V. Synthese des beim Abbau des Thebenins erhaltenen 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthrens;

von *R. Pschorr* und *F. Zeidler*.

Für das Dimethoxyäthoxyphenanthren, welches — wie in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilt wurde — aus äthyliertem Thebenin (Äthebenin) entsteht, kamen nur die Formeln des 3,8-Dimethoxy-4-äthoxyphenanthrens oder des 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthrens in Betracht. Um die Entscheidung dieser Frage durch den Vergleich herbeiführen zu können, stellten wir das letztgenannte Produkt synthetisch her. Die Synthese gelang nach der bereits wiederholt beschriebenen Methode von Pschorr und schließt gleichzeitig den Konstitutionsbeweis in sich.

Es wurde *vic. o*-Nitrovanillinmethyläther mit *o*-Äthoxyphenylessigsäure zum Zimtsäurederivat kondensiert und die entstandene Nitrosäure reduziert. Beim Verkochen der entsprechenden Diazoniumverbindung erfolgte unter Entwicklung von Stickstoff die Bildung der Phenanthrencarbonsäure, die beim Erhitzen mit Eisessig in Kohlendioxyd und 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren zerfiel, das sich mit dem Abbauprodukt des Äthebenins identisch erwies.

Experimentelles.

Zur Gewinnung der *o*-Äthoxyphenylelessigsäure gingen wir vom Salgenin aus.

o-Äthoxybenzylalkohol. Man läßt die Lösung von 50 g Saligenin in 200 ccm alkoholischer 2n-Kalilauge mit 65 g Jodäthyl 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen, versetzt dann mit 200 ccm Wasser, verdampft den Alkohol und nimmt mit Äther auf. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl geht bei 254° unzersetzt über. Unter 17 mm Druck siedet der von Bötsch¹⁾ bereits beschriebene *o*-Äthoxybenzylalkohol bei 140°. Die Ausbeute beträgt 50—60 Proz. der Theorie.

o-Äthoxybenzylchlorid. Trocknes Salzsäuregas wird in die Lösung von 10 g Äthoxybenzylalkohol in 40 ccm Benzol unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Nach zweistündigem Stehen schüttelt man die kirschrot gewordene Lösung zunächst mit Eiswasser, dann mit gekühlter Natriumcarbonatlösung durch, trocknet sie sorgfältig über geglühtem Natriumsulfat und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck. Unter 15 mm Druck geht das *o*-Äthoxybenzylchlorid bei 125° als stechend riechendes Öl über. Die Ausbeute beträgt etwa 85 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_9H_{11}OCl$	Gef. ²⁾
Cl	20,81	20,63

o-Äthoxybenzylcyanid. Die Lösung von 7 g des Chlorids in 75 ccm Aceton wird mit 4 g in wenig Wasser gelöstem Cyankalium 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit Wasser versetzt und bis zur Entfernung des Acetons erhitzt. Das abgeschiedene, ölige Nitril geht leicht in Äther. Bei der Fraktionierung des getrockneten Ätherrückstandes unter 16 mm Druck geht das *o*-Äthoxybenzylcyanid bei 135—140° als erstickend riechendes,

¹⁾ Monatsh. 1, 621 (1880).

²⁾ Eingehendere analytische Angabe siehe F. Zeidler, Inaug.-Diss., Crossen a. O. (R. Zeidler).

stark lichtbrechendes Öl in einer Ausbeute von 80 bis 85 Proz. der Theorie über.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO$	Gef.
N	8,69	8,44

Die Verseifung zur *o*-Äthoxyphenylelessigsäure erfolgt, wenn man 25 g Nitril mit 150 g 15 prozentiger alkoholischer Kalilauge und 25 ccm Wasser 4 Stunden am Rückflußkühler kocht. Nach Wasserezusatz und Verdampfen des Alkohols wird ausgeäthert. Aus der wäßrigen, alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die *o*-Äthoxyphenylelessigestersäure (16 g) aus. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 103°.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$	Gef.
C	66,66	66,44
H	6,66	6,72

α-1-Äthoxyphenyl-1-nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure.

12,6 g des bei 120° getrockneten *o*-äthoxyphenylelessigsaurem Natrium und 14 g vic. *o*-Nitrovanillinmethyläther¹⁾ werden mit 80 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid im Rohr gut gemischt und 90 Stunden auf 100° erhitzt. Die breiig erstarrte Reaktionsmasse gießt man in 80 ccm Wasser und erwärmt bis zur Zerstörung des Anhydrids. Nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich die Nitrosäure ab, die zur Reinigung zunächst in Ammoniak gelöst wird. Die beim Ansäuern der filtrierten Lösung abgeschiedene Säure ist gelb gefärbt und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus der doppelten Menge Methylalkohol den Schmelzp. 196°. Die Ausbeute beträgt nach Verarbeiten der Mutterlaugen 50—55 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_{19}H_{19}NO_7$	Gef.
C	61,13	61,16
H	5,09	5,25
N	3,75	3,80

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3405 (1899).

α -1-Äthoxyphenyl-1-amino-2,3-dimethoxyzimtsäure.

Man fügt die warme Lösung von 5 g Nitrosäure in 50 ccm verdünntem Ammoniak zu einer auf 93° erhitzten Fällung aus 24 g Eisensulfat, 60 ccm Wasser und 60 ccm konz. Ammoniak allmählich hinzu, digeriert $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade und filtriert heiß ab. Das Filtrat wird unter Kühlung mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wodurch die Aminosäure in gelben Flocken gefällt wird. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert die Aminosäure in gelben Prismen vom Schmelzp. 153°.

	Ber. für $C_{19}H_{21}NO_5$	Gef.
N	4,08	4,21

3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren-9-carbonsäure.

Fügt man zur Lösung von 3,4 g Aminosäure in 34 ccm Methylalkohol und 17 ccm verdünnter Schwefelsäure 15 ccm normaler Nitritlösung hinzu, so tritt eine rasch verschwindende Trübung auf. Die rotgefärbte Lösung wird mit 34 ccm verdünnter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung und Verdampfen des Methylalkohols auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei scheidet sich die Phenanthrencarbonsäure in flimmernden Blättchen ab. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proz. der Theorie.

Die Säure krystallisiert aus 100 Tln. Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 265°.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_5$	Gef.
C	69,94	69,71
H	5,52	5,67

3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren.

Die trockne Destillation der Carbonsäure führt zu einem schwer trennbaren Gemisch, das vermutlich aus 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren und dem Ester der angewandten Säure besteht. Die Abspaltung der Kohlensäure gelingt, wenn man die Säure mit 20 Tln. Eisessig

8 Stunden auf 220° erhitzt. Man verdünnt die Lösung mit der dreifachen Menge Äther, behandelt sie mit Tierkohle, schüttelt sie wiederholt mit Wasser und dann mit verdünntem Ammoniak durch. (Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich beim Ansäuern unverändert gebliebene Säure ab.) Die ätherische, getrocknete Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen eine gelbe Krystallmasse, die aus 15 Thn. Methylalkohol umkrystallisiert wird. Nach wiederholtem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Blättchen bei 100° konstant.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_3$	Gef.
C	76,60	76,49
H	6,38	6,52

Das *Pikrat* bildet sich beim Übergießen und Erwärmen mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung. Es krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln, die bei 119° schmelzen.

	Ber. für $C_{24}H_{21}N_3O_{10}$	Gef.
N	8,22	8,57

Beide Verbindungen zeigten sich identisch mit den gleichnamigen, aus Thebenin erhaltenen.