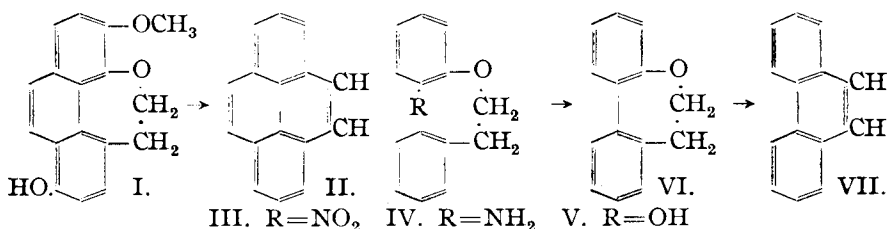


16. A. Sieglitz und H. Koch: Über Dibenzo-homopyran.

[Aus dem Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

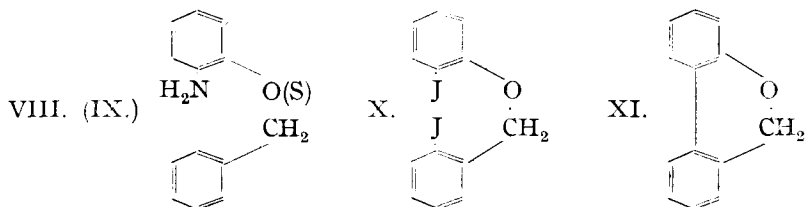
(Eingegangen am 12. November 1924.)

Die Umwandlung des Thebain-Abbauproduktes Thebenol (I) in Pyren (II)¹⁾ bildet neben den Darlegungen von R. Pschorr²⁾ die experimentelle Stütze für die Annahme der Angliederung der *N*-Methyl-*N*-äthylen-amino-Brücke (—CH₂.CH₂.(CH₃)N—) der Morphin-Alkaloide in der 5-Stellung³⁾ des zugrunde liegenden hydrierten Phenanthren-Gerüsts. Diese von H. S. Jüst⁴⁾ bezweifelte, dann von M. Freund sichergestellte⁵⁾ Ringverengerung haben wir nun an einem einfachen Beispiel, der Überführung von Dibenzo-homopyran (VI) in Phenanthren (VII), abermals durchgeführt.



Wir verknüpften *o*-Nitro-phenol-Kalium mit β -Phenyl-äthylbromid zu *o*-Nitrophenol- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-äther (III), reduzierten ihn zu dem entsprechenden Amino-äther (IV) und erhielten durch Diazotierung und Verkochung dieses letzteren das Dibenzo-homopyran (VI) neben Brenzcatechin-mono- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-äther (V). Das Dibenzo-homopyran (VI) gab bei Behandlung mit Jodwasserstoff unter den von Freund⁵⁾ angewandten Bedingungen ein Öl, welches wohl ein Gemisch von Phenanthren (VII) mit hydrierten Phenanthrenen darstellt. Daraus ließ sich durch Oxydation Phenanthrenchinon erhalten.

Dieser Befund bildet einen Beweis für die Formel I des Thebenols und stützt unter der Voraussetzung, daß bei der Umwandlung des Thebains in Thebenol keine Verschiebung der Brücke eingetreten ist³⁾, erneut die Annahme, daß sich die Brücke in 5-Stellung des Morphin-Skeletts angegliedert befindet; gleichzeitig stellt er eine neue Phenanthren-Synthese dar.

1) M. Freund, B. **30**, 1383 [1897].2) A. **373**, 59, 61 [1910].3) Neuerdings haben J. M. Gulland und R. Robinson, Soc. **123**, 985 [1923], eine Formel mit in 13 angegliederter Brücke vorgeschlagen. Zu dieser Formel stehen ebenso wie zu einer ähnlichen von M. Freund und E. Speyer, B. **49**, 1287 [1916], die Ausführungen von F. Faltis, Ar. **255**, 85 [1917], in Widerspruch.

4) Beitrag z. Kenntnis d. Thebains, Inaug.-Dissertat., Zürich 1907.

5) B. **43**, 2128 [1910].

Im Zusammenhang damit stellten wir Versuche zur Synthese des Dibenzo-pyrans (XI) an. Wir konnten es bisher weder durch Diazotieren des *o*-Aminophenol-benzyläthers (VIII), noch aus dem *o, o'*-Dijodphenyl-benzyl-äther (X) erhalten. Auch den *o*-Aminothiophenol-benzyläther (IX) haben wir bei dieser Gelegenheit dargestellt.

Beschreibung der Versuche⁶⁾.

o-Nitrophenol-benzyläther.

Zur Darstellung des schon von G. Kumpff⁷⁾ beschriebenen Stoffes wurden 50 g *o*-Nitrophenol-Kalium, 35 g Benzylchlorid, 300 ccm 96-proz. Alkohol und 100 ccm Wasser 18 Stdn. gekocht, dann nach Abdestillieren des Alkohols in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung ergab, nach Entfernung des Äthers im Vakuum destilliert⁸⁾, 45 g Nitro-äther (= 70% d. Th.) als fast farbloses, in der Kälte erstarrendes Öl vom Sdp.₁₀ 210°. Schmp. 29° nach Krystallisation aus Ligroin (Sdp. 70—100°).

0.2636 g Sbst.: 0.6574 g CO₂, 0.1146 g H₂O. — 0.1723 g Sbst.: 9.85 ccm N (18°, 727 mm).

C₁₃H₁₁O₃N (229.17). Ber. C 68.10, H 4.84, N 6.11. Gef. C 68.04, H 4.87, N 6.41.

o-Aminophenol-benzyläther (VIII).

10 g Nitro-äther wurden mit 150 ccm gesättigter alkohol. Schwefelammonium-Lösung übergossen, 24 Stdn. stehen gelassen, dann 2 Stdn. rückfließend zum Sieden erhitzt und nochmals mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gesättigt. Diese Behandlung wurde noch 2-mal wiederholt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit verd. Salzsäure zum Sieden erhitzt und sofort von einem aus Schwefel und unangegriffenem Nitrokörper bestehenden, halbfesten Rückstand filtriert. Aus dem Filtrat schied sich 4.2 g (40% d. Th.) Amin-Chlorhydrat ab. Zur Analyse wurde es entweder in Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt oder die Lösung in möglichst wenig Wasser mit konz. Salzsäure ausgefällt. Farblose, verfilzte Nadeln. Schmp. 193°.

0.1347 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 712 mm). — 0.1095 g Sbst.: 0.0671 g AgCl. — 0.1764 g Sbst.: 0.1066 g AgCl.

C₁₃H₁₄ONCl (235.65). Ber. C 66.23, H 5.99, N 5.94, Cl 15.05.

Gef. „ 66.43, „ 5.92, „ 5.93, „ 15.16, 14.95.

Aus dem halbfesten Rückstand ließen sich 40% des angewandten Nitrokörpers durch Ausäthern zurückzugewinnen.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Chlorhydrat mit Alkali übergossen und ausgeäthert. Schmp. 39—40° nach Krystallisation aus Ligroin (Sdp. 40—70°). Farblose, schimmernde Blättchen.

0.2058 g Sbst.: 0.5922 g CO₂, 0.1248 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 9.25 ccm N (18°, 708 mm).

C₁₃H₁₃ON (199.18). Ber. C 78.36, H 6.58, N 7.03. Gef. C 78.50, H 6.78, N 7.02.

Acetylverbindung: 2 g Amin wurden in wenig Äther gelöst, erwärmt und 1 g Essigsäure-anhydrid zugesetzt. Fast farblose Blättchen vom Schmp. 113—114° aus Ligroin (Sdp. 70—100°).

⁶⁾ vergl. die gleichnamige Inang.-Dissertat. von Herbert Koch, München 1924.

⁷⁾ A. 224, 121 [1884].

⁸⁾ Hierbei ereigneten sich vereinzelt unaufgeklärte explosionsartige Zersetzungen des Kolbeninhalts.

0.0839 g Sbst.: 0.2295 g CO₂, 0.0471 g H₂O. — 0.1579 g Sbst.: 8.76 ccm N (19°, 694 mm).

C₁₅H₁₅O₂N (241.21). Ber. C 74.66, H 6.27, N 5.81. Gef. C 74.62, H 6.28, N 5.92.

Benzoylverbindung: Durch Erwärmen von 1.3 g Amin, 0.9 g Benzoylchlorid und 0.26 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser. Farblose Blättchen aus Ligroin (70—100°). Schmp. 92°.

0.1286 g Sbst.: 0.3718 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.0705 g Sbst.: 3 ccm N (22°, 705 mm).

C₂₀H₁₇O₃N (303.25). Ber. C 79.18, H 5.65, N 4.62. Gef. C 78.87, H 5.79, N 4.57.

o, o'-Dijod-phenylbenzyläther (X).

Ein Gemisch von 1.12 g Kaliumhydroxyd, 10 ccm Wasser, 4.4 g *o*-Jod-phenol, 170 ccm 96-proz. Alkohol und 6 g *o*-Jod-benzylbromid wurden 7 Stdn. rückfließend zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle (3.5 g) wurden aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. 2.7 g (30% d. Th.) farblose Blättchen, Schmp. 94°

0.0958 g Sbst.: 0.1258 g CO₂, 0.0197 g H₂O.

C₁₈H₁₀OJ₂ (435.99). Ber. C 35.89, H 2.31. Gef. C 35.82, H 2.30.

Versuche zur Darstellung des Dibenzo-pyrans (XI).

Beim Verkochen der klaren Diazoniumsulfat-Lösung (aus 10 g Aminophenol-benzyläther, 63 g 20-proz. Schwefelsäure und 3.8 g Natriumnitrit in wenig Wasser), welche mit R-Salz zu einem Ponceaufarbstoff kuppelte, bildeten sich schwarze, teerige Massen. Wasserdampf entfernte daraus minimale Mengen Schwefel, Lösungsmittel nahmen geringe Mengen hochsiedender Öle auf, die sich beim Versuch der Vakuum-Destillation zersetzten und abweichende Analysenwerte lieferten. Ließ man die Diazonium-Lösung in 50-proz. Schwefelsäure eintropfen und entfernte die gebildeten Produkte gleichzeitig mit Wasserdampf, dann erhielt man ein Öl, welches sich bei der Destillation im Vakuum zum größten Teil als Benzylalkohol erwies (Sdp.₁₂ 92—98°, Analyse), im Nachlauf bis 120° fanden sich einige Tropfen eines die Brenzcatechin-Reaktion mit FeCl₃ liefernden Stoffes, wahrscheinlich Brenzcatechin-monobenzyläther.

Die Behandlung des *o, o'*-Dijod-phenylbenzyläthers mit Kupferpulver ergab ein zwar halogenfreies Öl, aus welchem sich jedoch einheitliche Stoffe nicht herausarbeiten ließen.

o-Nitrophenol-[[β -phenyl-äthyl]-äther (III).

Die Darstellung erfolgte analog der des *o*-Nitrophenol-benzyläthers. 21 g schwach gelb gefärbtes Öl vom Sdp. 221—223° bei 14 mm. Aus absol. Alkohol lange, verfilzte, ganz schwach gelbe Nadelchen, Schmp. 38—39°. Ausbeute 45%.

0.2045 g Sbst.: 0.5182 g CO₂, 0.0995 g H₂O. — 0.2481 g Sbst.: 0.6282 g CO₂, 0.1196 g H₂O. — 0.2309 g Sbst.: 11.7 ccm N (19.5°, 724 mm).

C₁₄H₁₃O₃N (243.18). Ber. C 69.11, H 5.39, N 5.76. Gef. C 69.13, 69.08, H 5.44, 5.39, N 5.63.

o-Aminophenol-[[β -phenyläthyl]-äther (IV).

Ein Gemisch von 73 g des Nitro-äthers (III), 800 ccm 96-proz. Alkohol und 300 ccm konz. Ammoniak wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, 1 Stde. rückfließend gekocht, dann abermals mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gesättigt und gekocht und diese Operation solange wiederholt, bis eine durch Abdampfen von Alkohol befreite Probe mit verd. Salzsäure reichlich Amin-Chlorhydrat ausschied, was nach 3—4 Arbeitstagen der Fall war. Aufarbeitung wie beim Benzyläther (VIII). Die Base bildet ein schwach gelbgefärbtes Öl vom Sdp.₁₃ 198°. Ausbeute an destilliertem Amin 35 g = 55%.

0.1157 g Sbst.: 0.3337 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.2809 g Sbst.: 17.6 ccm N (26° 706 mm).

C₁₄H₁₅ON (213.20). Ber. C 78.83, H 7.09, N 6.57. Gef. C 78.69, H 7.26, N 6.63.

Acetylverbindung: Wie oben dargestellt. Farblose verfilzte Nadeln aus Ligroin (Sdp. 40—70°). Schmp. 83°.

0.1171 g Sbst.: 0.3229 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1514 g Sbst.: 7.65 ccm N (19°, 702 mm).

C₁₆H₁₇O₂N (255.23). Ber. C 75.26, H 6.71, N 5.49. Gef. C 75.23, H 6.98, N 5.46.

Benzoylverbindung: Darstellung wie beim Benzyläther. Fast farblose Blättchen vom Schmp. 113—114° aus Ligroin (70—100°).

0.2280 g Sbst.: 0.6628 g CO₂, 0.1203 g H₂O. — 0.1811 g Sbst.: 7.7 ccm N (24.8°, 713.6 mm).

C₂₁H₁₉O₂N (317.27). Ber. C 79.46, H 6.03, N 4.42. Gef. C 79.31, H 5.90, N 4.59.

Dibenzo-homopyran (VI).

10 g Amino-äther (IV) wurden mit 14 g 96-proz. Schwefelsäure in 50 ccm Wasser und 4 g Natriumnitrit diazotiert und in ein Gemisch von 100 ccm Wasser und 75 ccm konz. Schwefelsäure unter Durchleiten eines Dampfstroms eintropfen gelassen. Die Zersetzung vollzog sich langsam, nach 6 Stdn. trat noch Kupplung ein. Mit dem Wasserdampf destillierte ein ganz schwach nach Phenyl-äthylalkohol riechendes Öl über, welches ausgeäthert wurde und nach dem Entfernen des Äthers langsam erstarrte. Der Krystallkuchen ließ sich durch Krystallisation aus Ligroin (40—50°) in 2 Anteile zerlegen. Der geringere Anteil, 5% des angewandten Amins, war das in derben, diamantglänzenden Rhomboedern krystallisierende Dibenzo-homopyran vom Schmp. 116°.

5.648 mg Sbst.: 17.757 mg CO₂, 3.065 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O (196.17). Ber. C 85.68, H 6.17. Gef. C 85.77, H 6.07.

Brenzcatechin-[[β-phenyl-äthyl]-äther (V).

In etwa 4—5-facher Menge entstand ein zweiter, in langen, farblosen Nadeln krystallisierender Stoff vom Schmp. 49°. Er war alkali-löslich und zeigte mit Eisenchlorid die für Brenzcatechinäther charakteristische Grünfärbung.

0.1035 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂ (214.18). Ber. C 78.47, H 6.59. Gef. C 78.44, H 6.72.

Benzoylderivat: Schwach rötlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 78—79° aus Ligroin (70—100°).

0.1418 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂ (318.25). Ber. C 79.22, H 5.70. Gef. C 78.95, H 5.96.

Phenanthrenchinon aus Dibenzo-homopyran (VI → VII).

0.2 g Dibenzo-homopyran wurden mit 1 ccm konz. Jodwasserstoffsäure und 0.05 g rotem Phosphor 4 Stdn. im Einschlußrohr auf 220—250° erhitzt. Die entstandene Ölschicht wurde in Äther aufgenommen, mit Soda gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Sie erstarrte nach Entfernen des Äthers nicht und wurde mit 0.5 g Chromsäure in 5 ccm Eisessig kurze Zeit erwärmt. Die grüne Lösung wurde nach Eingießen in Wasser mit Benzol ausgeschüttelt, welches eine gelbe Färbung annahm. Das nach dem Abdestillieren des Benzols bleibende Öl erstarrte teilweise zu großen Krystallen, welche nach dem Waschen mit Methylalkohol den Schmp. 198° unter vorherigem Erweichen und gleichen Misch-Schmelzpunkt mit Phenanthrenchinon zeigten. Sie ließen sich auch unter dem Mikroskop nicht von Phenanthrenchinon unterscheiden und zeigten mit thiophen-haltigem Benzol und Schwefelsäure dessen tiefgrüne charakteristische Reaktion.

o-Nitrothiophenol-benzyläther.

Zu einer nach H. Lecher und K. Simon⁹⁾ dargestellten alkalischen Lösung von 45 g o-Nitro-thiophenol wurden 39 g Benzylchlorid gegeben, 2 Stdn. rückfließend gekocht und wie oben aufgearbeitet. Citronengelbe Nadeln aus Ligroin (Sdp. 70–100°) vom Schmp. 82–83°. Sdp.₁₂ 230°. 39 g = 55% berechnet auf o, o'-Dinitro-diphenyldisulfid.

0.2495 g Subst.: 0.5832 g CO₂, 0.1070 g H₂O. — 0.1542 g Subst.: 8.15 ccm N (23°, 704.2 mm). — 0.0728 g Subst.: 0.0701 g BaSO₄.

C₁₈H₁₁O₂NS (245.23). Ber. C 63.64, H 4.52, N 5.71, S 13.07
Gef. „ 63.77, „ 4.79, „ 5.65, „ 13.22.

o-Aminothiophenol-benzyläther (IX).

Die Reduktion des ebengenannten Nitrokörpers erfolgte analog der des o-Nitrophenol-benzyläthers. Ausbeute 38% d. Th. Farblose Blättchen vom Schmp. 45° aus Ligroin (Sdp. 25–50°).

0.1100 g Subst.: 0.5046 g CO₂, 0.1048 g H₂O.

C₁₃H₁₃NS (215.24). Ber. C 72.51, H 6.09. Gef. C 72.43, H 6.17.

Acetylprodukt: Farblose wollige Nadelchen vom Schmp. 57° aus Ligroin (Sdp. 70–100°).

0.1490 g Subst.: 0.3827 g CO₂, 0.0803 g H₂O.

C₁₈H₁₆ONS (257.27). Ber. C 70.00, H 5.88. Gef. C 70.05, H 6.03.

Benzoylprodukt: Farblose Krystalle. Schmp. 67–68° aus Ligroin (Sdp. 70–100°).

0.1541 g Subst.: 0.4233 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

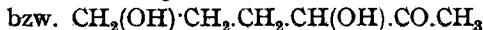
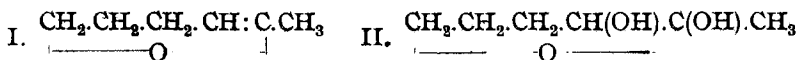
C₂₀H₁₇ONS (319.31). Ber. C 75.19, H 5.37. Gef. C 74.92, H 5.47.

17. Max Bergmann, Arthur Miekeley und Fritz Stather: Über das Anhydrid eines Disaccharids aus 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol (II.¹⁾).

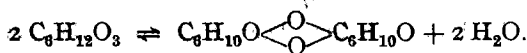
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 14. November 1924.)

In früheren Mitteilungen über dieses Thema²⁾ haben wir gezeigt, daß bei der Oxydation von Anhydro-acetobutylalkohol (I) mit Benzopersäure unter geeigneten Bedingungen 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol (II) erhalten werden kann. Der Oxy-aceto-butylalkohol wird aber durch die Neben-



produkte der Reaktion leicht unter Wasserverlust in eine nicht mehr reduzierende Verbindung C₁₂H₂₀O₄ übergeführt, die als das Anhydrid eines Disaccharids aus 2 Mol. Oxy-aceto-butylalkohol aufgefaßt werden kann:



⁹⁾ B. 55, 2427 [1922].

¹⁾ 9. Mitteilung über ungesättigte Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen.

²⁾ M. Bergmann und A. Miekeley, A. 432, 319 [1923]; Dieselben und F. Stather, B. 56, 2255 [1923].