

0.1447 g Sbst.: 0.3804 g CO₂, 0.0646 g H₂O.
 C₂₄H₁₉NO₅. Ber. C 71.82, H 4.74.
 Gef. » 71.69, » 4.96.

Das Phenylhydrazon dieses Chinons krystallisiert aus Alkohol in roten Stäbchen, die bei 150° sich dunkel zu färben beginnen und bei 228° (korr.) schmelzen.

271. R. Pschorr, H. Einbeck und O. Spangenberg: Abbau des Apomorphins zum 3.4.8-Trimethoxyphenanthren.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetr. i. d. Sitzung vom 25. Februar 1907; eingegangen am 29. April 1907.)

Eine erneute Bearbeitung des Apomorphins, die eine Fortsetzung des von Pschorr, Jaeckel und Fecht¹⁾ begonnenen Abbaues bildete, hatte erst Aussicht auf Erfolg, als es Pschorr und Caro²⁾ gelungen war, die Methylierung des Apomorphins durch Anwendung von Dimethylsulfat an Stelle von Diazomethan in glatter Weise durchzuführen.

Der Gegenstand der folgenden Untersuchung ist die Umwandlung der früher erhaltenen Dimethoxyphenanthrencarbonsäure bisher unbekannter Konstitution in 3.4.8-Trimethoxyphenanthren, das von Pschorr³⁾ bereits früher durch Methylierung des ψ -Thebaols erhalten wurde und dessen Konstitution auch aus einer neuerdings von Hrn. Busch ausgeführten Synthese⁴⁾ mit Sicherheit hervorgeht. Die Verwertung dieses Resultates für die Konstitution des Apomorphins und Morphins ist in der einen der vorhergehenden Abhandlungen⁵⁾ eingehend erläutert.

Zur Gewinnung der Dimethoxyphenanthrencarbonsäure folgten wir der von Pschorr und Caro⁶⁾ gegebenen Vorschrift. Die Umwandlung der Säure in das Trimethoxyphenanthren wurde dadurch erzielt, daß wir zunächst die Säure nach der bekannten Methode von Curtius in das Amin überführten und aus diesem durch Diazotierung das zugehörige Phenanthrol erhielten, das bei der Methylierung das gesuchte Endprodukt lieferte.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 4379 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 3124 [1906].

³⁾ Diese Berichte **33**, 176 [1900].

⁴⁾ Vergl. die auf S. 2001 folgende Abhandlung.

⁵⁾ Pschorr, Konstitution des Apomorphins, S. 1988.

⁶⁾ Diese Berichte **39**, 3124 [1906].

Ester der 3.4-Dimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure. Die Lösung von 10 g der Säure in 300 ccm Alkohol und 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird nach ca. dreistündigem Erhitzen mit 300 ccm Wasser versetzt, nach Abdestillieren des Alkohols mit Pottaschelösung neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Durchschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge und Trocknen über Chlorcalcium hinterbleibt nach Verdunsten des Äthers ein dunkel gefärbtes, dickflüssiges Öl, das beim Anreiben mit wenig absolutem Alkohol zu einer gelb gefärbten Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus acht Teilen Alkohol wird der Ester in analysenreiner Form erhalten, doch gelingt es nicht, auf diese Weise ihn farblos zu erhalten. Er bildet gelb gefärbte, quadratische Stäbchen, die bei 81—83° schmelzen und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich sind.

0.1345 g Sbst.: 0.3615 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₄. Ber. C 73.50, H 5.80.

Gef. » 73.31, » 5.79.

Wird die Lösung von 1 Teil Ester in 1 Teil Alkohol mit 1 Teil 50-prozentiger Hydrazinhydratlösung 20 Stunden unter Schütteln im Rohr auf 100° erhitzt, so resultiert nach dem Erkalten eine partiell erstarrte Masse. Man zerkleinert die feste Substanz, saugt ab, wäscht mit Alkohol und dann mit Äther. Das ungelöst bleibende Hydrazid wird durch Umkrystallisieren aus 30 Teilen Alkohol gereinigt und bildet farblose, feine Nadeln vom Schmp. 194—195°.

0.1422 g Sbst.: 0.3597 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 769 mm).

C₁₇H₁₆N₂O₃. Ber. C 68.82, H 5.45, N 9.46.

Gef. » 68.99, » 5.45, » 9.40.

Zur Umwandlung in das Urethan leitet man in die durch rasches Abkühlen einer ca. 30-prozentigen alkoholischen Lösung des Hydrazids erhaltene Suspension kurze Zeit gasförmige Salzsäure ein und gibt langsam unter Kühlung und Bewegen der Flüssigkeit Amylnitrit im Überschuß zu. Dabei tritt zunächst Lösung und gleich darauf die Abscheidung des gelblich gefärbten Azids ein. Ohne dieses zu isolieren, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist und ca. zwei Drittel des Alkohols verdampft sind. Beim Abkühlen scheidet sich das Urethan in glänzenden Nadeln ab; die Ausbeute beträgt nach Fällen der Mutterlauge mit Wasser ca. 80% der Theorie. Die aus 20 Teilen Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 164—165° (korr.).

0.1550 g Sbst.: 0.3988 g CO₂, 0.0817 g H₂O. — 0.2333 g Sbst.: 9.0 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{19}H_{19}NO_4$. Ber. C 70.11, H 5.90, N 4.31.

Gef. » 70.17, » 5.86, » 4.45.

Die Spaltung des Urethans gelingt durch dreistündiges Erhitzen der Lösung von einem Teil der Substanz in zehn Teilen alkoholischem Ammoniak (spez. Gewicht 0.78) auf 180° unter Schütteln. Die entstandene klare, hellgelbe Lösung wird mit 25 Teilen Wasser und 10 Teilen verdünnter Salzsäure versetzt, einige Zeit, bis das Produkt sich abgesetzt hat, auf dem Wasserbade digeriert und abfiltriert.

Das 3.4-Dimethoxy-8-amino-phenanthren-Chlorhydrat krystallisiert aus 100 Teilen Wasser in farblosen, langen Nadeln, die sich bei ca. 275° schwärzen und gegen 290° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 80—90% der Theorie.

0.2086 g Sbst.: 9.0 ccm N (19° , 752 mm). — 0.1747 g Sbst.: 0.0865 g AgCl.

$C_{16}H_{16}O_2NCl$. Ber. N 4.84, Cl 12.28.

Gef. » 4.91, » 12.25.

Die freie Base läßt sich aus dem Chlorhydrat durch Natronlauge in Nadeln abscheiden.

Zur Diazotierung löst man 1 Teil des Chlorhydrates in 100 Teilen 50-prozentiger Essigsäure, gibt in der Wärme 25 Teile verdünnter (5-fachnormal) Schwefelsäure zu und sorgt durch rasches Abkühlen für eine möglichst fein verteilte Abscheidung des Salzes. Unter Rühren und Kühlen wird halbnormale Nitritlösung im Überschuß zugefügt, wobei eine rötliche Lösung entsteht, die einige Zeit sich überlassen bleibt. Nach Zusatz von 100 Teilen Eisessig und der gleichen Menge wäßriger, schweflicher Säure erhitzt man auf dem Wasserbade bis zur beendeten Zersetzung, kühlt die fast farblos gewordene Lösung ab und fällt durch weiteren Wasserzusatz das Dimethyl-trioxyphenanthren ($OCH_3 : OCH_3 : OH = 3 : 4 : 8$) aus. Die Reinigung des Niederschlages erfolgt durch Lösen in Äther. Die über Carbonat getrocknete, mit Tierkohle entfärbte Lösung hinterläßt beim Verdunsten das Reaktionsprodukt in einer krystallinischen, zur weiteren Bearbeitung genügend reinen Form. Die Ausbeute nach diesem Verfahren betrug 60—70% der Theorie, während auf andere Weise nur weit geringere Mengen resultierten. Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wird die Verbindung in Prismen erhalten, die bei 182 — 183° (korr.) schmelzen.

Das 3.4-Dimethoxy-8-phenanthrol wird zur Methylierung mit der berechneten Menge Natronlauge, 15 Teilen Methylalkohol und geringem Überschuß von Jodmethyl eine Stunde im Rohr auf 100° erhitzt. Die Reaktionsmasse bildet einen gelblich gefärbten Krystallbrei, der nach dem Verdampfen des Alkohols mit Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Natronlauge durch

und verdampft sie nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat. Das 3.4.8-Trimethoxy-phenanthren bleibt krystallinisch zurück und wird durch Umkrystallisieren aus 20 Teilen Alkohol oder aus Methylalkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt ca. 65% der Theorie. Das Produkt schmilzt bei 138° und zeigt sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem synthetisch gewonnenen.

0.1213 g Subst.: 0.3378 g CO₂, 0.065 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.12, H 6.00.

Gef. » 75.95, » 6.01.

Das Pikrat des 3.4.8-Trimethoxy-phenanthrens wird durch Zusatz von $\frac{n}{5}$ -alkoholischer Pikrinsäurelösung zur heiß gesättigten Lösung des Phenanthrenderivates in dunkelrot gefärbten Nadeln oder Stäbchen erhalten, die bei 129° schmelzen und leicht unter Dissoziation verwittern.

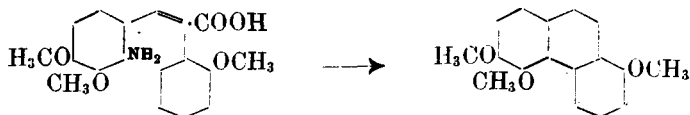
Das nach der früher gegebenen Vorschrift erhaltene Dibromid schmilzt wie gefordert, bei 139–140°.

272. R. Pschorr und H. Busch: Synthese des 3.4.8-Trimethoxy-phenanthrens.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Voretr. in der Sitz. vom 25. Februar 1907; eingegangen, am 29. April 1907.)

Der in der vorhergehenden Abhandlung geschilderte Abbau des Apomorphins zu einem Trimethoxyphenanthren, dessen Schmelzpunkt sich von dem für das 3.4.8-Derivat früher angegebenen¹⁾ nur um drei Grade unterschied, machte eine erneute Darstellung der Verbindung zum Vergleich erforderlich. Diese wurde auf einem einfacheren, aber dem früheren ähnlichen Wege unternommen, indem *vic.* *o*-Nitrovanillinmethyläther zunächst mit *o*-Methoxyphenylelessigsäure zum Zimmtsäurederivat kondensiert wurde. Die durch Reduktion hieraus gebildete Aminosäure führte nach Zersetzung der zugehörigen Diazoverbindung in der wiederholt geschilderten Weise zum Derivat der Phenanthren-carbonsäure, das beim Erhitzen mit Eisessig Kohlensäure abgab:



Der Vergleich des aus Apomorphin erhaltenen Produktes mit dem 3.4.8-Trimethoxyphenanthren, dessen Konstitution aus der Syn-

¹⁾ Diese Berichte 33, 183 [1900].