

0.1147 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 8.1 ccm N (22°, 730 mm).

C₁₄H₁₁N. Ber. C 87.05, H 5.7, N 7.25.
Gef. » 86.70, » 5.75, » 7.32.

Acetyl-2-Phenanthrylamin, C₁₄H₉.NH.COCH₃.

Diese Verbindung entsteht aus dem bei 169° schmelzenden Oxyphenanthren nach der bei der isomeren Verbindung beschriebenen Methode. Die Ausbeute ist weniger gut; man erhält etwa 50 pCt. der Theorie. Aus Xylol krystallisiert, bildet es weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 225—226°, die in Eisessig, Alkohol und Xylol leicht, in Ligroin wenig löslich sind. Xylol nimmt beim Kochen etwa 1 1/4 pCt. auf, die sich beim Erkalten fast vollständig ausscheiden.

0.1209 g Sbst.: 0.3619 g CO₂, 0.064 g H₂O. — 0.1834 g Sbst.: 10.3 ccm N (24°, 723 mm).

C₁₈H₁₃NO. Ber. C 81.7, H 5.53, N 5.96.

Gef. » 81.64, » 5.8, » 5.97.

Mit der eingehenden Untersuchung der hier beschriebenen Basen sind wir beschäftigt und werden später darüber berichten.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1901.

393. Joh. Pinnow:

Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntniss der Sensibilatorenwirkung.

[Vorgetragen in der Sitzung am 24. Juni vom Verfasser.]

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

In einer kurzen Notiz¹⁾) wurde mitgetheilt, dass Substanzen, welche bekanntermaassen sich im Lichte zersetzen, die Fluorescenzhelligkeit von Lösungen des Fluoresceins, Acridinsulfats, Chininbisulfats, Anthracens, β -Naphtylamins vermindern, und dass andererseits solche Körper, welche das Fluorescenzlicht schwächten, bei der folgenden Prüfung sich als lichtempfindlich erwiesen. Weil indessen nur die Verbindungen lichtempfindlich sind, welche Licht absorbiren, so gab diese Beobachtung ein Mittel an die Hand, farblose Präparate, zumal der Kohlenstoffchemie, unter geringem Substanzaufwand und ohne umfangreichen Apparat auf Lichtabsorption zu prüfen.

Schon seit langem²⁾ weiss man, dass Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoff die Fluorescenz des Chininbisulfats herabsetzen bezw. vernichten. Salzsäure oxydirt sich im Sonnenlicht nach Backeland³⁾ und L. L'Hôte⁴⁾; die photochemische Zersetzung des Jodwasserstoffs ist zumal von Berthelot⁵⁾ und Bodenstein⁶⁾ studirt worden. Die Fähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren, Licht zu absorbiren, dürfte deshalb über allem Zweifel erhaben sein und das Chinin in dem Gemisch die Rolle eines Vermittlers, eines optischen Sensibilators, spielen. Indessen bemerkte Knoblauch⁷⁾ über die Ent-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 63, 239 [1901].

²⁾ Hartley, Proc. Chem. Soc. 1892, 188.

³⁾ Bull. de l'Acad. royale Belg. 1886.

⁴⁾ Ann. chim. anal. appl. 5, 208 [1900]. ⁵⁾ Compt. rend. 127, 143 [1898].

⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 23 [1897].

⁷⁾ Wiedemann's Ann. 54, 217.