

Abbau von 1-Brom-methyl-sinomenin.⁽¹⁾

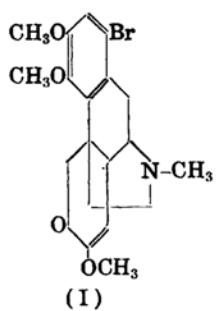
Von Kakuji GOTO und Tatsuo ARAI.

(Eingegangen am 30. März 1942.)

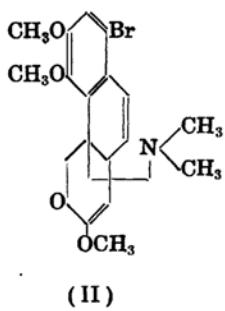
Durch Methylierung von 1-Brom-sinomenin mit Diazomethan haben wir 1-Brom-methyl-sinomenin in guter Ausbeute darstellen konnten. Damit wurden fast alle Reaktionen geprüft, die wir vorher mit Sinomenin, 1-Brom-sinomenin und Methyl-sinomenin ausgeführt haben, aber im Allgemeinen mit etwas grösseren Schwierigkeiten. Die Umsetzungen werden Einfachheit halber unten schematisch abgebildet und die Einzelheiten sollen im Versuchsteil auseinandergesetzt werden.

1-Brom-methyl-sinomenin (I) und sein Hofmannscher Abbau. 5 g. 1-Brom-sinomenin wurden in ätherischer Lösung von Diazomethan (bereitet aus 5 g. Nitrosomethyl-harnstoff) eingetragen. Die Methylierung wurde durch Zusatz von Methanol sehr beschleunigt. Nach drei Tagen, wenn der abdestillierte Äther keine gelbe Farbe mehr zeigte,

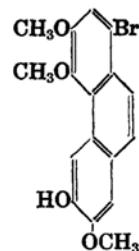
(1) LI Mitteilung über Sinomenin.



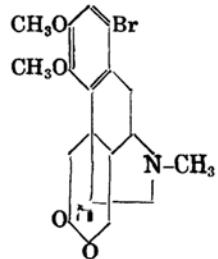
(I)



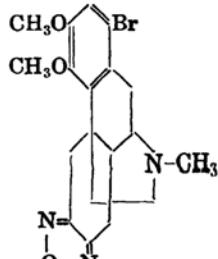
(II)



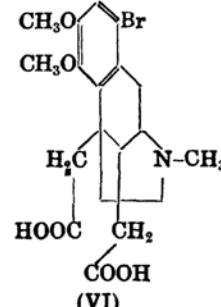
(III)



(IV)



(V)



(VI)

wurde die Äther-Lösung mit 2-proz. Natronlauge vier Male gründlich gewaschen. Der Äther-Rückstand wollte sich nicht, aber, aus gewöhnlichen Lösungsmitteln krystallisieren, ebensowenig sein salzaures Salz. Indessen, ist es sicher aus seiner Analyse, seinen Eigenschaften und den folgenden Umsetzungen, dass hier reines 1-Brom-methyl-sinomenin vorliegt. Es zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion und löst sich nicht in Natronlauge. Halochromie in konz. Schwefelsäure fade rosa.

Anal.: Subst.=3.295; CO_2 =6.848; H_2O =1.685 mg. Subst.=7.706 mg; N_2 =0.223
ccm. (753.9 mm., 27.0°). Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N Br}$ (422): C=56.87; H=5.69; N=3.32%.
Gef.: C=56.68; H=5.72; N=3.20%. Spez. Drehung. 0.0811 g. Subst., 10 ccm. Methanol, 1 dm-Rohr. $\alpha = -0.10^\circ$ $[\alpha]_{D}^{17.5} = -12.3^\circ$.

Jodmethylat. Bereitet wie gewöhnlich. Schmp. 257° (aus Wasser; Löslichkeit ca. 0.7% kalt, ca. 5% heiß).

Anal.: Subst.=0.0403; AgJ=0.0169 g. Ber. für $C_{20}H_{24}O_4NBrJCH_3$ (564); J=22.52%. Gef.: J=22.65%. Spez. Drehung. 0.1155 g. Subst., 10 ccm. Wasser, 1 dm-Rohr. $\alpha = +0.57^\circ$. $[\alpha]_D^{21.5} = +49.4^\circ$.

Des-N-methyl-1-brom-methyl-sinomenin (II). 3 g. obigen Jodmethylates wurden in einem Rundkolben mit 30 ccm. 1 proz. Natronlauge eingesessen und in Ölbad von 110~120° eingetaucht. Nach 10 Minuten krystallisierte die des-N-Methyl-base schön in diamantartigen Prismen aus. Die mit Wasser wohl gewaschene Substanz schmilzt bei 143°. Sehr leicht löslich in Äthanol.

Halochromie in konz. H_2SO_4 gras-grün. Anal.: Subst.=3.231; CO_2 =6.819; H_2O =1.648 mg. Subst.=4.137 mg.; N_2 =0.122 ccm. (765.2 mm., 25.6°). Ber. für $C_{21}H_{26}O_4NBr$ (436): C=57.80; H=5.96; N=3.21%. Gef.: C=57.56; H=5.71; N=3.33%. Spez. Drehung. 0.0420 g. Subst., 10 ccm. Methanol, 0.5 dm-Rohr. $\alpha = +0.28$. $[\alpha]_D^{29} = +133.3^\circ$.

Jodmethylat. Krystallisiert beim Erwärmen beider Komponenten in Äthanol. Schmp. 228° (od. 241°). Ausbeute quantitativ. Halochromie in konz. H₂SO₄ gelbgrün mit rotem Stich.

Anal.: Subst.=0.0621; AgJ=0.0249 g. Ber. für C₂₁H₂₆O₄NBr.JCH₃(578): J=21.97%. Gef.: J=21.65%. Spez. Drehung. 0.0482 g. Subst., 10 ccm. 20% Methanol, 1-dm-Rohr. $\alpha = -0.23^\circ$. $[\alpha]_D^{28} = -47.7^\circ$.

1-Brom-4-methyl-sinomenol (III). 1.7 g. obigen Jodmethylates wurden mit 34 ccm. 5 proz. Natronlauge 30 Minuten gekocht. Der isolierte Phenanthren-körper wurde aus Eisessig umgelöst. Schmp. 134°. Ausbeute 0.2 g.

Anal.: Subst.=4.031; CO₂=8.312; H₂O=1.380 mg. Ber. für C₁₇H₁₅O₄Br. (363): C=56.20; H=4.13%. Gef.: C=56.24; H=3.83%.

Acetylieren. 50 mg. dieses Phenanthrens wurden mit 6 ccm. Acetyl-anhydrid und wenig Na-acetat in gewöhnlicher Weise acetyliert. Die Acetyl-Verbindung krystallisiert aus Äther beim Verdampfen. Schmp. 168° (Auch Mischprobe mit dem folgenden).

Acetolyse von 1-Brom-methyl-sinomenin-jodmethylat. 1-Brom-4-methyl-6-acetylsinomenol.

0.9 g. des Jodmethylates wurden mit 13 ccm. Acetylanhydrid +0.9 g. Na-acetat 6 Stunden lang in offenem Kolben gekocht. Nach Abdestillieren des Anhydrides i.V., wurde der Rückstand in Methanol gelöst und in viel 3 proz. Essigsäure eingegossen. Der unlösliche Teil wurde in Äthanol gelöst und in viel Äther eingetragen. Der mit Wasser wohl gewaschene Äther lässt beim Abdampfen 0.4 g. Phenanthren hinter. Es kann dann aus Methanol umgelöst werden. Schmp. 168°. Ausbeute 50 mg.

Dieser Abbau kann in Schliessrohr mit etwas besserem Resultat durchgeführt werden.

Anal.: Subst.=3.028; CO₂=6.246; H=1.112 mg. Subst.=7.563; AgJ=13.326 mg. Ber. für C₁₉H₁₇O₅Br(405): C=56.30; H=4.20; 3CH₃O=22.96%. Gef.: C=56.26; H=4.11; CH₃O=23.29%.

1-Brom-methyl-sinomeninon (IV). 3.2 g. 1-Brom-methyl-sinomenin wurden mit 10 facher Menge 15 proz. Salzsäure eine halbe Stunde bei 100° erhitzt. Die daraus befreite Base beginnt sich schon aus Äther in rhombischen Platten krystallisieren. Leicht löslich in meisten Lösungsmitteln. Schmp. 110°. Eisenchlorid-Reaktion in Methanol rot (Dienol).

Anal.: Subst.=3.908; CO₂=8.017; H₂O=1.777 mg. Subst.=6.890 mg.; N₂=0.206 ccm. (769.5 mm. 23.0°). Subst.=0.0290; AgJ=0.0323 g. Ber. für C₁₉H₂₂O₄NBr (408): C=55.88; H=5.39; N=3.43; 2CH₃O=15.20%. Gef.: C=55.95; H=5.05; N=3.42; CH₃O=14.71%. Spez. Drehung. 0.0638 g. Subst. 2.5 ccm. Chloroform, 1 dm-Rohr. $\alpha = +2.02$. $[\alpha]_D^{20} = +79.2^\circ$.

Jodmethylat. Schmp. 251°. Anal.: Subst.=0.0468; AgJ=0.0197 g. Ber. für C₁₉H₂₂O₄NBr.JCH₃(550): J=23.09%. Gef.: J=22.73%. Spez. Drehung. 0.1816 g. Subst., 10 ccm. Wasser, 1 dm-Rohr. $\alpha = +0.42^\circ$. $[\alpha]_D^{21.5} = +23.1^\circ$.

Dioxim. Krystallisiert beim Schütteln der wässrigen Suspension mit Äther. Schöne Nadeln. Schmp. 235°. Ausbeute 1.5 aus 2 g. Diketon.

Anal.: Subst.=4.483; CO₂=8.556; H₂O=2.198 mg. Subst.=2.370 mg.; N₂=0.194 ccm. (767.5 mm. 24°). Ber. für C₁₉H₂₄O₄N₂Br. (438): C=52.05; H=5.48;

$N=9.59\%$. Gef.: C=52.05; H=5.49; N=9.31%. Spez. Drehung. 0.1200 g. Subst. 10 ccm. Chloroform + Äthanol, 1 dm-Rohr. $\alpha = +1.58^\circ$. $[\alpha]_D^{21.5} = +131.7^\circ$.

1-Brom-methyl-sinomeninon-furazan (V). 0.5 g. des obigen Dioxims wurde mit 20 ccm. 25 proz. Kalilauge $1\frac{2}{3}$ Stunden gekocht. Das gebildete Furazan wurde abfiltriert und aus Methanol umgelöst. Nadeln. Schmp. 152°. Ausbeute sehr schlecht.

Das Dioxim erleidet nicht den Furazanringschluss mit 15 proz. Kalilauge⁽¹⁾.

Anal.: Subst.=2.472; CO₂=4.931; H₂O=1.143 mg. Subst.=2.463 mg.; N₂=0.213 ccm. (768.3 mm. 24°). Ber. für C₁₉H₂₂N₃O₃Br. (420): C=54.29; H=5.24; N=10.00%. Gef.: C=54.4; H=5.17; N=9.85%. Spez. Drehung. 0.0351 g. Subst., 10 ccm. Methanol, 1 dm-Rohr. $\alpha = +0.33^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = +94.0^\circ$.

1-Brom-methyl-sinomeninsäure (VI)⁽²⁾. 1,3 g. 1-Brom-methyl-sinomenin wurden mit 0.35 g. Perhydrol (30%) und 5 ccm. Eisessig 5.5 Stunden bei 100° erhitzt. Nach dem Verjagen des Eisessigs, i.V., wurde 0.2 g. amorpher Substanz aus methanolischer Lösung gewonnen. Dies wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und mit BaCl₂ ins Ba-Salz. (Nadeln; Schmp.>320°) umwandelt. Die von Ba durch berechneter Menge 0.1 N-H₂SO₄ befreite Säure wurde noch einmal in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure gefällt, um etwa anhaftende Schwefelsäure wegzunehmen. Schmp. 271° (aus 20 proz. Methanol). Ausbeute ca. 60 mg. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Anal.: Subst.=2.314; CO₂=4.360; H₂O=1.060 mg. Subst.=2.625 mg.; N₂=0.079 ccm. (764.4 mm. 27.3°). Ber. für C₁₉H₂₄O₆NBr. (442): C=51.58; H=5.43; N=3.17%. Gef.: C=51.26; H=5.14; N=3.37%.

Kitasato Institut, Tokyo.

(1) Vergleiche Dieses Bulletin, 6 (1931), 197.

(2) Ann. 494 (1932), 1.