

Spaltung mit Enzymen dürfte es aber, analog der Bildung der Maltose aus Stärke durch Diastase, ein der obigen Galactoarabinose isomeres Product liefern. Nur ist das Vorkommen des Galactoarabans ein selten beobachtetes. Andere sogenannte Galactoarabane sind zwar hin und wieder erwähnt, aber nicht in reinem Zustand dargestellt worden.

286. R. Pschorr und C. Sumuleanu: Synthese von Dimethylmorphol und Isomethylmorphol.

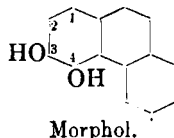
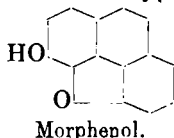
(IV. Mittheilung¹⁾ über synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Die Aufklärung über den Abbau von Morphin und dessen Methyläther, Codein, verdanken wir den eingehenden Untersuchungen von Vongerichten²⁾, O. Fischer³⁾, Knorr⁴⁾ und Hesse⁵⁾. Die genannten Forscher zeigten, dass es unter verschiedenen Bedingungen gelingt, den Morphincomplex in einen stickstoffhaltigen und einen stickstofffreien Theil zu zerlegen. Während über die Natur des Ersteren bald völlige Klarheit herrschte, indem derselbe als β -Oxäthylmethylamin durch Knorr⁶⁾ erkannt wurde, konnte der stickstofffreie Theil, das Morphol, lange Zeit nur allgemein als Dioxyphenanthren charakterisirt werden.

Erst in letzter Zeit gelang es Vongerichten⁷⁾, über die Stellung der Hydroxyle im Morphol einigen Aufschluss zu gewinnen. Er fand zunächst, dass das aus dem Morphol gewonnene Dioxyphenanthrenchinon dem Alizarin ähnliche Eigenschaften als Farbstoff besitzt und schrieb daher den beiden Hydroxylen die Orthostellung zu. Nachdem er auch die Beziehungen des Morphols zum Morphenol durch Reduction des Letzteren klarlegte, war er berechtigt, für das Morphol die Formel eines 3.4-Dioxyphenanthrens aufzustellen:



¹⁾ Die früheren Mittheilungen siehe diese Berichte 2^o, 496; 32, 162, 176.

²⁾ Diese Berichte 30, 2439; 31, 51, 2924, 3198; 32, 1521; 33, 352.

³⁾ Diese Berichte 19, 794.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 181, 1113; 27, 1144; 32, 742; Ann. d. Chem. 301, 1.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 222, 218.

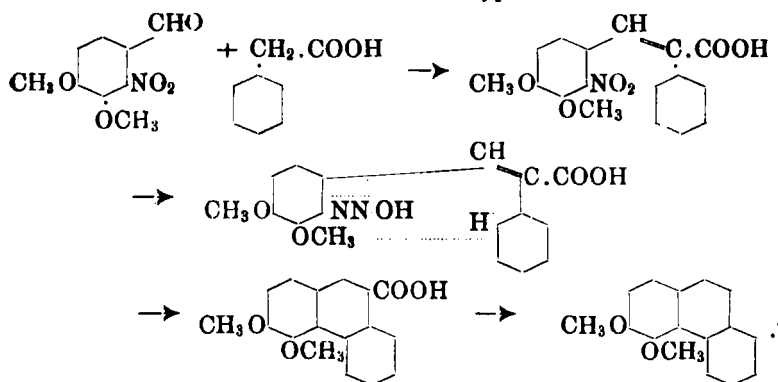
⁶⁾ Diese Berichte 22, 1114.

⁷⁾ Diese Berichte 33, 352.

So einleuchtend auch diese Darlegungen Vongerichten's waren, so schien es uns doch nothwendig, einen unzweifelhaften Beweis für die Stellung der Hydroxyle des Morphols zu erbringen.

Kurze Zeit vor der Veröffentlichung dieser Untersuchungen Vongerichten's waren wir zur Synthese des 3.4-Dimethoxyphenanthrens geschritten, dabei denselben Weg verfolgend, welcher den Einen von uns zur Synthese des Phenanthrens und einiger seiner Derivate geführt hatte.

Als Ausgangsmaterialien dienten vicinaler *o*-Nitrovanillinmethyläther¹⁾ und phenyllessigsäures Natrium, welche nach der Perkin'schen Reaction zu (α)-Phenyl-2-Nitro-3.4-Dimethoxyzimmtsäure condensirt wurden. Die Diazoverbindung der entsprechenden Aminosäure verliert in schwefelsaurer Lösung Stickstoff und Wasser unter Bildung der 3.4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure, welche dann bei der Destillation in Kohlensäure und Dimethoxyphenanthren zerfällt.



Der Beweis für die Stellung der beiden Methoxygruppen in 3 und 4 ist durch die Synthese gegeben, da unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen eine intramolekulare Umlagerung als ausgeschlossen gelten muss.

Dieses synthetische 3.4-Dimethoxyphenanthren erwies sich als identisch mit dem gleichzeitig durch Vongerichten²⁾ aus Methylmorphol, dem Abbauprodukt des Codeins, dargestellten Dimethylmorphol. Die Identität ergab sich aus den übereinstimmenden Eigenschaften beider Substanzen und ihrer Pikrate, sowie aus dem Vergleich ihrer charakteristischen, leicht rein zu erhaltenden Dibromsubstitutionsproducte.

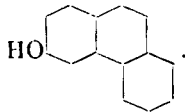
Um zum Morphol selbst zu gelangen, versuchten wir die Methoxygruppen des synthetischen Dimethoxyphenanthrens zu ver-

¹⁾ Constitutionsbeweis siehe diese Berichte 32, 503.

²⁾ Siehe nächste Abhandlung.

seifen. Die Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 130—135°, durch welche Vongerichten¹⁾ Methylmorphenol in Morphenol überführen konnte, verlief jedoch beim Dimethylmorphol in unerwarteter Weise. Es resultirte zwar ein in verdünnten, wässrigen Alkalien lösliches Product, dessen Analysenzahlen aber für ein Mono-oxyphenanthren sprachen. Diese Vermuthung wurde bestätigt durch die Analyse der Acetylverbindung des Phenanthrols. Es hatte somit die Jodwasserstoffsäure nicht nur die Methylgruppen abgespalten, sondern auch eine reducirende Wirkung ausgeübt. Veränderte Versuchsbedingungen führten nur zu schlechteren Ausbeuten, ohne dass das intermediär entstehende Dioxyphenanthren erhalten werden konnte.

Man hätte nach den Beobachtungen über die erschwerte Reactionsfähigkeit beiderseitig durch Orthosubstituenten eingeengter Radicale erwarten sollen, dass die geschützte Oxygruppe in 4 intact geblieben sei. Ein Vergleich mit dem 4-Oxyphenanthren, dessen Darstellung von mir und Hrn. Jäckel in einer der folgenden Abhandlungen beschrieben wird, entschied jedoch in anderem Sinne, sodass der Hydroxylgruppe des in Frage kommenden Phenanthrols nur die Stellung 3 zukommen kann.

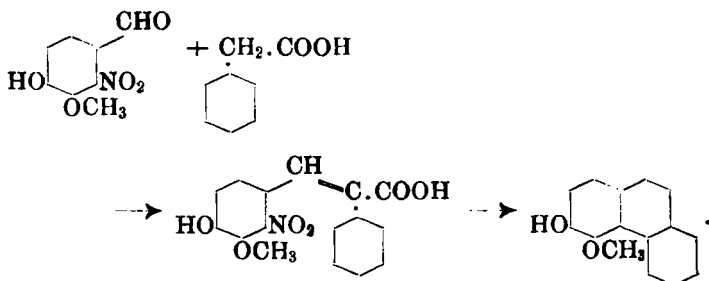


Die Abspaltung der Methylgruppen gelang uns schliesslich dadurch, dass wir Dimethylmorphol mit Eisessig, der bei 0° mit Salzsäure gesättigt war, auf 150° erhitzen. Zwar konnte das Product, wahrscheinlich in Folge der Beimengung von Monoxyphenanthren, ebenso wenig wie das daraus hergestellte Diacetylderivat und dessen Chinon in reinem Zustand erhalten werden, doch sprechen die charakteristischen Eigenschaften der Producte, besonders die ausgeprägten Farbenreactionen des Diacetylmorpholchinons, auch hier für die Identität.

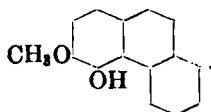
Von besonderer Wichtigkeit für die Constitutionsfrage des Morphins war es, zu entscheiden, welches der beiden Hydroxyle des Morphols dem Phenolhydroxyl des Morphins entsprach. Um daher zu ermitteln, welche Stellung der Methoxylgruppe im Acetylmethylmorphol, dem Abbauprodukt des Codeins, zukommt, stellten wir auch das in 3 acetylirte und in 4 methylirte 3,4-Dioxyphenanthren synthetisch dar. Dasselbe ergab sich durch die analogen Reactionen, wie sie schon beim Dimethylmorphol angedeutet wurden, nur dass an

¹⁾ Diese Berichte 32, 359.

Stelle des Nitrovanillinmethyläthers das vicinale *o*-Nitrovanillin zum Aufbau verwendet wurde.



Das synthetische 3-Oxy-4-methoxyphenanthren unterscheidet sich durch sein Verhalten gegen verdünnte wässrige Alkalien, wie auch durch den Schmelzpunkt seines Acetylderivates ganz erheblich vom Methylmorphol Vongerichten's, sodass ohne Zweifel dem Spaltungsproduct des α -Methylmorphimethins aus Codein nur die Formel eines 3-Methoxy-4-oxyphenanthrens zukommen kann.

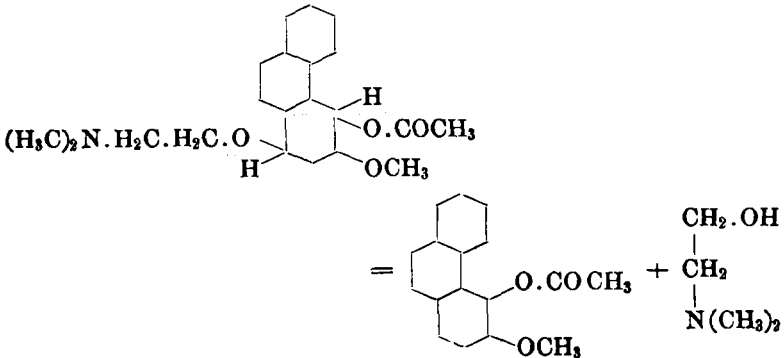


Das synthetische 3-Oxy-4-methoxyphenanthren werden wir in der Folge mit »Isomethylmorphol« bezeichnen.

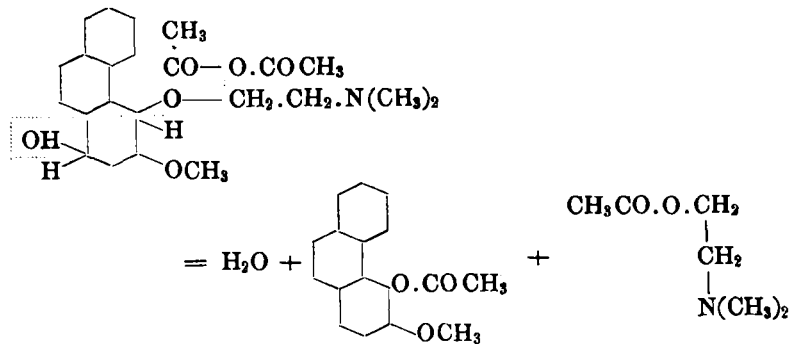
Weniger günstig liegen die Verhältnisse für die experimentelle Entscheidung der Frage, ob das freie, nichtmethylirte Hydroxyl des Methylmorphols dem Brücken-Sauerstoff oder dem alkoholischen Hydroxyl des Morphins entstammt. Es scheinen uns jedoch eine Reihe von Thatsachen für die erste Annahme zu sprechen.

Morphin und Codein verlieren beim Erhitzen mit Säuren auf 140° ein Molekül Wasser unter Bildung von Apomorphin resp. Apocodein. Dieser Vorgang kann nur so erklärt werden, dass das alkoholische Hydroxyl mit einem der additionellen Wasserstoffatome als Wasser austritt, da im Apocodein der Oxazinring und die Methoxygruppe erhalten sind. Vergleicht man mit diesen Versuchsbedingungen jene, welche von den Methylhydroxyden des Morphins und Codeins oder vom Methylmorphimethin zum Morphol führen, so liegt der Gedanke nahe, dass bei der Abspaltung des Oxäthylamins ein ähnlicher Vorgang stattfindet.

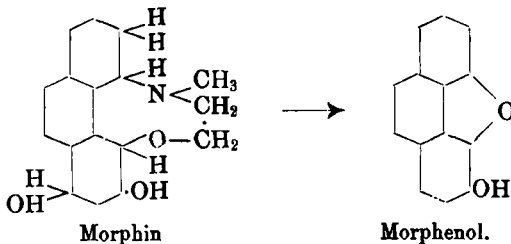
Diese Anschauung steht im Widerspruch zu den Ansichten Knorr's, der die Spaltung des Methylmorphimethins folgendermaassen formulirt¹⁾:



Mit der gleichen Berechtigung dürfte jedoch der Vorgang auch in dieser Weise ausgelegt werden:



Auch die Bildung des Morphenols deutet, wie Vongerichten gezeigt hat²⁾, darauf hin, dass der ätherartig gebundene Sauerstoff des Morphenols dem Oxazinring des Morphins entstammt.

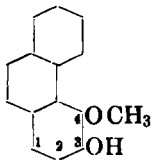


¹⁾ Diese Berichte 22, 1117 und 32, 747 (33, 356 Anmerkung).

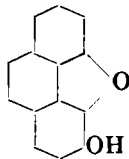
²⁾ Diese Berichte 33, 356.

Ganz besonders möchten wir auf die übereinstimmenden Eigenschaften des Methylmorphols mit Thebaol im Gegensatz zu Isomethylmorphol, Morphenol und (α)-Pseudothebaol hinweisen.

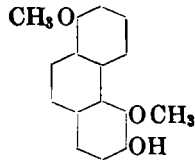
Die nicht veresterte Hydroxylgruppe dieser drei letzteren Phenanthrenderivate befindet sich in Stellung 3,



Isomethylmorphol

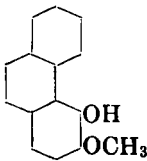


Morphenol

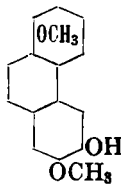
 α - ψ -Thebaol.

Diese Phenanthrole sind sehr beständig, ihre alkalischen Lösungen lassen sich ohne Zersetzung anhaltend kochen, während Methylmorphol, Morphol und Thebaol in alkalischer Lösung schon in der Kälte durch den Sauerstoff der Luft zerstört werden.

Es lässt sich daher wohl mit Recht annehmen, dass auch im Thebaol das freie Hydroxyl sich in der gleichen Stellung, in 4, befindet, wie im Methylmorphol, sodass die Formel Freund's (I)¹⁾ für Thebaol umzuändern wäre in Formel (II):

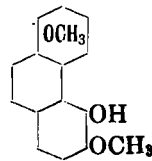


Methylmorphol



I.

Thebaol

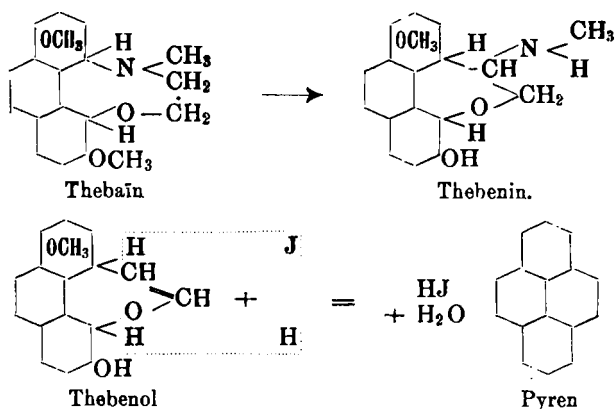


II.

Diese Behauptung steht keineswegs im Widerspruch zu den Beobachtungen Freund's. Der von ihm beim Abbau des Thebaïns bemerkte Geruch nach Vanillin, dessen Auftreten Freund in erster Linie zu seiner Formulierung des Thebaols veranlasste, lässt sich auch der Bildung von Isovanillin zuschreiben. Andererseits erklärt sich bei dieser Constitution des Thebaols der Uebergang des Thebaïns in Thebenin, Thebenol und besonders Pyren²⁾ am einfachsten.

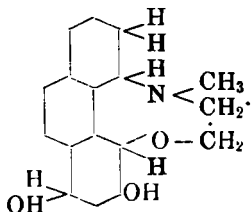
¹⁾ Diese Berichte 30, 1372; 32, 176.

²⁾ Diese Berichte 32, 176.



Nun kann aber das freie Hydroxyl des Thebaols nur dem ringförmig gebundenen Sauerstoff des Thebains entsprechen, der bei der Analogie beider Alkaloide berechnete Rückschluss auf das Morphin drängt zur Annahme, dass auch im Methylmorphol das freie Hydroxyl dem Oxazinring entstammt.

Wir möchten somit in Uebereinstimmung mit Vongerichten¹⁾ der Knorr'schen Formel II für Morphin²⁾



den Vorzug geben, hypothetisch sind in derselben die Haftstellen des additionellen Wassers.

Experimenteller Theil.

I. Synthese von Dimethylmorphol.

(α)-Phenyl-2-nitro-3.4-dimethoxyzimmtsäure,
 $C_6H_2(CH:C[COOH]C_6H_5)(NO_2)(OCH_3)_2[1:2:3:4]$.

16 g bei 120° getrocknetes phenylessigsaures Natrium und 21 g vicinaler *o*-Nitrovanillinmethyläther, dessen Darstellung wir an anderer Stelle beschrieben haben³⁾, werden in 105 ccm Essigsäureanhydrid

¹⁾ Diese Berichte 33, 356.

²⁾ Diese Berichte 32, 747 (33, 356 Anmerkung).

³⁾ Diese Berichte 32, 3407. Der Schmelzpunkt des vicinalen *o*-Nitrovanillinmethyläthers liegt bei 55–56°, in der citirten Abhandlung unterblieb aus Versehen diese Angabe.

eingetragen. Das Gemenge verwandelt sich beim Durchschütteln in eine schleimige Masse und bildet nach 22–24-stündigem Erhitzen eine rothbraune Lösung, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Erwärmen mit der dem angewandten Essigsäureanhydrid gleichen Menge Wasser wird eine klare Lösung erzielt, aus welcher sich beim Abkühlen die substituirte Zimmtsäure in schwach gelb gefärbten Krystallen abscheidet. Die Ausbeute beträgt circa 70 pCt. der Theorie.

Um die Säure von einem gleichzeitig gebildeten Stilbenderivat zu trennen, wird das Rohproduct in Ammoniak gelöst und die filtrirte Lösung mit Säuren gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (1 Th. Substanz in 28 Th. Alkohol und 14 Th. Wasser) oder verdünnter Essigsäure erhält man das Product in schwach gelb gefärbten Nadeln oder Stäbchen, die den Schmp. 225° (corr.) zeigen und sich am Licht allmählich rothbraun färben.

Die Säure ist leicht löslich in Aceton, heissem Alkohol oder Eisessig, schwerer in Aether, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Wasser oder Ligroin.

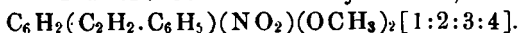
0.2033 g Sbst.: 0.4630 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 6.3 ccm N (16°, 765 mm).

C₁₇H₁₅NO₆. Ber. C 62.00, H 4.56, N 4.25.

Gef. » 62.11, » 4.67, » 4.27.

Von den Salzen der Säure sind das Blei- und Silber-Salz amorph, desgleichen das blaugrüne Kupfer- und gelbliche Eisen-Salz. Das Platinsalz wird als gelblicher, das Quecksilbersalz als farbloser, krystallinischer Niederschlag erhalten.

2-Nitro-3,4-dimethoxystilben,



Wie eben erwähnt, bildet sich gleichzeitig mit der Nitrodimethoxyphenylzimmtsäure in geringer Menge (etwa 1–2 pCt.) ein zweites Product, das durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure entsteht, und auf Grund seiner Zusammensetzung und seiner Unlöslichkeit in Alkalien als ein Stilbenderivat angesehen werden muss. Die beim Lösen des Rohproductes vorhergehender Condensation in Ammoniak zurückbleibende gelbe Substanz wird auf dem Filter gesammelt und aus heissem Alkohol (Löslichkeit ungefähr 1:20) umkrystallisirt.

Das Nitrodimethoxystilben krystallisirt in citronengelben, sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 122–123° (corr.); es ist leicht löslich in Aether, Aceton, heissem Eisessig oder Toluol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser.

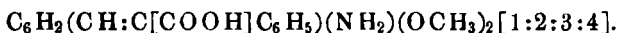
0.1946 g Sbst.: 0.4817 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.1949 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 753 mm).

C₁₆H₁₅NO₄. Ber. C 67.37, H 5.26, N 4.91.

Gef. » 67.51, » 5.39, » 5.09.

Es gelingt nicht, dieses Stilbenderivat aus der Phenylnitrodimethoxyzimmtsäure direct darzustellen. Diese wird bei längerem Erhitzen in Eisessiglösung auf 200° garnicht verändert, bei höherer Temperatur dagegen tritt gänzliche Verkohlung ein. Auch Veränderungen der Condensationsbedingungen, wie eine 24 Stunden übersteigende Einwirkungsdauer, oder Erwärmen auf höhere Temperaturen als 100° bleibt ohne wesentlichen Einfluss auf die Kohlensäureabspaltung.

(α)-Phenyl-2-amino-3.4-dimethoxyzimmtsäure.



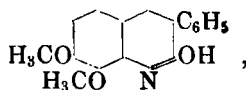
Die Lösung von 200 g Eisensulfat in 600 ccm Wasser wird mit 800 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt und erhitzt. Sobald diese Reductionsmischung auf 93° erwärmt ist, trägt man 33 g Nitrosäure, in 200 ccm verdünntem Ammoniak gelöst, allmählich ein und digerirt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Aus der vom Eisenschlamm heiss filtrirten und sodann abgekühlten Lösung scheidet sich beim Ansäuern die Aminosäure in gelblichen Flocken ab. Durch Umkrystallisiren aus der 40-fachen Menge heissem Alkohol erhält man sie in flachen, gelblichen Prismen vom Schmp. 179° (corr.). Dieselben sind leicht löslich in Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform, heissem Benzol, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Ligroin. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1854 g Sbst.: 0.4629 g CO₂, 0.0942 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₇H₁₇NO₄. Ber. C 68.23, H 5.68, N 4.68.

Gef. » 68.09, » 5.65, » 5.17.

Die Aminosäure kann durch längeres Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, oder noch leichter durch Erwärmen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und einer Spur concentrirter Schwefelsäure in das zugehörige Carbostyrylderivat,



übergeführt werden.

Aus heissem Toluol (Löslichkeit ca. 1:150) krystallisirt es [in farblosen, flachen, meist doppelseitig zugespitzten Nadeln, die bei 247—248° (corr.) schmelzen.

0.1618 g Sbst.: 0.4289 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.2071 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 763 mm).

C₁₇H₁₅NO₃. Ber. C 72.59, H 5.33, N 4.98.

Gef. » 72.29, » 5.69, » 5.04.

3.4-Dimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure (Dimethylmorphol-9-carbonsäure).

Versetzt man die diazotirte Lösung von 1 Theil Aminosäure in 40 Theilen 13-procentiger Schwefelsäure nach dem Filtriren mit molekularem Kupferpulver¹⁾, so beginnt sofort eine lebhafte Gasentwicklung. Die Zersetzung der Diazoverbindung ist beendet, sobald die überstehende Flüssigkeit eine ausgesprochene blaugrüne Färbung angenommen hat.

Die gebildete Phenanthrencarbonsäure wird mit dem Kupferpulver auf dem Filter gesammelt und in Natronlauge suspendirt. Aus der filtrirten alkalischen Lösung erhält man auf Säurezusatz einen amorphen, graugefärbten Niederschlag, der sich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol (Löslichkeit ca. 1:40) unter Zusatz von Thierkohle reinigen lässt.

Die Dimethylmorpholcarbonsäure krystallisirt in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 227–228° (corr.), sie löst sich leicht in Aceton, heissem Eisessig, weniger leicht in Aether, Benzol, und ist unlöslich in Wasser oder Ligroin. Die Ausbeute beträgt 70–80 pCt. der Theorie.

0.2008 g Sbst.: 0.5322 g CO₂, 0.0908 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.28, » 5.03.

Das Eisensalz der Säure bildet kurze, feine, gelbliche Nadeln, das Platinsalz wird als krystallinischer, das Kupfersalz als hellgrüner, amorpher Niederschlag erhalten. Auch das farblose Quecksilber- und Blei-Salz sind amorph.

3.4-Dimethoxyphenanthren. (Dimethylmorphol).

Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Dimethylmorpholcarbonsäure gelingt am besten durch Destillation der Letzteren im Vacuum bei ca. 300 mm Druck. Die Destillation wird am zweckmässigsten in einem Kölbchen mit niedrig angesetztem Abflussrohr und angeschmolzener Vorlage ausgeführt. Das Destillat erstarrt beim Uebergiessen mit Aether zu einer farblosen, festen Masse, die sich allmählich in Aether löst. Um unverändert gebliebene Carbonsäure zu entfernen, schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak durch und erhält das Dimethylmorphol nach Verdampfen des Aethers als schwer krystallisirendes, röthliches Oel, welches zur weiteren Reinigung im Vacuum fractionirt wird. Die reine Substanz geht unter 112 mm Druck bei 298–303° (132 mm bei 305–310°) als hellgelbes, zähflüssiges Oel über, das beim Reiben bald krystallinisch

¹⁾ Bereitet nach Gattermann, diese Berichte 23, 1218 (33, 169 Anm).

erstarrt. Nach dem Abpressen auf Thon und Lösen in wenig Alkohol scheiden sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser farblose, glänzende Kryställchen ab, die unter dem Mikroskop als annähernd quadratische Blättchen mit abgeschragten Ecken erscheinen. Die Substanz schmilzt bei 44°, sie ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und kaum löslich in Wasser.

0.3732 g Sbst.: 1.1030 g CO₂, 0.1992 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.61, » 5.93.

Bringt man zur concentrirten, alkoholischen Lösung des reinen Dimethylmorphols ungefähr das 1½—2-fache der berechneten Menge 5-procentiger alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheidet sich sofort das Pikrat des Dimethylmorphols in rubinrothen Krystallen ab, die den Schmelzpunkt 105—106° besitzen. Schon geringe Verunreinigungen drücken jedoch den Schmelzpunkt um 10—15° herunter.

Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wird das Pikrat unter öligter Abscheidung des Dimethylmorphols zerlegt, sodass diese Methode zweckmässig für die Isolirung des Dimethoxyphenanthrens verwandt werden kann. Niedriger schmelzendes Pikrat lässt sich zwar aus verdünntem, Pikrinsäure haltigem Alkohol umkrystallisiren, gewinnt jedoch dabei nicht an Reinheit. Beim Lösen in reinen, nicht Pikrinsäure haltigen, organischen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Toluol, wird das Pikrat in seine Componenten gespalten.

0.2026 g Sbst. (Schmp. 95—96°): 16.5 ccm N (19°, 743 mm). — 0.1760 g Sbst. (Schmp. 105—106°): 0.3647 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂ · C₆H₃N₃O₇. Ber. N 8.99, C 56.53, H 3.64.

Gef. » 9.09, » 56.51, » 3.80.

Dibrom-dimethyl-3,4-dioxyphenanthren (Dibrom-dimethylmorphol).

Versetzt man die Lösung von 4 g Dimethylmorphol in 20 ccm Chloroform allmählich mit 5.5 g Brom, ebenfalls in 20 ccm Chloroform gelöst, so entwickeln sich reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterbleibt ein klebriger Rückstand, der beim Anreiben mit Eisessig bald in eine körnige, krystallinische Form übergeht und leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt werden kann. Das reine Dibromid krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 124—125°; es ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Toluol, Aether, schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Ligroin, und unlöslich in Wasser.

0.1808 g Sbst.: 0.1702 g AgBr.

C₁₆H₁₂Br₂O₂. Ber. Br 40.40. Gef. Br 40.05.

3-Oxy-phenanthren.

In der Absicht, vom Dimethylmorphol zum Morphol zu gelangen, wurde die Lösung des Dimethoxyphenanthrens in Eisessig der Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure unterworfen. Diese Methode, durch welche Vongerichten¹⁾ aus dem Methylmorphenol das Morphenol gewinnen konnte, führte hier, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, durch Ersatz eines der entmethylirten Hydroxyle durch Wasserstoff zum 3-Oxyphenanthren.

2 g Dimethylmorphol, gelöst in 40 ccm Eisessig, werden mit 20 ccm concentrirter Jodwasserstoffsäure in einem Kölbchen mit angeschmolzenem Rückflusskühler 2—3 Stdn. in einem Oelbad auf 130—135° erhitzt. Auf Zusatz von schwefeliger Säure haltigem Wasser zu der durch den Gehalt an freiem Jod stark braun gefärbten Lösung scheidet sich aus der hellgelb gewordenen Flüssigkeit ein grünlich gefärbtes Oel ab, das leicht in Aether geht. Man schüttelt den ätherischen Auszug mit Kaliumcarbonatlösung bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung durch, trennt von der wässrigen Flüssigkeit und entzieht das Oxyphenanthren dem Aether durch wiederholtes Durchschütteln mit verdünnter Kalilauge. Die alkalische Lösung wird angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein röthliches Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Aus verdünntem Alkohol unter Zufügung von Thierkohle, sodann aus heissem Petroläther umkrystallisirt, erhält man das Phenanthrol in büschelförmig gruppirten Nadeln, die bei 118—119° schmelzen und sich leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von kaltem Petroläther oder Ligroin, lösen.

0.1141 g Sbst.: 0.3617 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.59, H 5.15.

Gef. » 86.45, » 5.43.

Zur Darstellung der Acetylverbindung erhitzt man das Phenanthrol mit der 6--8-fachen Menge Essigsäureanhydrids 5 Stdn. zum gelinden Sieden, zersetzt das Anhydrid mit Wasser und Kaliumcarbonat und nimmt die ausgeschiedene halb feste Substanz mit Aether auf. Durch Umkrystallisiren des bald fest werdenden Aetherrückstandes aus verdünntem Alkohol mit Thierkohle gewinnt man das 3-Acetoxyphenanthren in glänzenden, in verdünnten Alkalien unlöslichen Schuppen vom Schmp. 114—115°.

0.1527 g Sbst.: 0.4572 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

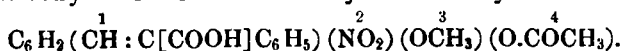
C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.35, H 5.08.

Gef. » 81.65, » 5.41.

¹⁾ Diese Berichte 32, 359.

II. Synthese von Isomethylmorphol.

(α)-Phenyl-2-Nitro-3-Methoxy-4-Acetoxyzimmtsäure.



Die Condensation des vicinalen *o*-Nitroacetvanillins mit phenyl-essigsäurem Natrium erfolgte unter analogen Bedingungen, wie sie oben bei der dimethylirten Verbindung angegeben wurden, nur dass zu der Reactionsmasse nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids noch weiter in der Wärme Wasser zugegeben wird, bis eine gelinde Trübung eintritt. Unter anhaltendem Rühren und Reiben mit dem Glasstab scheidet sich die Zimmtsäure beim Erkalten krystallinisch ab und wird, durch Umkrystallisiren aus Toluol gereinigt, in Nadeln vom Schmp. 178° (corr.) erhalten. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, heissem Eisessig oder Toluol.

0.2002 g Stbst.: 0.4441 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.2323 g Stbst.: 8.0 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₈H₁₅NO₇. Ber. C 60.50, H 4.20, N 3.92.

Gef. » 60.50, » 4.41, » 3.90.

Die entsprechende Aminoverbindung konnten wir nicht in reinem Zustand isoliren, da sie zu grosse Neigung zeigt, in ihr inneres Anhydrid, in ein Carbostyridderivat, überzugehen. Säuert man die durch Reduction der Nitrosäure mit Eisensulfat und Ammoniak erhaltene Lösung unter starkem Abkühlen an und äthert aus, so hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers im Vacuum eine krystallinische Substanz, die sich durch ihr Verhalten und ihre Zusammensetzung als 3-Phenyl-7-Oxy-8-Methoxy-2-Carbostyrid erweist. Aus heissem Toluol wiederholt umkrystallisirt, wird es in feinen, farblosen Nadeln erhalten, die bei 243° (corr.) schmelzen.

0.2016 g Stbst.: 0.5301 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.2437 g Stbst.: 11.1 ccm N (13°, 755 mm).

C₁₆H₁₃NO₃. Ber. C 71.91, H 4.87, N 5.24.

Gef. » 71.71, » 4.73, » 5.35.

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Eisessig, Alkohol oder Aceton, schwer löslich in Aether, Toluol, unlöslich in Wasser oder Ligroin.

Zur Gewinnung der

3-Oxy-4-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure

wurde daher in folgender Weise verfahren: Man versetzt unter starkem Abkühlen die erhaltene ammoniakalische Lösung der Aminosäure mit verdünnter Schwefelsäure, bis der ausgeschiedene, gelbliche, amorphe Niederschlag wieder in Lösung geht, filtrirt und diazotirt sofort. Die filtrirte Lösung des Diazosalzes wird mit molekularem Kupferpulver durchgeschüttelt, bis die Farbe der überstehenden Flüssigkeit in Blau-

grün umschlägt. Nach dem Abfiltriren zieht man das Gemenge von Säure und Kupferpulver wiederholt mit Aether aus, verdampft die ätherische Lösung nahezu zur Trockne und krystallisirt die von der braungefärbten Mutterlauge getrennte feste Substanz aus verdünntem Alkohol oder Eisessig um. Trotz wiederholten Umkrystallisirens unter Zugabe von Thierkohle, konnte die Substanz nicht rein erhalten werden.

0.1515 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3924 g CO₂, 0.0634 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 70.64, » 4.65.

Die analysirte Substanz schmolz bei 214—216° (corr.). Die Säure krystallisirte in braungefärbten Nadeln, die sich leicht in heissem Alkohol oder Eisessig (ca. 1:10) lösten.

Die Ausbeute an acetylirter Methylmorpholcarbonsäure bleibt weit hinter jener der Dimethylcarbonsäure zurück. So konnten aus 120 g Nitroacetvanillin und 80 g phenylessigsäurem Natrium als Ausgangsmaterialien nur 3 g der Phenanthrencarbonsäure von brauchbarer Reinheit erhalten werden.

3-Acetoxy-4-Methoxy-phenanthren.

(Isoacetylmethylmorphol.)

Die Zersetzung der Carbonsäure in Kohlendioxyd und Isoacetylmethylmorphol gelingt nicht durch Destillation, da die Substanz hierbei eine weitgehende Zersetzung erleidet.

Erhitzt man dagegen 2 g Carbonsäure in 30 ccm Eisessig 10 Stdn. auf 210—215° und versetzt das Reactionsproduct mit Wasser, so scheidet sich ein in Alkalien ohne Zersetzung an der Luft lösliches Oel ab, das leicht in Aether geht. Der Aetherrückstand konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sodass wir durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid die Substanz in Anbetracht der geringen Menge (ca. 0.3 g) in das leichter zu reinigende Acetylderivat umwandelten.

Dieses wird nach Zersetzen des Anhydrids in Aether aufgenommen und nach Verdunsten des Lösungsmittels als bald krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Nach dem Aufkochen mit Thierkohle scheidet es sich beim Abkühlen aus der wässrig-alkoholischen Lösung in sternförmig gruppirten, flachen Spiessen ab, die bei 93—94° schmelzen.

0.1361 g Sbst.: 0.3829 g CO₂, 0.0652 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.72, » 5.32.