

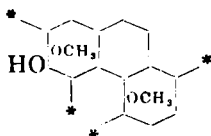
20. R. Pschorr: Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe: Synthese von Pseudo-Thebaol.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch eingehende Untersuchungen haben Freund¹⁾, Knorr²⁾ und Vongerichten³⁾ erwiesen, dass Thebaol und Morphol, die stickstofffreien Spaltungsproducte des Thebaïns und Morphins, als Phenanthren-derivate anzusehen sind. Dagegen konnten die genannten Forscher die Stellung der substituierenden Oxy- und Methoxy-Gruppen nur annähernd feststellen.

So gelang es Freund beim Abbau des Thebaïns durch die Oxydation des Thebaols, $C_{14}H_7(OH)(OCH_3)_2$, zu einem Derivat des Phenanthrenchinons, $C_{14}H_5O_2(OH)(OCH_3)_2$, nachzuweisen, dass die Substitution durch Hydroxyl und Methoxyle nur in den beiden endständigen Benzolkernen des Phenanthrens erfolgt sein konnte. Da ferner das Thebaolchinon bei der Oxydation mit Permanganat *o*-Methoxyphthalsäure lieferte, während unter anderen Versuchsbedingungen der Geruch nach Vanillin auftrat, so konnte Freund diese Resultate in folgender Formel zusammenfassen, welche die vier möglichen Isomeren zum Ausdruck bringt.



Es schien mir daher von Wichtigkeit, meine Synthese auch auf diese interessanten Derivate auszudehnen, um im günstigsten Fall zum Thebaol selbst zu gelangen, oder um vielleicht aus den Eigenschaften eines Isomeren desselben Aufklärung über die Constitution dieses Spaltungsproductes des Thebaïns zu erhalten.

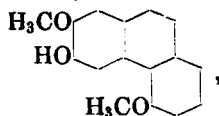
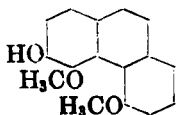
Als Ausgangsmaterial für die Synthese diente (*v*)*o*-Nitroacetvanillin und *o*-Methoxyphenylessigsäure, sodass in dem gebildeten Phenanthren-derivat den substituierenden Gruppen $(OCH_3):(OCH_3):(OH)$ nur die Stellung 1:5:6 zukommen kann.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1390.

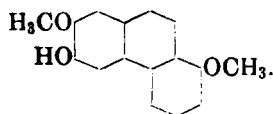
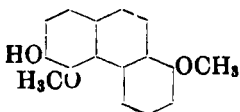
²⁾ Diese Berichte 27, 1148.

³⁾ Diese Berichte 31, 51.

oxydiren lassen, so lässt sich vielleicht daraus schliessen, dass dem Thebaol nur eine dieser beiden Formeln entspricht:



während die beiden anderen, von Freund noch in Betracht gezogenen,



wegfallen.

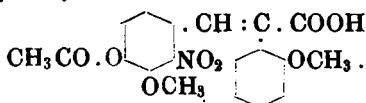
Eine charakteristische Reaction des (α)-Pseudothebaols ist die Bildung eines sehr schwer löslichen, schwefelhaltigen, blauen Farbstoffes von indigoähnlichem Aussehen, wenn man die Substanz mit Essigsäureanhydrid und wenig concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Thebaol zeigt diese Erscheinung nicht.

Mit weiteren Versuchen über die Synthesen von Thebaol und Morphol bin ich zur Zeit beschäftigt.

Experimentelles.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials, der *o*-Methoxyphenyl-essigsäure und des (*v*)-*o*-Nitroacetvanillins wurde bereits an anderer Stelle beschrieben.¹⁾

(α)-*o*-Methoxyphenyl-(*v*)-*o*-nitroacetvanillylacrylsäure,



19 g bei 120° getrocknetes *o*-methoxyphenylessigsäures Natrium und 24 g (*v*)-*o*-Nitroacetvanillin werden mit 95 ccm Essigsäureanhydrid in geschlossener Flasche 20–22 Stunden auf 100° erhitzt. Schon beim Mischen der Substanzen entsteht eine gallertartige Masse, die sich beim Erwärmen bis auf einen geringen Rückstand verflüssigt. Nach dem Erhitzen erhält man das Reactionsproduct als eine roth gefärbte Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher auf Wasserzusatz sich in ein röthliches Oel verwandelt. Nachdem das Essigsäureanhydrid durch Erwärmen mit der gleichen Menge Wasser zerstört ist, scheidet sich beim Abkühlen die

¹⁾ Diese Berichte, vorhergehende Mittheilung und 32, 3405.

substituirte Zimmtsäure in fast farblosen Krystallen aus. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt. der Theorie.

Das Product ist nach gründlichem Waschen mit verdünnter Essigsäure zur Verarbeitung auf die Amidosäure genügend rein. Aus heissem Toluol (Löslichkeit ungefähr 1 : 250) umkrystallisirt, wird es in schwach gelb gefärbten Prismen erhalten, welche bei 210° (corr.) zu sintern beginnen und bei 217—218° (corr.) schmelzen.

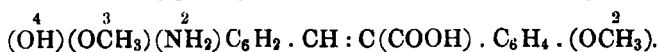
0.1805 g Sbst.: 0.3888 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.2093 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₉H₁₇NO₃. Ber. C 58.92, H 4.39, N 3.61.

Gef. » 58.74, » 4.60, » 3.71.

Die Säure ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol, Essigester, schwer löslich in Chloroform, Benzol, Aether, fast unlöslich in Petroläther, Ligroin oder Wasser.

(*α*-)o-Methoxyphenyl-(*v*-)o-Aminovanillylacrylsäure,



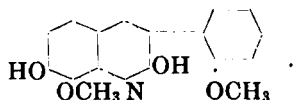
Die Lösung von 39 g Nitrosäure in 200 ccm verdünntem Ammoniak wird allmählich in eine auf 92—93° erhitzte, aus 200 g Eisensulfat, 600 ccm Wasser und 400 ccm concentrirtem Ammoniak bereitete Reductionsmischung eingetragen, das Gemenge noch kurze Zeit gekocht und dann ca. 1/4 Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Die vom Eisenschlamm heiss abgesaugte Lösung kühlt man stark ab und versetzt sie mit verdünnter Salzsäure, bis die sich ausscheidende Amidosäure wieder gelöst ist. Nachdem vom Harz abfiltrirt ist, giebt man unter Kühlen Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer reagirt, äthert aus und trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat.

Nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum bei 15—20° hinterbleibt die Amidosäure als gelbe, spröde, blasige Masse, die sich nicht in eine krystallinische Form überführen lässt. Die Ausbeute beträgt 70—75 pCt. der Theorie.

Die Analyse ergab in Folge der ungenügenden Reinheit der Substanz nur annähernd stimmende Werthe.

Unterlässt man, beim Ausfällen der Amidosäure zu kühlen, so ballt sie sich rasch harzartig zusammen. Die Substanz beginnt bei 60° zu sintern und schmilzt gegen 90°. Beim Versuch, die Amidosäure umzukrystallisiren, wurden beim Abkühlen der Lösungen nur schmierige Producte erhalten. Kocht man jedoch die Toluollösung einige Stunden, so scheiden sich beim Abkühlen fast farblose Prismen ab, die bei 255—256° (corr.) schmelzen und nicht mehr die Zusammensetzung der Amidosäure besitzen. Das Product unterscheidet sich

von ihr durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser und stellt somit ein Phenylcarbostyrylderivat folgender Constitution dar:



Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol oder Eisessig, schwer löslich in Aether, Toluol und fast unlöslich in Wasser; sie löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, schwerer in heissem verdünntem Ammoniak und nahezu garnicht in verdünnter oder concentrirter Salzsäure. Aus den alkalischen Lösungen wird das Carbostyryl durch Kohlensäure gefällt.

0.1847 g Sbst.: 0.4647 g CO₂, 0.0857 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 7.0 ccm N (9°, 763 mm).

C₁₇H₁₅NO₄. Ber. C 68.68, H 5.05, N 4.72.
Gef. » 68.62, » 5.15, » 4.97.

(α)-Pseudothebaolcarbonsäure,
C₁₄H₆(OCH₃)₂(OH)(COOH) (1 : 5 : 6 : 10).

Die Darstellung dieser substituirten Phenanthrencarbonsäure erfolgt unter gleichen Bedingungen, wie sie in der vorhergehenden Abhandlung bei der 1-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure angegeben sind.

Man nimmt die aus der alkalischen Lösung amorph ausgefällte Säure mit viel Aether auf und erhält sie nach Verdampfen des Aethers als braunen Krystallkuchen.

Wiederholt aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, wird die (α)-Pseudothebaolcarbonsäure in fast farblosen, meist sechsseitigen Täfelchen gewonnen, welche bei 231° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. der Theorie.

0.2127 g Sbst.: 0.5306 g CO₂, 0.0902 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₅. Ber. C 68.45, H 4.69.
Gef. » 68.03, » 4.71.

Die Säure ist leicht löslich in Aceton, heissem Alkohol oder Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser, Aether, Toluol, Chloroform und unlöslich in Ligroin.

Acetyl-(α)-pseudothebaolcarbonsäure,
C₁₄H₆(OCH₃)₂(O.COCH₃)(COOH) (1 : 5 : 6 : 10).

Die Acetylierung der Oxyssäure vollzieht sich glatt, wenn man die Säure in der berechneten Menge (2 Mol.) normaler Kalilauge löst, mit Aether überschichtet und nach Zugabe von wenig mehr, als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (1 Mol.) mehrmals kräftig durchschüttelt. Durch Zusatz von Kaliumcarbonat wird die theilweise

im Aether gelöste Säure diesem entzogen und aus der alkalischen wässrigen Lösung durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol krystallisirt die Substanz in flachen Stäbchen vom Schmp. 220—227° (corr.), sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer löslich in Toluol, Chloroform, Aether, fast unlöslich in Wasser und unlöslich in Petroläther oder Ligroin.

0.1817 g Subst.: 0.4451 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₆. Ber. C 67.06, H 4.70.

Gef. » 66.80, » 4.78.

Versucht man, die Oxyssäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig concentrirter Schwefelsäure zu acetyliren, so erhält man einen farblosen Körper, der aus Eisessig in unregelmässigen Blättchen krystallisirt, die bei 236—238° (corr.) schmelzen und die Zusammensetzung eines Anhydrids der acetylrten Säure zeigen.

0.1618 g Subst.: 0.4096 g CO₂, 0.0675 g H₂O.

C₃₈H₃₀O₁₁. Ber. C 68.88, H 4.53.

Gef. » 69.04, » 4.63.

Das Product ist leicht löslich in heissem Eisessig, weniger löslich in heissem Chloroform oder Aceton, fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin und unlöslich in verdünnten Alkalien.

(α)-Pseudothebaol, C₁₄H₇(OCH₃)₂(OH)(1 : 5 : 6).

Die Abspaltung der Kohlensäure aus der (α)-Pseudothebaolcarbon-säure erfolgt am zweckmässigsten durch fünfständiges Erhitzen der Säure mit der 15-fachen Menge Eisessig auf 215—225°. Es tritt dabei nur eine geringe Verkohlung ein und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. Aus derselben wird das Reactionsproduct durch Wasser als eine bräunliche Krystallmasse gefällt. Man löst sie zur Trennung von unveränderter Säure in verdünnter überschüssiger Natronlauge, fällt mit Kohlensäure und krystallisirt das (α)-Pseudothebaol wiederholt aus verdünntem Alkohol oder Eisessig unter Anwendung von Thierkohle oder aus Ligroin um. Man erhält dann die Substanz in schwach rothbraun gefärbten, unregelmässigen Blättchen, die bei 164—165° (corr.) schmelzen. Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol (in weniger als 10 Theilen), Eisessig, Toluol, Aceton, Chloroform, Aether, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Das reine α -Pseudothebaol löst sich schwer in verdünnter Natronlauge, es scheidet sich aus der alkalischen Lösung auf Wasserzusatz wieder aus, durch concentrirte Natronlauge wird das Natriumsalz in glänzenden Blättchen gefällt. Die Ausbeute beträgt 40—50 pCt. der Theorie; man erhält somit, auf die Ausgangsmaterialien berechnet, aus 130 g Vanillin und 250 g Saligenin ca. 5—8 g (α)-Pseudothebaol.

0.1772 g Sbst.: 0.4910 g CO₂, 0.0888 g H₂O.
 C₁₆H₁₄O₅. Ber. C 75.59, H 5.51.
 Gef. » 75.57, » 5.57.

Acetyl-(α)-pseudothebaol, C₁₄H₇(OCH₃)₂(O.COCH₃) (1 : 5 : 6).

Die Acetylierung gelingt am besten, wenn man die Lösung von (α)-Pseudothebaol in der 4–5-fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Anhydrids durch Erwärmen mit wenig Wasser krystallisirt die Acetylverbindung beim Erkalten in farblosen, strahligen Prismen aus, die, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 96–97° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Toluol, Eisessig, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Durch alkoholisches Kali, besonders beim Erwärmen, wird die Acetylverbindung rasch verseift.

0.1310 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.0670 g H₂O.
 C₁₅H₁₆O₄. Ber. C 72.97, H 5.40.
 Gef. » 72.65, » 5.68.

Erwärmt man 1 Theil (α)-Pseudothebaol oder dessen Acetylverbindung mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid, und giebt 1–2 Theile concentrirte Schwefelsäure zu, so scheidet sich fast momentan ein dunkelbrauner Körper aus, bei längerem Erhitzen erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig und Aether erscheint die Substanz als blauschwarzes Pulver, welches beim Reiben einen Metallglanz annimmt. Es löst sich, wenn auch äusserst schwer, in Nitrobenzol mit blauer Farbe, und wird daraus durch Ligroin in blauen Flocken gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und fällt auf Wasserezusatz wieder unverändert aus. In Alkalien ist es nicht löslich, beim Kochen mit Anilin wird es verändert und geht mit rothbrauner Farbe in Lösung, Die geringe Menge des Materials gestattete nicht, eingehendere Versuche über die Natur dieses schwefelhaltigen Productes anzustellen.

0.2013 g Sbst.: 0.4525 g CO₂, 0.0748 g H₂O.
 Gef. C 61.30, H 4.12.

Trimethoxyphenanthren, C₁₄H₇(OCH₃)₃ (1 : 5 : 6).

Die Lösung von 1 Th. (α)-Pseudothebaol in der berechneten Menge normaler Kalilauge wird mit 15 Th. Methylalkohol und geringem Ueberschuss von Jodmethyl 1 Stunde auf 100° erhitzt. Das eine gelbliche Krystallmasse bildende Reactionsproduct nimmt man nach dem Verdampfen des Alkohols mit Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge wiederholt durch. Die Methylverbindung hinterbleibt nach Verdampfen des Aethers krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol (Löslichkeit un-

gefähr 1:20) in farblosen, bei 135° (corr.) schmelzenden Blättchen erhalten. Das Trimethoxyphenanthren löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin oder Petroläther und ist unlöslich in Wasser.

0.1812 g Sbst.: 0.5049 g CO₂, 0.0971 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 75.99, » 5.95.

Erhält man eine concentrirte alkoholische Lösung des Trimethoxyphenanthrens mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure einige Zeit im gelinden Sieden, so scheidet sich beim Abkühlen das Pikrat in glänzenden, dunkelrothen Nadeln ab, die bei 126° (corr.) schmelzen.

0.1762 g Sbst.: 12.6 com N (11°, 769 mm).

C₁₇H₁₆O₃. C₉H₃N₃O₇. Ber. N 8.45. Gef. N 8.63.

Durch längeres Erwärmen mit verdünntem Alkohol wird die Doppelverbindung wieder in ihre Componenten gespalten.

Dibromtrimethoxyphenanthren, C₁₄H₅(OCH₃)₃Br₂ (1:5:6:?).

Giebt man zur Chloroformlösung von Trimethoxyphenanthren die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, zu, so entfärbt sich die Flüssigkeit allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung und gelinder Erwärmung. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Syrup wird mit heissem Eisessig aufgenommen, aus welchem sich beim Erkalten Krystalle abscheiden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das Bromid in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 139–141° (corr.), welche sich leicht in Aether, Toluol, Aceton, Chloroform, in heissem Eisessig, Alkohol und Ligroin lösen und unlöslich in Wasser sind.

0.2253 g Sbst.: 0.2006 g AgBr.

C₁₇H₁₄Br₂O₃. Ber. Br 36.97. Gef. Br 37.34.

21. Herm. Thiele: Ueber das Leuchten der Auer-Glühkörper.
(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Bei der grossen Ausdehnung, welche die Gasglühlichtindustrie in Folge ihrer wirtschaftlichen Erfolge genommen hat, kann es gewiss nicht befremden, dass man von verschiedenen Seiten bemüht gewesen ist, die auffallende Erscheinung des grossen Leuchtvermögens der Glühkörper zu erklären.

Bunte ¹⁾ kommt auf Grund von Versuchen von Eitner zu dem Resultate, dass das Lichtemissionsvermögen der gewöhnlich ver-

¹⁾ Diese Berichte 31, 10.