

zimmtsäure, die aus verdünntem Methylalkohol in gelben, rhombischen, bei  $201^{\circ}$  (corr.) schmelzenden Täfelchen krystallisiert.

0.2020 g Sbst.: 10.1 ccm N ( $24^{\circ}$ , 757 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$ . Ber. N 5.50. Gef. N 5.60.

Bei dieser *o*-Aminooxyverbindung gelang es jedoch nicht, den Ringschluss zum Phenanthrenderivat herbeizuführen.

#### 497. R. Pschorr:

##### Zur Frage nach der Constitution des Apomorphins.

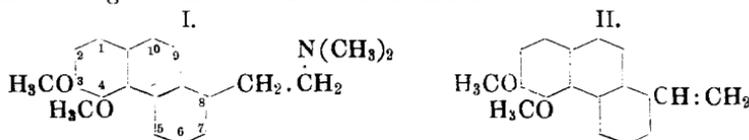
[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juli 1906.)

Beim Abbau des Apomorphins erhielten Pschorr und Fecht<sup>1)</sup> eine Dimethoxyphenanthrencarbonsäure. Wie mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden darf, befinden sich in diesem Abbauprodukt die beiden Methoxyle an den Kohlenstoffen 3 und 4 des Phenanthrenkerns, dagegen fehlt über die Haftstelle des Carboxyls noch jeder sichere Anhalt.

Nachdem die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Versuche, eine Dimethoxyphenanthrencarbonsäure zum Vergleiche darzustellen, nicht zum Ziele geführt hatten, wurde die Untersuchung der Abbauprodukte des Apomorphins wieder aufgenommen. Diese erfuhr eine wesentliche Erleichterung dadurch, dass bei Verwendung von Dimethylsulfat statt des bisher zur Methylierung des Apomorphins gebrauchten Diazomethans der Abbau sich fast quantitativ zum Dimethoxyvinylphenanthren durchführen liess.

Reactionen auf nassem Wege führten vorläufig zu keinen wesentlichen neuen Resultaten. Dagegen lieferte die Destillation der aus Apomorphin erhaltenen »Methin«-Base (I), wie des Dimethoxyvinylphenanthrens (II) ein auffallendes Ergebniss. Für diese beiden Verbindungen können — abgesehen von der Stellung der Substituenten — nur derartige Formeln in Betracht kommen:



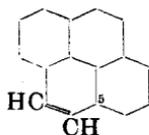
Mit Sicherheit geht aus der Oxydation der Vinylverbindung (II) zur Dimethoxyphenanthrenmonocarbonsäure hervor, dass nur eine Seitenkette vorhanden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4377 [1902].

Die Zinkstaubdestillation liefert dagegen zwei isomere Aethylphenanthrene. Bezüglich der Stellung der Seitenkette liess sich nur erweisen, dass diese in keiner der beiden Verbindungen an einem der Brückenkohlenstoffatome (9 oder 10) angelagert ist; denn beide Producte sind verschieden von dem 9-Aethylphenanthren, welches in der nächstfolgenden Abhandlung beschrieben ist. Da dieses ebenfalls mit Hülfe der Zinkstaubdestillation gewonnen wurde und dabei aus dem Phenanthryl-9-methylcarbinol,  $C_{14}H_9 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ , in recht glatter Weise entsteht, so darf wohl angenommen werden, dass auch in den Abbauprodukten des Apomorphins die Seitenkette nicht an der Brücke angelagert ist, da in diesem Falle auch hier das 9-Aethylphenanthren sich hätte bilden müssen.

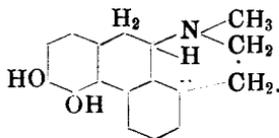
Von den weiteren Möglichkeiten müssen in den Systemen »Methin«-Base bezw. der Vinylverbindung die Stellungen in 1, 2, 3, 4 ausser Acht gelassen werden, da dieser Kern den nicht reducirten Theil des Morphins, der Stammsubstanz des Apomorphins, bildet, während der stickstoffhaltige Seitenring dieses Alkaloïdes dem reducirten Theile angehört. Ein Gleiches gilt für die Stellung 6, denn hier befindet sich erwiesenermaassen im Morphin die Gruppe des secundären Alkohols.

Da unter den Producten der Zinkstaubdestillation sich jener Kohlenwasserstoff nicht vorfindet, der von Freund <sup>1)</sup> aus dem Thebenol durch die Destillation mit Zinkstaub erhalten wurde, so kann auch die Stellung 5 kaum für die Seitenketten in den Apomorphinderivaten in Betracht kommen, vorausgesetzt, dass die Annahme Freund's, der von ihm erhaltene Kohlenwasserstoff sei identisch mit dem Pyren



zutrifft.

Die erhaltenen Resultate gestatten zwar noch keinen sicheren Rückschluss auf die Constitution des Apomorphins, sie stehen jedoch keinesfalls im Widerspruch mit folgender, von mir bereits früher zur Discussion gestellten Apomorphinformel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 1370 [1897].

## Experimentelles.

(Gemeinsam mit Hrn. W. Karo bearbeitet.)

Methylierung des Apomorphins. Unter Einleiten von Wasserstoff werden in 120 ccm Wasser 25 g Apomorphinchlorhydrat eingetragen und mit 48 ccm concentrirter Natronlauge gelöst. Nach Zugabe von 48 ccm Dimethylsulfat erwärmt sich die Masse beim Umschütteln, und es entsteht eine klare, luftbeständige, braune Lösung, die zur Spaltung des gebildeten quaternären Salzes des Dimethylapomorphins mit 400 ccm Wasser und 400 ccm concentrirter Natronlauge versetzt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht wird.

Dabei scheidet sich das Dimethylapomorphinmethin,  $C_{14}H_7(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , als Oel ab, das, durch Ausäthern isolirt, nach dem Verdampfen des Aethers in einer zur weiteren Verarbeitung genügend reinen Form zurückbleibt. Die Umwandlung in das Jodmethylat und dessen Spaltung in Trimethylamin und Dimethoxyvinylphenanthren,  $C_{14}H_7(OCH_3)_2 \cdot CH:CH_2$ , erfolgt in der früher beschriebenen Weise. Die Ausbeute an diesem Phenanthrenderivat beträgt 17—18 g aus 25 g Apomorphinchlorhydrat (80 pCt. der Theorie).

Bei der Oxydation des Dimethoxyvinylphenanthrens konnte früher nur die Dimethoxyphenanthrencarbonsäure erhalten werden. Lässt man dagegen die Oxydation rascher vor sich gehen, indem die Lösung von 1 g der Vinylverbindung in 100 ccm Aceton während 20 Minuten mit 2 g Kaliumpermanganat, gelöst in 100 ccm Wasser, bei 20° versetzt wird, so bildet sich in reichlicher Menge neben der Säure das entsprechende Glykol,  $C_{14}H_7(OCH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ . Dieses scheidet sich aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung nach dem Verjagen des Acetons krystallinisch ab und wird durch Umkrystallisiren aus 15 Theilen Alkohol in glänzenden, bei 145° (corr.) schmelzenden Blättchen erhalten.

0.1661 g Sbst.: 0.4403 g  $CO_2$ , 0.0904 g  $H_2O$ . — 0.1624 g Sbst.: 0.4315 g  $CO_2$ , 0.0894 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{18}O_4$ . Ber. C 72.49, H 6.04.  
Gef. » 72.29, 72.46, » 6.28, 6.12.

Die Acetylverbindung des Dimethoxyphenanthryl-glykols, die beim kurzen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 100° entsteht, krystallisirt aus 5 Theilen Methylalkohol in flachen Prismen vom Schmp. 126—127° (corr.).

0.1489 g Sbst.: 0.3779 g  $CO_2$ , 0.0788 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{22}O_6$ . Ber. C 69.11, H 5.76.  
Gef. » 69.21, » 5.88.

Die Reduction des Dimethoxyvinylphenanthrens mit Natriumamalgam erwies sich als nicht durchführbar; es wurde dabei das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Das gleiche Product wurde auch erhalten bei dem Versuch, das früher beschriebene Tri-

bromdimethoxyvinylphenanthren ebenso wie ein Pentabromderivat zu reduciren.

Letzteres entsteht bei weiterer Bromirung der Tribromverbindung in Chloroformlösung. Nach dem Entfärben mit Thierkohle krystallisirt es aus Chloroform auf Zusatz von Petroläther in Stäbchen vom Schmp. 153—154° (corr.) aus.

0.1413 g Sbst.: 0.2010 g AgBr.

$C_{18}H_{13}O_2Br_3$ . Ber. Br 60.51. Gef. Br 60.54.

Beim Erhitzen mit Eisessig spaltet sich Brom ab unter Rückbildung des Tribromids.

Die Zinkstaubdestillation der Methinbase wie des Dimethoxyvinylphenanthrens führt zu den gleichen Kohlenwasserstoffen. Zu ihrer Trennung wird das Destillat zunächst der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei ein gelbes, theilweise erstarrendes Oel übergeht, das sich durch Destillation im Vacuum reinigen lässt. Bei 180—210° unter 12 mm Druck destillirt der Kohlenwasserstoff über und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Methylalkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 109—110° erhalten werden. Das reine Product ist in ca. 20 Theilen heissem Methylalkohol löslich.

0.0861 g Sbst.: 0.2945 g  $CO_2$ , 0.0511 g  $H_2O$ . — 0.1224 g Sbst.: 0.4190 g  $CO_2$ , 0.0749 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{14}$ . Ber. C 93.20, H 6.79.  
Gef. » 93.28, 93.36, » 6.59, 6.79.

Zum Unterschied von dem zweiten bei der Zinkstaubdestillation entstehenden Kohlenwasserstoff gleicher Zusammensetzung sei dieses bei 109—110° schmelzende Product als  $\alpha$ -Aethyl-phenanthren bezeichnet.

Das in hellorangefarbenen Spiessen krystallisirende Pikrat des  $\alpha$ -Aethyl-phenanthrens schmilzt bei 138—140° (corr.).

0.1794 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{16}H_{14} \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Ber. N 9.65. Gef. N 9.75.

Der Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Aethyl-phenanthrenchinons liegt bei 187—188° (corr.).

Aus dem bei der Destillation mit Wasserdampf hinterbleibenden Rückstand lässt sich der zweite Kohlenwasserstoff ( $\beta$ -Aethyl-phenanthren) isoliren, wenn die dunkle Masse in Aether gesammelt und der Aetherrückstand im Vacuum destillirt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des zwischen 215° und 250° unter 12 mm Druck übergehenden Oeles aus Methylalkohol erhält man flache, bei 172—173° (corr.) schmelzende Nadeln. Der reine Kohlenwasserstoff gebraucht zur Lösung mehr als 200 Theile Methylalkohol.

0.1040 g Subst.: 0.3538 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 93.20, H 6.79.

Gef. » 92.77, » 6.78.

Von stickstoffhaltigen Spaltungsproducten wurden nachgewiesen Cyanwasserstoff, Trimethylamin und Ammoniak.

N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 0.2659 g Subst.: 0.1296 g Au.

C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>NAuCl<sub>4</sub> (Schmp. 254—255°). Ber. Au 49.38. Gef. Au 48.74.

0.1726 g Subst.: 0.0640 g Pt.

C<sub>6</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Schmp. 245—246°). Ber. Pt 36.93. Gef. Pt 37.07.

NH<sub>3</sub>. 0.3100 g Subst.: 0.1364 g Pt.

N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 43.92. Gef. Pt 44.00.

Hrn. Dr. Einbeck, der mich bei einem Theil dieser Versuche unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle für seine werthvolle Hilfe meinen besten Dank aus.

#### 498. R. Pschorr: Ueber 9-Aethyl-phenanthren.

[Aus dem 1. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juli 1906.)

Das 9-Bromphenanthren ist von Hayduck<sup>1)</sup> dargestellt und beschrieben worden. Die Stellung des Halogens an der Kohlenstoffbrücke (9 oder 10) des Phenanthrenkerns wurde von Anschütz<sup>2)</sup> erwiesen, der bei der Oxydation Phenanthrenchinon und nicht dessen Bromderivat erhielt.

Das 9-Brom-phenanthren reagirt in normaler Weise in ätherischer Lösung mit Magnesium. Damit die Umsetzung erleichtert wird und die sich ausscheidende Magnesiumverbindung gelöst bleibt, ist es zweckmässig, der Lösung von 20 Theilen der Bromverbindung in 100 Theilen Aether 40 Theile Anisol zuzufügen. Nach ca. 5-stündigem Erhitzen ist das Metall gelöst. Giebt man zu der rothbraunen Lösung unter Köhlen einen Ueberschuss von Acetaldehyd, gelöst in der doppelten Menge Aether, hinzu, so scheidet sich ein zäher, grünlicher Niederschlag aus, der sich nach dem Verdampfen des Aethers in eine rothbraune, zähe Masse verwandelt. Nach etwa 1-stündigem Erhitzen im Wasserbade fügt man Eis und verdünnte Schwefelsäure hinzu und äthert aus, wobei gleichzeitig mit dem gebildeten Alkohol das Anisol in Lösung geht. Aus diesem krystallisirt nach Verdampfen des Aethers das Methyl-9-phenanthryl-carbinol, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.CH(OH).CH<sub>3</sub>, aus und ist nach dem Waschen mit kaltem Benzol und Petroläther

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 167, 181.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 1218 [1878].