

288. R. Pschorr und B. Jaeckel:
Synthese von 4-Oxyphenanthren.

(V. Mittheilung über synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe.)

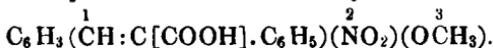
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

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

Ausgehend vom 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd und phenyllessigsaurem Natrium gelingt der Aufbau des 4-Oxyphenanthrens durch die gleichen Reactionen wie sie oben in einer der vorhergehenden Abhandlungen über die Synthese des Dimethylmorphols eingehend beschrieben sind. Wir werden daher im Folgenden nur die nöthigsten experimentellen Einzelheiten angeben.

Der 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Rieche¹⁾ durch Nitrirung des *m*-Methoxybenzaldehyds erhalten. Der Letztere ist von Tiemann und Ludwig²⁾ durch Methylieren des *m*-Oxybenzaldehyds in methylalkoholischer Lösung zuerst dargestellt worden. Diese Methylierung gelingt auch glatt nach der einfacheren Methode E. Fischer's unter Anwendung wässriger normaler Kalilauge. Der Oxyaldehyd wird in der berechneten Menge Normalkali gelöst und mit einem kleinen Ueberschuss an Jodmethyl unter Schütteln 1 Stunde auf 100° erhitzt. Man nimmt das ausgeschiedene Oel mit Aether auf, entfernt aus dieser Lösung etwa noch unveränderten Oxyaldehyd durch wiederholtes Durchschütteln mit verdünnter Kalilauge und Wasser und destillirt den Aetherrückstand. Die Ausbeute an der zwischen 225—235° übergehenden Fraction beträgt 75—80 pCt. der Theorie.

(α)-Phenyl-2-Nitro-3-Methoxy-zimmtsäure,



Die Condensation des Nitromethoxybenzaldehyds mit phenyllessigsaurem Natrium ergibt ca. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute bei 24-stündigem Erhitzen der Componenten mit Essigsäureanhydrid auf 100°. Die Phenyl-nitro-methoxyzimmtsäure wird aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Blättchen erhalten, die bei 226—227° (corr.) schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, schwerer löslich in Toluol (ca. 1:60) und Aether. Von Wasser wird sie nur spurenweise, von Ligroïn garnicht aufgenommen. Das Calcium- und Baryum-Salz bestehen aus farblosen Nadeln, das Quecksilbersalz bildet kurze, farblose Stäbchen, das Kupfersalz hellgrüne, das Platiusalz gelbe Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2348.

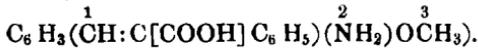
²⁾ Diese Berichte 15, 2048.

0.1532 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3600 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 8.1 ccm N (15°, 753 mm).

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

Gef. » 64.08, » 4.66, » 4.98.

(α)-Phenyl-2-amino-3-methoxyzimmtsäure,



Durch Reduction der eben beschriebenen Nitroverbindung mit Eisensulfat und Ammoniak erhält man die (α)-Phenyl-2-amino-3-methoxy-zimmtsäure. Aus der vom Eisenschlamm filtrirten Lösung scheidet sich die Aminosäure bei schwachem Ansäuern in citronengelben, verfilzten Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 208—209° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt 75—80 pCt. der Theorie.

0.1496 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3930 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1932 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 768 mm).

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

Gef. » 71.65, » 5.75, » 5.47.

Die Aminosäure ist leicht löslich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel, mit Ausnahme von Ligroïn und Petroläther. In diesen ist sie, ebenso wie in Wasser, kaum löslich. Das Ammoniumsalz bildet farblose Stäbchen, das Calcium- und Silber-Salz farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

4-Methoxy-phenanthren-9-carbonsäure.

Die Diazoverbindung der (α)-Phenyl-2-amino-3-methoxy-zimmtsäure lässt sich in schwefelsaurer Lösung durch Schütteln mit molekularem Kupferpulver nahezu quantitativ in die 4-Methoxyphenanthren-carbonsäure überführen. Aus der vom Kupfer abfiltrirten alkalischen Lösung wird das Product durch verdünnte Säuren amorph gefällt und durch Umkrystallisiren aus Toluol in feinen, bei 224° (corr.) schmelzenden Nadeln erhalten.

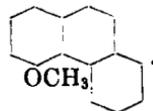
Die Substanz ist am leichtesten löslich in Aceton, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Toluol, kaum löslich in Wasser oder Ligroïn. Ihre Salze bestehen aus wenig charakteristischen Niederschlägen.

0.1548 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.4340 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.46, » 4.92.

4-Methoxyphenanthren,



Destillirt man die 4-Methoxyphenanthrencarbonsäure im Vacuum bei 150 mm Druck, so geht neben wenig unersetzter Säure zum

grössten Theil 4-Methoxyphenanthren über. Dieses lässt sich leicht aus dem Gemisch isoliren und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 68° erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Ligroïn. kaum löslich in Wasser.

0.1516 g Subst. (im Vacuum getr.): 0.4794 g CO_2 , 0.0804 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.24, » 5.89.

Beim Versetzen der concentrirten alkoholischen Lösung des 4-Methoxyphenanthrens mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäure erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem Krystallbrei. Nach nochmaligem Lösen in der Wärme krystallisirt das Pikrat beim Abkühlen in rothen Nadeln, welche bei $187-188^{\circ}$ (corr.) schmelzen.

0.1540 g Subst. (im Vacuum getr.): 12.7 ccm N (17° , 754 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. N 9.61. Gef. N 9.49.

4-Acetoxyphenanthren.

Die Abspaltung der Methylgruppe des Methoxyphenanthrens gelingt durch einstündiges Erhitzen der fünfprocentigen Lösung des Aethers in Eisessig mit der halben Menge rauchender Jodwasserstoffsäure. Da sich das Phenanthrol nur schwer reinigen lässt, so führten wir dasselbe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung über. Das 4-Acetoxyphenanthren krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen, die bei $58-59^{\circ}$ schmelzen.

0.1434 g Subst. (im Vacuum getr.): 0.4264 g CO_2 , 0.0680 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 81.35, H 5.08.

Gef. » 81.10, » 5.27.

4-Methoxydibromphenanthren.

Die Bromirung des 4-Methoxyphenanthrens gelingt sehr leicht in Chloroformlösung. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Bromid krystallinisch und wird von Eisessig in der Wärme leicht aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung fast farblose Nadeln ab, welche bei 152° (corr.) schmelzen.

0.2414 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.2500 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$. Ber. Br 43.72. Gef. Br 44.08.

4-Methoxydibromphenanthrenchinon.

2.5 g Dibromid werden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2.4 g Chromsäure in 5 ccm Eisessig und wenig Wasser versetzt, wobei das Gemisch bei jedesmaligem Zusatz der Chromsäurelösung in heftiges Sieden geräth. Beim Abkühlen scheidet sich das Bromchinon in röthlich-gelben Nadeln aus, die, durch Umkry-

stallisiren aus Eisessig gereinigt, gegen 160° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1.2 g.

0.1718 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1602 g AgBr.

$C_{13}H_8Br_2O_3$. Ber. Br 40.40. Gef. Br 39.69.

Die Oxydation des 4-Methoxyphenanthrens mit Chromsäure ergab ein rothbraunes, nicht krystallisirendes Product.

289. R. Pschorr und W. Buckow: Synthese von 2,3-Dimethoxyphenanthren.

(VI. Mittheilung über synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

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

Da zur Zeit, in der diese Versuche begonnen wurden, die Frage über die Stellung der Oxygruppen des Morphols noch nicht gelöst war, so beabsichtigten wir, im Anschluss an die Synthese des 3,4-Dimethoxyphenanthrens, auch das 1,2- und 2,3-Dimethoxyphenanthren darzustellen. Diese Versuche sollten gleichzeitig ergeben, ob die Schmelzpunkte der 3 verschiedenen *o*-Dimethoxyphenanthrene so weit von einander differirten, dass eventuell auf Grund dieser physikalischen Eigenschaft allein eine Identificirung mit dem Dimethylmorphol berechtigt erschien.

Wir konnten unsere Absicht jedoch nur theilweise erreichen, da das 1,2-Dimethoxyphenanthren sich in Folge der schweren Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials der Synthese entzog. Das erhaltene 2,3-Dimethoxyphenanthren zeigte gegenüber dem Dimethylmorphol (3,4-Dimethoxyphenanthren) eine Schmelzpunktdifferenz von 95° .

(α)-Phenyl-2-nitro-4,5-dimethoxyzimmtsäure,
 $C_6H_2(CH:C[COOH]C_6H_5)(NO_2)(OCH_3)_2$ [1 : 2 : 4 : 5].

Für die Darstellung dieses Zimmtsäurederivats aus symmetrischem Nitrovanillinmethyläther und phenylessigsaurem Natrium wurden die gleichen Bedingungen eingehalten, wie sie oben bei der Gewinnung der (α)-Phenyl-2-nitro-3-methoxy-4-acetoxyzimmtsäure in der einen der vorhergehenden Arbeiten beschrieben wurden. Die Ausbeute beträgt 85 pCt der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Phenylnitrodimehoxyzimmtsäure feine, verfilzte, gelbe Nadeln, die bei 219° (corr.) schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Aceton, Alkohol, Eisessig, Toluol und Chloroform, schwerer in Benzol oder Aether in Wasser sind sie nur spurenweis löslich und unlöslich in