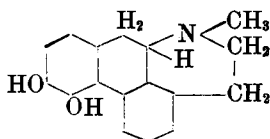


273. R. Pschorr und W. L. Halle: Zur Konstitution des Morphothebains.

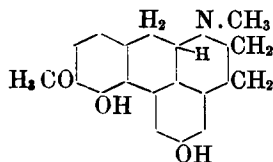
[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetr. in der Sitzung vom 25. Februar 1907; eingegangen am 29. April 1907.)

Wie Knorr und Pschorr¹⁾ zeigten, nimmt das Morphothebain ebenso wie das Apomorphin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid drei Säurereste auf, von denen zwei an die beiden Hydroxyle treten, während der dritte unter Sprengung des stickstoffhaltigen Ringes am Stickstoff fixiert wird. Für die Beurteilung der Konstitution des Morphothebains ist die im nachfolgenden mitgeteilte Beobachtung, daß die erwähnte Tribenzoylverbindung sich zu einem Chinon oxydieren läßt, ohne daß die vorhandenen Substituenten abgespalten werden, von Wert, denn sie zeigt, daß von einer Anlagerung der Kohlenstoffkette des Seitenringes $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{R}$ an die Brücke des Phenanthrenkerns, entgegen der Annahme von Freund²⁾, abgesehen werden muß. Die Ähnlichkeit mit Apomorphin sowohl in der Bildungsweise wie auch im Verhalten macht es wahrscheinlich, daß dem Morphothebain eine ähnliche Konstitution zukommt, wie sie für das Apomorphin in einer der vorhergehenden Abhandlungen³⁾ erwiesen wurde:



Apomorphin



Morphothebain

Das Tribenzoylmorphothebainchinon selbst konnte nicht in kristallisiertem Zustand gewonnen werden, doch lassen die daraus erhaltenen kristallisierten Derivate, sowie das durch Verseifung sich bildende, gut kristallisierende *N*-Benzoylmorphothebainchinon und dessen Derivate keinen Zweifel über die Konstitution der Verbindung.

Zur Bildung des Tribenzoylmorphothebains ist es am zweckmäßigsten, »neutrales« Morphothebainchlorhydrat mit der vierfachen Menge Benzoylchlorid unter Rückfluß bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung zu kochen. Nach dem Abkühlen und zwölfstündigem Stehen ist die Masse zu einem braungefärbten Krystallbrei erstarrt, der mit Petroläther verrieben, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung kocht man das Reaktionsprodukt mit der vierfachen Menge Methylalkohol,

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3153 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 3234 [1905].

³⁾ Pschorr, Konstitution des Apomorphins, S. 1984.

bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden ist, dekantiert wiederholt mit Äther, filtriert und wäscht mit Äther nach. Die bei 100° getrocknete Substanz ist farblos und zur weiteren Verarbeitung genügend rein. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Nach Lösen in wenig Chloroform und Fällen mit Äther zeigt das Tribenzoyl-morphothebain den Schmp. 184° (korr.), während früher hierfür 181° angegeben wurde.

Zur Oxydation wird die Lösung von 1.5 g Tribenzoylverbindung in 15 ccm Eisessig mit 1 g Chromsäure in 3 ccm Eisessig und wenig Wasser versetzt und eine Minute gekocht. Die grüne Lösung gießt man in 150 ccm Wasser und schüttelt die entstandene grüngelbe Emulsion mit 75 ccm Chloroform durch. Die Trennung der Schichten erfolgt nur sehr langsam, und es empfiehlt sich, die Emulsion während des nötigen längeren Stehens vor Tageslicht zu schützen, da das gebildete Chinon auch in Lösung gegen Licht empfindlich ist, was sich durch ein Dunkelfärben der Lösung zu erkennen gibt. Nach dem Ablassen des ersten Chloroformauszuges schüttelt man nochmals mit 30 ccm Chloroform durch und reinigt die vereinten Lösungen am besten durch mehrmaliges Filtrieren durch Hartfilter, was gleichzeitig ein genügendes Trocknen bewirkt. Auf diese Weise wird eine gelbe, klare Lösung erhalten, die nach dem Verdampfen des Chloroforms ein dickes, braunes Öl hinterläßt, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt und auch eine weitere Reinigung nicht zuläßt. Daß dieser Rückstand das gesuchte Tribenzoyl-morphothebainchinon in reichlicher Menge enthält, geht aus der Bildung seines Hydrazons und Azins hervor.

Das erstere bildet sich, wenn man den Oxydationsrückstand in 15 ccm Eisessig löst, mit einem Überschuß von Phenylhydrazin versetzt und aufkocht, wobei die braune Farbe der Lösung in ein tiefes Rot übergeht. Beim Eingießen in 150 ccm Wasser scheidet sich das Hydrazon in dunkelroten Flocken ab, die zunächst aus 20 ccm 90-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert werden. Die bei längerem Stehen und häufigem Reiben sich ausscheidenden roten Nadeln oder Stäbchen werden durch weiteres Umkrystallisieren aus 15 Teilen Eisessig rein erhalten, der Schmelzpunkt des Tribenzoylmorphothebain-phenylhydrazons liegt bei 227° (korr.).

0.1484 g Sbst.: 0.4019 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 744 mm).

C₄₅H₃₅N₃O₇. Ber. C 74.07, H 4.80, N 5.76.
Gef. » 73.86, » 4.92, » 6.00.

In analoger Weise läßt sich ein Azin durch Erwärmen mit essigsaurem *o*-Phenylendiamin gewinnen. Die mit Wasser ausgefällte Substanz wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 70—80 Teilen 80-prozentiger Essigsäure in dünnen, gelben Prismen vom Schmp. 201° (korr.) gewonnen.

0.1496 g Sbst.: 0.4146 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.1916 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 768 mm).

C₄₅H₃₃N₃O₆. Ber. C 75.94, H 4.64, N 5.89.
Gef. » 75.60, » 4.88, » 5.99.

Erwärmt man den durch Oxydation von 1.5 g Tribenzoylmorphothebain erhaltenen Rückstand mit 20 ccm *n*-Natriumalkoholatlösung eine Minute zum Sieden, so werden die an den Phenolhydroxylen haftenden Benzoylreste abgespalten. Die Isolierung des entstandenen *N*-Benzoylmorphothebainchinons erfolgt am zweckmäßigsten, wenn man die rote Lösung erst mit 75 ccm Chloroform versetzt, mit verdünnter Salzsäure schwach ansäuert und rasch durchschüttelt. Durch weiteres zweimaliges Behandeln mit 20 ccm Chloroform wird das Chinon der Suspension völlig entzogen. Das Trocknen und Reinigen der vereinigten Lösungen erfolgt auch hier am besten durch wiederholtes Filtrieren durch Hartfilter. Beim Eindampfen zur Trockne scheidet sich das Chinon krystallinisch ab und wird nach Waschen mit Essigester zunächst aus 50 Teilen Eisessig, dann aus 150 Teilen Alkohol umkrystallisiert. Dadurch erhält man es in kurzen, hellbraunen Prismen, die bei 240° sich zu verändern beginnen und bei 267° (korr.) schmelzen.

0.1463 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.2164 g Sbst.: 6.1 ccm N (16°, 762 mm).

C₂₅H₂₁NO₆. Ber. C 69.60, H 4.87, N 3.25.
Gef. » 69.60, » 5.03, » 3.27.

Wird die Lösung von 1 g dieses Chinons in 50 ccm Eisessig mit Phenylhydrazin aufgeköcht, so bildet sich das *N*-Benzoylmorphothebain-phenylhydrazon, das nach langem Stehen und häufigem Reiben auskrystallisiert und durch Umkrystallisieren aus 180 Teilen Eisessig in braunroten, feinen Nadeln vom Schmp. 271° (korr.) erhalten wird.

0.1912 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 750 mm).

C₃₁H₂₇N₃O₅. Ber. N 8.06. Gef. N 8.00.

Das durch Kochen der Eisessiglösung des Chinons mit essigsäurem *o*-Phenylendiamin erhaltene Azin bildet nach dem Umkrystallisieren aus 90 Teilen 80-prozentiger Essigsäure hellbraune Prismen, die bei 274—275° (korr.) schmelzen.

0.1050 g Sbst.: 7.4 ccm N (16°, 766 mm).

C₃₁H₂₅N₃O₄. Ber. N 8.33. Gef. N 8.28.

Mit Fortsetzung der Untersuchung über das Morphothebain sind wir beschäftigt.