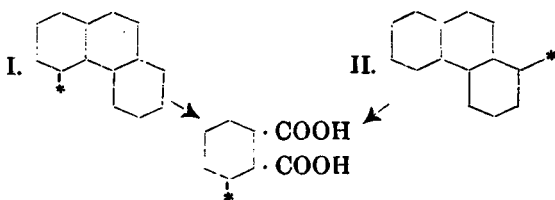


**19. R. Pschorr, O. Wolfes und W. Buckow:
Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe; Synthese von
(1)- und (3)-Methoxyphenanthren.**

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Bei den Derivaten des Phenanthrens gelang es bisher nur in einzelnen Fällen die Stellung der Substituenten zu ermitteln. Der Grund hierfür liegt sowohl in der grossen Anzahl der möglichen Isomeren, wie in der Unzulänglichkeit der angewandten Untersuchungsmethoden. So giebt die Oxydation eines Phenanthrenderivates zum Chinon nur sicheren Aufschluss, wenn die Substitution an einem der beiden Brückenkohlenstoffe des Phenanthrens erfolgt ist, da dann bei der Oxydation der substituierende Rest eliminirt und durch Sauerstoff ersetzt wird. Auch die weitergehende Oxydation zu Derivaten der Diphensäure oder Phtalsäure eignet sich wenig zu Constitutionsbeweisen. Denn einerseits sind Diphensäurederivate bestimmter Constitution nur in geringer Anzahl bekannt, andererseits lassen die resultirenden substituirten Phtalsäuren eine doppelte Deutung über die Natur des Phenanthrenderivates zu, da, wie leicht ersichtlich, einer orthosubstituirtten Phtalsäure z. B. ein Phenanthrenderivat sowohl von Formel I wie II zu Grunde liegen kann:



Bei manchen Derivaten des Phenanthrens wird überdies gerade der substituirte Benzolkern durch die Oxydation zerstört, sodass nur Phtalsäure resultirt¹⁾, was einen Rückschluss auf die Constitution des Phenanthrenderivates nicht gestattet.

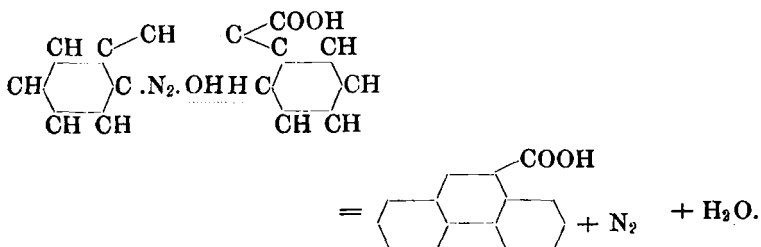
Ganz abgesehen von den geringen Ausbeuten sind für eine Ortsbestimmung bei Phenanthrenderivaten auch die bisherigen synthetischen Methoden nicht brauchbar. Die Bildungsweisen auf pyrogenem Wege gestatten in Folge der anzuwendenden hohen Temperaturen keine Verallgemeinerung, während eine Uebertragung der Condensation von *o*-Brombenzylbromid zu Phenanthren auf dessen Derivate nur zu symmetrischen Polysubstitutionsproducten führen würde.

¹⁾ Vongerichten, Diese Berichte 31, 2925.

Dagegen kann durch eine Verallgemeinerung der von Pschorr aufgefundenen Synthese des Phenanthrens ¹⁾ ein Einblick in die Constitution mancher Phenanthrenderivate gewonnen werden.

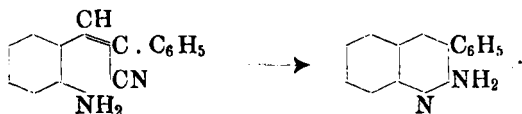
Diese Synthese beruht auf folgendem Verfahren.

Nach der Perkin'schen Methode lässt sich durch Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Phenylelessigsäure die (α)-Phenyl-*o*-nitrozimmtsäure und durch Reduction derselben die zugehörige Aminosäure leicht gewinnen. Die Diazoverbindung der Letzteren, in schwach saurer Lösung mit Kupferpulver durchgeschüttelt, liefert unter Abspaltung von Stickstoff und Wasser durch Ringschluss Phenanthrencarbonsäure, welche bei der Destillation Kohlendioxyd verliert:



Diese Reactionen vollziehen sich bei mässigen Temperaturen, so dass es gelingt, zu Phenanthrenderivaten bestimmter Constitution zu gelangen, wenn statt der Phenylelessigsäure oder des *o*-Nitrobenzaldehyds deren Substitutionsproducte verarbeitet werden.

Untersuchungen, ob sich an Stelle der Phenylelessigsäure und ihrer Derivate etwa auch die entsprechenden Nitrile zur Phenanthrenbildung eigneten, hatten nicht den gewünschten Erfolg, weil die durch Condensation mit *o*-Nitrobenzaldehyd gebildeten (α)-Phenyl-*o*-nitrozimtsäurenitrile sich bei der Reduction gleichzeitig unter Ringschluss zu (α)-Amino-(β)-phenylchinolinen umlagerten ²⁾:

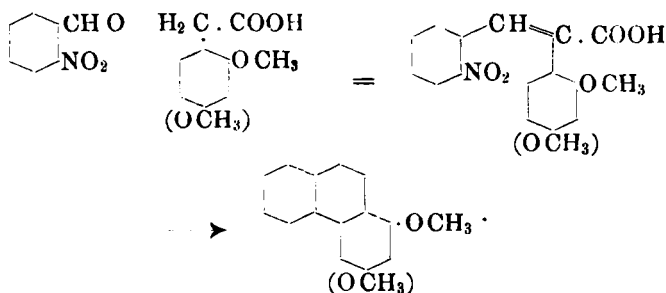


In der vorliegenden Arbeit wurde die Methoxylgruppe als Substituent gewählt, einerseits, da diese bei den erst genannten Reactionen keine Veränderung erleidet, während andererseits die wichtigsten Derivate der Stammsubstanz, wie Nitro- und Amino-Verbindungen, sowie Sulfosäuren des Phenanthrens sich zur Charakterisirung unschwer in die Oxy- und somit auch Methoxyl-Verbindungen überführen lassen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 496.

²⁾ Diese Berichte 31, 1289 und 32, 3399.

Als Ausgangsmaterial diene neben *o*-Nitrobenzaldehyd *o*- und *p*-Methoxyphenylelessigsäure, es kann daher den Methoxylgruppen in den substituirten Phenanthrenen nur die Stellung 1 bzw. 3 zukommen:



Die *p*-Methoxyphenylelessigsäure wurde nach den Vorschriften von Gabriel¹⁾, Salkowski²⁾ und Cannizzaro³⁾ aus Benzylcyanid gewonnen, es gelang uns jedoch durch Veränderung der Versuchsbedingungen das Verfahren theilweise zu vereinfachen und bessere Ausbeuten zu erzielen. Die *o*-Methoxyphenylelessigsäure war bisher noch nicht bekannt. Wir erhielten sie aus Saligenin, C₆H₄(CH₂.OH)(OH)[1:2], indem wir dieses am Phenolsauerstoff methyilirten und den *o*-Methoxybenzylalkohol über das Chlorid und Cyanid in die gewünschte Säure C₆H₄(CH₂.COOH)(OCH₃)[1:2] überführten. Etwas beeinträchtigt wurden die Ausbeuten dadurch, dass neben dem Cyanid auch *o*-Methoxybenzyläthyläther, C₆H₄(CH₂.OC₂H₅)(OCH₃)[1:2], entstand, weil Cyankali bei Gegenwart von Alkohol theilweise wie alkoholisches Kali auf das *o*-Methoxybenzylchlorid einwirkte.

Die Condensation der substituirten Phenylelessigsäuren mit *o*-Nitrobenzaldehyd, zu (*α*-)Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäure, sowie deren weitere Verarbeitung zu 1- bzw. 3-Methoxyphenanthren erfolgte analog der Synthese des Stammkohlenwasserstoffes. Gleich diesem besitzen auch seine Methoxylderivate die Fähigkeit, gut krystallisierende Doppelverbindungen mit Pikrinsäure zu bilden, die sich leicht wieder zerlegen lassen und daher zweckmässig zur Isolirung und Reinigung der Methoxyphenanthrene benutzt werden können. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde ein 3-Methoxyphenanthrenchinon erhalten, dagegen liessen sich aus 1-Methoxyphenanthren, sowie aus der zugehörigen Carbonsäure durch Oxydation nur amorphe, gelbbraune, zur Analyse nicht geeignete Producte gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2342; 15, 835.

²⁾ Diese Berichte 17, 506; 22, 2139.

³⁾ Ann. d. Chem. 117, 243.

Experimentelles.

I. *Synthese von 1-Methoxyphenanthren.*

Saligeninmethylläther, $C_6H_4(CH_2.OH)(OCH_3)$.

Dieser Methylläther wurde bereits von Cannizzaro und Körner¹⁾ durch Kochen der methylalkoholischen Lösung von Saligenin mit Kali und Methyljodid dargestellt und als ein farbloses, bei 247.5° siedendes Oel beschrieben. Da wir jedoch fanden, dass bei einem Ueberschuss von Jodmethyl in der Hitze leicht beide Hydroxyle methyliert werden, so wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

Man löst 124 Theile Saligenin in der berechneten Menge titrierter, ca. 12-proc. methylalkoholischer Kalilauge und lässt nach Zugabe von 160—170 Theilen Jodmethyl 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Als bald beginnt die Ausscheidung von Jodkalium, welches nach beendeter Reaction durch Wasserzusatz gelöst wird. Nach Verdampfen des Alkohols hinterbleibt der Methylläther in Wasser suspendirt als dunkles Oel, das leicht in Aether geht. Man wäscht die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Natronlauge und Wasser, trocknet sie über Kaliumcarbonat und destillirt den Rückstand. Die Ausbeute an der bei 248—250° übergehenden Fraction beträgt ungefähr 75 pCt. der Theorie.

0.2317 g Subst.: 0.5888 g CO₂, 0.1543 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.57, H 7.25.

Gef. » 69.30, » 7.39.

Das zweifach methylierte Saligenin, den bisher unbekannten *o*-Methoxybenzylmethylläther, $C_6H_4(CH_2.OCH_3)(OCH_3)[1:2]$, erhält man durch Erhitzen von Saligenin mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge und 2½ Molekülen Jodmethyl. Das Product wird in eben beschriebener Weise isolirt und bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, das bei 229—230° (Therm. g. i. D.) unzersetzt siedet. Vor- und Nachlauf besitzen einen ekelhaften Geruch.

0.1697 g Subst.: 0.4428 g CO₂, 0.1230 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.90.

Gef. » 71.16, » 8.05.

o-Methoxybenzylchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)(OCH_3)$.

Leitet man in Methylsaligenin trocknes Salzsäuregas unter Kühlen ein, so trübt sich die Flüssigkeit als bald und theilt sich schliesslich in 2 Schichten. Sobald Gewichtsconstanz eingetreten ist, wird die ölige Suspension mit wenig Aether aufgenommen und durch mehrmaliges Durchschütteln mit Wasser gewaschen. Zur Weiterver-

¹⁾ Diese Berichte 5, 436.

arbeitung ist das Rohproduct genügend rein. Will man jedoch das Chlorid völlig rein erhalten, so muss die ätherische Lösung möglichst scharf über Chlorcalcium getrocknet werden, da in Gegenwart von Wasser bei der Destillation völlige Zersetzung unter Salzsäureentwicklung eintritt. Unter 11 mm Druck siedet das Chlorid bei 110—112° (Therm. g. i. D.) unzersetzt als farbloses Oel und erstarrt beim Abkühlen zu sechseitigen Platten, welche bei 29—30° schmelzen und sich bei längerem Stehen schwach rosa färben. Die Substanz besitzt einen stechenden, die Schleimhäute stark angreifenden Geruch und zersetzt sich beim Aufbewahren unter Salzsäureentwicklung zu einer rosa gefärbten, anfangs zähen, dann spröde und glasartig werdenden Masse. Die Ausbeute an reinem Product beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1930 g Sbst.: 0.1755 g AgCl.

C_8H_9ClO . Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 22.50.

o-Methoxybenzylcyanid, $C_6H_4(CH_2.CN)(OCH_3)$.

55 Th. *o*-Methoxybenzylchlorid, in achtfacher Menge Alkohol gelöst, werden mit 25 Th. Cyankalium in 30 Th. Wasser zwei Stunden am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Wasserzusatz destillirt man den Alkohol ab und nimmt die breiartig erstarrte Masse mit Aether auf. Der getrocknete Aetherrückstand wird im Vacuum destillirt und das unter 11—15 mm bei 120—170° übergehende farblose Oel aufzufangen. Es erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei und besitzt genügende Reinheit zur Verarbeitung auf die Säure. Analysenrein lässt sich das Cyanid durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligoïn in langen, dünnen Prismen gewinnen, die bei 68° schmelzen. Die reine Substanz destillirt unter 15 mm Druck bei 141—143° (Therm. g. i. D.) und besitzt namentlich in Dampfform einen widerwärtigen, erstickenden Geruch, der an Blausäure und Benzylcyanid erinnert. Sie ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligoïn und Petroläther.

0.1900 g Sbst.: 0.5113 g CO_2 , 0.1097 g H_2O . — 0.2058 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 763 mm).

C_9H_9NO . Ber. C 73.47, H 6.12, N 9.52.

Gef. » 73.37, » 6.41, » 9.31.

Der neben dem Cyanid gebildete *o*-Methoxybenzyläthyläther, $C_6H_4(CH_2.OC_2H_5)(OCH_3)[1:2]$, lässt sich am besten bei der Verseifung des Cyanids isoliren, da eine Trennung der beiden Producte durch fractionirte Destillation nicht gelingt.

o-Methoxyphenyllessigsäure, $C_6H_4(CH_2.COOH)(OCH_3)$.

Zur Verseifung des *o*-Methoxybenzylcyanids erhitzt man 1 Th. desselben mit 6 Th. ca. 15-procentiger alkoholischer Kalilauge und

1 Th. Wasser in Druckflaschen vier Stunden auf 100°. Nach Wasserezusatz wird der Alkohol verdampft und die alkalische Lösung ausgeäthert. Aus dem Aetherauszug lässt sich der oben erwähnte *o*-Methoxybenzyläther gewinnen, während aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure die *o*-Methoxyphenylessigsäure krystallinisch gefällt wird. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen, flachen Spiessen, die bei 124° schmelzen. Aus concentrirter heisser, wässriger Lösung (1:20) fällt das Product anfangs ölig, es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Chloroform, heissem Toluol oder Benzol, schwer löslich in heissem Ligroin oder Petroläther. Die Ausbeute beträgt auf Saligeninmethyläther berechnet ca. 40 pCt. der Theorie.

0.2036 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.4820 g CO₂, 0.1111 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 65.06, H 6.02.

Gef. » 64.57, » 6.06.

o-Methoxybenzyläthyläther, C₆H₄(CH₂.¹OC₂H₅)(O²CH₃).

Wie schon erwähnt, bildet sich neben dem Cyanid bei der Einwirkung des alkoholischen Cyankaliums auf *o*-Methoxybenzylchlorid der Aethyläther des *o*-Methoxybenzylalkohols, welcher nach dem Verseifen des Cyanids der alkalischen Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. In grösserer Reinheit erhält man jedoch dieses Product, wenn man *o*-Methoxybenzylchlorid eine Stunde bei Wasserbadtemperatur mit etwas mehr, als der berechneten Menge 5-procentigen Natriumalkoholat am Rückflusskühler kocht. Nach Wasserezusatz wird der Alkohol verjagt und das Oel in Aether gesammelt. Man trocknet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand. Der *o*-Methoxybenzyläther ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 754 mm Druck bei 230—232° (Therm. g. i. D.) unzersetzt übergeht. Der Geruch, ähnlich dem des *o*-Methoxybenzylmethyläthers, erinnert etwas an den des Cyanids.

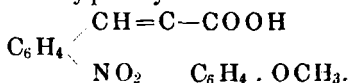
Zur Analyse I wurde die durch alkoholisches Cyankalium, zu II die durch Natriumalkoholat gewonnene Substanz verwendet.

I. 0.1767 g Subst.: 0.4628 g CO₂, 0.1436 g H₂O. — II. 0.1508 g Subst.: 0.4006 g CO₂, 0.1178 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.28, H 8.43.

Gef. » I. 71.43, II. 72.44, » I. 9.03, II. 8.68.

(*α*)-*o*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäure.



Man erhitzt das bei 120° getrocknete Natriumsalz der *o*-Methoxyphenylessigsäure mit der berechneten Menge *o*-Nitrobenzaldehyd und der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid 22—24 Stunden auf 100°.

Schon bald nach dem Mischen erstarrt die Masse zu einem schlammigen Brei und bildet nach dem Erhitzen in der Wärme eine röthliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Das Essigsäureanhydrid wird durch Erwärmen mit Wasser zerstört und aus der Lösung scheidet sich beim Abkühlen die (α)-*o*-Methoxy-*o*-nitrophenylzimmtsäure krystallinisch aus. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in schwach gelb gefärbten, beiderseitig zugespitzten Tafelchen, die bei 219—220° [corr.] schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

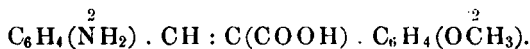
0.3128 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.7352 g CO₂, 0.1261 g H₂O. — 0.3624 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₆H₁₃NO₅. Ber. C 64.21, H 4.35, N 4.68.

Gef. » 64.10, » 4.48, » 4.87.

Die Säure ist leicht löslich in den meisten der gebräuchlichen, organischen Lösungsmittel fast unlöslich in Wasser und unlöslich in Ligroin oder Petroläther. Von den in Wasser schwer löslichen Salzen bildet das Silbersalz farblose Nadelchen, das Baryumsalz einen farblosen, voluminösen Niederschlag, das Platinsalz krystallisirt in hellgelben, das Ferrisalz in gelbbraunen, flachen Nadeln.

(α)-*o*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure,



Man bereitet sich eine Reduktionsmischung, indem man eine Lösung von 200 g Eisenvitriol in 600 ccm Wasser mit 500 ccm concentrirtem Ammoniak füllt und auf 93° erhitzt. Ist in diese die Lösung von 30 g (α)-*o*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäure in 200 ccm verdünntem, heissem Ammoniak, in kleinen Portionen eingetragen, so wird die Masse kurze Zeit gekocht und dann eine Viertelstunde auf dem Wasserbade digerirt. Aus der vom Eisenschlamm heiss filtrirten Lösung fällt nach dem Abkühlen auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die Aminosäure in citronengelben Flocken aus, die beim Reiben mit dem Glasstab in eine fast farblose, krystallinische Form übergehen. Es empfiehlt sich zur Reinigung Salzsäure bis zur Lösung der Aminosäure zuzusetzen, zu filtriren und mit Ammoniak zu fällen, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer reagirt. Die Ausbeute beträgt 70—75 pCt. der Theorie. Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in schwach gelb gefärbten, beiderseitig zugespitzten Prismen vom Schmp. 169° [corr.].

0.2961 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.7732 g CO₂, 0.1547 g H₂O. — 0.2956 g Sbst.: 13.4 ccm N (22°, 751 mm).

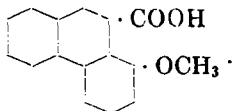
C₁₆H₁₅NO₃. Ber. C 71.38, H 5.58, N 5.20.

Gef. » 71.21, » 5.81, » 5.07.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, Essigester, wenig löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ligroin oder Petroläther.

Das Baryumsalz bildet einen farblosen, krystallinischen, das Bleisalz einen amorphen Niederschlag, das Kupfersalz krystallisirt in langen, sternförmig gruppirt, grünlichen Nadeln, das Pikrat in kugelartig angeordneten Aggregaten kleiner Nadelchen. Leichter löslich als diese sind die aus concentrirter Lösung ebenfalls in Nadeln krystallisirenden Salze, das Sulfat, Nitrat und Hydrochlorat.

1-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure,



10.5 g Aminozimmtsäure werden in 260 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.19 und 260 ccm Wasser gelöst und durch Zusatz von wenig mehr als der berechneten Menge 5-fach-normaler Natriumnitrit-Lösung in der Kälte diazotirt. Zur Zersetzung der Diazoverbindung setzt man molekulares Kupfer ¹⁾ zu und schüttelt, bis die Farbe der Flüssigkeit von Gelb in Grün umschlägt und mit R-Salz keine Färbung mehr erzielt wird. Nachdem Natronlauge bis zur schwach-alkalischen Reaction zugesetzt ist, filtrirt man vom Kupferschlamm ab und fällt die Carbonsäure mit verdünnter Salzsäure. Durch Ausäthern der Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen der Säure gewinnen. Die Ausbeute beträgt ca. 55 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die 1-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure in glänzenden, schwach gelb gefärbten Blättchen, welche bei 215° [corr.] schmelzen.

0.2811 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.7855 g CO₂, 0.1278 g H₂O.

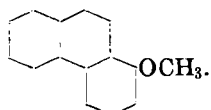
C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.21, » 5.05.

Die Substanz ist leicht löslich in den meisten, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin, Petroläther und Wasser. Von den Salzen ist das in Blättchen krystallisirende Baryumsalz in Wasser ziemlich leicht löslich. Das Silbersalz und das Bleisalz bilden farblose feine Nadelchen, das Kupfersalz besteht aus grünlichen, das Platinsalz aus schwach gelben, das Eisensalz aus gelben flachen Nadeln.

¹⁾ Das Kupferpulver wurde nach der Vorschrift von Gattermann, diese Berichte 23, 1218, gewonnen. Es lässt sich, entgegen der Ansicht Gattermann's, ganz leicht in trockenem Zustand erhalten, wenn die gut abgepresste Kupferpaste mit Alkohol und Aether gewaschen und darauf im Vacuum getrocknet wird. Das so erhaltene dunkelrothe Pulver verändert sich nicht beim Aufbewahren.

1-Methoxyphenanthren,



Die Abspaltung von Kohlensäure aus der 1-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure gelingt am besten beim Destilliren unter 150—200 mm Druck. Das ölige Destillat erstarrt beim Uebergiessen mit Aether sofort zu einer farblosen, harten, krystallinischen Masse, die allmählich sich in Aether löst. Unverändert übergegangene Carbonsäure wird durch Durchschütteln der ätherischen Lösung mit verdünntem Ammoniak entfernt, das Methoxyphenanthren hinterbleibt nach Verdampfen des Aethers als nicht krystallisirende Masse, die sich über das Pikrat oder durch Lösen in Ligroin reinigen lässt. Beim Reiben mit dem Glasstab scheidet sich das Phenanthrenderivat aus dieser Lösungsmittel krystallinisch ab und wird durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in langen, verfilzten, seidenglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 103° zu sintern beginnen und bei 105—106° schmelzen.

0.2242 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.7096 g CO₂, 0.1236 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.32, » 6.12.

Das Methoxyphenanthren ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, dagegen kaum löslich in Wasser.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Methoxyphenanthren mit einer gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung, so erstarrt die Flüssigkeit schnell zu einem rothgelben Krystallbrei. Aus Alkohol krystallisirt das Pikrat in büschelförmigen Aggregaten langer, gelbrother Nadeln vom Schmp. 153° (corr.). Die Doppelverbindung wird schon in der Kälte durch Wasser in ihre Componenten zerlegt.

0.1456 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 12.2 ccm N (21°, 754 mm).

C₁₅H₁₂O · C₆H₃N₃O₇. Ber. N 9.61. Gef. N 9.46.

Trotz eingehender Versuche gelang es nicht, das Methoxyphenanthren oder dessen Carbonsäure zum 1-Methoxyphenanthrenchinon zu oxydiren. Es resultirten stets amorphe, gelbbraune Producte, die leicht verschmierten und sich auch durch Lösen in organischen Solventien oder in Natriumbisulfit nicht reinigen liessen.

II. Synthese von 3-Methoxyphenanthren.

p-Nitrobenzylcyanid, C₆H₄(CH₂¹.CN⁴)(NO₂).

117 g Benzylcyanid werden langsam zu 700 g gut gekühlter, rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) unter kräftigem Umrühren hinzugefügt, wobei die Temperatur 7° nicht übersteigen soll. Die erhaltene Lösung wird auf Eis gegossen und nach mehrstündigem Stehen das ausgeschiedene Gemisch der drei isomeren Nitrobenzyl-

cyanide abgesaugt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man etwa 100 g reines *p*-Nitrobenzylcyanid vom Schmp. 117°.

p-Aminobenzylcyanid, $C_6H_4(CH_2.CN)(NH_2)$.

16.2 g Nitrobenzylcyanid und 22 g Zinn werden mit 200 ccm Alkohol übergossen und allmählich 100 ccm rauchende Salzsäure zugegeben. Es empfiehlt sich, das Gemenge andauernd zu schütteln und eine Erwärmung über 25° zu vermeiden. Ist das Zinn nahezu verschwunden, so erwärmt man unter häufigem Umschütteln auf etwa 50°, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in Natronlauge klar und nur mit schwach gelber Farbe löst. Der Alkohol wird im Vacuum verjagt, bis das Zinndoppelsalz der Base auszukrystallisiren beginnt. Dann bringt man dieses durch Wasserzusatz wieder in Lösung und übersättigt unter Kühlung mit Natronlauge. Eine dabei auftretende Färbung zeigt unvollkommene Reduction oder zu heftige Einwirkung an. Die zum Theil in glänzenden Schuppen ausgeschiedene Base wird der Flüssigkeit mit Aether entzogen und verbleibt nach dem Verdampfen desselben als fast farblose, harte Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das *p*-Aminobenzylcyanid in glänzenden Blättchen, welche den von Gabriel angegebenen Schmp. 46° besitzen. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. der Theorie.

p-Oxybenzylcyanid, $C_6H_4(CH_2.CN)(OH)$.

13.2 g *p*-Aminobenzylcyanid werden in ein zum Sieden erhitztes Gemisch von 400 ccm Wasser und 200 ccm verdünnter (25-procentiger) Schwefelsäure eingetragen und dieser Lösung unter kräftigem Rühren 7 g Natriumnitrit, gelöst in heissem Wasser, tropfenweise zugesetzt; man kühlt dann schnell ab, filtrirt vom Harz und schüttelt das Filtrat mehrmals mit Aether aus. Nach dem Verdampfen des Aethers erhält man das *p*-Oxybenzylcyanid als harten, gelben Krystallkuchen, der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Schmp. 70°. Die Ausbeute beträgt 70–80 pCt. der Theorie.

p-Methoxybenzylcyanid, $C_6H_4(CH_2.CN)(OCH_3)$.

13.2 g Oxybenzylcyanid werden in der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge mit 15 g Methyljodid durchgeschüttelt. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur bringt man das ausgeschiedene Jodkalium durch Wasserzusatz in Lösung, entfärbt mit schwefliger Säure, destillirt den Alkohol ab, versetzt mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction und schüttelt mit Aether aus. Aus der alkalischen Lösung kann man noch etwas unverändertes Oxybenzylcyanid zurückgewinnen. Das nach Verdampfen des Aethers

zurückbleibende Oel wird fractionirt und destillirt unzersetzt zwischen 285° und 290°. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. der Theorie.

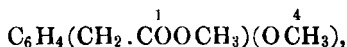
Versuche, das *p*-Methoxybenzylcyanid ausgehend vom Anisalkohol durch Chlorirung desselben und Umsetzung mit Cyankalium zu gewinnen, ergaben in Folge schlechter Ausbeute keine befriedigenden Resultate.

p-Methoxyphenylelessigsäure.

14.7 g Methoxybenzylcyanid werden mit 15 ccm Wasser, 45 ccm Alkohol und 7.5 g Kalihydrat fünf Stunden auf 100° erhitzt. Nach Verdampfen des Alkohols scheidet sich auf langsamen Zusatz von Säure die *p*-Methoxyphenylelessigsäure aus der abgekühlten Lösung in glänzenden, farblosen Schuppen ab, welche bei 86° schmelzen.

Die Darstellung von Methoxyphenylelessigsäure durch Verseifung von Nitrobenzylcyanid, Reduction der Nitrosäure zur *p*-Aminophenylelessigsäure, Diazotirung derselben und Methylierung der *p*-Oxyphenylelessigsäure erwies sich als unzweckmässig. Durch Diazotirung der Aminophenylelessigsäure wurden nur 50 pCt. der berechneten Menge an Oxy-säure erhalten und aus dieser konnte nur durch Darstellung des Dimethylesters und halbseitige Verseifung desselben reine *p*-Methoxyphenylelessigsäure erhalten werden.

Den bisher unbekannten *p*-Methoxyphenylelessigsäuremethylester,



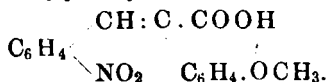
gewinnt man durch Lösen der Oxy-säure in der berechneten Menge (2 Mol.) methylalkoholischer Kalilauge und Erhitzen mit der ebenfalls berechneten Menge (2 Mol.) Jodmethyl auf 100° während 1½ Stunden. Die weitere Verarbeitung geschieht, wie oben beim Methoxybenzylcyanid angegeben ist. Der Ester siedet unter 760 mm Druck bei 263 — 265° (Therm. g. i. D.; unter 23 mm Druck bei 155—157°) und bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

0.2094 g Sbst.: 0.5103 g CO₂, 0.1197 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66.67, H 6.67.

Gef. » 66.46, » 6.35.

(*α*)*p*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäure,



Molekulare Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd und des bei 120° getrockneten Natriumsalzes der Säure werden mit der fünffachen Menge frisch destillirtem Essigsäureanhydrid vierundzwanzig Stunden in Druckflaschen auf 100° erhitzt. Nach vollendeter Reaction wird das Essigsäureanhydrid durch Erwärmen mit dem gleichen Volumen Was-

ser zerstört und die Masse nach Zusatz von heissem Wasser bis zur Trübung der Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Das so gewonnene Rohproduct wird nach dem Auswaschen mit heissem Wasser durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Toluol gereinigt. Aus den essigsauen Mutterlaugen kann durch Fällung mit Wasser, Ausziehen des erhaltenen dicken Oeles mit Alkali und Ansäuern der alkalischen Lösung noch eine geringe Menge der Säure gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie. Aus Toluol erhält man die Säure als kurze Prismen, aus Alkohol in goldglänzenden Blättchen, die bei 177° [corr.] unter Zersetzung schmelzen.

0.2427 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.5715 g CO_2 , 0.0968 g H_2O . — 0.2729 g Sbst.: 11.5 ccm N (28° , 754 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_5$. Ber. C 64.22, H 4.35, N 4.68.

Gef. » 64.21, » 4.42, » 4.61.

Die (α)*p*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäure löst sich in drei Theilen siedendem Alkohol, noch leichter in Nitrobenzol und Eisessig, schwerer in Toluol, Benzol, Aether, Aceton, Chloroform. In Wasser und Ligroin ist sie fast unlöslich.

Das Baryum-, Kupfer-, Silber- und Blei-Salz sind sehr schwer löslich und bilden undeutlich krystallisirte Niederschläge. Mit Ausnahme des grünen Kupfersalzes sind dieselben farblos, ebenso das in Blättchen krystallisirende Quecksilbersalz und das in Nadeln anschliessende Calciumsalz.

(α)*p*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure,



Die Reduction der eben beschriebenen Nitrosäure sowie die Isolirung der Aminosäure erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie sie bei der (α)*o*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure bereits beschrieben wurden.

Die (α)*p*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure existirt offenbar in zwei Modificationen, einer gelben und einer farblosen, wie solches bereits Pschorr bei der (α)Phenyl-*o*-aminozimmtsäure beobachtete¹⁾. Durch Umkrystallisiren der bei der Fällung zunächst erhaltenen gelben Flocken aus Alkohol gewinnt man nebeneinander lange gelbe Spiesse und farblose warzige Kryställchen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren wird zuletzt nur die farblose Modification erhalten, doch geht diese beim Erhitzen in die gefärbte Substanz über, sodass beide Formen denselben Schmelzpunkt 149° [corr.], zeigen.

Die Analyse der farblosen Substanz ergab die gleichen Zahlen wie die eines Gemisches etwa gleicher Theile farbloser und gelber Säure. In beiden Fällen wurde die Substanz im Toluolbad getrock-

¹⁾ Diese Berichte 29, 498.

net. Die gelbe Substanz konnte ohne Beimengung der farblosen nicht erhalten werden.

α) farblose Modification:

0.1766 g Sbst.: 0.4606 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.2179 g Sbst.: 9.7 ccm N (17°, 774 mm).

C₁₆H₁₅NO₃. Ber. C 71.38, H 5.57, N 5.28.

Gef. » 71.13, » 5.62, » 5.29.

β) gelbe Modification:

0.1745 g Sbst.: 0.4566 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.2833 g Sbst.: 13.3 ccm N (21°, 755 mm).

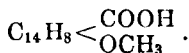
C₁₆H₁₅NO₃. Ber. C 71.38, H 5.57, N 5.28.

Gef. » 71.36, » 5.79, » 5.34.

Die Aminosäure löst sich leicht in siedendem Alkohol (1 Theil in 2½ Theilen), Nitrobenzol, Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, Toluol, Chloroform, ziemlich schwer in Aether. In Wasser ist sie nur spurenweise löslich, in Ligroin unlöslich.

Das Kupfersalz bildet einzeln liegende, kleine Prismen, das Chlorid seidenglänzende Nadeln, das Sulfat zu Garben gruppirte Spiesse, das Nitrat feine verfilzte Nadeln, das Oxalat Blättchen, das Chloroplatinat gelbe Nadeln. Alle diese Salze sind schwer löslich.

3-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure,



Die Schwerlöslichkeit des Sulfates der (α)-p-Methoxyphenyl-o-aminozimmtsäure bewirkte, dass bei der Diazotirung derselben stets ein Theil unverändert blieb. Um dies möglichst zu vermeiden, wendeten wir folgendes Verfahren an:

5.4 g Aminozimmtsäure und 1.6 g Natriumnitrit wurden in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelöst und tropfenweise zu 100 ccm gut gekühlter, 25-procentiger Schwefelsäure unter Rühren hinzugefügt. In die filtrirte Lösung des Diazosalzes trägt man in kleinen Portionen Kupferpulver ein und schüttelt so lange kräftig durch, bis alles Diazosalz zerstört ist. Das Ende der Reaction erkennt man leicht an dem schnellen Absitzen des Niederschlages und dem Uebergang der braunen Farbe der Flüssigkeit in Blaugrün.

Zur Isolirung der Methoxyphenanthrencarbonsäure empfiehlt es sich, die erhaltene Suspension von Säure und Kupferpulver mit Aether wiederholt durchzuschütteln, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium zu trocknen und den Aether zu verdampfen. Die Säure hinterbleibt als braune Krystallkruste und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle in fast farblosen, glänzenden Nadeln erhalten, welche bei 239° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie.

0.1943 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.5425 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.15, » 4.82.

Die Säure löst sich in 15 Theilen siedendem Alkohol, ungefähr ebenso in Aceton und Chloroform, etwas leichter in Eisessig. In Toluol und Nitrobenzol ist sie in der Kälte ziemlich schwer löslich, in Wasser und Ligroin so gut wie unlöslich.

3-Methoxyphenanthren, C₁₄H₉.OCH₃.

Die Carboxylgruppe der Methoxyphenanthrencarbonsäure haftet ausserordentlich fest. Bei verschiedenen Versuchen, die Kohlensäure abzuspalten, wie z. B. durch Erhitzen mit Wasser oder einem Gemenge von Wasser und Aceton oder Pyridin auf 250°, blieb die Hauptmenge unverändert, während ein Theil vollständig zerstört war und die Isolirung daneben gebildeten Phenanthrens unmöglich machte. Auch im Vacuum destillirt die Säure grösstentheils unzersetzt über. Erhitzen mit Kalk oder Natronkalk bewirkt weitergehende Zersetzung. Erhält man die Säure bei Luftdruck kurze Zeit in geschmolzenem Zustande und destillirt dann im Vacuum, so geht neben unzersetzter Säure das gesuchte Phenanthren über. Man löst das Destillat in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali durch, trocknet über Kaliumcarbonat und destillirt den Aether ab. Der Rückstand erstarrt beim Reiben mit dem Glasstab und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 63°. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung dieses Körpers wird durch Pikrinsäure nach einiger Zeit das in rothen Nadeln krystallisirende Pikrat erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 124.5° (corr.) liegt.

Leider konnte in Folge der schwierigen Beschaffung des Materials keine zur Analyse hinreichende Menge des 3-Methoxyphenanthrens dargestellt werden.

3-Methoxyphenanthrenchinon, C₁₄H₇O₂(OCH₃).

Leichter als das 3-Methoxyphenanthren lässt sich das zugehörige Chinon aus der 3-Methoxyphenanthrencarbonsäure darstellen: 2.5 g Säure werden in 60 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 5 g Chromsäure in wenig Wasser und 6 ccm Eisessig versetzt. Die Masse erwärmt sich stark, zur Vollendung der Oxydation kocht man noch kurze Zeit. Aus der entstehenden, klaren, grünen Lösung wird das Chinon mit Wasser in gelben Flocken ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in orangefarbenen Nadelchen erhalten, welche bei 208° (corr.) schmelzen.

0.1519 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0596 g H₂O, 0.4232 g CO₂.

C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.63, H 4.20.

Gef. » 75.98, » 4.36.