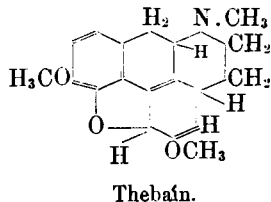
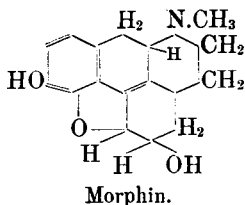


Möglichkeiten die genannte Position 8 als die bei weitem wahrscheinlichste bezeichnet werden.

Diese Stellung ist schon in der von mir vor fünf Jahren aufgestellten »Pyridin«-formel des Morphins gegeben,



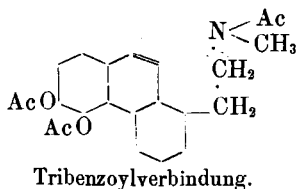
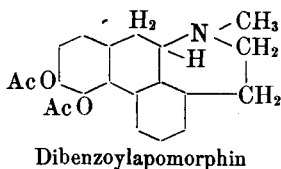
und die oben erwähnten experimentellen Resultate können als neue wesentliche Stützpunkte gelten.

270. R. Pschorr und O. Spangenberg: Oxydation des Tribenzoyl-apomorphins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetr. i. d. Sitzung am 25. Februar 1907; eingegangen am 29. April 1907.)

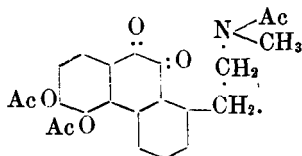
Wie Pschorr, Jaekel und Fecht¹⁾ zeigten, führt die Benzoylierung des Apomorphins zu verschiedenen Produkten, je nachdem die Einwirkung in der Kälte und bei Gegenwart von Alkali oder in der Wärme vor sich geht. Im ersteren Falle resultiert eine Dibenzoylverbindung, die noch basischen Charakter zeigt, ein Jodmethylat liefert und noch optisch aktiv ist, während man beim Erhitzen ein optisch inaktives Tribenzoylderivat erhält, das keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Dies läßt erkennen, daß die Aufnahme des dritten Benzoylrestes unter Sprengung des stickstoffhaltigen Ringes vor sich gegangen ist:



Frühere Versuche der Oxydation des Tribenzoyl apomorphins zum entsprechenden Chinon waren ergebnislos geblieben, da nur chrom-

¹⁾ Diese Berichte **35**, 4385 [1902].

haltige, amorphe Produkte isoliert werden konnten. Abänderungen der Versuchsbedingungen führten nunmehr zur Beseitigung dieses Mißstandes und lieferten ein krystallisiertes Chinon, das die stickstoffhaltige Seitenkette noch enthielt.



Damit ist der Nachweis erbracht, daß diese nicht an einem der Brückenkohlenstoffe des Phenanthrens angelagert sein kann.

Tribenzoyl-apomorphinchinon.

Zur Gewinnung des Ausgangsmaterials wurde die Vorschrift von Pschorr, Jaeckel und Fecht eingehalten.

Gibt man zu der auf ca. 90° erwärmten Lösung von 1.2 g Tribenzoyl-apomorphin in 12 ccm Eisessig eine Lösung von 0.8 g Chromsäure in wenig Wasser und 2 ccm Eisessig hinzu, so erwärmt sich die Masse von selbst zum Sieden, und die Farbe schlägt nach weiterem kurzem (ca. 1 Minute) Kochen in grün um.

Durch Eingießen der Lösung in die ca. 7-fache Menge Wasser wird das Chinon gefällt, welches leicht in Chloroform geht. Da die Flüssigkeitsschichten sich sehr langsam trennen, ist es nötig, die Suspension längere Zeit stehen zu lassen, und es empfiehlt sich dabei, die Lösung vor dem Tageslicht zu schützen, da an diesem das Chinon sich leicht verfärbt. Die durch Filtrieren durch ein Hartfilter klar erhaltene rotgelbe Chloroformlösung hinterläßt eine gleichgefärbte sirupöse Masse, die beim Anreiben mit wenig warmem Alkohol rasch krystallisiert (= 0.8 g).

Die Substanz ist in der Wärme löslich in Aceton (ca. 1 : 35), Alkohol (ca. 1 : 50), Eisessig (ca. 1 : 10), sie läßt sich am besten aus Essigester (ca. 1 : 25) umkrystallisieren und wird nach Einengen dieser Lösung in flachen, schmalen Stäbchen von gelbroter Farbe erhalten, die bei 178—179° (korr.) schmelzen.

0.1568 g Sbst.: 0.4292 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.2074 g Sbst.: 4.4 ccm N (18°, 763 mm).

C₃₃H₂₇NO₇. Ber. C 74.87, H 4.43, N 2.30.

Gef. » 74.64, » 4.55, » 2.46.

Das Tribenzoyl-apomorphinchinon zeigt die gleiche Farbenerscheinung, wie sie Vongerichten¹⁾ beim Diacetylmorphol beobachtete. Gibt man nämlich zur alkoholischen Lösung des Chinons einige Tropfen Natriumalkoholatlösung, so schlägt die Farbe sofort in

¹⁾ Diese Berichte **33**, 352 [1900].

ein intensives Karmoisinrot um, das beim kurzen Erwärmen der Lösung oder nach längerem Stehen einem reinen, tiefblauen Ton weicht.

Vongerichten führt diesen Farbumschlag auf die schrittweise Verseifung der Hydroxyle und auf die Farbe des entstehenden Mono- bzw. Dinatriumsalzes zurück. Beim Ansäuern der mit Wasser verdünnten blauen Lösung fällt das *N*-Benzoyl-apomorphinchinon in rötlichen Flocken aus.

Beim Erhitzen der ca. 10-prozentigen Lösung des Tribenzoylchinons in Eisessig mit essigsauerm Phenylhydrazin wird eine rote Lösung erhalten, aus der beim Abkühlen das Tribenzoyl-apomorphinchinon-phenylhydrazon in ziegelroten, glänzenden, länglichen Stäbchen oder Blättchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt des Hydrazons liegt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig (lösl. ca. 1:70) bei 235—236° (korr.).

0.1301 g Sbst.: 0.3597 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.2460 g Sbst.: 12.8 ccm N (16°, 760 mm).

C₄₄H₃₃N₃O₆. Ber. C 75.54, H 4.72, N 6.01.

Gef. » 75.40, » 4.76, » 6.07.

Erhitzt man die essigsaurer Lösung des Chinons mit essigsauerm *o*-Phenylendiamin, so krystallisiert beim Abkühlen das Azin in büschelförmig vereinigten, schwach gelb gefärbten Nadeln aus, die sich leicht in Eisessig (ca. 1:5), schwer in 85-prozentiger Essigsäure (ca. 1:50) lösen. Die Substanz schmilzt bei 221—222° (korr.).

0.1369 g Sbst.: 0.3903 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.1335 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 754 mm).

C₄₄H₃₁N₃O₅. Ber. C 77.53, H 4.55, N 6.16.

Gef. » 77.75, » 4.64, » 5.95.

Wie oben erwähnt, werden aus der Tribenzoylverbindung durch Erwärmen mit Natriumalkoholat leicht die am Sauerstoff gebundenen Säurereste abgespalten. Man versetzt die Lösung von 1.2 g des Chinons in 70 ccm Alkohol bei ca. 40° mit 12 ccm normaler Natriumalkoholatlösung und digeriert einige Minuten bei dieser Temperatur. Nach Verdünnen mit der ca. 4-fachen Menge Wasser wird angesäuert und die rotbraune Suspension mit Chloroform aufgenommen. Der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand verwandelt sich beim Anreiben mit wenig warmem Alkohol in eine krystallinische Masse, die zur Entfernung des Benzoesäureesters mit wenig Essigester gewaschen wird. Es empfiehlt sich, die Substanz zunächst aus der 30-fachen Menge Eisessig, dann aus 90 Teilen Alkohol umzukrystallisieren. Dabei wird das *N*-Benzoyl-apomorphinchinon in rotbraunen Prismen erhalten, die sich bei ca. 212° dunkel färben und bei 218° (korr.) schmelzen.

0.1447 g Sbst.: 0.3804 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₂₄H₁₉NO₅. Ber. C 71.82, H 4.74.

Gef. » 71.69, » 4.96.

Das Phenylhydrazon dieses Chinons krystallisiert aus Alkohol in roten Stäbchen, die bei 150° sich dunkel zu färben beginnen und bei 228° (korr.) schmelzen.

271. R. Pschorr, H. Einbeck und O. Spangenberg: Abbau des Apomorphins zum 3.4.8-Trimethoxyphenanthren.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetr. i. d. Sitzung vom 25. Februar 1907; eingegangen am 29. April 1907.)

Eine erneute Bearbeitung des Apomorphins, die eine Fortsetzung des von Pschorr, Jaeckel und Fecht¹⁾ begonnenen Abbaues bildete, hatte erst Aussicht auf Erfolg, als es Pschorr und Caro²⁾ gelungen war, die Methylierung des Apomorphins durch Anwendung von Dimethylsulfat an Stelle von Diazomethan in glatter Weise durchzuführen.

Der Gegenstand der folgenden Untersuchung ist die Umwandlung der früher erhaltenen Dimethoxyphenanthrencarbonsäure bisher unbekannter Konstitution in 3.4.8-Trimethoxyphenanthren, das von Pschorr³⁾ bereits früher durch Methylierung des ψ -Thebaols erhalten wurde und dessen Konstitution auch aus einer neuerdings von Hrn. Busch ausgeführten Synthese⁴⁾ mit Sicherheit hervorgeht. Die Verwertung dieses Resultates für die Konstitution des Apomorphins und Morphins ist in der einen der vorhergehenden Abhandlungen⁵⁾ eingehend erläutert.

Zur Gewinnung der Dimethoxyphenanthrencarbonsäure folgten wir der von Pschorr und Caro⁶⁾ gegebenen Vorschrift. Die Umwandlung der Säure in das Trimethoxyphenanthren wurde dadurch erzielt, daß wir zunächst die Säure nach der bekannten Methode von Curtius in das Amin überführten und aus diesem durch Diazotierung das zugehörige Phenanthrol erhielten, das bei der Methylierung das gesuchte Endprodukt lieferte.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 4379 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 3124 [1906].

³⁾ Diese Berichte **33**, 176 [1900].

⁴⁾ Vergl. die auf S. 2001 folgende Abhandlung.

⁵⁾ Pschorr, Konstitution des Apomorphins, S. 1988.

⁶⁾ Diese Berichte **39**, 3124 [1906].