	Ber. für $C_7H_7O_3N$	Gef.
C	54,89	54,13
H	4,57	4,36
N	9,15	8,99 9,07

Methylester, $C_7H_6O_3N \cdot CH_3$.

In der üblichen Weise bereitet. Farblose Blättchen aus Toluol. Schmelzp. 114° . Siedepunkt bei etwa 150° unter 12 mm Druck.

0,2026 g gaben 0,4254 CO_2 und 0,0986 H_2O .

0,1905 g „ 0,3974 CO_2 „ 0,0912 H_2O .

0,3036 g „ 23 ccm Stickgas bei 15° u. 739 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9O_3N$	Gef.
C	57,48	57,25 56,90
H	5,38	5,44 5,36
N	8,38	8,73 —

Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese;

von Fritz Mayer und Gerhard Balle.¹⁾

[Mitteilung aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. Main.]

(Eingegangen am 21. Januar 1914.)

Von methylierten Phenanthrenen sind bekannt das 1-, 2- und 3-Methylphenanthren.²⁾ Das 2-Methylphenan-

¹⁾ Gerhard Balle, Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese, Inauguraldissertation, Frankfurt a. M. 1914.

²⁾ Bezifferung:

thren ist gelegentlich von Behrend und Klinkhard¹⁾ durch Kondensation von β -Naphthaldehyd mit Brenztraubensäure, Verwandlung der gebildeten Paraconsäure in die Crotonsäure, Überführung dieser in das 2-Methylphenanthrol und Zinkstaubdestillation dieses Körpers gewonnen worden.

1- und 3-Methylphenanthren²⁾ sind dagegen von Pschorr aus o- bzw. p-Tolylessigsäure und o-Nitrobenzaldehyd durch Kondensation und Ringschluß erhalten worden.

Ferner haben Krämer und Spilker³⁾ aus Harzöl durch Destillation unter hohem Druck einen Kohlenwasserstoff erhalten, welchen sie auf Grund der Analyse als ein Methylphenanthren ansprachen. Die Konstitution ist von ihnen nicht ermittelt worden.

Ein weiteres von Graebe⁴⁾ aus Äthylfluoren angeblich gewonnenes Methylphenanthren ist kürzlich von dem einen von uns⁵⁾ als Äthylfluoren erkannt worden.

Von den methylierten Phenanthrenen sollen theoretisch sich noch das 4- und das schon bekannte 2-Derivat nach der Pschorrschen Synthese bilden können, wobei man von m-substituierten Aldehyden oder Phenyllessigsäuren wird ausgehen müssen.

Verfolgt man den Mechanismus der Pschorrschen Synthese und berücksichtigt man, daß es für den Ringschluß zum Phenanthrenderivat einerlei ist, an welcher der beiden zur Verwendung kommenden Komponenten sich die Nitrogruppe befindet, so sieht man, daß dieser Ringschluß gemäß der Theorie eindeutig verläuft, d. h. zu nur einem Phenanthrenabkömmling führt, wenn der die Nitrogruppe nicht tragende Benzolring entweder gar nicht oder in o- oder p-Stellung zur Aldehyd- bzw.

---

¹⁾ Diese *Annalen* **379**, 362 (1911).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3111, 3113 (1906).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2267 (1900).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4146 (1904).

⁵⁾ F. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2581 (1913).

Essigsäuregruppe substituiert ist. Sobald jedoch der die Nitrogruppe nicht tragende Benzolring in m-Stellung substituiert ist, ist die Bildung von zwei Phenanthren-derivaten bei der Ringschließung theoretisch möglich, wobei jedoch vorausgesetzt ist, daß die zu der Aldehyd- bzw. Essigsäuregruppe o-ständigen Stellen unbesetzt sind. Der Ringschluß wird dann einmal in o-Stellung zum Substituenten, das andere Mal in p-Stellung eintreten können. Für einen in m-Stellung substituierten Aldehyd ergeben sich bei der Kombination mit o-Nitrophenyl-essigsäure die folgenden Isomeren:

Für die Kombination einer Phenylessigsäure, welche in m-Stellung substituiert ist, mit einem o-Nitrobenzaldehyd ergeben sich die gleichen Möglichkeiten, nur daß hier isomere 9-Phenanthrencarbonsäuren gebildet werden.

Ist jedoch außerdem eine der zur Aldehyd- bzw. Essigsäuregruppe o-ständigen Stellen besetzt, so ist wiederum nur die Bildung eines einzigen Phenanthren-abkömmlings möglich, z. B.:

Wir haben nun die Darstellung von 4(5)- und 2(7)-substituierten Methylphenanthrenderivaten nach der Pschorrschen Methode unternommen. Als Plan und Vorbereitungen zu dieser Arbeit beendet waren, kam eine gerade erschienene Abhandlung von Pschorr¹⁾ zu unserer Kenntnis, wo eine solche Synthese mit einem m-Substituenten und zwar der Methoxylgruppe ausgeführt worden ist. Die dabei gewonnenen Resultate decken sich zum Teil mit den hier veröffentlichten. Es wird darauf noch näher zurückzukommen sein.

Die Darstellung methylsubstituierter Phenanthrene hat in erster Linie mit der Schwierigkeit der Beschaffung von Ausgangsmaterial zu kämpfen. Sowohl methylsubstituierte Phenylelessigsäuren wie auch Methylbenzaldehyde, seien sie nun noch nitriert oder nicht, sind schwer zugängliche Substanzen.

Wir haben uns bemüht, für die Fälle, in welchen gemäß der obigen Ausführungen das Auftreten von zwei isomeren Phenanthrenderivaten zu erwarten war, gleichzeitig durch eine andere Kombination von entsprechend substituierten Aldehyden und Säuren die einzelnen Isomeren für sich zu synthetisieren, um so die Trennung des auf dem anderen Wege erhaltenen Gemisches zu erleichtern und den Konstitutionsbeweis antreten zu können.

Als nächstliegendes Ausgangsmaterial kamen der 1-Methyl-2-nitro-3-benzaldehyd und der 1-Methyl-4-nitro-5-benzaldehyd in Frage. Man erhält diese beiden Körper nach dem Verfahren der „Société Chimique Des Usines Du Rhône, Anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon“²⁾

¹⁾ Diese Annalen **391**, 40 (1912).

²⁾ D. R.-P. 113604. Fndl. VI. 128.

durch Nitrieren von m-Toluylaldehyd und Fraktionieren des entstandenen Nitriergemisches im hohen Vakuum.

Methyl-2-nitro-3-benzaldehyd
(Schmelzp. 64°)
(Beilstein irrtümlich Smp. 44°)

Methyl-4-nitro-5-benzaldehyd
(Schmelzp. 44°)
(Beilstein irrtümlich Smp. 64°)¹⁾

Ihre Kondensation mit Phenylelessigsäure lieferte die Methylphenanthrencarbonsäuren (I) und (II).

Ein Gemisch dieser beiden Methylphenanthrencarbonsäuren (I und II) mußte bei der Kondensation von m-Toluylaldehyd mit o-Nitrophenylelessigsäure entstehen. Die o-Nitrophenylelessigsäure läßt sich nach einem Verfahren von Reissert²⁾ leicht gewinnen. Sie muß sich wie folgt kondensieren lassen:

5-Methylphenanthren-10-carbon-
säure (Schmelzp. 211—212°)

7-Methylphenanthren-10-carbon-
säure (Schmelzp. 252°)

¹⁾ Zur Konstitution dieser Aldehyde vgl. F. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 406 (1914).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1030 (1897) und Privatmitteilung an F. Mayer.

Tatsächlich ist die Reaktion auch in dem angedeuteten Sinne verlaufen. Die Ringschließung führte zu einem Gemisch zweier isomeren Methylphenanthrencarbonsäuren, das sich in die Methylphenanthrencarbonsäuren (I) und (II) zerlegen ließ. Dabei konnten wir feststellen, daß die 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure (II) in überwiegendem Maße entstanden war.

Durch Kombination von 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure und 6-Nitro-5-methylphenylessigsäure:

mit Benzaldehyd mußten nun zwei weitere Methylphenanthrencarbonsäuren entstehen, nämlich die 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III) und die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure (IV):

7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (Schmelzp. 227°)

5-Methylphenanthren-9-carbonsäure (Schmelzp. 190°)

Die 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure konnte, allerdings in schlechter Ausbeute, aus 2-Nitro-1,5-xylol und Oxalsäurediäthylester nach dem oben erwähnten Verfahren von Reissert gewonnen werden.

Ihre Kondensation mit Benzaldehyd lieferte die 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III).

Die Darstellung der 6-Nitro-5-methylphenylessigsäure ist uns nicht gelungen. Wir haben versucht, sie durch direkte Nitrierung von m-Tolylessigsäure zu gewinnen.

Es entstanden aber, wie auch schon Senkowski fand¹⁾, immer nur Dinitroverbindungen. Auch die Nitrierung von m-Xylylbromid führte nicht zum Ziel. Ebenso sind Versuche, die Reissertsche Methode auf das 2-Nitro-1,3-xylole anzuwenden, erfolglos geblieben. Offenbar ist der auflockernde Einfluß der Nitrogruppe auf die beiden o-ständigen Methylgruppen zu gering, als daß sie mit Oxalsäurediäthylester reagieren könnten.

Wir haben ferner, wie das Pschorr in einem ähnlichen Falle²⁾ getan hat, versucht, in der 3-Methylphenylelessigsäure,

die Stellung 6 mit einem leicht eliminierbaren Substituenten z. B. mit Brom zu besetzen, um so auf dem eingangs skizzierten Umwege die gewünschte Phenanthren-carbonsäure zu erhalten.

Die Ausführung dieser Versuche scheiterte nun an der Unmöglichkeit, die 6-Brom-3-methylphenylelessigsäure in genügender Menge zu gewinnen. Willgerodt³⁾ hat zwar die Säure erhalten durch längeres Erhitzen von 4-Brom-3-acetyl-1-methylbenzol mit gelber Schwefelammonlösung von bestimmter Konzentration in Stahlflaschen auf hohe Temperatur. Wir konnten sie aber sowohl nach seinen Angaben als auch nach den etwas modifizierten von Wieland⁴⁾ nicht in genügenden Mengen bekommen. Abänderungen der Methode lieferten ebenfalls kein besseres Resultat. Weitere Versuche, die oben erwähnte 6-Nitro-3-methylphenylelessigsäure zur entsprechenden Aminosäure zu reduzieren und darin mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion die Aminogruppe

¹⁾ Monatsh. 9, 854 (1888).

²⁾ Diese Annalen 391, 42 (1912).

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 80, 183, 193 (1909).

⁴⁾ Diss. Freiburg 1892.

durch Brom zu ersetzen, verliefen ebenfalls ergebnislos. Die Schwierigkeit liegt hier in der Reduktion der 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure, die leicht unter Bildung von Oxindolderivaten verläuft.¹⁾

Es blieb daher keine andere Möglichkeit, die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure zu gewinnen, als m-Tolylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd zu kondensieren und aus dem entstandenen Säuregemisch:

auf Grund der Kenntnis der Eigenschaften der durch andere Kombination gewonnenen 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III) die unbekannte 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure (IV) abzutrennen.

Bei einem Vorversuch, welchen der eine von uns angestellt hat, hat er bei der Kondensation von m-Tolylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd aus dem entstandenen Gemisch eine Säure isolieren können, die wir nach später erfolgter Darstellung reiner 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III) und Kenntnis ihrer Eigenschaften leicht mit dieser identifizieren konnten. Die Isolierung einer zweiten Methylphenanthrencarbonsäure (5-Methylphenanthren-9-carbonsäure: IV) ist damals nicht gelungen. Dagegen fand sich in den Laugen ein schwer in Soda und Alkali löslicher Körper vom Schmelzp. 98°, von dem später noch die Rede sein wird.

Bei Anstellung der Versuche in größerem Maßstabe ist es uns nur ein einziges Mal geglückt, die im Vorversuch erhaltene 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III) in ganz geringen Mengen zu isolieren. In allen anderen Fällen haben wir abweichend von dem Vorversuch eine

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 393 (1898).

zweite Methylphenanthrencarbonsäure auffinden können, deren Schmelzpunkt bei 190° konstant war und der auf Grund der Theorie die Konstitution einer 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure (IV) zugeschrieben werden muß.

Zu Irrtümern und langwierigen Versuchen bei dieser Trennung gab die Tatsache Veranlassung, daß jedesmal neben der 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure (IV) in geringer Menge ein Körper gefunden wurde, der bei 210° unter Zersetzung schmolz und Säurecharakter zeigte. Deshalb wurde er anfänglich für noch nicht ganz reine 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III) gehalten. Die Analysen führten endlich aufklärend zu Werten, die auf eine α -(3-Methylphenyl)- β -(2-oxyphenyl)-acrylsäure schließen lassen:

Die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure war also bei dem Ringschluß in weitaus überwiegender Menge entstanden.

Vergleicht man mit diesem Ergebnis die Tatsache, daß bei der Kondensation von *m*-Toluylaldehyd mit *o*-Nitrophenylessigsäure die 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure in bedeutend größerer Menge entsteht als die 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure, und berücksichtigt man dagegen, daß Pschorr¹⁾ bei der Kondensation von *m*-Methoxyphenylessigsäure mit *vic.* *o*-Nitrovanillinmethyläther mehr 3,4,5-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure als 3,4,7-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure erhalten hat, so sieht man, daß bei der Ringschließung zum Phenanthrenderivat keine allgemeine Gesetzmäßigkeit in der Bevorzugung der *o*- oder *p*-Stellung zum *m*-Substituenten

¹⁾ Diese Annalen 391, 47 (1912).

besteht. Man muß sich mit der Tatsache abfinden, daß in den Fällen, wo Nitrogruppe und Aldehydgruppe an demselben Benzolring hafteten, die o-Stellung bevorzugt wurde. Saß jedoch die Nitrogruppe am Ring der Phenylessigsäure, so war die p-Stellung die begünstigtere.

Die von uns ausgeführten Kondensationen lieferten schlechte Ausbeuten. In besonderem Maße war das der Fall, wenn die Nitrogruppe am Ring der Phenylessigsäure saß. Dieselbe Erfahrung hat schon Borsche¹⁾ gemacht, als die Kondensation von o-Nitrophenylessigsäure mit Benzaldehyd mit sehr schlechter Ausbeute verlief. Er glaubt, daß in der o-Nitrophenylessigsäure die Raumerfüllung der o-ständigen Nitrogruppe ihrem aktivierenden Einfluß auf die Methylengruppe in vielen Fällen entgegenarbeitet und ihn nicht zur vollen Entfaltung kommen läßt. Eine weit einfachere und natürlichere Erklärung für dieses Verhalten von o-Nitrophenyl- und -tolylessigsäuren glauben wir darin zu finden, daß die Salze dieser nitrierten Säuren weit unbeständiger sind als die Salze der Phenyl- bzw. Tolylessigsäure. Schon Senkowski²⁾ fand, daß die Alkalisalze der 5,6-Dinitro-3-methylphenylessigsäure beim Erwärmen leicht Kohlensäure abspalten und in 5,6-Dinitro-1,3-xylol übergehen. Wir haben beim Trocknen der Alkalisalze von o-Nitrophenylessigsäure und 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure häufig deren Zersetzlichkeit beobachtet. Dieser Umstand wird sich vermutlich auch beim Erhitzen der Salze mit Aldehyd und Essigsäureanhydrid geltend machen, so daß sich der größere Teil der Säure der Reaktion entzieht.

Theoretisch hätten aus den 4 Methylphenanthren-carbonsäuren I, II, III und IV zwei Methylphenanthrene entstehen müssen, und zwar aus (I) und (IV) das 4(5)-Methylphenanthren, aus (II) und (III) das 2(7)-Methylphenanthren.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3601, 3602 (1909).

²⁾ Monatsh. **9**, 854 (1888).

Wir haben an den Methylphenanthrencarbonsäuren I, II und IV Versuche zur Abspaltung der Kohlensäure vorgenommen, an III war es der geringen Menge halber nicht möglich. Es zeigte sich dabei die merkwürdige Tatsache, daß diese drei Säuren entweder allen Versuchen, die Kohlensäure abzuspalten, widerstanden oder weitgehende Veränderung des Moleküls erlitten. Wir haben die Säuren bei den verschiedensten Drucken sowohl allein wie auch mit gepulvertem Baryt und in Form ihrer Calciumsalze der trocknen Destillation unterworfen, ohne auch nur ein einziges Mal einen Kohlenwasserstoff isolieren zu können. Dagegen erhielten wir häufig die Säure unverändert zurück. Dasselbe Resultat ergab das Erhitzen der Säuren mit Eisessig, verdünnter Schwefelsäure und heiß gesättigter Bariumhydroxydlösung im Bombenrohr. Beim Behandeln mit Schwefelsäure trat fast vollständige Verkohlung ein. Ebensowenig führte die Destillation mit Zinkstaub zum Ziel. Die schmutziggelben Öle, die bei jedem Versuch in ganz geringer Menge erhalten wurden, konnten nie zur Krystallisation gebracht werden und gaben mit alkoholischer Pikrinsäurelösung niemals eine Fällung.

Über die Abspaltung der Kohlensäure bei aromatischen Carbonsäuren ist allerdings bekannt, daß beispielsweise o- und p-oxysubstituierte Benzolcarbonsäuren die Kohlensäure weitaus leichter abspalten, als m-substituierte Säuren.¹⁾ Ferner geht die Kohlensäureabspaltung um so leichter, je zahlreicher und je negativer die Substituenten im Molekül vorhanden sind. Auch Pschorr hat bei seinen vielen Versuchen Erfahrungen dieser Art gemacht.²⁾

Bei der 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure (I) und der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure (II) konnten wir

---

¹⁾ Näheres vgl. H. Meyer, *Analyse und Konstitutionsermittlung* 1909, S. 561 ff.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 175 (1900); **35**, 4415 (1902); **39**, 3118 (1906).

bei der Destillation wie auch beim Erwärmen mit Eisessig im Rohr je einen Körper vom Schmelzp. 147° (aus II) und vom Schmelzp. 188° (aus I) isolieren, die wir anfänglich für die gesuchten Methylphenanthrene hielten. Die Analysen ergaben jedoch Werte, welche diese Konstitution ausschlossen. Auch fanden wir, daß beide Körper allerdings erst nach längerem Kochen in Soda und Alkali löslich sind und nach dem Erkalten der Lösungen unverändert mit Säure wieder ausgefällt werden können. Die Analysen des Körpers vom Schmelzpunkt 188° stimmen auf die Bruttoformel $C_{16}H_{14}O_2$, die, wenn man die Erhaltung des Phenanthrengerüsts annimmt, sich auf den Dimethyläther eines Dioxyphenanthrens beziehen könnte. Die Bildung eines solchen Körpers aus 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure scheint jedoch so gut wie ausgeschlossen. Auch ließe sich das Verhalten gegen Soda und Alkali nicht rechtfertigen.

Die Analysen für den Körper vom Schmelzp. 147° stimmten am besten zu der Bruttoformel $C_{17}H_{14}O_2$. Er könnte demgemäß unter Aufrechterhaltung des Phenanthrengerüsts zahlenmäßig nur als Methylester der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure in Frage kommen. Die Bildung eines solchen Esters aus einer Phenanthrencarbonsäure hat Pschorr¹⁾ tatsächlich einmal beobachtet. Der Methylester der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure, welchen wir darstellten, ist jedoch nicht mit dem Körper vom Schmelzp. 147° identisch. Auch die Vermutung, ob es sich bei den naheliegenden Analysenwerten um etwa verunreinigte Methylphenanthrencarbonsäuren handelte, haben wir geprüft und gefunden, daß beide Körper (Schmelzp. 147° und Schmelzp. 188°) von den ihnen entsprechenden Methylphenanthrencarbonsäuren (II und I) verschieden sind. Somit bleibt als ein einziger Anhalt für ihre Konstitution nur die Tatsache übrig, daß sie schwer in Soda und Alkali löslich sind und unverändert

---

¹⁾ Diese Annalen **391**, 55 (1912).

aus diesen Lösungen gefällt werden können, was auf eine lactonartige Bindung schließen läßt. Da die Analysenwerte sehr nahe liegen, scheint es sich letzten Endes doch um die gleiche, kompliziert verlaufende Reaktion zu handeln. Auffallend erscheint, daß die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure einen entsprechenden Körper bei der Destillation nicht lieferte. Dagegen ist, wie oben bereits erwähnt, bei den Vorversuchen in den Mutterlaugen des Methylphenanthrencarbonsäuregemisches ein Körper vom Schmelzp. 98° aufgefunden worden, der das gleiche Verhalten gegen Soda und Alkali wie die beiden obengenannten zeigt und dessen Analysen sich ebenfalls ungefähr mit denen der genannten Verbindungen decken, so daß er mit ihnen isomer erscheint.

Bei der Oxydation lieferte die 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure mit Kaliumbichromat und konz. Schwefelsäure eine harzige Masse, aus der wir in Spuren einen rotgelb gefärbten Körper isolieren konnten, welcher die Laubenheimersche Reaktion auf Phenanthrenchinone¹⁾ zeigte. Alle übrigen Methylphenanthrencarbonsäuren ergaben bei der Oxydation harzige Massen, aus denen kein krystallisiertes Produkt erhalten werden konnte. Die Laubenheimersche Reaktion blieb überall aus. Ähnliche Beobachtungen hat Pschorr bei der Oxydation von 1-Methoxyphenanthren gemacht.²⁾

Endlich haben wir noch Versuche in anderer Richtung durchgeführt. Schon Kunz³⁾ wirft die Frage auf, ob die Kupplung beim Ringschluß zum Phenanthrenderivat außer in o-Stellung des α -Phenylkerns nicht auch in p-Stellung eintreten könne. Da es in neuerer Zeit gelungen ist, zwei nicht o-ständige Kohlenstoffatome des Benzolrings durch eine Brücke miteinander zu verbinden⁴⁾,

---

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 8, 224 (1875).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 170 (1900).

³⁾ M. A. Kunz, Untersuchungen über das Phenanthren, Berlin 1902.

⁴⁾ I. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1274 (1912).

so prüften wir diese Frage ebenfalls beim Phenanthren. Wir versuchten die Kondensationsprodukte aus Phenyl-essigsäure mit m-Nitrobenzaldehyd wie auch mit p-Nitrobenzaldehyd nach der Reduktion zu den entsprechenden Aminosäuren durch Diazotieren und Behandeln der Diazolösung mit Kupferpulver zum Ringschluß zu zwingen. Jedoch sind die Versuche überall negativ verlaufen.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung und Verhalten der 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

α -Phenyl- β -(2-nitro-3-methylphenyl)-acrylsäure (*α -Phenyl-2-nitro-3-methylzimtsäure*),

Allgemein zeigen die Versuche zur Darstellung dieser und ähnlicher Nitrosäuren, daß die Ausbeuten bei Verwendung der Kaliumsalze dieser Säuren besser sind als bei Verwendung der entsprechenden Natriumsalze.

Ein mit Steigrohr versehener Rundkolben wurde mit 8,3 g Methyl-2-nitro-3-benzaldehyd, 8,7 g phenylessigsaurem Kalium (je $\frac{1}{20}$ Mol.), 0,5 g frisch geschmolzenem Chlorzink und 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid beschickt und 10 Stunden im Ölbad auf 110 bis 120° erwärmt. Dabei wurde dauernd ein schwacher Strom trockner Kohlensäure über das Reaktionsgemisch geleitet. Nach dem Erkalten wurden 25 ccm Wasser zugesetzt und bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbad erwärmt. Um die Nitrosäure von dem entstandenen Harz zu trennen, wurde die Mischung unter Erwärmen stark ammoniakalisch gemacht, durch ein nasses Filter filtriert und das Filtrat kurze Zeit mit

Tierkohle erwärmt. Die erkaltete und filtrierte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die Rohausbeute betrug 7,5 g (52,8 Proz.). Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und aus Benzol und Ligroin bildet die Säure farblose Prismen, die in Methylalkohol und Benzol schwer löslich, in Ligroin fast unlöslich sind und bei 221° schmelzen.

0,1530 g gaben 0,3818 CO₂ und 0,0557 H₂O.

0,1282 g „ 6 ccm Stickgas bei 18° und 757 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₃ O ₄ N (283,11)	Gef.
C	67,82	68,06
H	4,63	4,07
N	4,95	5,36

α-Phenyl-β-(2-amino-3-methylphenyl)-acrylsäure (*α-Phenyl-2-amino-3-methylzimtsäure*),

Die Nitrosäure wurde mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung nach der Methode von Gabriel¹⁾ zur Aminosäure reduziert. 5,6 g Nitrosäure (¹/₅₀ Mol.) wurden in verdünntem Ammoniak unter Erwärmen gelöst und schnell unter Schütteln in das ebenfalls erwärmte Reduktionsgemisch eingegossen. Dieses wurde gewonnen durch Lösen von 36,7 g Ferrosulfat (⁶/₅₀ Mol. + 10 Proz.) in wenig Wasser und Zusatz von 20 g 25 prozentigem Ammoniak (¹²/₅₀ Mol. + 10 Proz.). Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die Flüssigkeit vom Eisenschlamm getrennt und die Aminosäure aus dem Filtrat mit Essigsäure gefällt, filtriert und auf Ton getrocknet. Rohausbeute 4 g (78,4 Proz.). Die Säure bildet ganz feine citronengelbe Prismen vom Schmelzp. 166°. In Eisessig und Methylalkohol ist sie ziemlich leicht

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2294 (1882).

löslich, in Benzol schwer und in Ligroin kaum löslich. Analysenrein wurde sie erhalten durch Lösen in möglichst wenig Benzol, Filtrieren und Fällen der benzolischen Lösung mit viel Ligroin.

6,726 mg gaben 18,722 CO₂ und 3,103 H₂O.

7,557 mg „ 21,027 CO₂ „ 3,886 H₂O.

0,1318 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.

Ber. für C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N (253,13)		Gef.	
C	75,85	75,92	75,89
H	5,97	5,16	5,75
N	5,54	5,66	

5-Methylphenanthren-10-carbonsäure (Formel I).

5 g Aminosäure ($\frac{2}{100}$ Mol.) wurden mit Wasser angerührt, mit der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt und der Lösung 20 ccm n-Natriumnitritlösung zugefügt. Diese Mischung ließ man sehr langsam unter Turbinieren und Eiskühlung in 70 ccm 5n-Schwefelsäure eintropfen. Dann wurde filtriert und die klare Diazolösung auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich die Methylphenanthrencarbonsäure abschied. Ausbeute 3,5 g rohe Säure (74,5 Proz.). Sie ist schwer löslich in Methylalkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. In reinem Zustand bildet sie feine, fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 211 bis 212°. Zur Analyse wurde sie erst aus Methylalkohol, ein zweites Mal aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

5,896 mg gaben 17,657 CO₂ und 2,670 H₂O.

Ber. für C ₁₆ H ₁₃ O ₂ (236,10)		Gef.	
C	81,32	81,68	
H	5,13	5,07	

Versuch zur Abspaltung von Kohlensäure aus der 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

1 g Säure wurde mit 20 ccm Eisessig im Bombenrohr 10 Stunden bei 220° geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalte mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mehrfach mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten Ätherlösung wurde beim Eindunsten eine halbfeste Masse gewonnen, die nicht

krystallisierte und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung keine Fällung gab. Sie wurde nochmals in der Wärme mit Äther aufgenommen, wobei ein geringer Teil in Lösung ging, während die Hauptmenge krystallinisch zurückblieb. Es wurde filtriert und der Rückstand zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Zur Analyse wurde in möglichst wenig Methylalkohol heiß gelöst und der Lösung bis zur beginnenden Trübung heißes Wasser zugesetzt. Schmelzpunkt der reinen Substanz 188°.

6,745 mg gaben 19,999 CO₂ und 3,485 H₂O.

Ber. für Methylphenanthren C₁₅H₁₂ (192,10): C = 93,7, H = 6,3.

Ber. für Dimethoxyphenanthren		Gef.
C ₁₆ H ₁₄ O ₂ (238,11)		
C	80,63	80,86
H	5,93	5,78

Die Analyse stimmt also auf den Dimethyläther eines Dioxyphenanthrens, dessen Bildung jedoch sehr unwahrscheinlich ist. Der Körper zeigt das gleiche Verhalten gegen Alkali und Soda wie der in Teil B zu erwähnende Abspaltungskörper aus der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure vom Schmelzp. 146—147°. Dieses Verhalten ist dort eingehender beschrieben. Die ätherische Lösung ergab nach dem Abdestillieren des Äthers äußerst geringe Mengen eines öligen Produkts, das nicht krystallisierte.

B. Darstellung und Verhalten der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

α-Phenyl-β-(2-nitro-5-methylphenyl)-acrylsäure (*α*-Phenyl-2-nitro-5-methylzimtsäure),

5,5 g Methyl-4-nitro-5-benzaldehyd, 5,8 g phenyl-essigsäures Kalium (je $\frac{1}{30}$ Mol.), 0,5 g frisch geschmolzenes Chlorzink und 20 ccm frisch destilliertes Essigsäureanhydrid wurden in derselben Weise, wie oben bei der α -Phenyl- β -(2-nitro-3-methylphenyl)-acrylsäure beschrieben wurde, in Reaktion gebracht und das Einwirkungsprodukt genau so aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 5,5 g (58,3 Proz.). Der erhaltene Körper ist schwer löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin. Er wurde einmal aus Eisessig, dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert und scheidet sich in Form kleiner Prismen von weißer Farbe und vom Schmelzpunkt 203—204° ab.

0,1557 g gaben 0,3894 CO₂ und 0,0662 H₂O.

0,1040 g „ 4,8 ccm Stickgas bei 17° und 754 mm Druck.

Ber. für C ₁₆ H ₁₅ O ₄ N (283,11)		Gef.
C	67,82	68,21
H	4,83	4,76
N	4,95	5,29

α -Phenyl- β -(2-amino-5-methylphenyl)-acrylsäure (α -Phenyl-2-amino-5-methylzimtsäure),

5,6 g Nitrosäure ($\frac{1}{50}$ Mol.) wurden nach dem bei der α -Phenyl- β -(2-amino-3-methylphenyl)-acrylsäure (Teil A) angegebenen Verfahren reduziert. Die Aufarbeitung geschah ebenfalls in der beschriebenen Weise. Rohausbeute etwa 3 g (etwa 60 Proz.). Die Säure ist schwer löslich in Methylalkohol und Benzol, in Ligroin ist sie fast unlöslich. Sie wurde einmal aus Methylalkohol und dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Sie bildet

nadelförmige Krystalle von citronengelber Farbe, die bei 211—212° schmelzen.

0,1317 g gaben 0,3673 CO₂ und 0,0703 H₂O.

0,110 g „ 5,6 cem Stickgas bei 23° und 758 mm Druck.

Ber. für C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N (253,13)		Gef.
C	75,85	76,06
H	5,97	5,97
N	5,54	5,69

7-Methylphenanthren-10-carbonsäure (Formel II).

5 g Aminosäure ($\frac{2}{100}$ Mol.) wurden in der bei der 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure beschriebenen Weise diazotiert. Beim Erwärmen der Diazolösung trat Ringschluß zur 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure ein. Ausbeute 3,5 g (74,5 Proz.). Die gebildete Säure ist schwer löslich in Eisessig und Benzol. Zur Analyse wurde sie einmal aus Eisessig umkrystallisiert, dann in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Die Säure bildet weiße Nadeln mit ganz schwach gelblichem Schimmer und schmilzt bei 252°.

0,1012 g gaben 0,300 CO₂ und 0,0461 H₂O.

Ber. für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ (236,10)		Gef.
C	81,32	80,85
H	5,13	5,10

Versuche zur Abspaltung von Kohlensäure aus der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

1. 2 g bei 120° getrockneter Säure wurden in einem Destillationskölbchen nach Anschütz bei 120—140 mm Druck im Metallbad erwärmt. Als die Temperatur des Bades auf über 360° gesteigert wurde, ging zwischen 180° und 190° ein öliges Produkt über, das in der Vorlage zum Teil erstarrte. Das Destillat wurde mit viel warmem Äther in Lösung gebracht. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit Sodalösung und dann mit Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen des Äthers mit Chlorcalcium wurde abgedampft. Es resultierte ein öliges Produkt, das langsam krystallinisch erstarrte und

nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin und nochmaligem aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 146—147° schmolz. Ausbeute 0,8 g. Aus den Soda-lösungen wurden durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure 0,7 g unveränderte Methylphenanthrencarbonsäure zurückgewonnen.

2. 0,7 g Methylphenanthrencarbonsäure wurden mit der 20 fachen Menge Eisessig 5—6 Stunden in der Bombe bei 220° geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalt wie in Teil A beschrieben aufgearbeitet. Es konnte keine krystallisierte Verbindung erhalten werden, auch nicht durch Behandeln mit Pikrinsäure. Etwa 0,5 g Säure wurden wiedergewonnen, es hatte also fast keine Umsetzung stattgefunden.

Bei einem zweiten Ansatz wurde 15 Stunden bei 220° geschüttelt. Beim Aufarbeiten wurden 0,2 g Säure zurückgewonnen. Aus der ätherischen Lösung schied sich eine Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 146—147° schmolz und identisch war mit dem früher gewonnenen Produkt von demselben Schmelzpunkt.

3. 2 g Säure wurden wie unter 1. beschrieben bei 200 mm Druck destilliert. Zwischen 170° und 200° ging ein Produkt über, das in bekannter Weise aufgearbeitet wurde. Es wurden 1,1 g des Körpers vom Schmelzp. 146 bis 147° erhalten. Außerdem wurden 0,6 g Methylphenanthrencarbonsäure zurückgewonnen.

4. 0,6 g Säure wurden in das Calciumsalz verwandelt und in einem Anschützkölbchen im Luftbad bei 160 mm Druck der Destillation unterworfen. Zwischen 210° und 250° destillierte ein gelbes Öl über, das in der Vorlage allmählich erstarrte. Es war leicht in Äther löslich. Aus der ätherischen Lösung blieb nach dem Schütteln mit Soda, Trocknen und Eindunsten ein gelbes Öl zurück, das mit alkoholischer Pikrinsäure aber keine Fällung gab.

5. 1,5 g Säure wurden im Anschützkölbchen im

Vakuum von 250 mm erwärmt. Nachdem die Masse geschmolzen war und die Destillation begann, wurde der Druck allmählich verringert, so daß er am Schlusse des Versuchs 60 mm betrug. Auch auf diese Weise gelang die Kohlensäureabspaltung nicht. Die Destillation wurde durch die Druckverringerng nur beschleunigt und die Verkohlung herabgesetzt. Der Versuch lieferte 0,3 g Säure zurück und 0,8 g eines Körpers vom Schmelzpunkt 147° , der sich mit den früher gewonnenen Produkten von demselben Schmelzpunkt als identisch erwies. Zur Analyse wurde er einmal aus Methylalkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert.

6,333 mg gaben 18,860 CO_2 und 3,268 H_2O .

5,037 mg „ 15,010 CO_2 „ 2,665 H_2O .

5,205 mg „ 15,50 CO_2 „ 2,505 H_2O .

Ber. für Methylphenanthren $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$: C = 93,7, H = 6,3.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (250,11)	Gef.		
C	81,56	81,22	81,27	81,22
H	5,64	5,77	5,92	5,39

Unter Zugrundelegung des Phenanthrengerüsts für diesen Körper konnte er nur der Methylester der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure sein. Wir haben diesen dargestellt durch Verestern der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure mit Methylalkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin schmolz er bei $104\text{--}105^{\circ}$, war also nicht mit dem obigen Körper identisch.

Verhalten des Körpers vom Schmelzp. $146\text{--}147^{\circ}$ gegen Alkali und Soda.

0,5 g wurden 5 Stunden mit 10 prozentiger Natronlauge gekocht, wobei er langsam bis auf Spuren in Lösung ging. Nach dem Filtrieren wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es schied sich ein Öl ab, das jedoch bald krystallisierte und aus Eisessig umkrystallisiert den Schmelzp. $146\text{--}147^{\circ}$ zeigte. Es war identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Auch in Ammoniak und in Soda geht der Körper in der Wärme, wenn auch sehr schwer in Lösung und fällt auf Zusatz von Säure unverändert wieder aus.

Oxydation des Körpers vom Schmelzp. 146—147°. 0,2 g wurden in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert, das resultierende Produkt gab aber nicht die Laubenheimersche Reaktion auf Phenanthrenchinone.

Versuche zur Oxydation von 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

0,5 g wurden mit 1,8 g Kaliumbichromat, 2,4 g konz. Schwefelsäure und 6,3 g Wasser oxydiert. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt und das Oxydationsprodukt (0,5 g) abfiltriert. Zur Reinigung wurde es in Methylalkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Es wurde bei etwa 168° weich und schmolz bei etwa 180°. In Benzol ist das Produkt schwer löslich, kristallisiert aber erst auf Zusatz von Ligroin wieder aus. Es zeigte keine Laubenheimersche Reaktion und war vermutlich verunreinigtes Ausgangsmaterial. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung führte ebenfalls zu keinem Resultat.

C. Kondensation von o-Nitrophenylessigsäure mit m-Tolualdehyd und Trennung der entstandenen 5- und 7-Methylphenanthren-10-carbonsäuren (I) und (II).

Zur Darstellung der o-Nitrophenylessigsäure benutzten wir ein von Reissert¹⁾ angegebenes Verfahren. In eine Lösung von 6,9 g Natrium in 69 g absolutem Alkohol wurden 43,8 g Oxalsäurediäthylester und 41,1 g o-Nitrotoluol (je $\frac{3}{10}$ Mol.) eingetragen und das Gemisch 10 Minuten gekocht. Darauf wurde unter Kühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt und Wasserdampf durch das Gemisch geleitet, bis alles Öl übergegangen war. Die Lösung lieferte auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure (50 g Säure von 20 Proz.) teils direkt, teils nach

¹⁾ Privatmitteilung an F. Mayer.

dem Ausäthern 29 g o-Nitrophenylbrenztraubensäure (72 Proz. der Theorie). Die erhaltene o-Nitrophenylbrenztraubensäure wurde in der 20 fachen Menge 2 prozentiger Natronlauge gelöst und unter Turbinieren so lange mit 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis die Lösung fast entfärbt war. Dann wurde angesäuert, wobei die o-Nitrophenylelessigsäure als krystallinisch erstarrender Niederschlag ausfiel. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle, gereinigt. Ausbeute 15,5 g reine Säure vom Schmelzp. 141°.

Da das Kaliumsalz dieser Säure sehr leicht zersetzlich ist, wurde für die Kondensation mit m-Toluylaldehyd das Natriumsalz der o-Nitrophenylelessigsäure dargestellt. Auch dieses zersetzte sich leicht und konnte aus der wäßrigen Lösung am besten durch Eindampfen im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur gewonnen werden. Zur weiteren Verwendung wurde es 1—2 Tage auf etwa 100° erwärmt. Nach dem Zusammenbacken wurde immer wieder im Mörser gepulvert und öfters umgeschaufelt. Zum Schluß konnte die Trockentemperatur bis auf etwa 120° gesteigert werden, ohne daß eine nennenswerte Zersetzung eintrat.

α-(2-Nitrophenyl)-β-(3-methylphenyl)-acrylsäure
(α-2-Nitrophenyl-β-3-methylzimtsäure),

5 g o-nitrophenylelessigsaures Natrium (etwa $\frac{1}{40}$ Mol.) wurden in bekannter Weise mit 3,3 g m-Toluylaldehyd, 0,5 g frisch geschmolzenem Chlorzink und 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid kondensiert. Rohausbeute (schwankend) 2—3 g Nitrosäure (29—43 Proz.)

Die Säure ist schwer löslich in Eisessig und Benzol und fällt aus der benzolischen Lösung auf Zusatz von Ligroin wieder aus. Sie wurde zur Analyse einmal aus Eisessig umkrystallisiert und bildet dann kleine, fast weiße Prismen und Würfel vom Schmelzp. 180—181°.

5,807 mg gaben 14,418 CO₂ und 2,460 H₂O.

0,1046 g „ 4,8 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.

Ber. für C ₁₈ H ₁₅ O ₄ N (283,11)		Gef.
C	67,82	67,72
H	4,63	4,74
N	4,95	5,26

α-(2-Aminophenyl)-β-(3-methylphenyl)-acrylsäure
(*α*-2-Aminophenyl-3-methylzimtsäure),

10 g Nitrosäure (etwa $\frac{2}{50}$ Mol.) wurden in der früher beschriebenen Weise reduziert und das Reduktionsgemisch wie dort aufgearbeitet. Rohausbeute 2,5 g (27 Proz.). Die Säure ist ziemlich löslich in Methylalkohol und schwer löslich in Benzol. Sie läßt sich aber aus benzo-licher Lösung nicht krystallinisch gewinnen. Zur Analyse wurde sie zweimal aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Säure bildet mikroskopisch kleine Krystalle, die bei 133° schmelzen.

5,490 mg gaben 15,240 CO₂ und 3,275 H₂O.

Ber. für C ₁₈ H ₁₅ O ₂ N (253,13)		Gef.
C	75,85	75,71
H	5,97	6,68

Verwandlung der α-(2-Aminophenyl)-β-(3-methylphenyl)-acryl-säure in die Methylphenanthrencarbonsäuren (I) und (II).

2,5 g Natriumsalz der Aminosäure wurden in der schon beschriebenen Weise diazotiert. Die Diazolösung

wurde filtriert und die klare Lösung mit 3 g Kupferpulver geschüttelt. Die Farbe der Lösung schlug von gelb nach grün um. Die Lösung wurde filtriert und der Rückstand (Kupfer und Methylphenanthrencarbonsäure) auf dem Wasserbad mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Dann wurde wieder filtriert, mit heißem Ammoniak nachgewaschen und die ammoniakalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Gemisch der entstandenen Methylphenanthrencarbonsäuren wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Mischung sinterte bei 125° etwas zusammen, bei 150° wurde sie weich und schmolz bei etwa 170°.

Trennung der isomeren Methylphenanthrencarbonsäuren und Identifizierung derselben.

Zur Ausführung dieser Operation stand uns nicht ganz 1 g des Gemisches zur Verfügung. Es wurde viermal aus Eisessig umkrystallisiert und jedesmal durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Nach dieser Behandlung mit Eisessig schmolz das Produkt bei 251—252° und gab mit reiner 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure gemischt keine Depression (Schmelzpunkt der Mischung 251—252°, Schmelzpunkt der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure 252°).

Die Eisessigmutterlauen wurden mit Wasser versetzt und das entstandene Produkt nach dem Filtrieren und Trocknen zweimal aus ungenügenden Mengen Methylalkohol umkrystallisiert, wobei jedesmal vom Rückstand abfiltriert wurde. Der Schmelzpunkt war dann bei 209°. Die 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure schmilzt bei 211°. Eine Mischung beider Säuren zeigte den Schmelzpunkt 210—211°, womit die Identität erwiesen war. Die 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure war in wesentlich geringerer Menge in dem Gemisch vorhanden als die 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

D. Darstellung und Eigenschaften der 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure.

Darstellung der 6-Nitro-3-methylphenylelessigsäure,

Zur Darstellung der 6-Nitro-3-methylphenylelessigsäure schlugen wir das von Reissert¹⁾ angegebene und bei der o-Nitrophenylelessigsäure beschriebene Verfahren ein. 140 g 2-Nitro-1,5-xylol wurden portionsweise mit der berechneten Menge Oxalsäurediäthylester kondensiert. Nach der Zersetzung mit Wasser leiteten wir auf 180° überhitzten Wasserdampf durch die Flüssigkeit, wobei nach kurzer Zeit alles Öl übergegangen war. Der Kolbenrückstand wurde filtriert und mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, wobei sich die 6-Nitro-3-methylphenylbrenztraubensäure als ein dünnflüssiges, dunkles Öl abschied, welches beim Reiben in eine halbfeste Masse überging. Sie wurde abgesaugt, durch Pressen möglichst vollständig von anhaftender Flüssigkeit befreit und ohne weitere Reinigung auf 6-Nitro-4-methylphenylelessigsäure verarbeitet.

100 g dieser Brenztraubensäure wurden in der 20fachen Menge 2prozentiger Natronlauge unter Turbinieren gelöst und so lange 30prozentiges Wasserstoff-superoxyd zugesetzt, bis keine Farbänderung mehr eintrat. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei die 6-Nitro-3-methylphenylelessigsäure als krystallinischer, durch Öl und Harz aber stark verunreinigter Niederschlag ausfiel. Zur Reinigung wurde sie nach dem Filtrieren und Abpressen am Rückflußkühler mit Wasser gekocht. Dann wurde siedend vom zurückgebliebenen Öl abfiltriert und das Filtrat nochmals mit Tierkohle

¹⁾ Privatmitteilung an F. Mayer.

aufgekocht. Nachdem wieder heiß filtriert war, schied sich die Säure in fast farblosen, langen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 149° schmolzen. Ausbeute 16,5 g (etwa 6 Proz. ber. auf 2-Nitro-1,5-xylol).

Die Lösung des aus dieser Säure gewonnenen Kaliumsalzes wurde der leichten Zersetzlichkeit des Salzes wegen im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft. Nach dem Pulvern läßt sich das Salz unter öfterem Umschaukeln bei etwa 110° trocknen. Es ist sehr hygroskopisch.

α -(2-Nitro-5-methylphenyl)- β -phenylacrylsäure
(α -2-Nitro-5-methylphenylzimtsäure),

4,6 g 6-Nitro-3-methylphenylessigsäures Kalium wurden mit 2,1 g Benzaldehyd (je $\frac{1}{50}$ Mol.), 0,5 g frisch geschmolzenem Chlorzink und 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise kondensiert und aufgearbeitet. Aus vier solchen Ansätzen erhielten wir 4,5 g Nitrosäure (19,6 Proz.). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und nochmaligem aus Benzol und Ligroin zeigte sie den Schmelzpt. 202—203°. Sie bildet undeutliche mikroskopische Krystalle von ganz schwach gelblicher Farbe, die in Eisessig und Benzol schwer, in Ligroin unlöslich sind.

7,382 mg	gaben	18,520	CO ₂	und	3,385	H ₂ O.
7,050 mg	„	17,70	CO ₂	„	2,420	H ₂ O.
7,620 mg	„	19,060	CO ₂	„	2,720	H ₂ O.
0,1256 g	„	5,4	ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.			
6,970 mg	„	0,313	ccm	„	17,5°	717 mm „

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_4N$ (283,11)		Gef.	
C	67,82	68,42	68,47	68,38
H	4,63	5,13	3,84	4,00
N	4,95	4,93	4,87	—

α -(2-Amino-5-methylphenyl)- β -phenylacrylsäure
(α -2-Amino-5-methylphenylzimtsäure),

4 g Nitrosäure wurden in der schon beschriebenen Weise reduziert. Ausbeute 2,5 g Aminosäure (69,5 Proz.). Die Säure ist leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Methylalkohol und Benzol und kaum löslich in Ligroin. Es gelingt aus Methylalkohol die Aminosäure in fast farblosen, rhombischen Täfelchen zu isolieren, die bei $153\text{--}154^\circ$ schmelzen. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt dann auf 189° und die Säure ist dann stark gelb gefärbt. Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

9,685 mg gaben 27,082 CO_2 und 5,015 H_2O

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$ (253,13)		Gef.	
C	75,85		76,26	
H	5,97		5,79	

Hier zeigte sich also die schon von Pschorr¹⁾ beobachtete Tatsache, daß diese Aminosäuren in zwei Modifikationen, einer gelb gefärbten und einer farblosen auftreten, die sich durch den Schmelzpunkt unterscheiden. Die farblose Modifikation geht durch Erwärmen in die gelbe über.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 498 (1896).

7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (Formel III).

3,5 g Aminosäure wurden, wie früher beschrieben, diazotiert. Die filtrierte Diazolösung wurde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich die Methylphenanthren-carbonsäure in harzigem Zustand abschied. Zur Reinigung wurde die Masse in Sodalösung aufgenommen, diese Lösung mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Sie wurde dann einmal aus Eisessig und dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert und schmolz bei 227°. Sie bildet ganz feine prismatische Säulchen. Die Ausbeute betrug 0,1 g reine Säure (3 Proz.).

0,0727 g gaben 0,2170 CO₂ und 0,0351 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ (236,10)	Gef.
C	81,32	81,41
H	5,13	5,40

Oxydation von 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure.

0,5 g Säure wurden mit 1,8 g Kaliumbichromat, 2,4 g konz. Schwefelsäure und 6,3 g Wasser 10 Stunden gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich ein braunes Produkt ab, das abfiltriert wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol zeigte der ziegelrot gefärbte Körper die Laubenheimersche Reaktion auf Phenanthrenchinone. Die Menge war zu einer Analyse zu gering.

E. Kondensation von m-Tolylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd und Isolierung der gebildeten Säuren (III) und (IV).

α-(3-Methylphenyl)-β-(2-nitrophenyl)-acrylsäure*
(*α*-3-Methylphenyl-2-nitrozimtsäure)

Zur Ermittlung der besten Ausbeute wurden hier zwei Versuchsreihen angesetzt. Einmal wurde im offenen Gefäß kondensiert, unter dauerndem Einleiten eines schwachen Kohlensäurestromes über die Oberfläche der Flüssigkeit, das andere Mal durch Erhitzen im Einschlußrohr in Kohlensäureatmosphäre. Die Versuche im Bombenrohr lieferten schlechtere Ausbeuten als die entsprechenden Versuche im offenen Gefäß. Deshalb wurde bei allen Kondensationen nur die erstere Darstellungsweise angewandt. Beide Versuchsreihen zeigten auch, daß bei Verwendung des Kaliumsalzes der *m*-Tolylessigsäure bessere Ausbeuten erzielt wurden als bei Kondensationen mit Natriumsalz.

4,7 g *m*-tolylessigsäures Kalium¹⁾ und 3,8 g *o*-Nitrobenzaldehyd (je $\frac{1}{40}$ Mol.) wurden mit 0,5 g Chlorzink und 20 ccm Essigsäureanhydrid kondensiert und aufgearbeitet. Rohausbeute: 5,2 g (66,7 Proz.). Die Säure ist schwer löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin. Zur Analyse wurde sie einmal aus Eisessig, ein zweites Mal aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Bei langsamer Abkühlung schied sich die Säure in mikroskopisch kleinen, fast weißen Krystallen ab, welche bei 141—142° schmolzen.

0,1374 g gaben 0,3414 CO₂ und 0,0602 H₂O.

0,1536 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 20° und 761,2 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₃ O ₄ N (283,11)	Gef.
C	67,82	67,76
H	4,63	4,90
N	4,95	4,75

Ein in Benzol unlöslicher Rückstand erwies sich als *o*-Nitrozimtsäure (Schmelzp. 240°), die in geringer Menge bei der Kondensation entstanden war.

Methylester der α-(3-Methylphenyl-β-(2-nitrophenyl)-acrylsäure.

Der Methylester entstand aus der Säure beim Behandeln mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure. Er

¹⁾ Einzelheiten der Darstellung der *m*-Tolylessigsäure vgl. Gerhard Balle, Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese. Dissert., Frankfurt a. M. 1914.

läßt sich aus Ligroin umkrystallisieren und bildet fast farblose, ganz schwach gelbliche Nadelchen, die bei 70—71° schmelzen.

0,1560 g gaben 6,6 ccm Stickgas bei 15° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{15}O_4N$ (297,13)	Gef.
N 4,72	4,89

α -(3-Methylphenyl)- β -(2-aminophenyl)-acrylsäure
(*α -(3-Methylphenyl)-2-aminozimtsäure*),

5,6 g Nitrosäure ($1/_{50}$ Mol.) wurden in der schon beschriebenen Weise reduziert. Rohausbeute 4 g (80 Proz.). Die Säure ist schwer löslich in Methylalkohol und Benzol, in Ligroin ist sie fast unlöslich. Zur Analyse wurde sie durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol, Lösen in Benzol und Fällen der heißen benzolischen Lösung mit Ligroin gereinigt. Schmelzp. 152—153°.

Aus Methylalkohol krystallisiert sie in citronengelben, aus Benzol-Ligroin in farblosen, würfelförmigen Krystallen. Bei höherer Temperatur, z. B. im Schmelzpunktsrohr, scheint auch hier die farblose Modifikation in die gelbe überzugehen.

0,1470 g gaben	0,4112 CO_2	und	0,0696 H_2O .
0,1728 g „	0,4850 CO_2	„	0,0958 H_2O .
0,1435 g „	0,4018 CO_2	„	0,0804 H_2O .
0,1632 g „	7,8 ccm Stickgas	bei 20° und 759 mm Druck.	

Ber für $C_{16}H_{15}O_2N$ (253,13)	Gef.
C 75,85	76,29 76,55 76,36
H 5,97	5,30 6,20 6,27
N 5,54	— — 5,44

Carbostyrylderivat der α -(3-Methylphenyl)- β -(2-aminophenyl)-acrylsäure: 2-Oxy-3-(3-methylphenyl)-chinolin.

1,2 g Aminosäure wurden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit in 50 ccm Wasser gegossen und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach einiger Zeit wurde abfiltriert und das Carbostyryl aus Eisessig umkrystallisiert. Rohausbeute etwa 1 g. Es bildet undeutliche, fast weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 213—214°.

0,1408 g gaben 0,4228 CO₂ und 0,0724 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₃ ON (235,11)	Get.
C	81,66	81,90
H	5,57	5,75

Verwandlung der α -(3-Methylphenyl)- β -(2-aminophenyl)-acrylsäure in das Gemisch

der Säuren (III) und (IV), daneben Bildung von:

α -(3-Methylphenyl)- β -(2-oxyphenyl)-acrylsäure.

5 g Aminosäure ($\frac{2}{100}$ Mol.) wurden in der bekannten Weise diazotiert. Nach beendeter Reaktion wurde filtriert und die klare Diazolösung auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich unter Stickstoffentwicklung das Säuregemisch als amorpher, flockiger Niederschlag aus-

schied, der beim Aufstreichen auf Ton krystallinisch wurde. Die Mischung schmolz zwischen 160° und 180° . Bei verschiedenen Versuchen haben wir zum Teil reines, fast farbloses Material bekommen, zum Teil war das entstandene Säuregemisch durch Farbstoff braun gefärbt.

1. *Trennung eines Gemisches, welches die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure und die α -(3-Methylphenyl)- β -(2-oxyphenyl)-acrylsäure enthält.*

2,6 g Gemisch wurden in 105 ccm siedendem Benzol gelöst. Das mit einem Steigrohr versehene Gefäß wurde dann 6 Stunden in Wasser von 50° gestellt. Dann wurde schnell filtriert und das Filtrat noch 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Die ausgeschiedene Säure schmolz bei 210° unter vorherigem Erweichen und Zersetzung, und der Schmelzpunkt konnte durch Umkrystallisieren aus Eisessig nicht erhöht werden. Aus dem Filtrat schieden sich bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle ab, die ebenfalls bei 210° unter vorherigem Erweichen und Zersetzung schmolzen und mit der ersten Krystallisation identisch waren. Die Mutterlauge lieferte über Nacht eine weitere Krystallisation vom Schmelzp. $173\text{--}175^{\circ}$. Alle Versuche, den Körper vom Schmelzp. 210° durch fraktionierte Krystallisation weiter zu zerlegen, blieben erfolglos. Alle Endmutterlauen lieferten beim Eindunsten Krystalle vom Schmelzpunkt 175° .

Die Säure vom Schmelzp. 210° wurde zweimal aus Eisessig und einmal aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

5,743 mg gaben 15,920 CO_2 und 3,125 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (254,11) α -(3-Methylphenyl)- β -(2-oxyphenyl)-acrylsäure		Gef.
C	75,56	75,60
H	5,55	6,09

Die Fraktionen vom Schmelzp. 175° wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig und aus

Benzol und Ligroin gereinigt, wobei der Schmelzpunkt bis auf 190° stieg.

5,370 mg gaben 16,010 CO_2 und 2,485 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (236,10)	Gef.
C	81,32	81,31
H	5,13	5,18

2. *Trennung eines Gemisches, welches 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure, α -(3-Methylphenyl)- β -(2-oxyphenyl)-acrylsäure, aber auch 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure enthält.*

3 g des braun gefärbten Säuregemisches wurden mit siedendem Benzol behandelt, wobei außer einem geringen Rückstand alles in Lösung ging. Es wurde bei der Siedetemperatur des Benzols filtriert. Der Rückstand erwies sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig als Säure vom Schmelzp. 210° (Oxysäure). Das Filtrat wurde eine Stunde am Rückflußkühler mit Tierkohle gekocht, wobei fast vollständige Entfärbung eintrat. Nachdem heiß filtriert war, wurde die Lösung wieder in Wasser von 50° gestellt und das oben beschriebene Verfahren der fraktionierten Krystallisation eingeschlagen. Bei 50° krystallisierte dieses Mal ein Körper vom Schmelzp. 185° aus, dessen Schmelzpunkt aber nach viermaligem Umkrystallisieren auf 222° stieg und der sich als identisch mit 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (Schmelzp. 227°) erwies. Eine Mischung mit dieser Säure schmolz bei 225° . Die Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur sowie sämtliche Mutterlaugen lieferten wieder die Methylphenanthrencarbonsäure vom Schmelzp. 190° .

Der bei einem Vorversuch aus den Laugen eines solchen Gemisches isolierte Körper vom Schmelzp. 98° gab bei der Analyse folgende Werte.

7,520 mg gaben 22,420 CO_2 und 3,80 H_2O .

7,465 mg „ 22,095 CO_2 „ 2,995 H_2O .

Gef.

C	80,66	80,72
H	5,66	4,49

Der Körper ist in Soda und Alkali selbst beim Erwärmen sehr schwer löslich und fällt aus dieser Lösung mit Säure unverändert wieder aus.

*Versuche zur Abspaltung der Kohlensäure aus der
5-Methylphenanthren-9-carbonsäure.*

1. 1 g Säure wurde mit 20 ccm Eisessig 10 Stunden im geschlossenen Rohr bei 200—210° geschüttelt. Es wurde alle Säure unverändert wiedergewonnen.

2. Eine Probe der Säure wurde bei 200 mm Druck der Destillation im Anschützkölbchen unterworfen. Bei der Aufarbeitung wurde sowohl aus der ammoniakalischen wie auch aus der ätherischen Lösung nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

3. 0,5 g Säure wurden etwa 12 Stunden im geschlossenen Rohr mit einer heiß gesättigten wäßrigen Lösung von Bariumhydroxyd bei 220° geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalt mit warmer Salzsäure versetzt. Ein weißer Rückstand erwies sich nach dem Filtrieren und Trocknen als unverändertes Ausgangsmaterial.

4. 0,5 g Säure wurden mit 10 prozentiger Schwefelsäure 10—12 Stunden in der Bombe bei 210° geschüttelt. Dabei trat Verkohlung ein. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der getrockneten ätherischen Lösung blieb eine schmutzige, ölige Masse zurück, die nicht krystallisierte und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung keine Fällung gab.

5. 0,5 g Säure wurden mit einem großen Überschuß von Bariumhydroxyd zerrieben und in einem Anschützkölbchen bei 150—200 mm Druck der Destillation unterworfen. Die in der Vorlage sich ansammelnde Flüssigkeit wurde mit Äther behandelt. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung blieb kein Rückstand. Der Kolbenrückstand bestand nach der Destillation aus einer gesinterten, schmutziggrauen Masse, aus der sich keine Säure mehr zurückgewinnen ließ.

6. 0,5 g Methylphenanthrencarbonsäure wurden im Verbrennungsröhr der Zinkstaubdestillation unterworfen. Im kalten Teil des Rohres schied sich ein gelbes Öl ab. Es wurde zur Reinigung in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und filtriert. Beim Eindampfen hinterblieb ein schmutziggelbes Öl, das nicht krystallisierte und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung keine Fällung gab.

Versuch zur Oxydation von 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure.

0,5 g Säure wurden mit Chromsäure in Eisessiglösung in der bekannten Weise oxydiert, wobei ein harziges Produkt resultierte, das nicht krystallinisch zu erhalten war und auch nicht die Laubenheimersche Reaktion auf Phenanthrenchinone gab.

Anhang.

1. *Kondensation von Phenylelessigsäure mit m-Nitrobenzaldehyd.*
 α -Phenyl- β -(3-aminophenyl)-acrylsäure (*α -Phenyl-3-aminozimtsäure*),

3,2 g der zugehörigen und bekannten Nitrosäure¹⁾ wurden mit 20,9 g Ferrosulfat und 13 g 25 prozentigem Ammoniak in bekannter Weise reduziert und lieferten 2 g Aminosäure, die nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol und aus Benzol und Ligroin bei 192° schmolz. Sie bildet fast farblose, glänzende Nadeln.

8,735 mg gaben 23,880 CO₂ und 4,615 H₂O.

Ber. für C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N (239,11)			Gef.
C	75,28		74,56
H	5,48		5,91

¹⁾ Gazz. chim. 25, I, 142 (1895).

*Diazotierung der α -Phenyl- β -(3-aminophenyl)-acrylsäure und
Behandeln der Diazolösung mit Kupferpulver.*

1,5 g Aminosäure wurden in der schon beschriebenen Weise diazotiert. Nach längerem Schütteln mit Kupferpulver wurde filtriert. Der Rückstand wurde mehrfach mit heißem Ammoniak ausgewaschen und die vereinigten ammoniakalischen Lösungen mit Säure gefällt. Es schied sich ein flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung lieferte nach dem Trocknen und Eindunsten einen in Nadeln krystallisierenden braunen Körper, der in Benzol kaum löslich war. Er wurde in wenig Methylalkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren mit Wasser gefällt. Er schmolz dann bei 172—173° und erwies sich als identisch mit α -Phenyl- β -(3-oxyphenyl)-acrylsäure (Schmelzp. 172°).¹⁾

2. Kondensation von Phenylelessigsäure mit p-Nitrobenzaldehyd.

Dieser Versuch wurde mit denselben Mengen (3,5 g phenylelessigsaures Kalium und 3 g p-Nitrobenzaldehyd) und in derselben Weise wie der vorige ausgeführt. Er lieferte die α -Phenyl- β -(4-nitrophenyl)-acrylsäure²⁾, die bei der Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung in äußerst schlechter Ausbeute die α -Phenyl- β -(4-aminophenyl)-acrylsäure ergab. Nach der Diazotierung dieser Säure konnte bei der Behandlung der Diazolösung mit Kupferpulver kein krystallisierender Körper gewonnen werden. Bei beiden Versuchen war also ein Ringschluß nicht eingetreten.

---

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1998 (1895); **37**, 4132 (1904).

²⁾ Gazz. chim. **25**, I, 146, 321 (1895); **31**, II, 83 (1901).