

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.

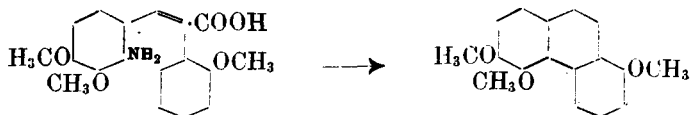
Das nach der früher gegebenen Vorschrift erhaltene Dibromid schmilzt wie gefordert, bei 139–140°.

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].

these mit Sicherheit hervorgeht, ergab die Identität beider Verbindungen.

Die als die eine Komponente zur Synthese angewandte *o*-Methoxyphenylessigsäure wurde in der bereits beschriebenen Weise ¹⁾ aus Saligenin-methyläther hergestellt, welcher letzterer durch Anwendung von Dimethylsulfat, das ein rascheres Arbeiten bei der Alkylierung als das früher gebrauchte Jodmethyl gestattet, aus Saligenin gewonnen wurde.

Zu der auf 40—50° erwärmten Lösung von 25 g Saligenin in 80 ccm Wasser und 20 ccm zehnfachnormaler Natronlauge läßt man unter Turbinieren 36 ccm Dimethylsulfat langsam zufließen und gibt ein zweites Mal die gleiche Menge Alkali hinzu, sobald die Flüssigkeit neutral oder sauer reagiert. Nachdem durch weiteres Erwärmen alles Dimethylsulfat völlig verbraucht bzw. zerstört ist, wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft und das bei der Destillation des Rückstandes bei 240—245° (Th. g. i. D.) übergehende Öl der weiteren Fraktionierung unterworfen, die eine Ausbeute von ca. 75 % der Theorie ergibt.

Erhitzt man das bei 120° getrocknete *o*-methoxyphenylessigsäure Natrium mit einem Überschuß (1.5 Mol.) von *vic.* *o*-Nitrovanillinmethyläther und der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid ca. 48 Stunden unter Schütteln auf 120°, so resultiert eine dunkle, beim Abkühlen erstarrende Lösung, aus der nach Zerstörung des Anhydrids die α -*o*-Methoxyphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxy-zimtsäure sich krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute beträgt an Rohprodukt ca. 75 % der Theorie. Die Säure wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol (lösl. ca. 1:10) oder Eisessig (lösl. ca. 1:4) gereinigt; sie bildet fast farblose, derbe Prismen, die bei 219—221° (korr.) schmelzen.

0.1323 g Sbst.: 0.2919 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.2051 g Sbst.: 6.9 ccm N (17°, 779 mm).

C₁₈H₁₇NO₇. Ber. C 60.17, H 4.74, N 3.90.

Gef. » 60.17, » 4.66, » 3.98.

Die Reduktion zur α -*o*-Methoxyphenyl-2-amino-3,4-dimethoxy-zimtsäure erfolgt in einer Ausbeute von ca. 85 % der Theorie, wenn die heiße Lösung von 10 g der Nitrosäure in 120 ccm verdünntem Ammoniak in die auf 93° erwärmte Emulsion aus 50 g Ferrosulfat, 120 ccm Wasser und 125 ccm konz. Ammoniak in kleinen Mengen eingetragen wird. Man läßt die Flüssigkeit dann auf dem Wasserbade stehen, bis der Eisenschlamm sich abgesetzt hat, filtriert und gewinnt die Aminosäure aus dem Filtrat durch Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Durch Umkrystallisieren der gefällten flockigen Substanz aus neun Teilen Alkohol wird die Aminosäure in gelblichen Rhomboedern erhalten, die bei 180° sintern und bei 189—190° (korr.) schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 183 [1900].

0.1840 g Sbst.: 6.7 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{18}H_{19}NO_5$. Ber. N 4.26. Gef. N 4.12.

Um die Aminosäure in die 3.4.8-Trimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure umzuwandeln, haben wir sie in 15 Teilen ca. normaler alkoholischer Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Amylnitrit diazotiert. Nach längerem Stehen gibt man die sechzigfache Menge Wasser zu, wobei die Diazoverbindung zum Teil in gelbroten Flocken ausfällt. Auf Zusatz von Kupferpulver erfolgt die Entwicklung von Stickstoff; ihre Beendigung, sowie der Umschlag der Farbe der Flüssigkeit von gelb in grün zeigt die Vollendung der Reaktion, die auch durch das Ausbleiben einer Färbung mit R-Salz zu erkennen ist. Die mit dem Kupferpulver zusammen von der Flüssigkeit getrennte Säure wird in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrierten alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden und aus Alkohol (1:40) umkrystallisiert. Sie krystallisiert in glänzenden Blättchen, die schwer völlig farblos zu erhalten sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 250° (korr.).

0.1361 g Sbst.: 0.3454 g CO_2 , 0.0615 g H_2O .

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.13.

Gef. » 69.12, » 5.01.

Die Abspaltung der Kohlensäure erfolgt am besten durch fünfstündiges Erhitzen der Säure mit der 20-fachen Menge Eisessig auf 220—230°. Das 3.4.8-Trimethoxy-phenanthren wird nach dem Verdünnen der Lösung und Zusatz von Natronlauge mit Äther aufgenommen. Die ätherische, mit Tierkohle behandelte Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten ein festes, schwach rosa gefärbtes Produkt, das aus Äthylalkohol (1:20) oder Methylalkohol (1:50) in glänzenden, bei 138° schmelzenden Blättchen erhalten wird. Aus der alkalischen Lösung kann durch Ansäuern noch unveränderte Säure zurückgewonnen werden.

0.1483 g Sbst.: 0.4105 g CO_2 , 0.0818 g H_2O .

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 75.50, » 6.12.

Das Pikrat, das durch Erwärmen der konzentrierten, alkoholischen Lösung mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung entsteht, krystallisiert in dunkelroten Nadeln, die bei 129—130° schmelzen und sich nicht ohne Zersetzung aus pikrinsäurefreien Lösungsmitteln umkrystallisieren lassen.

Das aus Apomorphin erhaltene Trimethoxyphenanthren und dessen Pikrat sind identisch mit den eben beschriebenen Verbindungen: auch die Mischproben zeigten keine Erniedrigung der Schmelzpunkte.