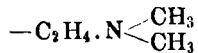


553. Ludwig Knorr: Ueber synthetische Basen aus Methylmorphol und Thebaol und ihr Verhalten gegen die das Methylmorphimethin spaltenden Reagentien.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

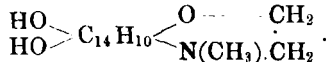
(Eingegangen am 14. August 1905.)

Die Versuche, welche ich im Nachfolgenden beschreiben werde, sind in der Absicht unternommen worden, die wichtige Frage zu entscheiden, ob der Complex

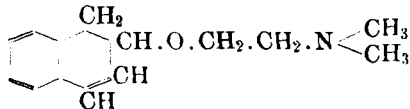


im Methylmorphimethin direct oder durch Vermittelung von Sauerstoff am Phenanthrenkern haftet.

Der seinerzeit von mir geführte Nachweis, dass dieser Complex bei der Zerlegung des Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid als Oxäthyldimethylamin¹⁾ abgespalten wird, liess sich damals nur durch die Annahme deuten, dass der indifferente Sauerstoff des Methylmorphimethins die Bindung vermittelt, und führte dementsprechend zu der Hypothese, dass im Morphin ein Oxazinring anzunehmen sei.



Diese vor 16 Jahren aufgestellte Hypothese, der sich auch Freund auf Grund seiner bei der Bearbeitung des Thebaïns gemachten Erfahrungen anschloss, verlor mit dem Anwachsen des experimentellen Materials mehr und mehr an Boden. Zunächst ergab der Hofmannsche Abbau²⁾ des synthetisch gewonnenen *Naphtalanmorpholins*³⁾ trotz der vollkommenen Analogie in den Spaltungsproducten doch so charakteristische Unterschiede in der Beständigkeit des Dihydro- β -naphtoläthers vom Oxäthyldimethylamin einerseits



und α -Methylmorphimethin andererseits, dass ich gezwungen war, die zunächst wahrscheinlichste Annahme fallen zu lassen, nach welcher der Rest des Oxäthylmethylamins



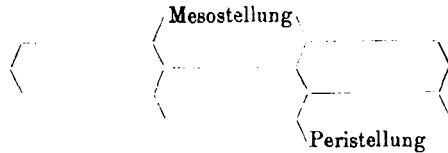
dem tetrahydrirten Phenanthrenkern des Morphins in Orthostellung, analog wie beim Naphtalanmorpholin, eingefügt angenommen wurde.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1113, [1889].

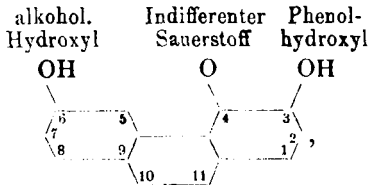
²⁾ Diese Berichte 32, 742 [1899].

³⁾ Ann. d. Chem. 307, 172.

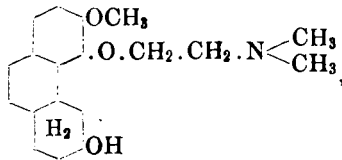
Es musste infolgedessen zunächst an die Angliederung dieses Restes in Peri- oder Meso-Stellung¹⁾ gedacht werden.



Nachdem dann die Bearbeitung des Codeinons²⁾ die nahe Beziehung des Morphins zum Thebain erschlossen hatte, ergab sich die Stellung der drei Morphinsauerstoffatome, entsprechend dem Schema:

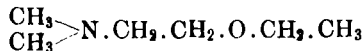


und demzufolge vom Gesichtspunkte der Oxazinhypothese aus für das Methyilmorphimethin die hypothetische Formel



mit der, wie bereits ausdrücklich betont wurde, einige Thatsachen, wie z. B. die Existenz der vier isomeren Methyilmorphimethine, nicht in Uebereinstimmung gebracht werden können.

Als es dann endlich vor Jahresfrist gelungen war, den Complex .C.C.N durch Erhitzen des Methyilmorphimethins mit Natriumäthylat, sowie auch durch Erhitzen des Thebain- und Codeinon-Jodmethylates mit Alkohol in Form des Dimethylamino-äthyläthers



aus den Morphinalkaloïden herauszuschälen, verlor die Oxazinhypothese ihre wichtigste Stütze; denn es wurde durch diese neuen Spaltungsreactionen wahrscheinlich, dass die Alkoholbasen gar nicht

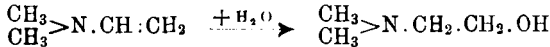
¹⁾ Bezüglich der Bezeichnung »Meso« vergleiche man diese Berichte 36, 3078, zweite Anmerkung [1903].

²⁾ Knorr, diese Berichte 36, 3074 [1903].

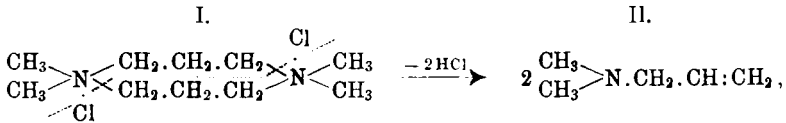
als primäre Spaltungsproducte angesehen werden dürfen, sondern dass sie erst secundär durch Anlagerung von Essigsäure an primär entstehende Vinylbasen in Form ihrer Essigester hervor-gehen¹⁾).

Um diese Frage der endgültigen Entscheidung näherzuführen, war ich bemüht, weiteres experimentelles Material herbeizuschaffen, und es bot sich mir in der Methode, die ich zur Darstellung des Aminoäther benutzt habe²⁾, ein willkommenes Hilfsmittel, um die Spaltungsstücke, welche aus dem Methylmorphimethin und Thebaïn bei der Essigsäureanhydridspaltung hervorgehen, durch ätherartige Verknüpfung wieder zu vereinigen. In der That gestattet diese Darstellungsmethode der Aminoäther die Gewinnung beliebiger Phenoläther der Hydramine, und ich konnte durch Einwirkung der Natriumsalze des Thebaols und Methylmorphols auf Chloräthyl-dimethylamin ohne Schwierigkeit die entsprechenden Phenanthroläther (Formel I und II auf S. 3146) gewinnen.

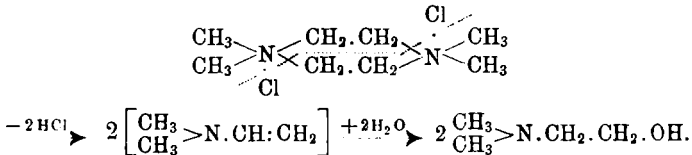
¹⁾ Leider konnte ich den directen Beweis für diese Annahme bisher deshalb noch nicht erbringen, weil es mir trotz vieler Bemühungen noch nicht gelungen ist, das Vinyl-dimethylamin darzustellen und auf seine Additionsfähigkeit zu prüfen. Doch kann ein indirecter Beweis für die Neigung dieser ungesättigten Base zur Wasseraufnahme



darin erblickt werden, dass einerseits bei der Aufspaltung des *N*-Dimethyl-*is*-trimethylen-diimin-dichlormethylates (I) durch Alkali, wie ich inzwischen mit Hrn. Roth feststellen konnte, Allyl-dimethylamin (II) unter den Spaltungsproducten erscheint:

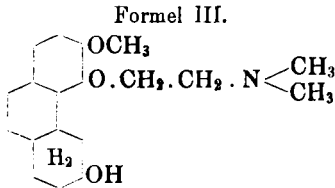
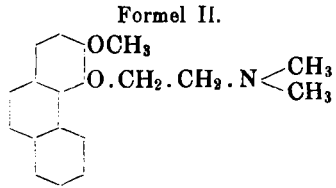
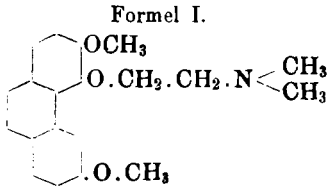


während bei der analogen Zerlegung des *N*-Dimethyl-piperazin-dichlormethylates an Stelle des erwarteten, offenbar primär gebildeten Vinyl-dimethylamins Oxäthyl-dimethylamin erhalten wurde (diese Berichte **37**, 3507 [1904]:



²⁾ Diese Berichte **37**, 3504, 3506 [1904]. Man vergleiche auch die Mittheilung von L. Knorr und G. Meyer, »Ueber den Aminoäther« im gleichen Heft (S. 3129) der Berichte.

Der Vergleich dieser synthetischen Alkaloide, namentlich des basischen Morpholäthers (Formel II) mit dem Methylmorphimethin, für



welches, wie oben ausgeführt wurde, auf Grundlage der Oxazinhypothese nur die Formel III übrig bleibt, musste die Entscheidung bringen, ob diese Formel und damit die Oxazinhypothese selbst aufrecht erhalten werden kann oder nicht.

Zunächst lässt sich mit Sicherheit erwarten, dass ein dihydriertes Phenanthrenderivat der Formel III unter Abspaltung von Wasser leicht in das rein aromatische System (Formel II) überzuführen sein muss. Diese Verwandlung konnte jedoch trotz mannigfaltigster Versuche, dem Methylmorphimethin Wasser zu entziehen, nicht realisiert werden.

Ferner zeigen die synthetischen Basen einerseits, das Methylmorphimethin andererseits im Grad der Festigkeit, mit der der Complex $\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ an dem stickstofffreien Theile haftet, ganz erhebliche Unterschiede. Ich habe die synthetischen Basen (I und II) der Einwirkung jener Reagentien unterworfen, durch welche früher die Zerlegung des Methylmorphimethins bewirkt worden ist. Es zeigte sich, dass die Spaltungen mit Salzsäuregas und mit Essigsäureanhydrid in analoger Weise, wenn auch nicht mit gleicher Leichtigkeit, verlaufen wie beim Methylmorphimethin. Dagegen erwiesen sich die Phenanthroläther gegen Natriumäthylatlösung bei 150° vollkommen beständig, während das Methylmorphimethin, wie ich vor Jahresfrist gezeigt habe, durch Natriumäthylatlösung unter Bildung von Dimethylaminoäthyläther zerlegt wird. Dieser charakteristische Unterschied im Verhalten der synthetischen Basen, verglichen mit Methylmorphimethin, liefert den zweiten gewichtigen Beweis dafür, dass die Bindung des Complexes $\text{C}_2\text{H}_4\text{.N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ im Methylmorphimethin nicht die gleiche sein kann wie bei den

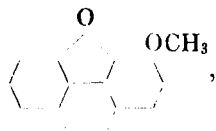
Phenanthroläthern des Oxäthyl-dimethylamins, also nicht durch einen Aethersauerstoff vermittelt sein kann.

In voller Uebereinstimmung mit diesem Ergebniss steht eine vor ganz kurzer Zeit von Pschorr und mir gemeinschaftlich gemachte, für diese Frage sehr wichtige Beobachtung, nach welcher das »Thebainon«, von dem in den drei nachfolgenden Mittheilungen die Rede sein wird, in gleicher Weise wie Methylmorphimethin durch Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Oxäthyl-dimethylamin zerlegt wird, obschon diese Verbindung keinen indifferenten Sauerstoff mehr enthält.

Die Annahme eines Oxazinringes im Morphin und Thebain hat sich somit als unhaltbar erwiesen.

Sie hat trotzdem als Arbeitsbypothese gute Dienste geleistet, indem ihre experimentelle Prüfung die Kenntniss des Morpholins¹⁾, des Aminoalkohols und Aminoäthers, sowie zahlreicher Abkömmlinge dieser interessanten Muttersubstanzen erschlossen hat.

Wenn somit der indifferente Sauerstoff in den Morphinumalkaloiden²⁾ nicht in dem *N*-haltigen Seitenring steht, so bleibt kein Zweifel übrig, dass er, wie in dem von Vongerichten entdeckten Methylmorphinphenol,



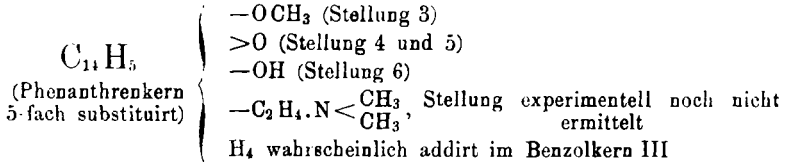
dem Spaltungsproduct des β -Methylmorphimethins, als Glied eines Furanringes, eine Mesobrücke zwischen den Stellen 4 und 5 des Phenanthrenkernes bildend, angenommen werden muss.

Der Complex $-C_2H_4.N.CH_3$ muss dem entsprechend im Methylmorphimethin und den Morphinumalkaloiden ebenso mit Kohlenstoffbindung am Phenanthrenkern haften, wie das von Pschorr und seinen Mitarbeitern bereits für das Apomorphin und Thebenin in ausgezeichneten Arbeiten experimentell mit Sicherheit festgestellt worden ist.

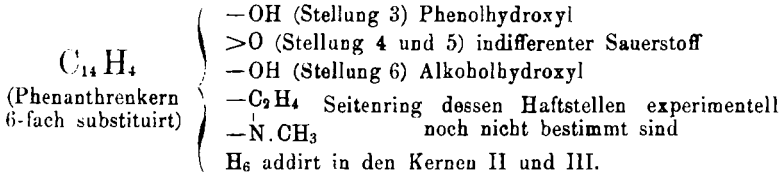
¹⁾ Trotzdem eine directe Beziehung der synthetisch dargestellten »Morpholinbasen« mit dem Morphin demnach nicht besteht und der Name »Morpholin« somit seine eigentliche Bedeutung verloren hat, glaube ich doch, dass es zweckmässig ist, diesen einmal eingebürgerten Trivialnamen beizubehalten und ihn nicht durch einen unbequemen, schleppenden Namen, wie etwa »Tetrahydrooxazin« zu ersetzen.

²⁾ Ich verstehe unter dieser Bezeichnung die drei Alkaloide Morphin, Codein und Thebain, deren nahe Verwandtschaft zu dieser Zusammenfassung berechtigt.

Die Formel des Methylmorphimethins $C_{19}H_{23}NO_3$ lässt sich demnach auflösen in:



und das Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ erhält dem entsprechend die aufgelöste Formel:



Die beispiellos leicht erfolgende Ablösung des als Seitenring angefügten dreigliedrigen Complexes $C_2H_4N \cdot CH_3$, die z. B. beim Thebain- und Codeinon-Jodmethylat schon beim Erhitzen mit Alkohol erfolgt, also noch leichter eintritt als selbst die Lösung der Kohlenstoffbindung im Chloral, und ebenso die Verschiebungen von Substituenten, von denen in der nächst folgenden Mittheilung die Rede sein wird, beweisen, dass die Substituenten in dem reducirten Theil des Phenanthrenkernes eine verblüffende Beweglichkeit zeigen, ähnlich wie in jenen merkwürdigen Verbindungen von chinoödem Typus¹⁾, die in den letzten Jahren durch interessante Arbeiten von Zincke, Auwers, Bamberg und Anderen bekannt geworden sind.

Experimenteller Theil.

Zur Prüfung der Methode wurde zunächst der

Phenyläther des Oxäthyl-dimethylamins

durch Einwirkung von salzsaurem Chloräthyl-dimethylamin auf Phenolnatrium dargestellt²⁾.

8 g salzsaures Chloräthyl-dimethylamin, 8 g Phenol und 2.3 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol wurden einige Stunden auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Ansäuern und mässigen Verdünnen mit Wasser durch Wasserdampf von Alkohol und Phenol

¹⁾ Man vergleiche meine Ausführungen in diesen Berichten 37, 3503 [1904].

²⁾ Phenyläther von Hydraminen sind auf anderem Wege bereits von Gabriel und seinen Mitarbeitern erhalten worden. Siehe z. B. diese Berichte 22, 3256 [1889]; diese Berichte 24, 189, 2637, 3232 [1891].

befreit. Auf Zusatz von Alkali schied sich dann der Dimethylaminoäthyl-phenyl-äther als Oel ab. Er wurde mit Aether gesammelt, mit Aetzkali getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Sdp. 232° bei 750 mm (F. g. i. D.) Ausbeute 6 g destillierte Base. Der Dimethylaminoäthyl-phenyl-äther besitzt einen schwachen Geruch; er ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1626 g Sbst.: 0.4324 g CO₂, 0.1378 g H₂O. — 0.2009 g Sbst.: 14.7 ccm N (15°, 754 mm).

C₁₀H₁₅NO. Ber. C 72.64, H 9.20, N 8.47.

Gef. » 72.53, » 9.42, » 8.50.

Das *Aurat* der Base ist sehr charakteristisch. Es kommt aus der heissen, wässrigen Lösung in glänzenden gelbrothen Krystallblättchen vom Schmp. 124—125°.

0.2450 g Sbst.: 0.0960 g Au.

C₁₀H₁₅NO.HAuCl₄. Ber. Au 39.03. Gef. Au 39.13.

Methylmorpholäther des Aethanol-dimethylamins.

3-Methoxy-4-[Dimethylaminoäthoxy]-phenanthren.

8.5 g salzsaures Chloräthyl-dimethylamin, 14.5 g Methylmorphol und 2.8 g Natrium wurden, in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst, im Einschlussrohr, aus welchem die Luft durch Stickstoff verdrängt worden war, 6 Stunden auf 150—160° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde sofort nach dem Oeffnen des Rohres mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol durch Dampf abgeblasen. Zur Entfernung des unveränderten Methylmorphols (5 g) wurde die saure Lösung mit Aether extrahirt. Während des Schüttelns mit Aether erstarrte eine vorher aus der Flüssigkeit ölig abgeschiedene Substanz zu flimmernden, silberweissen Kryställchen, die als das salzsaure Salz des gesuchten basischen Methylmorpholäthers erkannt wurden. Das Salz wurde zuerst aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt und dann aus Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 9.5 g.

Dieses in Wasser recht schwer lösliche *Hydrochlorat* der Base besitzt sehr charakteristische Eigenschaften. Es krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen. Schmp. 214—215°.

Zur Analyse diente die bei 120° getrocknete Substanz:

0.2725 g Sbst.: 0.1195 g AgCl. — 0.2990 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₉H₂₁O₂N.HCl. Ber. Cl 10.69, N 4.22.

Gef. » 10.84, » 4.03.

Durch Umsetzung des Salzes mit Pikrinsäure in heisser, absolut-alkoholischer Lösung gewinnt man das *Pikrat*, das sich schon in der Hitze in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 189° abscheidet.

0.1700 g Sbst.: 0.3557 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₉H₂₁O₂N.C₆H₃N₃O₇. Ber. C 57.23, H 4.62, N 10.68.

Gef. » 57.06, » 4.61, » 10.72.

Die aus den Salzen abgeschiedene *freie Base* stellt ein farbloses, klares, dickflüssiges Oel dar, das bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1731 g Sbst.: 6.7 ccm N (19°, 749 mm).

C₁₉H₂₁O₂N. Ber. N 4.75. Gef. N 4.39.

Versetzt man die methylalkoholische Lösung der Base mit überschüssigem Jodmethyl, so beginnt nach kurzer Zeit die Krystallisation des *Jodmethylats*, das nach dem Trocknen ohne Zersetzung bei 196—198° schmilzt.

0.1882 g Sbst.: 0.1025 g AgJ.

C₁₉H₂₁O₂N.CH₃J. Ber. J 29.02. Gef. J 29.44.

Thebaoläther des Aethanol-dimethylamins.

3.6-Dimethoxy-4-[Dimethylaminoäthoxy]-phenanthren.

In gleicher Weise wie die Base aus Methylmorphol wurde auch der Thebaoläther des Aethanoldimethylamins bereitet. 12 g Thebaol lieferten 8.5 g des basischen Thebaoläthers; 4.5 g unverändertes Thebaol wurden zurückgewonnen.

Die Base stellt ebenso wie die aus Methylmorphol ein dickflüssiges Oel dar, das bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Sie wurde deshalb in Form des charakteristischen, sehr schwer löslichen *Pikrates*, dass sich aus der siedenden absolut-alkoholischen Lösung in feinen verfilzten Nadelchen vom Schmp. 186° abscheidet, zur Analyse gebracht.

0.1295 g Sbst.: 0.2660 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.2437 g Sbst.: 21.5 ccm N (19°, 751 mm).

C₂₀H₂₃NO₃.C₆H₃N₃O₇. Ber. C 56.30, H 4.73, N 10.11.

Gef. » 56.02, » 4.89, » 10.02.

Das *Jodmethylat* des basischen Thebaoläthers krystallisiert beim Versetzen einer 10-procentigen methylalkoholischen Lösung der Base mit überschüssigem Jodmethyl in glänzenden Blättchen aus, die 1½ Mol. Krystallalkohol enthalten.

1.1388 g lufttrockne Sbst.: 0.1045 g Verlust bei 120°.

C₂₀H₂₃NO₃.CH₃J + 1½ CH₃.OH. Ber. CH₃.OH 9.30. Gef. CH₃.OH 9.18.

Das getrocknete Präparat zeigt den Schmp. 199—200° und die erwartete Zusammensetzung.

0.1240 g Sbst.: 0.2448 g CO₂; 0.0637 g H₂O. — 0.2474 g Sbst.: 0.1243 g AgJ.

C₂₀H₂₃NO₃.CH₃J. Ber. C 53.98, H 5.57, J 27.16.

Gef. » 53.84, » 5.71, » 27.14.

Spaltung des Methylmorpholäthers des Aethanol-dimethylamins durch Salzsäuregas.

Die Spaltung wurde in ähnlicher Weise durchgeführt wie beim Methylmorphimethin¹⁾.

Beide Spaltungen verlaufen in ganz analoger Weise. Als Spaltungsproducte des Methylmorpholderivates wurden nachgewiesen Morphol, Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin.

Die basischen Spaltungsproducte entstehen, wie früher nachgewiesen²⁾ worden ist, secundär durch die Einwirkung des Alkalis auf primär gebildetes Chloräthyl-dimethylamin.

Das *Morphol* wurde in Form seines Diacetylderivates vom Schmp. 159^o, der Tetramethyläthylendiamin als Pikrat vom Zersetzungspunkt 252—255^o analysirt.

Diacetylmorphol: 0.1465 g Sbst.: 0.3984 CO₂, 0.0616 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 73.47, H 4.76.

Gef. » 73.24, » 4.90.

Tetramethyläthylendiamin-pikrat: 0.2465 g Sbst.: 42.5 ccm N (18^o, 749 mm).

C₄H₁₆N₂.2C₆H₃N₃O₇. Ber. N 19.48. Gef. N 19.61.

Spaltung des Methylmorpholäthers des Aethanol-dimethylamins durch Essigsäureanhydrid.

Der Methylmorpholäther des Aethanoldimethylamins wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in gleicher Weise zerlegt wie Methylmorphimethin³⁾.

2 g des salzsauren Salzes des Aethers wurden mit Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid 48 Stunden auf 180^o erhitzt. Der Rohrinhalt wurde genau in derselben Weise verarbeitet wie es seiner Zeit für die Spaltung des Methylmorphimethins angegeben worden ist. Das basische Spaltungsproduct erwies sich als *Aethanoldimethylamin*, das in Form seines charakteristischen *Goldsalzes* identificirt wurde.

Das stickstofffreie Spaltungsproduct, *Methylmorphol*, wurde als *Acetylderivat* vom Schmp. 130^o analysirt. Ausbeute 75 pCt. der Theorie.

¹⁾ Knorr, diese Berichte 27, 1144 [1894]; 37, 3495 [1904].

²⁾ Knorr, diese Berichte 37, 3507 [1904].

³⁾ Knorr, diese Berichte 22, 1113 [1889].

0.2031 g Sbst. 0.5683 g CO₂, 0.0938 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.31, » 5.44.

Spaltung des Thebaoläthers des Aethanol-dimethylamins, durch Essigsäureanhydrid.

Während das Thebaïn schon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid leicht in Thebaol und Aethanolmethylamin zerfällt¹⁾, kann der Thebaoläther des Aethanol dimethylamins durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht zerlegt werden. Dagegen gelingt die Aufspaltung leicht unter den Versuchsbedingungen, die Knorr bei der Aufspaltung des Methylmorphimethins seiner Zeit zur Anwendung gebracht hat.

2.5 g des Thebaoläthers vom Aethanoldimethylamin wurden mit der 8-fachen Menge Essigsäureanhydrid 48 Stunden auf 170° erhitzt. Als Spaltungsproducte wurden aus dem Rohrinhalt in bekannter Weise isolirt: *Thebaol*, das als *Acetylderivat* und *Aethanoldimethylamin*, das als *Aurat* identificirt wurde.

Analyse des *Acetylthebaols*: 0.1564 g Sbst.: 0.4160 g CO₂, 0.0793 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.97, H 5.41.

Gef. » 72.54, » 5.63.

Analyse des *Aurats vom Aethanoldimethylamin*, Schmp. 195—197°.

0.5773 g Sbst.: 0.2678 g Au. .

C₄H₁₁NO.HAuCl₄. Ber. Au 45.92. Gef. Au 46.39.

Verhalten des Methylmorphol- und Thebaol-Aethers vom Aethanol-dimethylamin gegen Natriumäthylat.

Beide basischen Phenanthroläther konnten nach 5—6-stündigem Erhitzen mit normaler Natriumäthylatlösung auf 150° in quantitativer Ausbeute unverändert zurückgewonnen werden. Der Aether des Methylmorphols wurde in Form seines charakteristischen Hydrochlorats vom Schmp. 214—215°, der des Thebaols als Pikrat vom Schmp. 186° identificirt.

Physiologische Wirkung des Methylmorpholäthers vom Aethanol-dimethylamin

verglichen mit der des α-Methylmorphimethins.

Mein Colleague Hr. Prof. Kionka hatte die Güte, die salzsauren Salze der beiden Basen in Bezug auf ihre physiologische Wirkung eingehend zu vergleichen.

¹⁾ Freund, diese Berichte 30, 1357 [1897].

Es ergaben sich dabei gewisse Uebereinstimmungen neben charakteristischen Unterschieden, wie aus folgender kurzer Zusammenfassung der Ergebnisse ersichtlich ist.

»Die pharmakodynamische Wirkung der beiden Substanzen ist eine verschiedene. Wirkungen auf die Psyche haben beide Präparate nicht gezeigt. Das salzsaure Salz des Dimethylaminoäthyläthers vom Methylmorphol ruft locale Entzündungserscheinungen hervor, denn es besitzt eine lymphagoge Wirkung (ähnlich dem Codeinon).

Das salzsaure α -Methylmorphimethin ist reizlos. — Beide Substanzen sind Athemgifte, sie lähmen zuerst die Athmung, während die andern Körperfuntionen noch erhalten bleiben. Aber das salzsaure α -Methylmorphimethin macht in kleinen Dosen die einzelnen Athemzüge tiefer, was den schädigenden Einfluss auf die Athmung übercompensirt. Es könnte ihm also wohl eine beruhigende Wirkung auf Athembeschwerden zukommen (wie dem Heroïn).

Der Dimethylaminoäthyläther des Methylmorphols zeigt diese Wirkung nicht.«

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich meinem Assistenten Hrn. Dr. H. Hörlein für seine vortreffliche Hülfe bei dieser Arbeit auch an dieser Stelle herzlichen Dank sage.

554. L. Knorr und R. Pschorr: Ueber den Abbau des Morphothebains zu stickstofffreien Phenanthrenderivaten.

(Vorgetr. von Hrn. Pschorr in der Sitzung vom 24. Juli 1905:
eingegangen am 14. August 1905.)

Nachdem es Knorr¹⁾ vor zwei Jahren gelungen war, das Codeinon, ein Oxydationsproduct des Codeïns, in Thebenin und Morphothebain zu verwandeln, gewann eine nähere Untersuchung dieser Thebainabkömmlinge insofern erhöhtes Interesse, weil man hoffen durfte, aus den Ergebnissen dieser Untersuchung werthvolles Material auch für die Discussion der Morphinconstitution zu gewinnen.

Die Untersuchung des Thebenins ist inzwischen von Pschorr und Massaciu²⁾ durchgeführt worden und hat ein ähnliches Ergebnis geliefert, wie der früher von Pschorr, Jaeckel und Fecht durchgeführte Abbau des Apomorphins. Der Hofmann'sche Abbau führt beim Thebenin schliesslich zu einer Trimethoxyphenanthren-carbonsäure, wodurch bewiesen wurde, dass der Complex .C.C.N. , dessen Haftstellen in den Morphiumpalkaloïden noch zu ermitteln sind.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3074 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 37, 2780 [1904].