

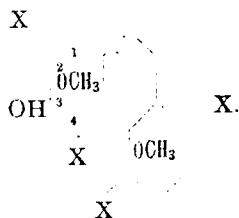
719. R. Pschorr, C. Seydel und W. Stöhrer:
Ueber die Constitution des Thebaols.

(Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Juli von Hrn. R. Pschorr.]

Das Thebain zerfällt, wie M. Freund¹⁾ gezeigt hat, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ähnlicher Weise wie das α -Methylmorphimethin, das Zwischenproduct bei der Spaltung des Morphins oder Codeins, in einen stickstoffhaltigen Theil, Aethanoldimethylamin $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und in ein stickstofffreies Abbauprodukt. Von dieser letzteren, »Thebaol« genannten Verbindung wies Freund nach, dass sie sich, wie auch das Morpher, vom Phenanthren ableitet und den Dimethyläther eines Trioxyphenanthrens darstellt.

Durch Oxydation gelang es dem genannten Autor, werthvolle Anhaltspunkte über die Constitution dieses Phenanthrenderivates zu erhalten. So ergab sich aus der Bildung des Thebaolchinons, dass keine der sauerstoffhaltigen Gruppen an einem der Brückenkohlenstoffe des Phenanthrens angelagert sein konnte. Ferner lieferte der Abbau des Thebaols zu einer Methoxyphthalsäure, welche Freund als die *o*-Verbindung ansprach, den Hinweis, dass eine Methoxygruppe dem einen, die beiden anderen Substituenten OH und OCH_3 dem anderen Benzolkern des Phenanthrens zukommen mussten. Für die Stellung der beiden letztgenannten Atomgruppen zu einander, sowie zur Haftstelle der Kohlenstoffbrücke des Phenanthrenmoleküls gab die Beobachtung Aufschluss, dass unter gewissen Oxydationsbedingungen der Geruch nach Vanillin auftrat. Freund konnte somit die aus diesen Thatsachen sich ergebenden vier Möglichkeiten in folgender Formel zusammenfassen.



Inzwischen haben Pschorr und Sumuleanu gelegentlich der Synthese des Isomethylmorphols²⁾ darauf hingewiesen, dass Phenanthrenderivate wie Isomethylmorphol, Morphenol, (α)- ψ -Thebaol, welche — wie auch in obiger Formel angenommen — die freie Hydroxylgruppe in Stellung 3 enthalten, in alkalischer Lösung grosse Beständigkeit zeigen, während das Thebaol durch seine leichte Oxydirbar

¹⁾ Diese Berichte 30, 1357 [1897].

²⁾ Diese Berichte 33, 1815 [1900].

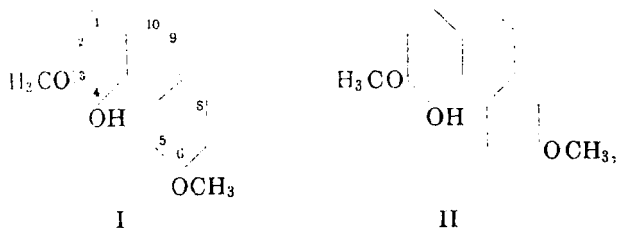
keit bei gleichen Bedingungen an das Methylmorphol erinnert, in welchem die Hydroxylgruppe als in Stellung 4 befindlich nachgewiesen wurde. Es lag daher die Vermuthung nahe, auch für das Thebaol eine dem Methylmorphol ähnliche Constitution, somit Methoxyl in 3 und Hydroxyl in 4, anzunehmen. Der beobachtete Vanillingeruch war alsdann auf die Bildung von Isovanillin zurückzuführen.

Auch für die gesondert stehende Methoxylgruppe des Thebaols wurde eine andere Stellung als sie Freund³⁾ annahm, besonders durch die kurz nach der Arbeit von Freund veröffentlichten Angaben von Fritsch¹⁾ über den Schmelzpunkt der *m*-Methoxyphthalsäure wahrscheinlich.

Vergleicht man, wie aus nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich, die Angaben Freund's mit den bei den beiden Methoxyphthalsäuren gemachten Beobachtungen, so muss die aus dem Thebaol gewonnene Methoxyphthalsäure für identisch mit dem *m*-Derivat gehalten werden.

	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
Freund's Methoxyphthalsäure	168—170°	Anhydrid	93—96°
<i>o</i> -Methoxyphthalsäure	160°	»	87°
<i>m</i> -Methoxyphthalsäure	(Schall) 138—144° (Fritsch) 164°	»	93—95°

Somit konnte die Wahl für die Constitution des Thebaols auf die in folgenden Formeln ausgedrückten beiden Möglichkeiten beschränkt werden,



wobei die Formel I auf Grund anderer Beobachtungen uns als die wahrscheinlichere erschien.

Von diesem Gesichtspunkt aus wurden die folgenden synthetischen Versuche unternommen, aus welchen sich die Constitution des Thebaols als der Formel I entsprechend ergab.

Zunächst gelang es uns, von dem leichter zugänglichen Material, dem vicinalen Nitrovanillinmethyläther, ausgehend nach der unten angegebenen Methode, den Methyläther des Thebaols zu synthetisiren,

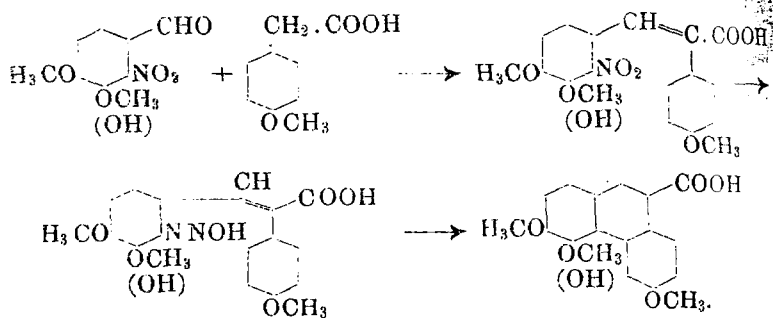
¹⁾ Diese Berichte 30, 1393 [1897]. ²⁾ Ann. d. Chem. 296, 357 [1897].

dessen Identität mit dem methylierten Abbauprodukt des Thebains, welches gleichzeitig von Vongerichten¹⁾ dargestellt wurde, erwiesen werden konnte.

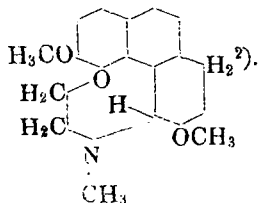
Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Gewinnung des vicinalen Nitroisovanillins ermöglichte es ferner, durch eine ähnliche Synthese auch die Stellung »4« der Hydroxylgruppe des Thebains festzustellen.

Da durch die Synthese gleichzeitig der Constitutionsbeweis für oben erwähnte Phenanthrenderivate erbracht ist, so sei ihre Bildungsweise auch hier kurz wiedergegeben.

Vicinaler Nitrovanillinmethyläther (bzw. (*v*)-*o* Nitroisovanillin) bildet, mit *p*-Methoxyphenylessigsäure condensirt, ein Derivat der α -Phenyl *o*-nitrozimmsäure, welche durch Reduction in die zugehörige Aminoverbindung übergeht. Erhitzt man die hieraus erhältliche Diazoverbindung unter geeigneten Bedingungen, so entsteht unter Abspaltung von Stickstoff das Derivat einer Phenanthrencarbonsäure, welche durch Destillation in das entsprechende substituierte Phenanthren bezw. durch Oxydation in ein Phenanthrenchinonderivat übergeführt werden kann:



Durch diesen Nachweis ist — wenn man von einem Ring in *p*-Stellung absieht — der Beweis erbracht, dass dem Thebain, wenn man an der von Freund übertragenen Knorr'schen Oxazinformel festhält, nur die folgende Constitution zukommen kann:



¹⁾ vergl. die nachstehende Abhandlung.

²⁾ Ueber die Haftstellen der beiden additionellen Wasserstoffatome fehlt bisher ein bestimmter Anhalt.

Auf eine andere Möglichkeit der Constitution des Thebains und seiner Derivate Thebenin und Morphothebain wurde auf S. 4381 in der Abhandlung über die Constitution des Apomorphins hingewiesen. Für dieses letztgenannte Alkaloid muss die Existenz des Orazinringes als ausgeschlossen gelten.

Experimentelles.

I. *Synthese des Methylthebaols.*

Die Synthese geht aus von der *p*-Methoxy-Phenyllessigsäure und dem (*v*)-*o*-Nitrovanillinmethyläther¹⁾.

Das erstgenannte Product lässt sich zweckmässig aus *p*-Nitrobenzylcyanid nach den Angaben von Pschorr und Wolfes²⁾ gewinnen. Vortheilhaft ist es dabei für die Darstellung des *p*-Aminobenzylcyanids, noch folgende Abänderung der Versuchsbedingungen zu beobachten.

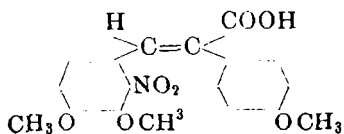
Man übergiesst 100 g *p*-Nitrobenzylcyanid und 136 g Zinn mit 600 ccm Alkohol und giebt allmählich unter fortwährendem Schütteln 617 ccm rauchende Salzsäure hinzu, indem man thunlichst vermeidet, die Temperatur über 25° steigen zu lassen. Nach kurzer Zeit bereits beginnt das Zinndoppelsalz der Base sich auszuschcheiden. Wenn das Zinn ziemlich verschwunden ist, erwärmt man auf ca. 50° unter gutem Umschütteln und prüft, ob Natronlauge durch unveränderte Nitroverbindung noch roth gefärbt wird. Nach vollendeter Reaction wird das Zinndoppelsalz durch Zugabe von Wasser in Lösung gebracht und die Flüssigkeit von Verunreinigungen abfiltrirt. Das Filtrat, welches nur schwach gelblich gefärbt sein darf, dampft man im Vacuum bei 50° stark ein. Beim Einstellen in eine Kältemischung scheidet sich fast alles Zinndoppelsalz in schönen Krystallen aus. Diese werden von der Flüssigkeit getrennt, in Wasser gelöst und die Lösung unter guter Kühlung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die abgeschiedene Base krystallisirt in schönen weissen Blättchen, die auf dem Hartfilter gesammelt, nach tüchtigem Waschen mit Wasser völlig rein erhalten werden, sodass ein Umkrystallisiren fortfällt. Die Substanz zeigt nach dem Trocknen im Vacuum den Schmp. 46°. Aus der sauren, vom Zinndoppelsalz abgegossenen Lösung kann nach dem Uebersättigen mit Natronlauge durch Extraction mit Aether nur noch wenig Base gewonnen werden.

Die weitere Verarbeitung derselben auf *p*-Methoxyphenyllessigsäure erfolgt nach den früheren Angaben.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3405 [1899].

²⁾ Diese Berichte 33, 162 [1900].

(α)*p*-Methoxyphenyl-(ν)2-nitro-3,4-dimethoxy-zimmtsäure,



Molekulare Mengen des (ν)*o*-Nitrovanillinmethyläthers und des bei 120° getrockneten *p*-methoxyphenylessigsäuren Natriums werden mit Essigsäureanhydrid (der 6-fachen Menge des angewandten Aldehyds) 24 Stunden lang in Einschlussröhren auf 100° erhitzt.

Die nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei erstarrte Masse versetzt man zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids mit der gleichen Menge Wasser, kühlt nach Ablauf der Reaction die Lösung gut ab, wobei das Condensationsproduct in langen Nadeln auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge kann man durch Versetzen mit viel Wasser, Lösen des nach längerem Stehen sich absetzenden Oeles in Alkali und Ausfällen mit Salzsäure noch geringe Mengen des Zimmtsäurederivates gewinnen, wenn man das erneut ausgefällte, bald festwerdende Oel mit wenig Alkohol verreibt und den Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt ca. 45 pCt. der Theorie. Da bei der Condensation geringe Mengen eines Stilbenderivates entstehen, so empfiehlt es sich, zur Reinigung die Säure in verdünntem Ammoniak zu lösen und aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure wieder auszufällen. Aus wenig siedendem Eisessig umkrystallisirt, erhält man sie so in langen, mattgelben, spießförmigen Prismen, die bei 230—231° (corr.) schmelzen. Sie löst sich leicht in heissem Eisessig (ca. 1:6), Alkohol, Aceton, Methylalkohol, Chloroform und Nitrobenzol, schwieriger in Toluol, Benzol und Aether, fast unlöslich ist sie in Ligroin, Petroläther und Wasser. In Alkalien löst sie sich mit citronengelber Farbe. Das Silbersalz bildet schwachgelbliche, in heissem Wasser lösliche Nadeln, das Baryum- und Calcium-Salz gelbliche, feine, verfilzte, das Bleisalz kurze, gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

0.2097 g Subst. (bei 120° getrocknet): 0.4612 g CO₂, 0.0861 g H₂O. — 0.2134 g Subst.: 7.8 ccm N (22°, 769 mm).

C₁₅H₁₇NO₇. Ber. C 60.15, H 4.72, N 3.90.

Gef. » 59.99, » 4.59, » 4.19.

4-Methoxy-6-nitro-7,8-methoxy-stilben.

Bei der Condensation wird ein geringer Theil der Phenylzimmtsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in ein Stilbenderivat verwandelt. Dieses lässt sich isoliren, wenn man die Nitrosäure in verdünntem Ammoniak löst, die zurückbleibenden gelben Flocken absaugt und aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt ca. 5 pCt. des

Gemisches. Die Verbindung krystallisirt in langen, gelben, glasglänzenden Prismen, welche bei 156° (corr.) schmelzen.

0.1285 g Sbst.: 5.1 ccm N (20° , 759 mm).

$C_{17}H_{17}NO_5$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.53.

(*a*) *p*-Methoxyphenyl-(*v*)-2-amino-3,4-dimethoxy-zimmtsäure.

Man löst 18 g Nitrosäure in 200 ccm verdünntem Ammoniak unter Erwärmen und trägt diese Lösung langsam in kleinen Portionen in eine Reductionsmischung ein, welche man vorher aus 100 g Ferrosulfat in 300 ccm Wasser durch Fällen mit 250 ccm concentrirtem Ammoniak hergestellt und auf 93° erwärmt hat. Nun wird kurze Zeit gekocht und bis zum völligen Absitzen des Eisenoxydhydrats ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der filtrirten, gut gekühlten Lösung fällt die Aminosäure auf Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, in amorphen, gelben Flocken aus. Beim Reiben mit dem Glasstab wird sie krystallinisch. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt. der Theorie. Zur Reinigung ist es zweckmäßig, die Aminosäure in überschüssiger Salzsäure zu lösen und aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak wieder zu fällen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Ligroin erhält man sie in reiner Form. Aus Chloroform krystallisirt sie in kurzen, dicken, gelben Prismen, aus Alkohol in Tafeln vom Schmp. $176-177^{\circ}$ (corr.). Die Löslichkeit in siedendem, absolutem Alkohol beträgt ca. 1 : 3, in 40-procentigem Alkohol ca. 1 : 20. Sie ist ferner leicht löslich in Chloroform, Toluol, Aceton, Methylalkohol, Benzol. Sehr schwer löslich ist sie in Aether, Ligroin und Wasser. Das Bleisalz bildet gelbliche Tafeln, das Cuprisalz in Wasser schwer lösliche, gelbgrüne Täfelchen. Die Salze, in welchen sie als Basis fungirt, sind alle krystallinisch und schwer löslich. Das Sulfat bildet Täfelchen, ebenso das Nitrat und Chlorhydrat, das Platindoppelsalz Nadeln.

0.1270 g Sbst. (bei 70° getrocknet): 0.3042 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 0.1245 g Sbst.: 5.0 ccm N (19° , 754 mm).

$C_{18}H_{19}NO_5$. Ber. C 65.65, H 5.77, N 4.26.

Gef. » 65.33, » 5.90, » 4.57.

3-*p*-Methoxyphenyl-7,8-dimethoxy-2-carbostyryl.

Schon durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol geht die Aminosäure theilweise in das Carbostyrylderivat über. Leicht gelingt die völlige Umwandlung, wenn man die Säure in der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zugabe weniger Tropfen concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich ein Theil des Carbostyryls in Krystallen abscheidet. Durch Zusatz von Wasser zu der röthlichen Flüssigkeit wird die Gesamtmenge gefällt.

Nach öfterem Umkrystallisiren aus der 20-fachen Menge Eisessig erhält man die Substanz in farblosen, beiderseits zugespitzten Prismen, welche bei 282° (corr.) schmelzen. Ihre Lösung fluorescirt blau.

0.1202 g Sbst. (bei 140° getrocknet): 5.1 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{15}H_{17}NO_4$. Ber. N 4.50. Gef. N 4.81.

3.4.6-Trimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure.

10 g der feingepulverten Aminozimmtsäure werden in 260 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.19 und 260 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Gewöhnlich scheidet sich dabei etwas schwer lösliches Sulfat ab. Ohne auf dieses Rücksicht zu nehmen, diazotirt man die gut gekühlte Lösung mit der berechneten Menge 5-fach normaler Natriumnitritlösung. Die filtrirte gelbrothe Lösung wird erhitzt, bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, und die gebildete Carbonsäure auf dem Filter gesammelt.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, unter Zuhülfenahme von wenig Thierkohle, kann man sie in feinen, glänzenden, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 203° (corr.) erhalten. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie. Die Carbonsäure löst sich leicht in Aceton und Eisessig, schwieriger in Alkohol, fast garnicht in Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Aether, Ligroin und Wasser. Ihre Lösungen fluoresciren blau. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind leicht löslich, die Salze der übrigen Metalle bestehen in wenig charakteristischen Niederschlägen.

0.1875 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4740 g CO_2 , 0.0888 g H_2O .

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.

Gef. » 68.96, » 5.30.

3.4.6-Trimethoxy-phenanthren.

(Methylthebaol.)

Zur Abspaltung der Kohlensäure wird die Carbonsäure in Portionen von ca. 4 g in einem Fractionirkolben mit angeschmolzener Vorlage vorsichtig geschmolzen und bei ungefähr 100 mm Druck destillirt. Unter Aufschäumen spaltet sich Kohlensäure ab, und bei ca. 250—300° geht das Phenanthrenderivat mit geringen Mengen unveränderter Carbonsäure über. Nach dem Erkalten nimmt man das Destillat mit Aether und Ammoniak auf. Aus der ammoniakalischen Lösung lässt sich beim Ansäuern die unveränderte Carbonsäure wiedergewinnen. Die ätherische Schicht wird mit Kaliumcarbonat und Thierkohle durchgeschüttelt, filtrirt und der Aether verjagt. Der Rückstand blieb trotz mehrtägigen Stehens im Vacuum dickflüssig und konnte auch durch längeres Reiben nicht krystallinisch erhalten

werden. Selbst die Reinigung über das Pikrat brachte in dieser Hinsicht keinen Erfolg. Die Ausbeute betrug ca. 40—50 pCt. der Theorie. Die Lösung des Methylthebaols fluorescirt schwach blau.

Methylthebaol-Pikrat.

Man löst den öligen Rückstand in der 4-fachen Menge heissen Alkohols und giebt wenig mehr als die berechnete Menge 15-procentiger, alkoholischer Pikrinsäurelösung hinzu. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbade färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth und erstarrt nach dem Abkühlen in der Kältemischung zu einem dicken, rothen Krystallbrei. Diesen saugt man gut ab, wäscht mit pikrinsäurehaltigem Alkohol nach und trocknet im Vacuum. Das Pikrat bildet dunkelrothe Nadeln, welche bei 109—110° (corr.) schmelzen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus pikrinsäurehaltigem Alkohol behält das Pikrat den angegebenen Schmelzpunkt bei.

0.1674 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 13.0 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{17}H_{16}O_2 + C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 8.45. Gef. N 8.76.

3.4.6-Trimethoxy-dibrom-phenanthren.

(Dibrom-methyl-thebaol.)

Man löst das Trimethoxy-phenanthren in Chloroform und fügt allmählich die berechnete Menge Brom in Chloroform gelöst, hinzu. Nach Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade hinterbleibt ein dunkelgefärbtes, dickes Oel, welches auch bei längerem Stehen keine Krystalle ausscheidet. Dagegen gelangt man zu einem krystallinischen Product, wenn die Lösung der öligen Masse in reichlich Eisessig mit Thierkohle 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wird. Aus der filtrirten, schwach bräunlich gefärbten Lösung scheidet sich nach mehrtägigem Stehen das Bromderivat in feinen, federförmigen, seidglänzenden Nadeln aus, welche nur schwer durch wiederholtes Umkrystallisiren farblos erhalten werden können. Das reine, farblose Bromderivat schmilzt bei 122—123° (corr.).

0.1238 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.1075 g AgBr.

$C_{17}H_{14}Br_2O_2$. Ber. Br 37.55. Gef. Br 36.95.

II. Synthese des Acet-thebaolchinons.

Zum Aufbau des genannten Phenanthrenderivates diene, neben der bereits oben erwähnten *p*-Methoxyphenylelessigsäure, das (*v*)*o*-Nitroisovanillin, dessen Darstellung in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben ist.

(*u*)*p*-Methoxyphenyl-2-nitro-3-acetoxy-4-methoxy-zimmtsäure.

Die Gewinnung des Condensationsproductes aus (*v*)*o*-Nitroisovanillin und *p*-methoxyphenylelessigsaurem Natrium erfolgt in gleicher

Weise wie dies beim entsprechenden Methyläther bereits angegeben wurde. Die Ausbeute beträgt hier ca. 60 pCt. der Theorie. Das in länglichen, zugespitzten Prismen krystallisierende Product zeigt den Schmp. 215° (corr.) und löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, Chloroform, schwerer in Toluol, fast garnicht in Petroläther oder Wasser.

0.1738 g Sbst.: 0.3733 g CO₂, 0.0663 g H₂O. — 0.1255 g Sbst.: 4.2 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₉H₁₇O₆N. Ber. C 58.91, H 4.39, N 3.61.

Gef. » 58.57, » 4.23, » 3.79.

Die Bildung eines Stilbenderivates wurde hier nicht beobachtet

(α) *p*-Methoxyphenyl-2-amino-3-oxy-4-methoxy-zimmtsäure.

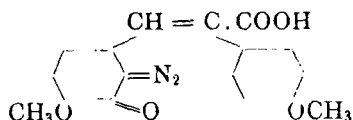
Die Reduction der Nitroverbindung zur Aminosäure gelingt unter den gleichen Bedingungen wie bei der entsprechenden Trimethyläthersäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird die Aminoverbindung in flachen Nadeln vom Schmp. 150—152° erhalten.

0.1800 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 769 mm).

C₁₇H₁₇O₅N. Ber. N 4.44. Gef. N 4.30.

In feuchtem Zustand oder in neutralen Lösungen wird die Substanz an der Luft rasch unter Braunfärbung verändert. Es empfiehlt sich daher, zur Weiterverarbeitung auf das Diazoderivat nicht erst die Aminosäure zu isoliren, sondern dieselbe gleich in der nach dem Ansäuern und Filtriren erhaltenen Lösung zu diazotiren.

(α) 4-Methoxyphenyl-2-oxy-3-diazoanhydrid-4-methoxy-zimmtsäure,



Versetzt man die salzsaure Lösung der aus 6 g Nitroverbindung erhaltenen Aminosäure mit 5 ccm einer fünf-fach-normalen Natriumnitritlösung unter guter Kühlung, so scheiden sich rothgelbe Flocken ab, die bei längerem Stehen in der Kälte krystallinische Form annehmen. Aus der fünfzigfachen Menge heissem Alkohol umkrystallisirt, wird die Verbindung in scharlachrothen Prismen erhalten, die bei 145° verpuffen und in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel schwer löslich sind.

0.1506 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.2066 g Sbst.: 15.4 ccm N (25°, 756 mm).

C₁₇H₁₄O₅N₂. Ber. C 62.57, H 4.29, N 8.58.
Gef. » 62.29, » 4.38, » 8.26.

Das Diazoanhydrid ist sehr beständig, es zersetzt sich nicht beim Kochen der sauren oder neutralen Lösung, in alkalischer Lösung geht es dagegen sofort unter Stickstoff-Entwicklung in folgendes Phenanthren-Derivat über.

3,6-Dimethoxy-4-oxy-phenanthren-9-carbonsäure.

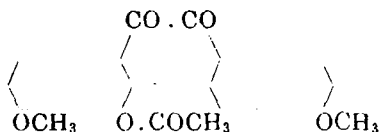
Zu einem Gemenge von 3 Theilen der Diazoverbindung und 20 Theilen Wasser werden allmählich ca. 15 Theile 33-procentiger Kalilauge zugesetzt, was eine lebhafte Stickstoffentwicklung zur Folge hat. Zur Vollendung der Reaction erhitzt man noch kurze Zeit bei Wasserbadtemperatur und säuert die heisse Lösung mit so viel Eisessig an, dass die sich abscheidenden braunen Flocken eben wieder gelöst werden. Beim Abkühlen krystallisirte die Carbonsäure aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Eisessig in braun gefärbten, glänzenden Blättchen vom Schmp. 254—256° (corr.) erhalten. Ausbeute ca. 70 pCt. der Theorie. Da die Reinigung dieser Oxysäure nur unter grossen Verlusten gelingt, wurde dieselbe nur in Form der leichter rein zu erhaltenden Acetylverbindung analysirt. Dieselbe entsteht durch einstündiges Kochen der Oxysäure mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid. Aus der erkalteten Lösung fällt man vorsichtig mit verdünnter Essigsäure die Acetylverbindung aus, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, schlecht ausgeprägten Krystallen vom Schmp. 201—203° (corr.) erhalten wird. Aus der essigsäuren Mutterlauge lässt sich nach längerem Stehen durch Wasserzusatz noch eine geringe Menge des Productes erhalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Wasser.

0.1421 g Sbst.: 0.3496 g CO₂, 0.0617 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₆. Ber. C 67.05, H 4.70.
Gef. » 67.09, » 4.82.

Bei der geringen Menge des schwer zugänglichen Materials und in Folge der Schwierigkeiten und des Substanzverlustes, welche bei der Verarbeitung der Carbonsäure auf das leicht zersetzliche Thebaol zu erwarten waren, musste leider von der Darstellung dieses Productes abgesehen werden. Dagegen gelang es uns, die Identität des zu erwartenden synthetischen Derivates mit dem Spaltproduct des Thebains durch Darstellung des Chinons nachzuweisen, da die gleiche Verbindung auch von Freund aus Acetylthebaol erhalten worden ist.

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