

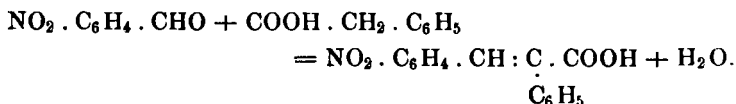
90. Robert Pschorr: Neue Synthese des Phenanthrens und seiner Derivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

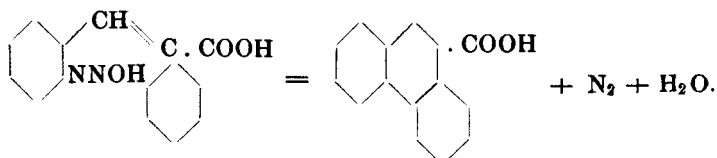
(Eingegangen am 24. Februar.)

Nahezu alle bisher bekannten Synthesen des Phenanthrens beruhen auf pyrogenen Reactionen und keine derselben ist geeignet für die Darstellung von Derivaten des Phenanthrens. Da aber letztere auch aus dem Kohlenwasserstoff nur schwierig zu gewinnen sind, andererseits aber wegen ihrer nahen Beziehungen zu manchen Alkaloïden, wie dem Morphin, höheres Interesse beanspruchen, so schien es mir von Wichtigkeit, eine neue allgemeine Synthese für die Phenanthrengruppe zu finden, die es ermöglichte zum Phenanthren und seinen Derivaten ohne Anwendung zu hoher Temperaturen zu gelangen. Dies erreichte ich auf folgendem Wege:

Analog der schon bekannten Bildung der Phenylzimmtsäure¹⁾ erhält man durch Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit phenyl-essigsäurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid die α -Phenyl-*o*-nitrozimmtsäure.



Die Diazoverbindung der hieraus durch Reduction gewonnenen α -Phenyl-*o*-Amidozimmtsäure spaltet in schwefelsaurer Lösung beim Schütteln mit Kupferpulver, Stickstoff und Wasser ab unter glatter, nahezu quantitativer Bildung von β -Phenanthrencarbonsäure.



Durch Destillation geht die Carbonsäure unter Kohlensäureabspaltung in Phenanthren über.

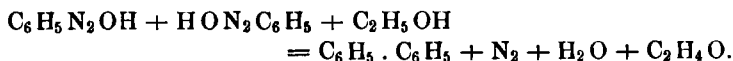
Obige Reaction der Diazogruppe hat eine entfernte Aehnlichkeit mit der von Möhlau und Berger²⁾ ausgearbeiteten »Einführung der Phenylgruppe in cyclische Verbindungen mittels Diazobenzols« und dem kürzlich von Kühling³⁾ beschriebenen »Ersatz der Isodiazogruppe durch cyclische Reste«.

¹⁾ Ogialoro J. 1878, 820.

²⁾ Diese Berichte 26, 1996.

³⁾ Diese Berichte 28, 524.

Völlig verschieden ist sie jedoch von der Diphenylbildung, die Gattermann¹⁾ erreichte durch Einwirkung von Kupferpulver auf Diazobenzol bei Gegenwart von Alkohol. Denn hier treten 2 Moleküle der Diazoverbindung zusammen, wobei der Alkohol als Reduktionsmittel dient.



Das neue Verfahren ist offenbar zur Gewinnung einer grösseren Anzahl von Phenanthrenderivaten geeignet, denn an Stelle des Nitrobenzaldehyds und der Phenylessigsäure lassen sich voraussichtlich deren Substitutionsproducte verwenden. Ferner darf man erwarten, in analoger Weise andere Diphenylverbindungen, wie Carbazol, Fluoren, Diphenylketon u. s. w. zu erhalten.

Mit derartigen Versuchen bin ich zur Zeit beschäftigt.

Experimenteller Theil.

α -Phenyl-*o*-Nitrozimmtsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

Nach einer Reihe von Versuchen ergab sich folgendes Verfahren für die Gewinnung der α -Phenyl-*o*-Nitrozimmtsäure als das zweckmässigste:

15 Th. *o*-Nitrobenzaldehyd, 16 Th. bei 130° getrocknetes phenylessigsäures Natrium und 2 Th. geschmolzenes Chlorzink werden mit 180 Th. Essigsäureanhydrid ca. 5 Stunden im Oelbade auf 120° erhitzt. Das Reactionsproduct, das nach dem Erkalten einen röthlichen Krystallbrei bildet, wird mit 180 Th. Wasser versetzt, und durch Kochen das Essigsäureanhydrid zerstört. Beim Erkalten scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes rothes Oel aus, das durch weiteren Zusatz von ca. 750 Th. Wasser vollständig gefällt wird. Das abfiltrirte, etwas teigige Product wird nach dem Trocknen in 120 Th. heissem Toluol gelöst. Es krystallisirt daraus beim Erkalten in fast farblosen Nadeln. Durch nochmaliges Umkrystallisiren in Toluol erhält man die Substanz völlig rein. Sie schmilzt bei 193—195°. Ausbeute 50 pCt. der Theorie.

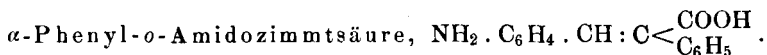
Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4$.

Procente: C 66.9, H 4.1, N 5.2.
Gef. » » 66.9, » 4.2, » 5.4.

Die Säure ist leicht löslich in Ammoniak und sehr verdünnter Natronlauge. Das Natriumsalz wird durch Zusatz von concentrirter Natronlauge in glänzenden Schüppchen gefällt. Leicht löslich ist

¹⁾ Diese Berichte 23, 1226.

die Säure in Alkohol, Aether, schwer löslich in heissem Benzol, Toluol (in letzterem 1:14), fast unlöslich in Wasser, kaltem Benzol, Toluol, Ligroin.



Für die Reduction der Nitrosäure empfiehlt es sich, die Vorschrift von Gabriel für die Darstellung von *o*-Amidozimmtsäure¹⁾ in Anwendung zu bringen.

13.5 Th. werden in Ammoniak gelöst und allmählich zu einer kochenden, mit Ammoniak übersättigten Lösung von 90 Th. Eisenvitriol in 900 Th. Wasser zugefügt. Nach ca. $\frac{1}{4}$ stündigem Digeriren auf dem Wasserbade wird filtrirt und nach dem Erkalten das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt. Es ist von Vortheil, die Amidosäure zur Reinigung in überschüssiger Salzsäure zu lösen, zu filtriren und durch Neutralisiren mit Ammoniak die freie Säure zu gewinnen oder das salzsaure Salz derselben durch concentrirte Salzsäure zu fällen. Die durch Neutralisiren in gelben Flocken erhaltene Säure krystallisirt aus Toluol in schmalen Stäbchen vom Schmp. 185—186°. Die Ausbeute beträgt 77 pCt. der Theorie.

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

Procente: C 76.31, H 5.5, N 5.86.

Gef. » » 75.69, » 5.4, » 5.66.

Die Amidosäure ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether (1:70) heissem Benzol, Toluol (1:40) fast unlöslich in Ligroin. In Ammoniak und sehr verdünnter Natronlauge ist die Säure leicht löslich. Das Natriumsalz wird durch concentrirte Natronlauge krystallinisch gefällt. Das aus ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gefällte Hydrochlorat schmilzt bei 218° unter Zersetzung. Durch Behandlung mit Wasser wird dasselbe zerlegt und geht unter Beibehaltung der Krystallform in die gelbe Amidosäure über. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangefarbenen Blättchen und schmilzt bei 220°.

Gerade so, wie die *o*-Amidozimmtsäure, so ist auch diese phenylirte Verbindung verhältnissmässig beständig. Ganz anders verhält sich die später beschriebene um 2 Wasserstoffe reichere α -Phenyl-*o*-Amidodihydrozimmtsäure, welche ausserordentlich leicht durch Wasserabspaltung in β -Phenyldihydrocarbostyryl übergeht.

Die α -Phenyl-*o*-Amidozimmtsäure existirt noch in einer zweiten farblosen Modification.

Löst man die gelb gefärbte Amidosäure in viel Wasser (Löslichkeit 1:500) so krystallisiren beim Erkalten farblose glänzende Blättchen aus. Werden die gelben Flocken der Amidosäure längere Zeit

¹⁾ Diese Berichte 15, 2294.

in Wasser suspendirt und dem Licht ausgesetzt, so werden sie gleichfalls farblos. Die farblose Substanz hat die gleiche Zusammensetzung wie die gefärbte.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$.

Procente: C 75.31, H 5.5, N 5.86.
Gef. » » 75.3, » 5.6, » 6.1.

Sie ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die gefärbte, so beträgt die Löslichkeit in Aether nur 1 : 250.

Andererseits geht die farblose Modification in die gefärbte über durch Erwärmen auf ca. 150° und besitzt daher den gleichen Schmp. $185-186^{\circ}$. Das orangefarbene Platindoppelsalz schmilzt ebenfalls bei 220° , das Hydrochlorat Schmp. 218° dissociirt durch Berührung mit Wasser unter Bildung des gefärbten isomeren Körpers. Der Uebergang von der einen in die andere Modification erfolgt so leicht, dass aus organischen Lösungsmitteln oft beide neben einander auskrystallisiren.

Ob diese Erscheinung der Isomerie auf die chemische Constitution oder auf physikalische Verschiedenheiten zurückzuführen ist, konnte ich bis jetzt nicht entscheiden.

Verwandlung der α -Phenyl-*o*-Amidozimmtsäure in β -Phenanthrencarbonsäure.

Beide Arten der α -Phenyl-*o*-Amidozimmtsäure lassen sich glatt in β -Phenanthrencarbonsäure überführen.

12 Th. feingepulverte Phenylamidozimmtsäure werden in 160 Th. Wasser suspendirt und durch Eintragen von 120 Th. verdünnte Schwefelsäure (spec. Gew. 1.19) und einer Lösung von 4 Th. Natriumnitrit in 20 Th. Wasser diazotirt. Die filtrirte Lösung der Diazoverbindung wird sodann nach Zugabe von 14 Th. scharf abgepresster Kupferpaste ¹⁾ andauernd durchgeschüttelt, bis eine Probe mit alkoholischer Naphtylaminlösung keine Färbung mehr erzeugt (in saurer Lösung roth, in alkalischer violet). Auch äusserlich lässt sich das Ende der Reaction erkennen, indem die Farbe der Flüssigkeit von Blau in Grün übergeht. Die gebildete Phenanthrencarbonsäure wird zugleich mit dem Kupferpulver auf dem Filter gesammelt und durch Lösen in Ammoniak von letzterem getrennt. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure durch Salzsäure als amorpher Niederschlag gefällt und durch Krystallisiren aus Eisessig gereinigt. Dieselbe besitzt den Schmp. $250-252^{\circ}$ und ist somit identisch mit der β -Phenanthrencarbonsäure, die Japp ²⁾ erhielt durch Destillation von β -phenanthrensulfonylsäurem Natrium mit gelbem Blutlaugensalz. Ausbeute 93 pCt. der Theorie.

¹⁾ Dargestellt nach Gattermann, diese Berichte **23**, 1219.

²⁾ Journ. Chem. Soc. **37**, 84.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$.

Procente: C 81.08, H 4.5.

Gef. » » 80.71, » 4.5.

Durch Destillation, auch ohne Beimengung von Natronkalk, geht die β -Phenanthrencarbonsäure über in

Phenanthren.

Das Destillat wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zur Trennung unersetzer Carbonsäure mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung gewinnt man durch Ansäuern 7 Th. der angewandten Carbonsäure zurück.

Das nach Verdampfen des Aethers hinterbleibende Phenanthren wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 99° . Ausbeute 64 pCt. der Theorie.

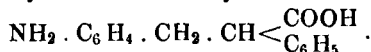
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}$.

Procente: C 94.5, H 5.6.

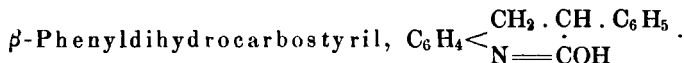
Gef. » » 94.4, » 5.8.

Durch Oxydation mit Chromsäure wurde Phenanthrenchinon vom Schmp. 205° erhalten.

α -Phenyl-*o*-Amidodihydrozimmtsäure,



Die α -Phenyl-*o*-Amidozimmtsäure wird leicht in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam reducirt. In der alkalischen Lösung ist die erhaltene Phenylamidodihydrozimmtsäure beständig. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung verwandelt sie sich aber rasch, namentlich bei höherer Temperatur in das Anhydrid, in das



Am reichlichsten erhält man dasselbe, wenn man die alkalische Lösung der α -Phenyl-*o*-Amidodihydrozimmtsäure ansäuert und gelinde erwärmt.

Die sich hierbei in farblosen Nadelchen ausscheidende Substanz wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 169° . Ausbeute 84 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}ON$.

Procente: C 80.7, H 5.8.

Gef. » » 80.7, » 6.1.

Das β -Phenyldihydrocarbostyryl ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether.

Verwandlung der α -Phenyl-*o*-Amidodihydrozimmtsäure in ein Phenanthrenderivat.

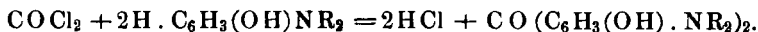
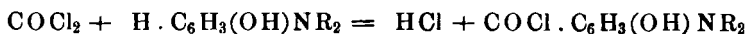
Die alkalische Lösung von 2.2 Th. α -Phenyl-*o*-Amidodihydrozimmtsäure wird nach Zusatz einer Lösung von 0.7 Th. Natriumnitrit

in Wasser unter Kühlen langsam mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die filtrirte Lösung der Diazoverbindung anhaltend mit 4 Th. Kupferpulver durchgeschüttelt, die entstandene Dihydrophenanthrencarbonsäure nach dem Abfiltriren durch Ausziehen mit verdünntem Ammoniak vom Kupferpulver getrennt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wurde eine harzige Säure erhalten, die bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Dieselbe ging bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in Phenanthrenchinon vom Schmp. 205° über.

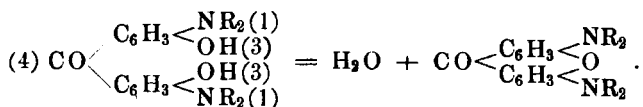
91. F. v. Meyenburg: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethyl- und Diäthyl-*m*-aminophenol ¹⁾.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die alkylirten 1.3-Aminophenole war die Bildung entweder von Chlorameisenester und Kohlensäureestern zu erwarten oder unter Substitution des leichtbeweglichen Wasserstoffs (4.) von Säurechloriden und hydroxylirten Michler'schen Ketonen:



Die Untersuchung wurde hauptsächlich in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen werde, die Reaction in diesem Sinne zu leiten und von den primär entstehenden Ketonen durch Wasserabspaltung zu basischen Xanthonen zu gelangen:



deren Studium wegen ihrer Beziehungen zu den basischen Fluoresceinen — nach Möhlau Fluorimin — von besonderem Interesse schien.

Die Versuche haben bisher den Erwartungen nicht ganz entsprochen. Vielmehr konnten in glatter Reaction nur Tetraalkyldiaminodiphenylkohlensäureester und als Zwischenproducte die Chlorameisenester erhalten werden.

Bei höherer Temperatur tritt die Esterbildung mehr und mehr zurück, und es scheint sicher, dass dann das Chlorkohlenoxyd in der gewünschten Weise in den Benzolkern eingreift; die Umsetzung verläuft aber nicht glatt, und aus den Reactionsproducten konnten weder die gesuchten basischen Dioxyketone, noch Xanthonderivate isolirt

¹⁾ Als Habilitationsschrift gedruckt. Tübingen 1895.