

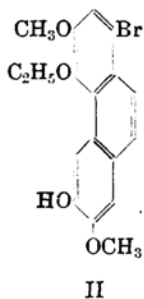
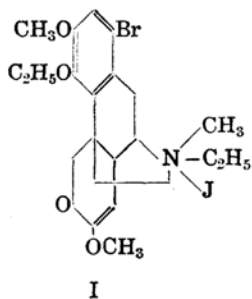
Über den Hofmannschen Abbau von 1-Brom-äthylsinomenin-jodäthylat⁽¹⁾.

Von Kakuji GOTO und Masanobu NAGAI.

(Eingegangen am 11. März 1943.)

In den letzteren Mitteilungen, haben wir eine Reihe von den Derivaten von 3,4,6,7-Tetra-oxy-phenanthren beschrieben. Diese Untersuchung macht eine Ergänzung zu den isomerischen Methyl- und Äthyläther von dem obigen Phenanthren.

Da 1-Brom-sinomenin sehr schwer mit Nitroso-äthyl-urethan und Alkali äthylierbar ist, wurde es direkt mit Alkali und Äthyl-jodid ins 1-Brom-äthylsinomenin-jodäthylat (I) umgewandelt, dabei war die Ausbeute fast quantitativ. Durch Hofmannschen Abbau in sehr verdünntem Alkohol hat dieses Jodäthylat 1-Brom-3,7-dimethoxy-4-äthoxy-6-oxy-phenanthren (II) in einer 50 proc. Ausbeute gegeben.



Wenn dieses Phenanthren (II) an seinem freien Hydroxyl äthyliert wurde, so gab es dasselbe 1-Brom-diäthylsinomenol, das man direkt aus 1-Brom-sinomenin durch Diäthylsulfat und Alkali bekommen hat⁽²⁾.

Von dem obigen 1-Brom-6-oxy-phenanthren (II) wurden Methyl-, Acetyl- und Benzoyl-derivaten dargestellt und ihre Eigenschaften geprüft. Die entsprechenden bromfreien Phenanthrene wurden durch katalytische Entbromung dargestellt, da das Äthylsinomenin-jodäthylat beim alkalischen Abbau zu der Bildung von Bis-5,5'-phenanthrenen zu geneigt ist⁽³⁾.

Versuche.

1-Brom-4-äthylsinomenin-jodäthylat (I). 0.45 g festes KOH (2 Mol.) wurde in 10 ccm Äthanol heiss gelöst und mit 1.6 g Bromsinomenin, $\text{BrH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 Mol. etwas feucht) auf dem kochenden Wasserbad 15 Min. erwärmt. Nach dem Verjagen von Äthanol wurde der Rückstand mit 10 g Äthyljodid eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem das überschüssige Äthyljodid vollständig abgedampft wurde, nimmt man das Jodäthylat mit wenig warmem Wasser heraus, wäscht nach und aus Äthanol umkristallisiert. Prismen. Schmp. 234° . Ausbeute über 75% d.T. Gefunden: C, 45.95; H, 5.23; N, 2.47; CH_3O , 10.48; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 7.60.

(1) LVI. Mitteilung über Sinomenin.

(2) Dieses Bulletin, 18(1943), 120.

(3) Ebenda, 119.

Berechnet für $C_{23}H_{31}O_4NBrJ$ (592): C, 46.62; H, 5.24; N, 2.36; CH_3O , 10.47; C_2H_5O , 7.60%.

Hofmannscher Abbau. 1-Brom-3,7-dimethoxy-4-äthoxy-6-oxy-phenanthren (II). Zum Abbau des obigen Phenanthrens verfährt man besser so, dass man nicht das Jodäthylat isoliert, sondern das äthylierte Produkt (ca. 4 g) direkt mit dem Überschuss von 16.5 proc. Natronlauge (40 ccm) im kochenden Wasserbad erwärmt. Das schwimmende Öl muss dabei durch dreimaligen Zusatz von je 5 ccm Äthanol gelöst werden. Das gebildete Oxy-phenanthren wird in kurzer Zeit als Phenolat abscheiden. Nach einer Stunde, wird das Inhalt mit 60 ccm Wasser verdünnt, das Phenolat wird auf dem Filter gesammelt und mit verd. Salzsäure gewaschen. Das freie Oxy-phenanthren wird dann in Äther gelöst und der Äther-Rückstand aus Methanol oder Eisessig umgelöst. Prismen. Schmp. 137°. Ausbeute über 50% d.T. Gefunden: C, 57.30; H, 4.21; CH_3O , 17.02; C_2H_5O , 12.30. Berechnet für $C_{18}H_{17}O_4Br$ (377); C, 57.29; H, 4.51; CH_3O , 16.45; C_2H_5O , 11.94%.

Methyl-äther. Das 1-Brom-4-äthyl-6-methyl-sinomenol wurde durch Methylierung von (II) mit Dimethyl-sulfat und Alkali in 50 proc. Methanol bereitet. Lange Prismen. Schmp. 132°. Gefunden: CH_3O , 24.07; C_2H_5O , 11.65. Berechnet für $C_{19}H_{19}O_4Br$ (391): CH_3O , 23.79; C_2H_5O , 11.51%.

Äthyl-äther. Dargestellt wie oben und als identisch mit 1-Brom-diäthyl-sinomenol aus 1-Brom-sinomenin⁽²⁾ erkannt. Schmp. 125° (Auch die Mischprobe).

Benzoyl-ester. Durch Benzoylierung von II in Pyridin-lösung mit Benzoylchlorid. Prismen. Schmp. 178° (aus Eisessig). Gefunden: $C_6H_5 \cdot CO$, 21.77; Berechnet für $C_{25}H_{21}O_5Br$: $C_6H_5 \cdot CO$, 21.83%.

Acetyl-ester. Durch Acetylieren mit Essig-anhydrid. Prismen. Schmp. 135°. Gefunden: $CH_3 \cdot CO$, 10.30; Berechnet für $C_{20}H_{19}O_5Br$ (419): CH_3CO , 10.26%.

Entsprechende bromfreie Phenanthrene. Alle diese Phenanthrene wurden durch katalytische Reducierung von den entsprechenden 1-Brom-derivaten in Methanol mit $Pd-BaSO_4$ -Katalysator (eventuell unter Zusatz von Na-acetat) dargestellt. In Eisessig war der Wegnahme von Bromatom sehr unvollständig.

1. 4-Äthyl-sinomenol.⁽⁴⁾ Über Pikrat gereinigt. Sandig. Schmp. 135°. Gefunden: C, 72.60; H, 5.75. Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$ (298): C, 72.48; H, 6.04%.

2. 4-Äthyl-6-methyl-sinomenol. Über Pikrat gereinigt. Prismen. Schmp. 95°. Gefunden: C, 73.30; H, 6.41. Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4$ (312): C, 73.08; H, 6.41%.

3. 4-Äthyl-6-benzoyl-sinomenol. Prismen. Schmp. 105°. Gefunden: C, 74.18; H, 5.99. Berechnet für $C_{25}H_{22}O_5$ (402): C, 74.63; H, 5.47%.

(4) Sinomenol ist 4,6-Dioxy-3,7-dimethoxy-phenanthren.

4. *4-Äthyl-6-acetyl-sinomenol*. Kurze Prismen. Schmp. 92° . Gefunden: C, 70.45; H, 5.94. Berechnet für $C_{20}H_{20}O_5$ (340): C, 70.59; H, 5.88%.

Die Mikroanalyse für C und H wurden teils von Herrn A. Imai in Firma Takeda (Osaka) und teils von Herrn T. Arai in diesem Institut ausgeführt, dafür möchten wir unseren besten Dank aussprechen.

Kitasato Institut, Tokyo.
