Acetyl-thebaolchinon
(3.6-Dimethoxy-4-acetoxypheanthrenchinon),

Zur schwach erwärmten Lösung von 1 g acetylierter Carbonsäure in 5 ccm Eisessig werden 1.3 g Chromsäure in wenig Wasser und 2 ccm Eisessig gelöst zugegeben. Man erhält die sich von selbst erwärmende Masse noch kurze Zeit im Sieden, kühlt sodann gut ab und versetzt die Lösung unter beständigem Reiben mit dem Glasstab vorsichtig mit 50-procentiger Essigsäure. Aus der von den bräunlichgelben Krystallen abfiltrirten Mutterlauge lässt sich durch Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Chloroform noch eine geringe Menge des Chinons isoliren. Das Product erscheint nach dem Umkrystallisiren aus wenig Eisessig in den charakteristischen hellgelben Nadeln, welche Form auch dem Acetylthebaolchinon zukommt; der Schmelzpunkt liegt wie gefordert bei 203° (corr. 208°). Auch ein Vermischen der synthetischen Substanz mit dem nach Freund erhaltenen Abbauprodukt bewirkte keine Veränderung des Schmelzpunktes.

0.1119 g Subst.: 0.2705 g CO₂, 0.0437 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₆. Ber. C 66.25, H 4.29.

Gef. » 65.92, » 4.33.

720. E. Vongerichten: Ueber die Identität von Thebaolmethyläther aus Thebain mit 3.4.6-Trimethoxy-phenanthren

[I. Mittheilung aus dem techn.-chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 3. December 1902.)

In der vorbergehenden Abhandlung beschreibt Rob. Pschorr in weiterer Ausführung seiner Synthesen von Phenanthrenderivaten die Synthese des Thebaols, eines Abbauproductes des Thebains. Die Chinone der beiden Thebaole verschiedener Herkunft erwiesen sich ihm als identisch. Damit übereinstimmend, ergab die vergleichende Untersuchung des Thebaolmethyläthers aus Thebain und des entsprechenden synthetisch dargestellten Körpers völlige Identität.

Der dadurch gewonnene Einblick in die Constitution des Thebains erscheint insofern besonderes Interesse zu verdienen, als die Con

stitution des Thebaols eine unverkennbare Analogie mit derjenigen des Morpholmonomethyläthers aus Morphin ergibt:

Monomethyläther des Morphols.

Thebaol.

Abgesehen von der durch M. Freund ¹⁾ erkannten und bewiesenen Analogie der Spaltbarkeit bei Morphin und Thebain besitzen wir kein experimentelles Material, das gestatten würde, eine Analogie in der Constitution beider Alkaloide zu behaupten. Bisher konnten keine Uebergänge von Morphin- zu Thebain-Derivaten oder umgekehrt beobachtet werden. Um so grösseres Interesse beansprucht daher die Thatsache, welche mit dem Nachweis der *o*-Stellung und relativ gleichen Stellung von Methoxyl und Hydroxyl am Phenanthrenkern, sowohl beim Morpholmethyläther als beim Thebaol, auch auf eine Analogie in der Constitution von Morphin und Thebain hinweist.

Der Methyläther des Thebaols wurde in genau derselben Weise aus Thebaol dargestellt wie früher ²⁾ das Dimethylmorphol aus Methylmorphol erhalten wurde. Es bildet ein schwach gefärbtes Oel, das ebenso wenig wie das synthetische Product in den festen Zustand überzuführen war. Es wurde daher aus dem Oel direct das Pikrat dargestellt. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung übergossen, liefert das methylierte Thebaol nach dem Aufkochen rothe Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus pikrinsäurehaltigem Alkohol bei 108—109° (uncorr.) schmolzen. Pschorr fand für synthetisches Methylthebaolpikrat den Schmp. 109—110° (corr.).

0.1518 g Subst.: 11.5 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{23}H_{19}O_{10}N_3$. Ber. N 8.45. Gef. N 8.63.

Das Dibrom-methyl-thebaol wurde dargestellt durch Behandeln des Methylthebaols aus Thebain mit der berechneten Menge Brom in Chloroformlösung, Verjagen des Chloroforms, Aufnehmen mit Eisessig, Kochen mit Thierkohle und öfteres Umkochen der in der Kälte ausfallenden, anfangs kugeligen, krystallinischen Massen mit Eisessig und Thierkohle. Man erhält schliesslich lange, feine, weisse Nadeln des Dibromderivats. Dasselbe schmolz anfangs gegen 117°, schliesslich constant bei 123—124°. Eine Mischung dieses Körpers mit dem synthetischen Product von Pschorr (Schmp. 122—123° (corr.)) zeigte den Schmp. 122°. Die Körper sind also unzweifelhaft identisch.

0.1783 g Subst.: 0.1574 g BrAg.

$C_{17}H_{14}O_3Br_2$. Ber. Br 37.55. Gef. Br 37.58.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1390 [1897].

²⁾ Diese Berichte 33, 1824 [1900].