

$C_{28}H_{16}N_2$ . Ber. C 88.42, H 4.21, N 7.36.  
Gef. » 88.04, » 4.32, » 7.32.

Die Substanz ist äusserst schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die gleiche Verbindung wurde bereits auf anderem Wege<sup>1)</sup> dargestellt.

#### 458. R Pschorr und F. Brüggemann: Ueber einige Derivate des Desylamins und des Phenanthrenchinons.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Juli 1902.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist unter Anderem erwähnt, dass die Reduction des Phenanthrenchinonmonoxims mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure bei gelinder Temperatur Aminophenanthrol in nahezu quantitativer Ausbeute liefert. Die Aehnlichkeit der Constitution des Phenanthrenchinons mit jener des Benzils veranlasste uns, die gleiche Reaction auch auf das Oxim des Letzteren auszudehnen, umsomehr, als das Reductionsproduct des Benzilmonoxims, das Desylamin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ , sowohl als freie Base wie auch als salzsaures Salz bisher in reiner Form nur sehr schwer zugänglich war.

Eine Darstellung des Desylamins ist von S. Gabriel und A. Neumann<sup>2)</sup> beschrieben worden. Dieselben erhielten die Base durch Spaltung der Desylaminphtalsäure, jedoch gelang es ihnen nach ziemlich umständlichen Operationen nur, das salzsaure Salz in reiner Form zu gewinnen.

Eine weitere Darstellungsweise, die von E. Braun<sup>3)</sup> ausgeführt wurde, beruht auf der Reduction des Benzilmonoxims mit Zinnchlorür und wässriger Salzsäure in der Wärme. Aus der entzinnnten salzsauren Lösung wurde die freie Base durch Alkalien gefällt, deren weitere Reinigung auch hier versagte.

Wird dagegen die Reduction des Benzilmonoxims unter gleichen Bedingungen wie beim Monoxim des Phenanthrenchinons ausgeführt, so gelingt es unschwer, zu reinen Producten zu gelangen.

Desylamin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ .

Zur Lösung von 10 g Oxim in 75 ccm Alkohol werden ohne Erwärmen 50 g Zinnchlorür mit 100 ccm concentrirter Salzsäure zugegeben. Aus der klaren Lösung krystallisirt nach kurzem Stehen das

<sup>1)</sup> Japp. chem. Soc. 1886, I, 843. — Leuckart, Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 335 [1890]. — Bamberger und Grob, diese Berichte 34, 553 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 996 [1890].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 557 [1889].

Zinnchlorürdoppelsalz der Base in farblosen Prismen aus. Die Ausbeute an der ersten Krystallisation beträgt 15 g. Durch Einengen des Filtrates können noch geringe Mengen eines weniger reinen Productes gewonnen werden. Die Substanz, die sich in Wasser nicht klar löst, lässt sich aus heissem Alkohol (Löslichkeit ca. 1:2) umkrystallisiren. Zur Analyse wurde das Rohproduct nach Auswaschen mit wenig Alkohol angewandt.

0.3158 g Sbst.: 0.1044 g  $\text{SnO}_2$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HCl} \cdot \text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Sn 26.1. Gef. Sn 26.01.

Aus dem Zinndoppelsalz lässt sich das Hydrochlorat des Desylamins am besten über die freie Base gewinnen.

Versetzt man die wässrige Lösung des Zinndoppelsalzes unter gutem Abkühlen mit Alkalien im Ueberschuss, so kann die freie Base durch Aether extrahirt werden.

Das salzsaure Salz fällt beim Einleiten von trockner gasförmiger Salzsäure in die getrocknete ätherische Lösung als amorphe, durchscheinende Masse aus, die zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist. In schönkrystallisirten, farblosen Nadeln wird das Hydrochlorat durch Lösen in ca. 10 Theilen Alkohol bei gelinder Temperatur und Fällen mit reichlicher Menge von Aether erhalten. In dieser Form ist die Substanz vollkommen haltbar, sie schmilzt bei  $243^\circ$  (corr.) (bisherige Angabe  $209^\circ$ ). Die Löslichkeit in heissem Alkohol beträgt ungefähr 1:7, in kaltem Alkohol ca. 1:12, in kaltem Wasser ca. 1:20.

0.2408 g Sbst.: 0.6004 g  $\text{CO}_2$ , 0.1232 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1033 g Sbst.: 5.2 ccm N ( $18^\circ$ , 766 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HCl}$  Ber. C 67.88, H 5.68, N 5.67.

Gef. » 68.00, » 5.65, » 5.89.

Zur Gewinnung der freien Base wird die wässrige Lösung des Chlorhydrats nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung mit Benzol durchgeschüttelt. Aus der getrockneten und filtrirten Benzollösung scheidet sich auf Zusatz der doppelten Menge Petroläther nach starkem Abkühlen das freie Desylamin in farblosen, feinen Nadeln ab, das nach dem Trocknen im Vacuum sofort zur Analyse gebracht wurde.

0.2144 g Sbst.: 0.6309 g  $\text{CO}_2$ , 0.1181 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1283 g Sbst.: 7.4 ccm N ( $19^\circ$ , 745 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Ber. C 79.62, H 6.16, N 6.64.

Gef. » 78.98, » 6.12, » 6.54.

Die Base schmilzt bei  $109^\circ$  (corr.), sie ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich und krystallisirt am besten aus Aether in langen prismatischen Nadeln, die sich jedoch sehr leicht zersetzen.

In Analogie zum Aminophenanthrol, dem Reductionsproduct des Phenanthrenchinonoxims, könnte auch beim Desylamin ausser der

Ketonformel  $\text{.CO.CH(NH}_2\text{)}$ . auch die Constitution eines tertiären Alkohols  $\text{.C(OH):CNH}_2$ . in Betracht gezogen werden. Diese Frage wurde durch die weitere Untersuchung zu Gunsten der Ketonform entschieden.

### Desylphenylharnstoff.

Die auf oben angegebene Weise gewonnene Benzollösung des Desylamins versetzt man mit der berechneten Menge Phenylcyanat, lässt einige Stunden stehen und versetzt mit Petroläther, wobei das Harnstoffderivat in concentrisch gruppirten Nadelchen auskrystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmilzt die Substanz bei  $174-175^\circ$  (corr.).

0.1392 g Sbst.: 0.3898 g  $\text{CO}_2$ , 0.0700 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1705 g Sbst.: 12.6 ccm N ( $17^\circ$ , 751 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 76.36, H 5.45, N 8.48.

Gef. » 76.37, » 5.59, » 8.52.

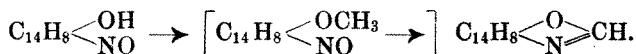
In essigsaurer Lösung wird ein bei ca.  $245^\circ$  schmelzendes Phenylhydrazon erhalten.

Das in essigsaurer Lösung dargestellte Phenylhydrazon des Desylamins krystallisirt aus Eisessig in kleinen, gelben Nadeln, welche bei  $226-227^\circ$  (corr.) schmelzen.

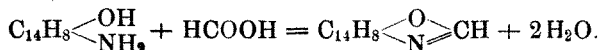
0.1224 g Sbst.: 14.8 ccm N ( $15^\circ$ , 756 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ . Ber. N 13.96. Gef. N 14.15.

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um zu ermitteln, ob die in der vorbergehenden Abhandlung besprochene leichte Reducirbarkeit des Phenanthrenchinonoxims  $\text{.CO.C:NOH}$ . auf eine Umlagerung in Nitrosophenanthrol  $\text{.C(OH).C.NO}$ . zurückzuführen sei. Es gelang uns jedoch nicht, diese Frage durch die Reduction des Benzoyläthers oder Phenylcyanatadditionsproductes zu entscheiden, indem diese beiden Derivate des Phenanthrenchinonoxims bei der Reduction Aminophenanthrol liefern. Diese Reduction tritt in beiden Fällen bei der Temperatur ein, bei welcher auch die Spaltung durch Säuren unter Rückbildung des Oxims erfolgt. Dagegen konnten wir durch Methylierung zum Methenyl-*o*-Aminophenanthrol gelangen, dessen Entstehung auf die intermediäre Bildung von Nitrosophenanthrol-methyläther zurückgeführt werden muss:



Dass diesem Anhydrid obige Formel zukommt, ergibt sich daraus, dass das gleiche Product auch aus *o*-Aminophenanthrol und Ameisensäure erhalten wurde:



Durch Salzsäure wird die Verbindung unter Rückbildung von Aminophenanthrol gespalten. Die Bildung ähnlicher Anhydride ist bereits von Moldauer (M. 17, 471 [1896]) und Weidel und Pollak (M. 18, 353, 369 [1897]) bei dem Nitrosoproduct des Phloroglucindiäthyläthers beobachtet worden.

Zur Darstellung des Benzoylesters des Phenanthrenchinonoxims wird das Oxim bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit Benzoylchlorid andauernd durchgeschüttelt und das ausgeschiedene gelbliche Reactionsproduct aus heissem Aceton (Löslichkeit ca. 1:70) umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt ca. 75 pCt. der Theorie, die Substanz, die in Nadeln vom Schmp. 174—175° (corr.) krystallisirt, ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, etwas leichter in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol.

0.1491 g Sbst.: 0.4198 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.1398 g Sbst.: 5.2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>ccm N (22°, 759 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 77.06, H 3.98, N 4.28.  
Gef. » 76.79, » 4.07, » 4.24.

Durch Erhitzen mit Säuren wird der Ester verseift. In der Kälte wird derselbe durch Zinnchlorür und alkoholische Salzsäure nicht reducirt, die Reaction tritt erst in der Wärme ein. Das gebildete Product erwies sich identisch mit dem Hydrochlorat des 9,10-Aminophenanthrols.

0.2195 g Sbst.: 0.1296 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON.HCl. Ber. Cl 14.47. Gef. Cl 14.60.

Die Umsetzung des Phenanthrenchinonoxims mit Phenylecyanat erfolgt bei längerem Stehen der Benzollösung beider Componenten. Nach 48 Stunden ist die Flüssigkeit von einem Brei gelber Krystalle erfüllt, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 127—128° (corr.) erhalten werden. Dieselben sind leicht löslich in heissem Benzol (ca. 1:7), Alkohol, Aceton, schwer in Aether, Ligroin, unlöslich in Wasser.

0.1899 g Sbst.: 0.5129 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O. — 0.2235 g Sbst.: 15.5<sup>1</sup>/<sub>2</sub>ccm N (15°, 755 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.68, H 4.09, N 8.19.  
Gef. » 73.66, » 4.18, » 8.11.

Die Verbindung wird bereits in der Kälte durch Alkalien oder Säuren zerlegt. Somit erfolgt die Reduction derselben bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Dieselbe führt auch hier zum salzsauren Aminophenanthrol.

0.1747 g Sbst.: 0.1035 g AgCl.

Ber. Cl 14.47. Gef. Cl 14.64.

Anhydrid des Phenanthrenchinonoximmethyläthers.

Die Darstellung dieser Substanz gelingt durch Einwirkung von Jodmethyl auf die alkalische Lösung des Oxims, besser jedoch, wenn man 10 g Phenanthrenchinonoxim in 300 ccm Alkohol und 100 ccm normaler Natronlauge löst und 10 g Dimethylsulfat zugeibt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die nach einigen Stunden beendet ist. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in gelbbraunen Nadeln, die bei 145–146° (corr.) schmelzen und unlöslich in Wasser, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

0.1672 g Sbst.: 0.5032 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O. — 0.1906 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 752 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 82.19, H 4.10, N 6.35.

Gef. » 82.08, » 4.10, » 6.57.

Mol.-Gew. 0.2095 g Sbst. gelöst in 25.2 g Phenol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.285°.

Ber. M 219. Gef. M 215.

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn salzsaures 9-Amino-10-Phenanthrol mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Ameisensäure im Rohr 2 Stunden auf 120° erhitzt wird. Man filtrirt von dem röthlichen schwerlöslichen Product ab, fällt das Filtrat mit Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol um.

0.1633 g Sbst.: 0.4924 g CO<sub>2</sub>, 0.0633 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 82.19, H 4.10.

Gef. » 82.24, » 4.31.

Durch Einwirkung verdünnter alkoholischer Salzsäure, welcher zweckmässig, um die Bildung von Oxydationsproducten zu vermeiden, etwas Zinnchlorür zugesetzt ist, wird die Verbindung in salzsaures 9-10-Aminophenanthrol übergeführt. Dasselbe wurde unter anderem durch die Bildung des 9-Acetylamino-10-Phenanthrols vom Schmp. 223–224° (corr.) nachgewiesen.

#### 459. C. Graebe und R. Gnehm junior:

I  
Ueber Chrysodiphensäure (2-Phenylnaphtalin-1.2-dicarbonssäure).

(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Unter den Oxydationsproducten des Chrysens fehlte bisher die zweibasische Säure, welche zu diesem Kohlenwasserstoff in derselben Beziehung steht, wie die Diphensäure zum Phenanthren. Graebe und Hönigsberger haben aus dem Oxim des Chrysochinons durch Umlagerung die beiden Amidosäuren,

