

513. Ludwig Knorr: Zur Kenntniss des Morphins.

VIII. Mittheilung:

Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein: Ueber das Trioxyphenanthren aus Oxycodain.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

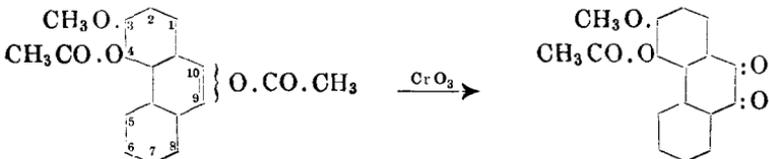
Knorr und Schneider¹⁾ haben vor kurzem bei dem Abbau des Oxycodains ein Oxymethylmorphimethin und aus diesem durch Spaltung mit Essigsäureanhydrid einerseits Aethanoldimethylamin, andererseits Oxymethylmorphol (als Diacetylderivat) erhalten. — Der Verlauf dieser Reactionen ist vollkommen analog der sogenannten Morpholspaltung des Codeins bezw. Methylmorphimethins.

Das Methyl-diacetyl-trioxyphenanthren aus Oxycodain steht zu dem Methylacetylmorphol aus Codein noch in der gleichen Beziehung, wie Oxycodain zu Codein, ein Beweis, dass das in's Codein bei der Oxydation mit Chromsäure eingetretene Hydroxyl bei dem Abbau des Oxycodains erhalten bleibt.

Für die Constitutionsfrage der Morphinumalkaloide erschien es uns wichtig, die Stellung dieses vermuthlich tertiären Alkoholhydroxyls im Phenanthrenkern des Oxycodains zu ermitteln, da wir dadurch Auskunft über die Angliederungsstelle der Seitenkette — C.C.N — im Methylmorphimethin zu erhalten hofften.

Wir haben nun zunächst durch Oxydation des Methyl-diacetyl-trioxyphenanthrens aus Oxycodain das bekannte Methyl-acetyl-morpholchinon gewinnen können.

Bei der Oxydation verschwindet somit jenes Hydroxyl, dessen Stellung wir ermitteln wollten. Es kann deshalb nur an einem der »Brückenkohlenstoffatome« des Phenanthrens, also in Stellung 9 oder 10 stehen;



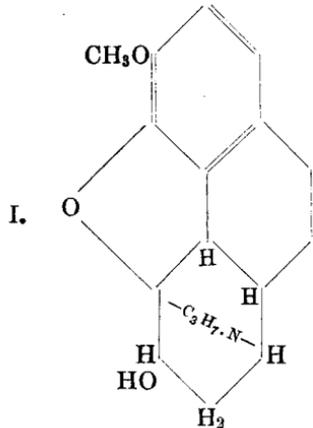
Methyl-diacetyl-trioxyphenanthren aus Oxycodain Methylacetylmorpholchinon.

Diese Thatsache erlaubt wichtige Schlussfolgerungen: Da jenes an einem der »Brückenkohlenstoffatome« befindliche Hydroxyl sowohl im Oxycodain, als auch im Oxymethylmorphimethin als Alkohol-

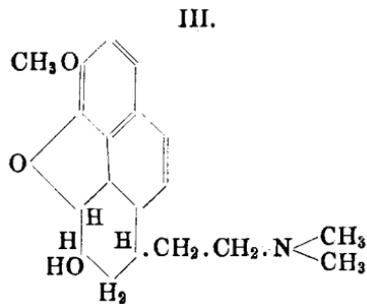
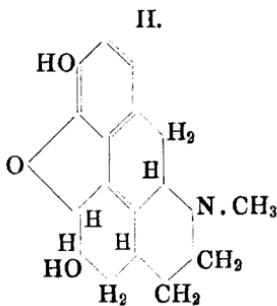
¹⁾ Diese Berichte 39, 1414 [1906].

hydroxyl fungirt, so steht es ausser Zweifel, dass die »Brücke« des Phenanthrenkerns nicht nur im Codein, sondern auch im Methymorphimethin dihydriert ist.

Unvereinbar mit obigen Thatsachen erscheinen uns daher sowohl die neuerdings von Freund¹⁾ aufgestellten Formeln für Thebain und



Codein (I), als auch die von Pschorr²⁾ zur Erörterung gestellte »Pyridinformel« für Morphin (II), weil bei Freund's Formulirungs-



weise die Brücke bereits im Morphin und Codein ungesättigt gedacht wird und in Pschorr's Pyridinformel das Stickstoffatom des Seitenringes an die Brücke gebunden angenommen wird, sodass diese nach Pschorr zwar im Codein, aber nicht mehr im Methymorphimethin (III), nach erfolgter Ablösung des Stickstoffs, hydriert angenommen wird.

Nach Freund's Formulirung müssten sowohl Oxycodin als auch Oxymethymorphimethin, nach Pschorr's Auffassung müsste

¹⁾ Diese Berichte 38, 3234 [1905]; 39, 844 [1906].

²⁾ Diese Berichte 35, 4382 [1902].

das Oxymethylmorphimethin Phenolcharakter zeigen, was indessen nicht der Fall ist.

Es ist bereits von Knorr und Schneider hervorgehoben worden, dass das Hydroxyl, für das wir jetzt die Stellung 9 oder 10 ermittelt haben, sehr wahrscheinlich an einem tertiären Kohlenstoffatom stehen dürfte, und dass dementsprechend die Kohlenstoffseitenkette des Seitenringes an der gleichen Stelle angegliedert anzunehmen ist. Wir glauben uns deshalb auf Grund des experimentellen Materials zu dem Schluss berechtigt, dass in den Morphinmalkaloïden nicht, wie Pschorr annimmt, das Stickstoffatom, sondern vielmehr die Kohlenstoffkette des Seitenringes der hydrirten Brücke des Phenanthrenkerns angefügt ist. Die daraus sich ergebenden naheliegenden Formeln für die »Morphiummalkaloïde« beabsichtigen wir aber erst zu discutiren, wenn uns weiteres experimentelles Material zu Gebote stehen wird.

Experimentelles.

Das Methyl-diacetyl-trioxyphenanthren von Knorr und Schneider krystallisirt gut aus den heissen Lösungen in Eisessig oder Alkohol. Zur Reinigung empfiehlt sich die Krystallisation aus Alkohol, in welchem das Präparat sehr schwer löslich ist. Die Substanz bedarf der ca. 100-fachen Gewichtsmenge kochenden, absoluten Alkohols zur Lösung und kommt aus dieser Lösung beim Erkalten nahezu vollständig in feinen, flachen Nadeln vom Schmp. 202^o wieder heraus.

Die Oxydation der Verbindung führten wir in Eisessiglösung mit Chromsäure nach der Vorschrift aus, die Vongerichten¹⁾ für die Darstellung des Methylacetylmorpholchinons aus Methylacetylmorphol gegeben hat.

Zu einer Lösung von 1 Theil Methyl-diacetyl-trioxyphenanthren aus Oxycodoin in 12 Theilen kochendem Eisessig, wurde langsam eine ebenfalls heisse Lösung von 1.25 Theilen Chromsäureanhydrid in 6 Theilen Eisessig hinzugefügt, sodass die Mischung durch die Reactionswärme in gelindem Sieden blieb. Die Farbe schlug sofort in Grün um. Beim Eingiessen der abgekühlten Eisessiglösung in Wasser schieden sich Flocken ab, die in Chloroform aufgenommen wurden. Die Chloroformlösung hinterliess nach dem Waschen mit Natriumcarbonatlösung und Wasser einen öligen, bald erstarrenden Rückstand, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmp. 206—209^o des Methyl-acetyl-morpholchinons zeigte.

¹⁾ Diese Berichte 31, 52 [1898].

