

287. E. Vongerichten: Ueber den Nachweis der Identität von Dimethylmorphol und 3.4-Dimethoxyphenanthren.

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

Die von Rob. Pschorr¹⁾ aufgefundene Synthese des 3.4-Dimethoxyphenanthrens mit Hilfe des *ν*-o-Nitrovanillinmethyläthers veranlasste die Darstellung des Dimethylmorphols aus Morphin und schliesslich dessen Identificirung mit 3.4-Dimethoxyphenanthren. Letzteres, sowie dessen nähere Derivate, wurden mir von Hrn. Rob. Pschorr als Vergleichsmaterial in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Mit dieser Identitätsnachweise finden die bei der analytischen Untersuchung der stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins früher gewonnenen Anschauungen Bestätigung in Uebereinstimmung mit den Resultaten Rob. Pschorr's, dem die Ueberführung des 3.4-Dimethoxyphenanthrens in Diacetylmorphol gelungen ist²⁾. Ich gebe im Folgenden die experimentellen Einzelheiten.

Zur Darstellung des Dimethylmorphols wurde unter Berücksichtigung der leichten Oxydirbarkeit des Methylmorphols in alkalischer Lösung an der Luft wie folgt verfahren: Je 2 g Acetylmethylmorphol wurden im geschlossenen Rohr mit einer Lösung von 0.4 g Natrium in Methylalkohol ungefähr 2 Stunden auf 100° erhitzt, nach dem Erkalten die Spitze der Röhre abgebrochen, überschüssiges Jodmethyl eingefüllt, wieder zugeschmolzen und weitere 2 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verjagen des Methylalkohols mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung einige Male mit Natronlauge ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand, ein gelbes Oel, wurde nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° an der Luft in Methylalkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die vom Methylalkohol zurückbleibende, allmählich krystallinisch erstarrende Masse wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und nochmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Dimethylmorphol in weissen Blättchen, die bei 44° schmelzen. Mit Pikriensäurelösung übergossen, liefern sie nach dem Aufkochen rothe Krystalle eines bei 104—105° schmelzenden Pikrats, dessen Schmelzpunkt schon durch sehr geringe Verunreinigung unter 100° erniedrigt wird. In Chloroform mit der berechneten Menge Brom behandelt, liefert das Dimethylmorphol, auch das rohe ölige Product direct, ein bei 125° schmelzendes Dibromderivat, das seiner grossen Neigung zum Krystallisiren

¹⁾ Siehe vorstehende Abhandlung.

²⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, dass das dem Morphol entsprechende 3.4-Dioxyphenanthrenchinon (diese Berichte 32, 1522) als orthochinoider Beizenfarbstoff einiges theoretische Interesse verdienen dürfte.

und seines scharfen Schmelzpunktes halber sich vorzüglich zur Charakterisirung des Dimethylmorphols eignet. Die Analyse des Dibromdimethylmorphols ergab:

0.131 g Sbst.: 0.235 g CO₂, 0.038 g H₂O. — 0.1415 g Sbst.: 0.1335 g AgBr.

C₁₆H₁₂Br₂O₂. Ber. C 48.48, H 3.03, Br 40.40.

Gef. » 48.92, » 3.22, » 40.15.

Die Oxydation des Dimethylmorphols gab ein Chinon, das ebensowenig wie das entsprechende Azin bisher in krystallisirter Form erhalten wurde. Das Azin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Die gefundenen Thatsachen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

| | Dimethylmorphol aus Morphin | 3.4-Dimethoxyphenanthren |
|----------------------|---|-----------------------------------|
| Dimethoxyphenanthren | glänzende Blättchen Schmp. 44° | glänzende Blättchen Schmp. 44° |
| Pikrat | Schmp. 104—105° | Schmp. 105—106° |
| Dibromderivat | flache Nadeln, Schmp. 125° | flache Nadeln, Schmp. 124—125° |
| Chinon | des Diacetylmorphols und 3.4-Diacetoxyphenanthrens zeigen gleiche Farbenreactionen beim Uebergiessen mit alkoholischer Natronlauge. | |
| Chinon | des Morphols und 3.4-Dioxyphenanthrens geben die gleichen Ausfärbungen auf gebeizten Stoffen. | |

Bei der Darstellung des Dimethylmorphols aus Acetylmethylmorphol wurde als Nebenproduct ein Körper mit dem Schmp. 264° beobachtet, der dann entsteht, wenn die alkalische Methylmorphollösung nicht genügend vor Luftzutritt geschützt wird. Derselbe ist in Eisessig schwer löslich und gab bei der Analyse: C = 81.72, H = 5.27 pCt. Darnach scheint er ein dem Dimethylmorphol entsprechendes Derivat eines Biphenanthryls zu sein.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium.