

bereits das  $\alpha$ -Anthrol einige Male zur Gewinnung von 1.2-Anthrachinon, welches sich aus demselben etwas leichter, wie aus dem isomeren  $\beta$ -Anthrol bereiten lässt, worüber ich noch später eingehend berichten werde.

Nachdem ich in meiner citirten Abhandlung<sup>1)</sup> mit den Worten:

»Durch Bearbeitung dieser Seitensubstituenten des Anthracens eröffnete sich der chemischen Forschung ein Weg, um zu den noch unbekannten isomeren Chinonen des Anthracens zu gelangen. In der That gelang es mir, die soeben geschilderte Aufgabe zum grössten Theile zu lösen«

den Rahmen der beabsichtigten Forschungsgebiete präcisirt hatte, schien es mir überflüssig, die gemachten Erfahrungen über das 1-Anthrol in einer vorläufigen Mittheilung vorerst zu schildern. Vielmehr behalte ich mir vor, in einer ausführlichen Mittheilung, deren Abfassung durch die im Lande bestehenden Universitätszustände verzögert wird, auf die Chemie des 1.4-Anthrachinons noch näher einzugehen.

Da an die Entdeckung der isomeren Anthrachinone sich eine Reihe von interessanten Problemen anknüpft, möchte ich an die Fachgenossen die Bitte richten, mir noch eine Zeit lang eine ungestörte Arbeit auf diesem Gebiete zu ermöglichen.

Warschau, im April 1906, Polytechnisches Institut.

### 273. E. Vongerichten und O. Dittmer:

#### Ueberführung von Morphenol in Trioxy-phenanthren.

[Mittheilung aus dem technisch-chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 24. April 1906.)

Das Morphenol repräsentirt das Gerippe des Morphins und des Thebains. Denkt man sich im Morphin den Brückensauerstoff und die Diphenylbindung gelöst, so treten nahe, für die Biochemie wichtige Beziehungen der beiden Alkaloide zu den anderen Alkaloiden des Opiums, zu Papaverin und insbesondere zu Narcotin und Berberin, unwillkürlich hervor.

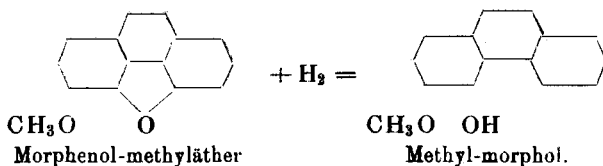
Die Bildung von Apomorphin<sup>2)</sup> und von Dihydrothebain<sup>3)</sup>, auch die Morpholbildung beruhen im wesentlichen auf der Lösung des Sauerstoffringes im Morphin und im Thebain, während bis jetzt im

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 342, 60 [1905].

<sup>2)</sup> R. Pschorr, H. Jaeckel, H. Fecht, diese Berichte 35, 4377 [1902].

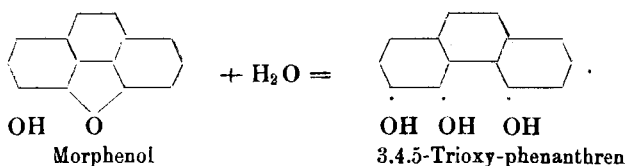
<sup>3)</sup> M. Freund, diese Berichte 32, 175 [1899].

Morphenol selbst die Spaltung dieses Ringes nur einmal gelungen ist und zwar durch Einwirkung von Natrium und Alkohol auf Morphenol-methyläther:



Versuche, im nächsten Ausgangsmaterial zur Darstellung des Morphenols, im  $\beta$ -Methylmorphimethin, den Sauerstoffring durch Wasserstoffaddition zu sprengen, haben bis jetzt nicht zum Ziele geführt. Im Dihydro-methylmorphimethin erscheint die Zahl der Hydroxyle nicht vermehrt<sup>1)</sup>, und Erhitzen des Jodmethylats des  $\beta$ -Methylmorphimethins mit concentrirtem, alkoholischem Kali<sup>2)</sup> führte nur zur Abspaltung von Morphenolmethyläther und Morphenol.

Schmelzen des Morphenolmethyläthers mit Kalihydrat gab kein brauchbares Product. Dagegen gelang es, durch Schmelzen von Morphenol mit Kalihydrat ziemlich glatt ein Trioxyphenanthren zu gewinnen. Legt man die übliche Auffassung des Morphenols zu Grunde, so lässt sich die Reaction wie folgt ausdrücken:



Durch Oxydation des acetylrten Trioxyphenanthrens wird ein Chinon erhalten, das sich wie das Diacetylmorpholchinon in alkoholischem Kali zunächst mit rother Farbe<sup>3)</sup> löst, die rasch in intensives Violett übergeht. Jedoch ist die Nuance, mit welcher der neue Farbstoff auf mit Chromoxyd gebeizten Kattun<sup>4)</sup> oder Wolle aufzieht, beträchtlich röther und durchaus verschieden von der rein blauen des Morpholchins. Es sitzt daher keine der Hydroxylgruppen dieses Trioxyphenanthrens an Stelle 9 oder 10 des Phenanthrenkerns, sonst wäre das erhaltene Chinon identisch mit Morpholchinon.

<sup>1)</sup> Der Wasserstoff wird von den Brückenkohlenstoffen gebunden.

<sup>2)</sup> Vongerichten, diese Berichte 34, 2723 [1901].

<sup>3)</sup> Von den Oxyphenanthrenchinonen löst sich nur das 3-Oxyphenanthrenchinon mit carminrother Farbe in Alkali. Im vorliegenden Falle wird also wohl zuerst die 3-Acetoxygruppe verseift werden.

<sup>4)</sup> Das 4.5-Dioxyphenanthrenchinon ist nach Julius Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 36, 3745 [1903], kein Beizenfarbstoff.

Bei der Methylierung liefert das Trioxyphenanthren ein Trimethoxyphenanthren, das durchaus verschieden ist von dem isomeren methylierten Thebaol.

#### Experimenteller Theil.

Darstellung des 3.4.5-Trioxy-phenanthrens: 3 g Morphenol werden im Silbertiegel mit 6 g Aetzkali bei ca. 250° unter gutem Rühren verschmolzen. Die Masse wird allmählich homogen, und es tritt starkes Aufschäumen ein. Die Schmelze wird dann heiss in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegossen und Kohlensäure eingeleitet. Allmählich ballen sich die anfangs öligen Massen zu einem dicken Krystallbrei zusammen, der, abgesaugt und gewaschen, silberglänzende Blättchen darstellt. Die Ausbeute an diesem Rohproduct betrug 2.4 g. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe, in Wassersuspendirt, mit Aether aufgenommen und zur Trennung des Trioxyphenanthrens vom Morphenol die ätherische Lösung mit stark verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt. Unter diesen Verhältnissen geht das Morphenol nicht oder nur in Spuren in die alkalische Lösung, während Trioxyphenanthren leicht durch Soda dem Aether entzogen wird. Beim Einfließenlassen der stark braun gefärbten Sodalösung in angesäuertes Wasser scheidet sich das Trioxyphenanthren wieder in glänzenden Blättchen aus. Dieselben werden aus Wasser umkrystallisirt, in welchem Trioxyphenanthren bedeutend leichter löslich ist als Morphenol. Das so gewonnene Product erweicht beim Erhitzen gegen 120° und schmilzt bei 148°. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, zeigt es gelbrothe Färbung, ohne jene für Morphenol so charakteristische Fluorescenz. Der Körper färbt sich an der Luft allmählich dunkelgrau, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Seine alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch intensiv gelbbraun, wie Pyrogallollösung.

0.1912 g Sbst.: 0.5279 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.33, H 4.42.

Gef. » 75.29, » 4.73.

Darstellung des 3.4.5-Trimethoxy-phenanthrens. Da ein Versuch der Methylierung des Trioxyphenanthrens mittels Dimethylsulfat in einer Wasserstoffatmosphäre schlechtes Resultat ergab, wurde wie folgt verfahren: Ein Einschmelzrohr wurde der Reihe nach gefüllt mit 4.5 g Trioxyphenanthren, gelöst in 45 ccm Methylalkohol, 12 g Jodmethyl und zuletzt 2 g Natrium, gelöst in Methylalkohol. Das geschlossene Rohr wurde drei Stunden im Wasserbade erhitzt; die anfangs braune Flüssigkeit ist dann gelb und durchsichtig geworden. Der Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand

mit Wasser ausgelaugt und das Ungelöste mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde sorgfältig mit Natronlauge gewaschen, dann der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein braunes Oel, das, in Alkohol aufgenommen, mit 10-procentiger, alkoholischer Pikrinsäurelösung zunächst eine dunkelbraune Färbung der Lösung gab. Rasch schied sich daraus ein in rothbraunen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Pikrat aus. Die Ausbeute war nicht gut und betrug nur etwa 2 g Pikrat. Nach dem Umkrystallisiren zeigte dasselbe den constanten Schmp. 166°. (Das Pikrat des Morphenolmethyläthers schmilzt bei 122°.)

0.1539 g Sbst.: 0.3125 g CO<sub>2</sub>, 0.0516 g H<sub>2</sub>O. — 0.1614 g Sbst.: 11.6 ccm N (9°, 758 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH). Ber. C 55.53, H 3.82, N 8.45.

Gef. » 55.37, » 3.72, » 8.59.

Das Pikrat wurde mit Ammoniak zerlegt und das Trimethoxyphenanthren mit Aether ausgeschüttelt. Nach nochmaligem Waschen mit Natronlauge hinterliess der Aether ein schwach gefärbtes Oel, das in Methylalkohol aufgenommen wurde. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich etwas bräunlich gefärbte, wetzsteinartige Gebilde aus, oft zu Sternen und Drusen vereinigt. Schmelzpunkt gegen 90°.

0.1578 g Sbst.: 0.4379 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.11, H 5.97.

Gef. » 75.68, » 5.67.

Aus dem Trimethoxyphenanthren dargestelltes Pikrat zeigte wieder den scharfen Schmp. 166°.

Die Oxydationsproducte des Trioxyphenanthrens besitzen zwar sehr charakteristische Eigenschaften, jedoch ist die Ausbeute an diesen Körpern nicht gut, und sie zeigen nur geringes Krystallisirvermögen. Ebenso ist es uns bis jetzt nicht gelungen, das triacetylrte Trioxyphenanthren in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

Kochen des Trioxyphenanthrens mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gab stets ein harziges Product, das aus den üblichen Lösungsmitteln nicht krystallisirte. Dagegen konnte es in das Ausgangsmaterial und das Trimethoxyphenanthren leicht zurückgeführt werden. Dieses Acetylderivat gab bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig auf dem Wasserbade ein orangegelbes Chinon, das ebenfalls aus Eisessig direct nicht krystallisirte. Dagegen löst es sich zum grösseren Theil in Natriumbisulfit und kann daraus mit Schwefelsäure in braunen, krystallinischen Körnern wiedergewonnen werden. Dabei findet aber offenbar eine Abspaltung<sup>1)</sup> von Acetylgruppen statt, denn das so erhaltene Chinon löst sich in alkoholischer Natronlauge sofort mit intensiv violetter Farbe auf, während das direct erhaltene, mit

<sup>1)</sup> cf. Werner, Ann. d. Chem. 322, 138.

Bisulfit nicht behandelte Product mit alkoholischer Natronlauge ganz wie Diacetylmorphol zunächst eine carminrothe Farbe giebt, die aber rasch in Violett übergeht.

Behandlung des Chinons mit *o*-Toluylendiamin in essigsaurer Lösung gab Abscheidung gelber, krystallinischer Massen eines Azins. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Carmoisinroth übergeht.

---

**274. N. Zelinsky und G. Stadnikoff: Ueber eine einfache, allgemeine synthetische Darstellungsmethode für  $\alpha$ -Aminosäuren.**

[Aus dem organischen Laboratorium der Universität Moskau. In der Sitzung der Russ. phys.-chem. Ges. am 9. Februar 1906 mitgetheilt.]

(Eingegangen am 23. April 1906.)

Nachdem der Eine von uns<sup>1)</sup> bewiesen hatte, dass man, von den Naphtakohlenwasserstoffen und den ihnen entsprechenden Chloriden ausgehend, zu ganzen Körperklassen (Ketone, Amine, Säuren, Alkohole und andere Verbindungen) gelangen kann, von denen mehrere, im Zusammenhange mit der chemischen Beschaffenheit der als Ausgangsmaterial dienenden Naphtafraction, cyclischen Charakter aufweisen, war es natürlich zu versuchen, auf dem Wege bereits bekannter Umwandlungen den Uebergang von Naphtakohlenwasserstoffen zu Aminosäuren zu verwirklichen.

Eng damit verbunden war die Aufgabe, zugleich  $\alpha$ -Aminosäuren mit bestimmter cyclischer Structur zu synthetisiren, um so mehr, da solche Säuren bis dahin noch unbekannt waren, andererseits aber das nähere Studium der Eigenschaften von Aminosäuren mit ganz bestimmter cyclischer Structur für die Entscheidung der Frage über die Constitution von aus Naphtakohlenwasserstoffen entstehenden Aminosäuren äusserst wichtig erschien; eben deshalb unternahmen wir den Aufbau dieser Säuren. Letztere schienen uns ein nicht geringes Interesse zu verdienen, gleich anderen Aminosäuren, welche hohe Bedeutung für das Studium der chemischen Natur der Eiweissstoffe und ihrer Spaltungsproducte erlangt haben.

Im Anfange unserer Arbeit beschlossen wir, vom Hexahydrobenzaldehyd ausgehend, die bekannte Methode von Strecker<sup>2)</sup>,

---

<sup>1)</sup> Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. 30, 340; 31, 402; 34, 434, 523, 846, 968; 35, 399, 433, 1280; 36, 13, 767; 37, 961.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 75, 29.