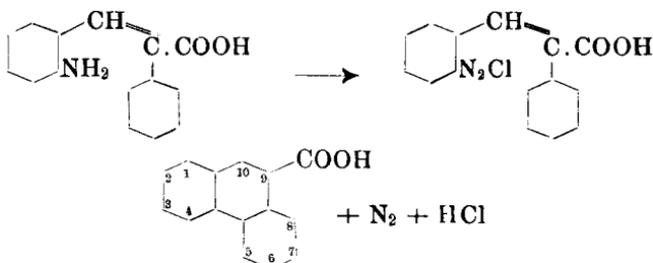


496. R. Pschorr: Synthesen und Verhalten einiger neuer Phenanthrenderivate.

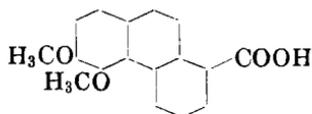
(Eingegangen am 3. Juli 1906.)

Die im Nachfolgenden beschriebenen Phenanthrenderivate wurden nach der gleichen Synthese erhalten, die ich vor einigen Jahren¹⁾ beschrieb und die ich in der Zwischenzeit mit meinen Mitarbeitern bereits wiederholt²⁾ auf Substitutionsproducte dieses Kohlenwasserstoffes ausdehnte. Diese Synthese beruht darauf, dass zunächst *o*-Nitrobenzaldehyd und phenylelessigsaures Natrium bezw. Derivate der beiden Componenten zu α -Phenyl-*o*-nitrozimmtsäuren condensirt werden, die nach erfolgter Reduction durch Diazotiren und Abspalten von Stickstoff in Phenanthren-9-carbonsäuren:



übergehen. Aus diesen lässt sich durch Destillation Kohlensäure abspalten.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Aufbau der 3,4-Dimethoxyphenanthren-8-carbonsäure,



angestrebt, um diese mit einer beim Abbau des Apomorphins von Pschorr, Jäckel und Fecht³⁾ erhaltenen 3,4-Dimethoxyphenanthren-(?) carbonsäure vergleichen zu können. Es gelang jedoch nicht, diese Säure synthetisch zu gewinnen, da sich bei allen bisherigen Versuchen nicht erwartete Reactionen einstellten, welche die Bildung des gesuchten Productes ausschlossen.

So scheiterte die Absicht, das synthetisch dargestellte 3,4-Dimethoxy-8-methylphenanthren zur 8-Carbonsäure zu oxydiren, daran,

¹⁾ Diese Berichte 29, 496 [1896].

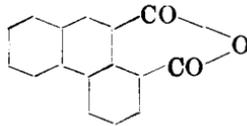
²⁾ Diese Berichte 33, 162, 176, 1810, 1826, 1829 [1900]; 34, 3998 [1901]; 35, 4400, 4412 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 4377 [1902].

dass sich die Seitenkette sehr beständig gegen Oxydationsmittel erwies. Eingehendere, mit dem 8- oder 1-Methylphenanthren ausgeführte Versuche ergaben, dass unter gesteigerten Oxydationsbedingungen die Bildung des Chinons erfolgt, während die Seitenkette intact bleibt. Ähnlich verhält sich auch das 3-Methylphenanthren.

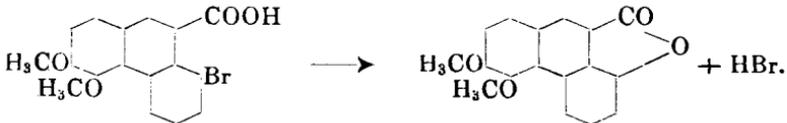
Ein weiterer Versuch, die 3,4-Dimethoxyphenanthren-8-carbonsäure aus der Dimethoxyphenanthren-8,9-dicarbonsäure durch Abspalten des an der Kohlenstoffbrücke (Stellung 9) des Phenanthrens haftenden Carboxyls zu erhalten, ergab, dass diese Dicarbonsäure sehr leicht in das innere, sehr beständige und unzersetzt destillierende Anhydrid übergeht.

Analog verhält sich auch die ebenfalls auf synthetischem Wege gewonnene Phenanthren-8,9-dicarbonsäure selbst. Sowohl aus dieser Anhydrisierung, wie auch aus der glatten Bildung des Imids und der Verwendbarkeit des Anhydrids

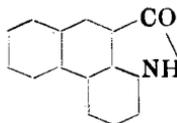


zu phtaleinähnlichen Schmelzen ergibt sich hier eine weitgehende Analogie mit der Phtalsäure.

Schliesslich wurde die Synthese des 3,4-Dimethoxy-8-bromphenanthrens versucht, um dieses mit Hilfe der Grignard'schen Reaction in das Dimethoxy-8-vinylphenanthren bzw. in die 8-Carbonsäure zu verwandeln. Es zeigte sich jedoch, dass bei der Destillation der synthetisch zunächst erhaltenen 3,4-Dimethoxy-8-bromphenanthren 9-carbonsäure das 3,4-Dimethoxy-8-bromphenanthren nur in minimaler Menge entsteht, während die Hauptmenge unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das Lacton der 3,4-Dimethoxy-8-oxyphenanthren-9-carbonsäure übergeht:



Auch der wenig aussichtsvolle Versuch der Synthese einer 8-Amino-phenanthren-9-carbonsäure wurde unternommen und bis zur Darstellung des inneren Anhydrids (Phenanthren-*peri*-oxindol):



durchgeführt, das sich beim Erwärmen mit Alkalien unter Aufspaltung des Ringes löst. Es gelang jedoch nicht, die Aminosäure selbst, obwohl sie in der Kälte in saurer Lösung kurze Zeit beständig ist, zu isoliren oder hieraus mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaction Amin gegen Cyan auszutauschen.

Weitere Versuche, sowohl die 3.4 Dimethoxyphenanthren-8-carbonsäure, wie auch andere Dimethoxy- und Trimethoxy-Phenanthrencarbonsäuren, soweit sie zur Constitutionaufklärung der Abbauproducte des Morphins oder Thebaïns in Betracht kommen können, darzustellen, sind im Gange.

Experimentelles.

I. Synthese des 3.4-Dimethoxy-8-methyl-phenanthrens. (Gemeinsam mit H. Tappen¹⁾ bearbeitet.)

Als Ausgangsmaterialien dienten *o*-Tolyl-essigsäure, die nach der Vorschrift von Radziszewski und Wispek²⁾ dargestellt wurde, und *vic. o*-Nitro-vanillinmethyläther. Letzterer lässt sich leichter erhalten, wenn zur Methylierung des Nitrovanillins Dimethylsulfat¹⁾ statt Jodmethyl³⁾ verwendet wird:

Zur Lösung von 10 g *vic. o*-Nitrovanillin in der berechneten Menge normaler Kalilauge fügt man nach Erwärmen auf 70–80° unter kräftigem Schütteln in kleinen Portionen Dimethylsulfat zu, wobei sogleich Trübung und Ausscheidung eines Oels eintritt. Die sauer gewordene Lösung — den Wechsel der Reaction erkennt man an dem Farbenumschlag von Roth in Gelb — wird wieder schwach alkalisch gemacht und nun abwechselnd Dimethylsulfat und Alkali so lange zugesetzt, bis etwa 12 ccm Dimethylsulfat verbraucht sind. Die Reaction dauert etwa 30 Minuten. Nachdem zum Schluss mit einem Ueberschuss von Alkali erwärmt wurde, kühlt man stark ab, wobei der Methyläther sich krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute beträgt ca. 85 pCt. der Theorie.

α-o-Tolyl-2-nitro-3.4-dimethoxy-zimmtsäure. 5 g bei 120° getrocknetes *o*-tolylessigsäures Natrium und 6.1 g trockner *o*-Nitrovanillinmethyläther werden mit 30 g Essigsäureanhydrid 24 Stunden auf 100° unter Ausschluss von Feuchtigkeit erhitzt. Das Reactionsproduct, welches einen röthlichen Krystallbrei nach dem Erkalten darstellt, versetzt man mit ca. 30 ccm Wasser und kocht zur Zerstörung des Anhydrids.

Beim Abkühlen und, wenn nöthig, auf Zusatz von etwas Wasser krystallisirt das Condensationsproduct in feinen, glänzenden Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig

¹⁾ Inaug.-Diss., Berlin 1904.

²⁾ Diese Berichte 18, 1278 [1885].

³⁾ Vergl. Pschorr und Sumuleanu, diese Berichte 32, 3405 [1899].

(Löslichkeit ca. 1:15) bei 255° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt 40—45 pCt. der Theorie.

0.1650 g Sbst.: 0.3805 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1869 g Sbst.: 6.7 ccm N (16°, 768 mm).

C₁₈H₁₇O₆N. Ber. C 62.97, H 4.96, N 4.08.
Gef. » 62.89, » 5.12, » 4.21.

α-*o*-Tolyl-2-amino-3,4-dimethoxy-zimmtsäure. Die warme Lösung von 5 g Nitrosäure in 20 ccm verdünntem Ammoniak giebt man in kleinen Portionen zu einer auf 93° erwärmten, aus 30 g Ferrosulfat, 90 g Wasser und 75 ccm concentrirtem Ammoniak bereiteten Emulsion hinzu, erwärmt kurze Zeit auf 95° und filtrirt, nachdem der Eisenschlamm sich abgesetzt hat, von diesem ab. Auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Aminosäure in gelblichen Flocken ab, die beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch werden. Aus heissem Alkohol (Löslichkeit ca. 1:5) krystallisirt das Product in gelblichen Prismen vom Schmp. 192° (corr.). Die Ausbeute beträgt ca. 85 pCt. der Theorie.

0.1570 g Sbst.: 0.3984 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.1632 g Sbst.: 6.4 ccm N (15°, 758 mm).

C₁₈H₁₉O₄N. Ber. C 69.01, H 6.07, N 4.47.
Gef. » 69.21, » 6.34, » 4.57.

Das Chlorid der Diazoverbindung scheidet sich krystallinisch ab, wenn in einer Concentration von ca. 1:15 die salzsaure Lösung mit wenig mehr als der berechneten Menge Natriumnitritlösung diazotirt und stark abgekühlt wird. Aus Alkohol fällt Aether das Chlorid in gelben Prismen aus, die bei 101—102° sich zersetzen.

0.1594 g Sbst.: 10.5 ccm N (19°, 763 mm).

C₁₈H₁₈O₄N₂Cl. Ber. N 7.77. Gef. N 7.59.

3,4-Dimethoxy-8-methyl-phenanthren-9-carbonsäure. Wird die salzsaure diazotirte Lösung der Aminosäure mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht, so sich färbt die vorher orangefarbene Lösung gelbbraun, und bereits in der Kälte, reichlicher beim Erwärmen auf dem Wasserbade, tritt Stickstoffentwicklung ein. Nach völliger Zersetzung der Diazoverbindung fällt beim Ansäuern die Phenanthrencarbonsäure in braunen Flocken aus und schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig (Löslichkeit ca. 1:4) bei 178—180° (corr.) Die Ausbeute an Rohproduct beträgt ca. 90 pCt. der Theorie.

0.1631 g Sbst.: 0.4343 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.97, H 5.41.
Gef. » 72.62, » 5.45.

3.4-Dimethoxy-8-methyl-phenanthren. Bei der Destillation der vorerwähnten Säure unter 160 mm Druck tritt zum grossen Theil Abspaltung von Kohlensäure ein, ein geringer Theil der Säure geht unzersetzt über. Zur Trennung des Gemisches wird das gelbe, ölige Destillat in ätherischer Lösung mit verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt. Die getrocknete, ätherische Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen ein allmählich erstarrendes, braunes Oel, das in alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt wird. Auf Zusatz von wenig Wasser scheiden sich kurze, farblose Stäbchen ab, die bei 68° schmelzen und leicht löslich sind in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform. Die Ausbeute beträgt ca. 75 pCt. der Theorie.

0.1430 g Sbst.: 0.4236 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.95, H 6.35.

Gef. » 80.79, » 6.37.

II. Synthese des 1-Methyl-phenanthrens.

(Gemeinsam mit R. Hofmann¹⁾ bearbeitet.)

α -*o*-Tolyl-2-nitro-zimmtsäure. Diese Säure entsteht, wenn 5 g bei 120° getrocknetes *o*-tolylessigsäures Natrium mit 4.5 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 30 g Essigsäureanhydrid 24 Stunden auf 100° erhitzt werden. Nach Zerstören des Essigsäureanhydrids mit der gleichen Menge heissen Wassers krystallisirt das Condensationsproduct in Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig (löslich 1:5) bei 168° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie.

0.2314 g Sbst.: 0.5744 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 7 ccm N (20°, 770 mm).

C₁₆H₁₃O₄N. Ber. C 67.84, H 4.59, N 4.94.

Gef. » 67.69, » 4.40, » 5.18.

Die α -*o*-Tolyl-2-amino-zimmtsäure entsteht aus der Nitrosäure in analoger Weise, wie es bei dem Dimethoxyderivat angegeben ist, und wird nach dem Umkrystallisiren aus 5 Theilen Alkohol in länglichen, meist sechsseitigen, gelben Prismen vom Schmp. 225° (corr.) erhalten. Die Aminosäure existirt noch in einer zweiten farblosen Modification, die sich beim Ansäuern der wässrig-ammoniakalischen Lösung in der Kälte bildet. In Berührung mit säurefreiem Wasser, sowie beim Erhitzen auf ca. 170° wandelt sich diese wieder in die gelbe Modification um und schmilzt daher wie diese bei 225° (corr.). Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Berlin 1906.

I. 0.2145 g gelbe Sbst.: 10.4 ccm N (20°, 760 mm). — 0.1601 g gelbe Sbst.: 0.4452 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — II. 0.1636 g farblose Sbst.: 0.4543 g CO₂, 0.0373 g H₂O.

C₁₆H₁₅O₂N. Ber. C 75.90, H 5.93, N 5.53.
Gef. » 75.84, 75.73, » 6.10, 5.93, » 5.54.

Wird die Lösung der Aminosäure in ca. 50 Theilen verdünnter Schwefelsäure nach dem Diazotiren mit Kupferpulver behandelt, so erfolgt unter Stickstoffentwicklung die Umwandlung in die 8-Methylphenanthren-9-carbonsäure. Diese wird durch Aether oder Chloroform vom Kupferpulver getrennt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus 5 Theilen heissen Eisessigs flache, glänzende Nadeln, die bei 177° sintern und bei 181—182° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt 60—70 pCt. der Theorie.

0.1523 g Sbst.: 0.4539 g CO₂, 0.0717 g H₂O.
C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.36, H 5.08.
Gef. » 81.47, » 5.23.

Bei der Destillation bildet sich unter Verlust von Kohlensäure 1-Methylphenanthren (gleichbedeutend mit 8-Methylphenanthren), welches unter 160 mm Druck bei 290—320° als bald krystallinisch erstarrendes, gelbes Oel übergeht. Man löst dieses in Aether und schüttelt zur Entfernung unzersetzt destillirter Carbonsäure mit verdünntem Ammoniak durch. Der Aetherrückstand wird unter Zusatz von Thierkohle aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in glänzenden Blättchen erhalten, die bei 123° (corr.) schmelzen und leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien löslich sind. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1260 g Sbst.: 0.4318 g CO₂, 0.0728 g H₂O.
C₁₅H₁₂. Ber. C 93.76, H 6.25.
Gef. » 93.46, » 6.42.

Das Pikrat des 1-Methylphenanthrens scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in gelben Nadeln vom Schmp. 139° (corr.) ab.

0.1854 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 747 mm).
C₁₅H₁₁.C₆H₃O₇N₃. Ber. N 9.97. Gef. N 10.04.

Das 1-Methylphenanthren erweist sich ebenso wie das oben beschriebene Dimethoxymethylphenanthren sehr beständig gegen Kaliumpermanganat. Auch nach mehrstündigem Erwärmen der Acetonlösung mit Permanganat konnte der Kohlenwasserstoff fast quantitativ zurückgewonnen werden.

Erhitzt man dagegen 4 g 1-Methylphenanthren mit 14.5 g Kaliumbichromat, 19.5 g concentrirter Schwefelsäure und 50 g Wasser 12 Stunden am Rückfluss, so erfolgt die Oxydation zum 1-Methylphenanthrenchinon, das aus Aceton in glänzenden, ziegelrothen Blättchen vom Schmp. 196° (corr.) erhalten wird.

0.1415 g Sbst.: 0.4201 g CO₂, 0.0584 g H₂O.
 C₁₅H₁₀O₂. Ber. C 81.08, H 4.50.
 Gef. » 80.97, » 4.58.

III. Synthese des 3-Methyl-phenanthrens. (Gemeinsam mit F. Quade¹⁾ bearbeitet.)

Die Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd und *p*-tolylelessigsäurem Natrium erfolgte in der oben wiederholt angegebenen Weise. Dabei entsteht neben der α -*p*-Tolyl-2-nitro-zimmtsäure in geringer Menge das 5-Nitro-8-methyl-stilben, deren Trennung leicht gelingt, wenn das nach Zerstören des Essigsäureanhydrids auskrystallisirende Product mit Ammoniak behandelt wird. Es bleibt dabei eine rothgefärbte Substanz ungelöst, die aus Alkohol in rothen, bei 211° (corr.) schmelzenden Prismen krystallisirt.

0.1506 g Sbst.: 8 ccm N (17°, 770 mm).
 C₁₅H₁₃O₂N. Ber. N 5.87. Gef. N 6.25.

Durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung erhält man die α -*p*-Tolyl-2-nitro-zimmtsäure in gelben Flocken, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol rhombische, gelbliche Täfelchen vom Schmp. 204° (corr.) bilden.

Die Ausbeute beträgt ca. 55 pCt. der Theorie.

0.1542 g Sbst.: 0.3840 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.2041 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 747 mm).

C₁₆H₁₃O₄N. Ber. C 67.81, H 4.63, N 4.96.
 Gef. » 67.92, » 4.95, » 4.78.

Reducirt man die Nitrosäure mit Eisensulfat und Ammoniak und säuert die vom Eisenschlamm abfiltrirte Lösung mit Mineralsäuren schwach an, so fällt die α -*p*-Tolyl-2-amino-zimmtsäure in fast farblosen Flocken aus, die beim Reiben rasch krystallinisch werden. Aus verdünntem Alkohol (50 Th. Alkohol und 25 Th. Wasser) krystallisirt das Product in farblosen, bei 206° (corr.) schmelzenden Nadelchen.

Die Ausbeute betrug ca. 90 pCt. der Theorie.

0.1652 g Sbst.: 0.4601 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1744 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 747 mm).

C₁₆H₁₅O₂N. Ber. C 75.84, H 5.97, N 5.55.
 Gef. » 75.96, » 6.10, » 5.29.

Nach dem Diazotiren der Aminosäure gelingt die Umwandlung in die 6-Methyl-phenanthren-9-carbonsäure sowohl durch Behandeln der sauren Lösung mit Kupferpulver, wie auch durch Er-

¹⁾ Inaug.-Diss., Berlin 1906.

wärmen der mit Carbonat schwach alkalisch gemachten Lösung nur mit einer Ausbeute von ca. 20 pCt. der Theorie. Dagegen erfolgt die Bildung des Phenanthrenderivates zu ca. 70 pCt., wenn man die Lösung der Aminosäure in der 10-fachen Menge 15-proc. alkoholischer Salzsäure, mit Amylnitrit diazotirt, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Kupferpulver schüttelt. Aus Eisessig krystallisirt die Säure in hellgelben, aus Nadeln bestehenden Aggregaten; der Schmelzpunkt liegt bei 238° (corr.).

0.1609 g Sbst.: 0.4780 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.38, H 5.12.

Gef. » 81.43, » 5.16.

Aus der Säure wird das 3-Methyl-phenanthren (gleichbedeutend mit 6-Methyl-phenanthren) durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gewonnen, während unter vermindertem Druck die Säure unzersezt sublimirt. Das 3-Methylphenanthren krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden Stäbchen, die bei 65° schmelzen, und leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Die Ausbeute beträgt ca. 35 pCt. der Theorie.

0.1773 g Sbst.: 0.6072 g CO₂, 0.1018 g H₂O.

C₁₅H₁₂. Ber. C 93.71, H 6.29.

Gef. » 93.77, » 6.43.

Durch Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit Brom in Chloroformlösung wird ein bei 86–87° schmelzendes Dibromid erhalten.

Das Pikrat des 3-Methylphenanthrens besteht aus gelbrothen, bei 141° (corr.) schmelzenden Nadeln.

0.1565 g Sbst.: 13.4 ccm N (12°, 759 mm).

C₂₁H₁₅O₇N₃. Ber. N 10.00. Gef. N 10.13.

IV. Synthese des 3.4-Dimethoxy-6-methyl-phenanthrens. (Gemeinsam mit F. Quade¹⁾ bearbeitet.)

Bei der Condensation von *p*-tolylessigsäurem Natrium mit *vic*. *o*-Nitrovanillinmethyläther bildet sich das Stilbenderivat nicht in nennenswerther Menge. Die *α-p*-Tolyl-2-nitro-3.4-dimethoxy-zimmtsäure erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 245° (corr.). Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie.

0.1553 g Sbst.: 0.3573 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1497 g Sbst.: 5.6 ccm N (19°, 764 mm).

C₁₈H₁₇O₆N. Ber. C 62.94, H 4.99, N 4.09.

Gef. » 62.75, » 5.20, » 4.33.

¹⁾ Inaug.-Diss., Berlin 1906.

Die Reduction wird in der bereits beschriebenen Weise vollzogen; die mit Mineralsäuren ausgefällte

α-p-Tolyl-2-amino-3,4-dimethoxy-zimmtsäure

krystallisirt aus Alkohol in gelben Täfelchen vom Schmp. 203° (corr.). Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1450 g Sbst.: 0.3650 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1725 g Sbst.: 7 ccm N (16°, 774 mm).

C₁₈H₁₉O₄N. Ber. C 68.97, H 6.11, N 4.48.
Gef. » 68.65, » 6.33, » 4.81.

Auch bei Umwandlung dieser Aminosäure in das Phenanthren-derivat erwies sich die vorerwähnte Diazotirung mit Amylnitrit und die Zersetzung mit Kupferpulver nach Zusatz von Wasser als am zweckmässigsten. Aus Methylalkohol krystallisirt die 3,4-Dimethoxy-6-methylphenanthren-9-carbonsäure nach dem Entfärben mit Thierkohle in länglichen, meist sechseckigen Täfelchen, die bei 253° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 80 pCt. der Theorie.

0.1636 g Sbst.: 0.4374 g CO₂, 0.0831 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.94, H 5.44.
Gef. » 72.92, » 5.68.

Die Carbonsäure verwandelt sich bei der Destillation im Vacuum unter Abspaltung von Kohlensäure in 3,4-Dimethoxy-6-methylphenanthren, welches bei 0.4 mm Druck und Erhitzen im Bleibade auf 310—320° als gelbes, bald erstarrendes Oel übergeht. Dieses wird in ätherischer Lösung mit Ammoniak behandelt, mit Thierkohle entfärbt und sorgfältig getrocknet. Nach Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus wenig Methylalkohol erhält man das Dimethoxymethylphenanthren in wetzsteinförmigen Blättchen, die bei 70—72° schmelzen.

Die Ausbeute beträgt 40—45 pCt. der Theorie.

0.1484 g Sbst.: 0.4408 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.91, H 6.39.
Gef. » 81.01, » 6.65.

Das Pikrat des 3,4-Dimethoxy-6-methylphenanthrens krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen, bei 118—119° schmelzenden Spiessen.

0.1664 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 765 mm).

C₂₃H₁₉O₉N₃. Ber. N 8.75. Gef. N 8.77.

Das in Chloroformlösung dargestellte Dibromid erstarrt nach dem Verjagen des Chloroforms beim Anreiben mit Eisessig und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, flachen Nadeln vom Schmp. 126—127°.

0.1569 g Sbst.: 0.1439 g AgBr.

C₁₇H₁₆O₂Br₂. Ber. Br 39.00. Gef. Br 39.12.

V. Synthese von Phenanthren-8.9-dicarbonssäure.

(Gemeinsam mit H. Tappen¹⁾ bearbeitet.)

Zur Condensation wurden *o*-Nitrobenzaldehyd und neutrales, homophthalsaures Kalium verwandt. Die nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids resultirende Lösung versetzt man allmählich mit reichlicher Menge Wasser und lässt 12 Stunden in der Kälte stehen, wobei sich die α -Phenyl-*o*-carbonsäure-2-nitro-zimmtsäure krystallinisch ausscheidet. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in derben, kurzen Prismen vom Schmp. 229° (corr.). Die Ausbeute beträgt 25—30 pCt. der Theorie.

0.1472 g Sbst.: 5.8 ccm N (19°, 754 mm). — 0.1102 g Sbst.: 0.2469 g CO₂, 0.0369 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₆N. Ber. C 61.34, H 3.51, N 4.47.

Gef. » 61.09, » 3.72, » 4.50.

Durch Reduction in der oben wiederholt beschriebenen Weise geht die Nitrosäure mit einer Ausbeute von ca. 80 pCt. der Theorie in die α -Phenyl-*o*-carbonsäure-2-amino-zimmtsäure über. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser wird sie als feiner, krystallinischer, bei 255—256° (corr.) schmelzender Niederschlag erhalten.

0.2077 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₆H₁₃O₄N. Ber. N 4.95. Gef. N 4.96.

Die Umwandlung in ein Phenanthrenderivat gelingt, wenn man die diazotirte Lösung der Aminosäure gelinde erwärmt. Der dabei sich ausscheidende Niederschlag besteht aus einem Gemenge der Phenanthren-8.9-dicarbonssäure und deren Anhydrid. Krystallisirt man das Gemisch aus Eisessig um, so wird alles in das Anhydrid übergeführt, welches sich in fast farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 283—284° (corr.) ausscheidet. Die Ausbeute beträgt 40—45 pCt. der Theorie.

0.1206 g Sbst.: 0.3412 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

C₁₆H₈O₃. Ber. C 77.42, H 3.23.

Gef. » 77.16, » 3.21.

Durch Erwärmen mit Natronlauge geht das Anhydrid in Lösung, es konnte jedoch nach dem Ansäuern kein reines Product der Dicarbonssäure erhalten werden. Mehrstündiges Erwärmen des Anhydrids mit Ammoniak führt zur quantitativen Bildung des Imids der Phenanthren-8.9-dicarbonssäure. Dieses sublimirt in grossen, spießförmigen, bei 308—309° (corr.) schmelzenden Krystallen.

0.1288 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 739 mm).

C₁₆H₉O₂N. Ber. N 5.67. Gef. N 5.78.

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Berlin 1904.

Das Anhydrid liefert nach dem Erhitzen mit Chlorzink und Resorcin auf 210—226° eine tiefrothe Schmelze, deren alkalische Lösung im durchscheinenden Licht gelbroth erscheint und im auffallenden Licht prächtig grün fluorescirt.

VI. Synthese der 3.4-Dimethoxy-phenanthren-8.9-dicarbon-säure.

(Gemeinsam mit H. Tappen¹⁾ bearbeitet.)

Die α -Phenyl-*o*-carbonsäure-2-nitro-3.4-dimethoxy-zimmtsäure, die in der üblichen Weise durch Condensation von homophthalsaurem Natrium mit *vic. o*-Nitrovanillinmethyläther in einer Ausbeute von 55—60 pCt. der Theorie erhalten wird, krystallisirt aus Eisessig in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Zersetzungspunkt 259—260° (corr.).

0.1388 g Sbst.: 4.7 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1490 g Sbst.: 0.3168 g CO₂, 0.0590 g H₂O.

C₁₈H₁₅O₈N. Ber. C 57.91, H 4.02, N 3.75.

Gef. » 57.98, » 4.36, » 3.89.

In geringer Menge bildet sich bei dieser Condensation neben der Dicarbonsäure auch deren Anhydrid, das durch seine Unlöslichkeit in kaltem Ammoniak oder in Folge der grösseren Löslichkeit in Eisessig leicht von der Säure getrennt werden kann. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln bildet es gelbe Stäbchen vom Schmp. 217° (corr.).

0.1512 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₈H₁₃O₇N. Ber. N 3.94. Gef. N 4.23.

Die Reduction der Nitrosäure mit Eisensulfat und Ammoniak führt zwar in sehr guter Ausbeute zum entsprechenden Amin, doch lässt sich dieses nicht krystallinisch in reiner Form erhalten, da beim Umkrystallisiren zum Theil Wasserabspaltung unter Bildung sowohl des Anhydrids wie auch des Carbostyrilderivates — das Product löst sich dann weder in Alkalien, noch in Säuren völlig auf — erfolgt.

Zur Weiterverarbeitung auf die Phenanthrencarbonsäure wird daher das Rohproduct in wenig Ammoniak und dreissig Theilen Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und die eventuell filtrirte Lösung diazotirt. Beim Erwärmen scheidet sich ein Gemisch, bestehend aus 3.4-Dimethoxy-phenanthren-8.9-dicarbon-säure und deren Anhydrid, krystallinisch ab. Wird das abfiltrirte Product mit Eisessig erhitzt, so wird auch der Rest der Säure in das Anhydrid verwandelt, welches beim Erkalten in gelben, bei 283—284° (corr.)

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Berlin 1904.

schmelzenden Nadeln auskrystallisirt. Die Eisessiglösung fluorescirt stark grün. Die Ausbeute beträgt ca. 75 pCt. der Theorie.

0.1195 g Sbst.: 0.3068 g CO₂, 0.0421 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₅. Ber. C 70.13, H 3.90.

Gef. » 70.02, » 3.91.

Beim Erwärmen des Anhydrids mit 15-procentiger Natronlauge erfolgt Lösung, beim Ansäuern tritt jedoch bereits in der Kälte partiell die Anhydridisirung ein, das ausgefallene Product ist wieder ein Gemisch der Säure und ihres Anhydrids.

Bei der Destillation dieses Gemenges wurde nur das Anhydrid erhalten. Versuche, durch Destillation des Calciumsalzes oder des sauren Esters die halbseitige Abspaltung von Kohlendioxyd zu erzielen, blieben gleichfalls erfolglos.

VII. Synthese von 3-Brom-phenanthrenchinon.

(Gemeinsam mit M. Schütz¹⁾ bearbeitet.)

Zur Darstellung der Bromphenylzimmtsäure wurden α -Nitrobenzaldehyd und das Natriumsalz der *p*-Bromphenylelessigsäure verwandt. Bei der Herstellung der Letzteren nach Jackson²⁾ konnte bei der Verseifung des Nitrils mit concentrirter Salzsäure bei 100° im Rohr das von Jackson nicht erwähnte Amid der *p*-Brom-phenylelessigsäure isolirt werden. Dieses krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 192—194°.

0.1954 g Sbst.: 0.3228 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.1982 g Sbst.: 0.1740 g AgBr. — 0.1554 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 758 mm).

C₈H₈ONBr. Ber. C 44.86, H 3.74, N 6.54, Br 37.38.

Gef. » 45.19, » 3.57, » 6.41, » 37.32.

Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge wird das Amid verseift.

Die durch die Condensation erhaltene α -*p*-Bromphenyl-2-nitrozimmtsäure krystallisirt aus Eisessig in schwach gelb gefärbten, bei 187° schmelzenden Nadeln. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1400 g Sbst.: 0.0773 g AgBr. — 0.4971 g Sbst.: 17.5 ccm N (21°, 749 mm).

C₁₅H₁₀O₄NBr. Ber. Br 22.99, N 4.03.

Gef. » 23.43, » 4.03.

Die in üblicher Weise ausgeführte Reduction führt zur α -*p*-Bromphenyl-2-amino-zimmtsäure, die bei schwachem Ansäuern der zunächst erhaltenen ammoniakalischen Lösung in gelben Flocken ausfällt. Diese verwandeln sich nach kurzer Zeit beim Reiben in die farblose Modification, die auch entsteht, wenn man die alkoholische Lösung mit

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Berlin 1901.

²⁾ Diese Berichte 9, 931 [1876].

Wasser fällt. Die Umwandlung in die gelbe Modification gelingt, wenn die Acetonlösung der farblosen Substanz nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt wird. Die gelben Nadeln zeigen den Schmp. 213°, die farblosen schmelzen bei 222—223° und färben sich während des Erhitzens.

0.1932 g gelbe Stbst.: 0.4026 g CO₂, 0.0685 g H₂O.

I. 0.1812 g gelbe Stbst.: 6.4 ccm N (21°, 771 mm). — 0.1288 g gelbe Stbst.: 0.0767 g AgBr. — II. 0.1260 g farblose Stbst.: 5 ccm N (23°, 765 mm).

C₁₅H₁₂O₂NBr. Ber. C 56.60, H 3.77, N 4.40, Br 25.15.

Gef. » 56.83, » 3.99, » I. 4.11, II. 4.53, » 25.34.

Erwärmt man die Aminosäure mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und ganz wenig concentrirter Schwefelsäure, so findet glatte Abspaltung von Wasser unter Bildung des bei 266—267° schmelzenden β -*p*-Bromphenyl-carbostyrils statt.

0.1948 g Stbst.: 7.3 ccm N (16°, 759 mm).

C₁₅H₁₀NOBr. Ber. N 4.67. Gef. N 4.37.

Da das Hydrochlorat wie das Sulfat der Aminosäure schwer in Wasser löslich ist, wurde zur Diazotirung die Lösung der Substanz in verdünnter Natronlauge mit Nitrit versetzt und alsdann in verdünnte, gekühlte Schwefelsäure unter Rühren eingetragen. Bei längerem Stehen und genügender Concentration scheidet sich dabei die Diazoverbindung in gelblichen Flocken ab, die, in wässriger Lösung erwärmt, die 3-Brom-phenanthren-9-carbonsäure liefert. Diese krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Schmp. 290—291°.

0.1642 g Stbst.: 0.3598 g CO₂, 0.0487 g H₂O.

C₁₅H₉O₂Br. Ber. C 59.81, H 2.99.

Gef. » 59.71, » 3.29.

Da bei der Destillation der Carbonsäure Zersetzung unter Bromwasserstoff-Entwicklung eintrat, musste auf die Darstellung des 3-Bromphenanthrens verzichtet werden. Die Oxydation mit Chromsäure und Eisessig liefert das in gelben, bei 267—268° schmelzenden Nadeln krystallisirende 3-Brom-phenanthrenchinon, das, von J. Schmidt¹⁾, ausgehend vom Phenanthren, erhalten wurde.

0.1811 g Stbst.: 0.1169 g AgBr.

C₁₄H₇O₂Br. Ber. Br 27.88. Gef. Br 27.49.

VIII. Synthese von 3.4-Dimethoxy-8-brom-phenanthren.

(Gemeinsam mit J. Popovici²⁾ bearbeitet.)

Die Condensation von vic. *o*-Nitrovanillinmethyläther mit *o*-bromphenylelessigsaurem Natrium gelingt in einer Ausbeute von 60—65 pCt. der Theorie. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig (1:6) erhält

¹⁾ Diese Berichte 37, 3571 [1904].

²⁾ Inaug.-Diss., Berlin 1906.

man die α -*o*-Bromphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxy-zimmtsäure in glänzenden, bei 266—267° (corr.) schmelzenden Nadeln.

0.1189 g Sbst.: 0.2188 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 4.3 ccm N (24°, 762 mm). — 0.1522 g Sbst.: 0.0708 g AgBr.

C₁₇H₁₄O₆NBr. Ber. C 50.00, H 3.43, N 3.43, Br 19.60.
Gef. » 50.18, » 3.69, » 3.35, » 19.77.

Die hieraus durch Reduction in oben erwählter Weise entstehende α -*o*-Bromphenyl-2-amino-3,4-dimethoxy-zimmtsäure lässt sich durch Umkrystallisiren aus ca. 15 Theilen Alkohol rein erhalten. Sie krystallisirt in gelben Prismen vom Schmp. 218° (corr.). Die Ausbeute beträgt ca. 90 pCt. der Theorie.

0.1640 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1322 g Sbst.: 4.2 ccm N (22°, 757 mm). — 0.1123 g Sbst.: 0.0564 g AgBr.

C₁₇H₁₆O₄NBr. Ber. C 53.96, H 4.23, N 3.70, Br 21.16.
Gef. » 54.11, » 4.30, » 3.57, » 21.37.

Zur Umwandlung der Aminozimmtsäure in das Phenanthren-derivat empfiehlt es sich, die Diazotirung mit Amylnitrit und die weitere Verarbeitung, wie bei Synthese III angegeben, auszuführen. Die 3,4-Dimethoxy-8-bromphenanthren-9-carbonsäure wird dabei in einer Ausbeute von 60 pCt. der Theorie erhalten; sie krystallisirt aus heissem Alkohol (löslich ca. 1:10) in fast farblosen Prismen vom Schmp. 228—229° (corr.).

0.1657 g Sbst.: 0.3442 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.1409 g Sbst.: 0.0731 g AgBr.

C₁₇H₁₃O₄Br. Ber. C 56.50, H 3.60, Br 22.16.
Gef. » 56.65, » 3.80, » 22.07.

Wie am Anfang der Abhandlung erörtert ist, zersetzt sich diese Bromphenanthrencarbonsäure bei der Destillation im Vacuum zum Theil unter Abspaltung von Kohlendioxyd, zum Theil unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure. Das gebildete Gemenge, welches neben geringen Mengen unzersetzten Ausgangsmaterials hauptsächlich 3,4-Dimethoxy-8-bromphenanthren und das Lacton der 3,4-Dimethoxy-8-oxyphenanthren-9-carbonsäure enthält, geht unter 0.2 mm Druck bei 220—240° als gelb gefärbtes, dickes Oel über, das in der Kälte allmählich erstarrt. Man löst in Chloroform und Aether, entfernt die unveränderte Säure durch Ammoniak, trocknet und erhält nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein bald erstarrendes Oel, das beim Versetzen mit Aether sich nur theilweise löst, während eine gelbe, körnige Substanz zurückbleibt. Das Verdampfen der Mutterlauge und Aufnehmen mit Aether wird so lange wiederholt, bis der ganze Rückstand leicht und völlig in Lösung geht.

Die ungelöst gebliebene gelbe Substanz erwies sich als bromfrei und wurde durch Lösen in 70 Theilen Alkohol nach dem Einengen

der Lösung auf ein Drittel des Volumens in blassgelben, feinen, bei 160° (corr.) schmelzenden Nadeln erhalten, die aus dem Lacton der 3.4-Dimethoxy-8-oxy-phenanthren-9-carbonsäure bestehen.

0.1246 g Sbst.: 0.3332 g CO₂, 0.0485 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₄. Ber. C 72.85, H 4.28.

Gef. » 72.93, » 4.32.

Beim Erwärmen mit Natronlauge geht das Lacton in Lösung. Aus dieser fällt beim Ansäuern die 3.4-Dimethoxy-8-oxy-phenanthren-9-carbonsäure aus und kann durch Umkrystallisiren aus 30 Theilen Methylalkohol in langen Nadeln vom Schmp. 193° (corr.) erhalten werden.

0.1580 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₅. Ber. C 68.45, H 4.69.

Gef. » 68.52, » 4.82.

Die bei der oben erwähnten Trennung in der ätherischen Lösung befindliche Substanz krystallisirt nicht nach dem Verdampfen des Lösungsmittels. Zur Reinigung erfolgte zunächst die Umwandlung in das Pikrat, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus pikrinsäurehaltigem Alkohol in rothbraunen, flachen Spiessen vom Schmp. 117° gewonnen wurde.

Nach Zersetzen mit wässrigem Ammoniak und Ausäthern erhält man durch Verdunsten des Aethers ein braunes Oel, das beim Anreiben mit wenig Aether krystallisirt.

Das 3.4-Dimethoxy-8-brom-phenanthren lässt sich aus Methylalkohol in fast farblosen Tafeln erhalten, die bei 81—82° schmelzen.

0.1385 g Sbst.: 0.0823 g AgBr.

C₁₆H₁₃O₂Br. Ber. Br 25.23. Gef. Br 25.27.

Da trotz der Verarbeitung erheblicher Mengen der Ausgangsmaterialien nur sehr wenig dieses Bromderivates erhalten werden konnte, musste auf die beabsichtigte Weiterverarbeitung (Grignard'sche Reaction) verzichtet werden.

IX. Synthese des 8-Amino-phenanthren-9-carbonsäureanhydrids.

(Gemeinsam mit J. Popovici¹⁾ bearbeitet.)

Die mit *o*-Nitrobenzaldehyd condensirte *o*-Nitrophenylessigsäure wurde nach der Vorschrift von A. Reissert²⁾ dargestellt. Das Condensationsproduct, die α -*o*-Nitrophenyl-2-nitro-zimmtsäure erhält man durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 207° (corr.) Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie.

¹⁾ Inaug.-Diss., Berlin 1906.

²⁾ Diese Berichte 30, 1036 [1897].

0.1465 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0440 g H₂O. — 0.1243 g Sbst.: 9.3 ccm N (16°, 775 mm).

C₁₅H₁₀O₆N₂. Ber. C 57.32, H 3.18, N 8.91.
Gef. » 57.13, » 3.32, » 8.88.

Bei der Reduction der Substanz mit Ammoniak und Eisensulfat werden beide Nitrogruppen durch den Aminrest ersetzt. Es gelang jedoch nicht, die Diaminosäure selbst zu isoliren, vielmehr scheidet sich beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung das α -*o*-Aminophenyl-2-amino-zimmtsäure-anhydrid (3-*o*-Aminobenzyliden-oxindol) ab. Dieses bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe, prismatische Platten, die bei 233—234° (corr.) schmelzen. Die Substanz wird aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser unverändert ausgefällt. Die Ausbeute beträgt bei der Reduction ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1540 g Sbst.: 0.4312 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 14.7 ccm N (19°, 769 mm).

C₁₅H₁₂ON₂. Ber. C 76.27, H 5.08, N 11.86.
Gef. » 76.36, » 4.93, » 11.54.

Zur Diazotirung und Umwandlung in das Phenanthrenderivat wurde folgendermaassen verfahren: Die Lösung von 1.5 g Sbst. in 6 ccm concentrirter Schwefelsäure wird mit 50 ccm Wasser gefällt und gut gekühlt. Beim Zugeben von 4—5 ccm fünffachnormaler Natriumnitritlösung geht unter häufigem Schütteln die ursprüngliche Substanz allmählich in Lösung, während sich ein dunkelvioletter Niederschlag abscheidet. Man verdünnt mit 150 ccm Wasser, filtrirt und wäscht den auf dem Filter bleibenden Rückstand mit Wasser. Die wässrige Lösung zeigt Diazoreaction, beim Versetzen mit Kupferpulver erfolgt Stickstoffentwicklung unter Abscheiden des Phenanthrenderivates. Dieses lässt sich durch Ausziehen mit Chloroform und Aether aus dem Kupferpulver entfernen, das beim Eindampfen der Lösungen zurückbleibende 8-Amino-phenanthren-9-carbonsäure-anhydrid wird aus verdünntem Alkohol in schwach gelb gefärbten, bei 231° (corr.) schmelzenden Prismen gewonnen. Die Ausbeute beträgt ca. 75 pCt. der Theorie.

0.1064 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.0405 g H₂O. — 0.1685 g Sbst.: 8.8 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₅H₉ON. Ber. C 82.19, H 4.10, N 6.39.
Gef. » 82.01, » 4.22, » 6.10.

Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien geht das Anhydrid in Lösung; beim Ansäuern in der Kälte tritt keine Ausscheidung ein, eine solche erfolgt erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen unter Rückbildung des Anhydrids. Obgleich somit die freie Aminosäure einige Zeit in saurer Lösung beständig ist und beim Diazotiren

verändert wird, gelang es nicht, die Aminogruppe gegen den Nitrilrest auszutauschen.

Im Laufe dieser Untersuchungen wurde auch die Condensation von *vic. o*-Aminovanillin, das nach der Vorschrift von C. Sumuleanu¹⁾ hergestellt war, mit *o*-Nitrophenyllessigsäure ausgeführt, die das Anhydrid der α -*o*-Nitrophenyl-2-amino-3-methoxy-4-acetoxyzimmtsäure (*o*-Nitro-3-methoxy-4-acetoxycarbostryl) lieferte. Dieses krystallisiert aus Eisessig in quadratischen Prismen vom Schmp. 261° (corr.).

0.1626 g Sbst.: 0.3637 g CO₂, 0.0593 g H₂O — 0.2240 g Sbst.: 15.3 ccm N (22°, 759 mm).

C₁₈H₁₄O₆N₂. Ber. C 61.02, H 3.95, N 7.90.
Gef. » 61.00, » 4.05, » 7.71.

X. Synthese der 2-Oxyphenanthren-9-carbonsäure. (Gemeinsam mit F. Quade²⁾ bearbeitet.)

Diese Synthese wurde ausgeführt, um im Anschluss an frühere Untersuchungen von P. Bergell und R. Pschorr³⁾ über die physiologische Wirkung einiger Phenanthrenderivate eine Oxyphenanthren-carbonsäure auf ihr physiologisches Verhalten zu untersuchen. Bei dieser Prüfung ergab sich, dass die 2-Oxyphenanthren-9-carbonsäure keine Verschiedenheit, sondern nur eine etwas gesteigerte Wirkungsweise gegenüber den Oxyphenanthrenen, sowie der Phenanthren-9-carbonsäure aufweist. Diese Producte rufen beim Frosch eine verminderte Herzthätigkeit und systolischen Herzstillstand hervor. Hr. Dr. Bergell hatte die Freundlichkeit, die physiologischen Versuche auszuführen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

Fällt man das zur Darstellung der α -Phenyl-2-nitro-5-oxyzimmtsäure gewonnene Reactionsproduct aus 2-Nitro-5-oxybenzaldehyd und phenyllessigsäurem Natrium nach Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit Wasser, so setzt sich ein Oel ab, das nicht krystallisiert. Zur Isolierung des Zimmtsäurederivates wurde daher die ganze Masse mit Alkali aufgenommen und die filtrirte Lösung mit Säuren gefällt, wobei sich die α -Phenyl-2-nitro-5-oxyzimmtsäure in gelben Flocken ausschied. Aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure krystallisiert die Substanz in rautenförmigen oder sechseckigen Täfelchen, die bei 219—220° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 30 pCt. der Theorie.

¹⁾ Annales scientifiques de l'Université de Jassy 1903.

²⁾ Inaug.-Dissertat., Berlin 1906.

³⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 38, 16 [1903].

0.1502 g Sbst.: 0.3493 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1819 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 761 mm).

C₁₅H₁₁O₅N. Ber. C 63.10, H 3.89, N 4.92.
Gef. » 63.42, » 4.10, » 4.92.

Hieraus lässt sich die Aminosäure auf oben beschriebene Weise in einer Ausbeute von ca. 90 pCt. erhalten; sie krystallisiert in gelbbraunen, bei 237—239° (corr.) schmelzenden Prismen.

0.1535 g Sbst.: 0.3969 g CO₂, 0.0759 g H₂O. — 0.1590 g Sbst.: 7.3 ccm N (19°, 761 mm).

C₁₅H₁₃O₃N. Ber. C 70.55, H 5.13, N 5.50.
Gef. » 70.52, » 5.53, » 5.29.

Diazotirt man die Aminosäure in wässriger, schwefelsaurer Lösung, fügt alsdann Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade oder lässt längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung die 2-Oxy-phenanthren-9-carbonsäure, die durch Säuren krystallinisch gefällt wird. Aus Alkohol oder Eisessig (30 Th.) lassen sich gelbbraune Stäbchen vom Schmp. 278° (corr.) gewinnen. Die Ausbeute beträgt ca. 55 pCt. der Theorie.

0.1528 g Sbst.: 0.4247 g CO₂, 0.0583 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.61, H 4.23.
Gef. » 75.80, » 4.27.

Die acetylierte Oxysäure bildet nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure sechseckige Plättchen, die bei 223° (corr.) schmelzen.

0.1609 g Sbst.: 0.4300 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₄. Ber. C 72.83, H 4.32.
Gef. » 72.89, » 4.38.

Zur Gewinnung einer weiteren Oxysäure wurde zunächst 2-Nitro-3 oxybenzaldehyd mit phenylessigsäurem Natrium condensirt. Bei gleicher Verarbeitung wurde hier die Acetylverbindung der α -Phenyl-2-nitro-3-oxy-zimmtsäure isolirt. Diese krystallisiert aus Alkohol in gelblichen, bei 254° (corr.) schmelzenden Prismen. Die Ausbeute betrug ca. 25 pCt. der Theorie.

0.1496 g Sbst.: 0.3427 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.2095 g Sbst.: 8.3 ccm N (24°, 760 mm).

C₁₇H₁₃O₆N. Ber. C 62.36, H 4.00, N 4.29.
Gef. » 62.48, » 4.16, » 4.45.

Durch Reduction in ammoniakalischer Lösung erfolgt unter gleichzeitiger Verseifung die Bildung der α -Phenyl-2-amino-3-oxy-

zimmtsäure, die aus verdünntem Methylalkohol in gelben, rhombischen, bei 201° (corr.) schmelzenden Täfelchen krystallisiert.

0.2020 g Sbst.: 10.1 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. N 5.50. Gef. N 5.60.

Bei dieser *o*-Aminoxyverbindung gelang es jedoch nicht, den Ringschluss zum Phenanthrenderivat herbeizuführen.

497. R. Pschorr:

Zur Frage nach der Constitution des Apomorphins.

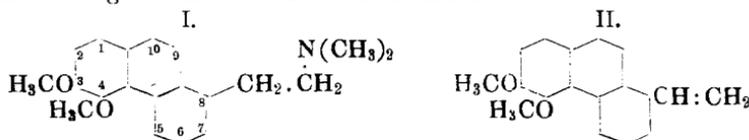
[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juli 1906.)

Beim Abbau des Apomorphins erhielten Pschorr und Fecht¹⁾ eine Dimethoxyphenanthrencarbonsäure. Wie mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden darf, befinden sich in diesem Abbauprodukt die beiden Methoxyle an den Kohlenstoffen 3 und 4 des Phenanthrenkerns, dagegen fehlt über die Haftstelle des Carboxyls noch jeder sichere Anhalt.

Nachdem die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Versuche, eine Dimethoxyphenanthrencarbonsäure zum Vergleiche darzustellen, nicht zum Ziele geführt hatten, wurde die Untersuchung der Abbauprodukte des Apomorphins wieder aufgenommen. Diese erfuhr eine wesentliche Erleichterung dadurch, dass bei Verwendung von Dimethylsulfat statt des bisher zur Methylierung des Apomorphins gebrauchten Diazomethans der Abbau sich fast quantitativ zum Dimethoxyvinylphenanthren durchführen liess.

Reactionen auf nassem Wege führten vorläufig zu keinen wesentlichen neuen Resultaten. Dagegen lieferte die Destillation der aus Apomorphin erhaltenen »Methin«-Base (I), wie des Dimethoxyvinylphenanthrens (II) ein auffallendes Ergebniss. Für diese beiden Verbindungen können — abgesehen von der Stellung der Substituenten — nur derartige Formeln in Betracht kommen:



Mit Sicherheit geht aus der Oxydation der Vinylverbindung (II) zur Dimethoxyphenanthrenmonocarbonsäure hervor, dass nur eine Seitenkette vorhanden ist.

¹⁾ Diese Berichte 35, 4377 [1902].