

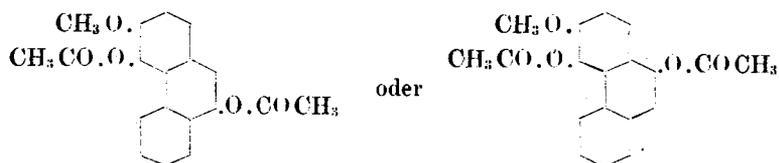
282. Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein: Zur Kenntnis des Morphins. X. Mitteilung: 3.4-Dimethoxy-9-amino-phenanthren aus 3.4-Dimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 29. April 1907.)

Das Methyldiacetyltrioxyphenanthren (Schmp. 202°), welches von Pschorr und Kutz¹⁾ aus einem Dichlormethylmorphimethin, von Knorr und Schneider²⁾ beim Abbau des Oxykodeins erhalten worden ist, liefert bei der Oxydation Methylacetylmorpholchinon³⁾).

Für die Substanz bleibt somit die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln:



Bei der Bedeutung, welche dieser Substanz wegen ihrer Abstammung vom Oxykodein für die Konstitutionsfrage des Morphins zukommt, erscheint es uns notwendig, festzustellen, ob der Substanz ein 9-Oxymorphol oder ein 10-Oxymorphol zugrunde liegt.

Derivate des 3.4.9- und 3.4.10-Trioxyphenanthrens sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Doch bietet sich die Möglichkeit zur Gewinnung des 3.4.9-Trimethoxyphenanthrens aus der Dimethylmorphol-9-carbonsäure, welche von Pschorr und Sumuleanu⁴⁾ vor sieben Jahren auf synthetischem Wege erhalten worden ist. Andererseits muß sich das Methyldiacetyltrioxyphenanthren aus Oxykodein nach bekannten Methoden leicht in das entsprechende Trimethoxyphenanthren verwandeln lassen, so daß die Beantwortung der oben gestellten Frage durch den Vergleich der auf beiden Wegen dargestellten Trimethoxyphenanthrene möglich erscheint.

Wir haben diesen Weg beschritten und konnten die Dimethylmorphol-9-carbonsäure nach dem Verfahren von Curtius⁵⁾ ohne Schwierigkeit in 9-Amino-dimethylmorphol verwandeln. Die Über-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3137 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 1414 [1906].

³⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 3252 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 1810 [1900].

⁵⁾ Diese Methode ist in der Phenanthrenreihe bereits von Pschorr und Schröter zur Umwandlung der Phenanthren-9-carbonsäure in das 9-Amino-phenanthren mit Erfolg benutzt worden. Diese Berichte **35**, 2726 [1902].

führung des 9-Aminodimethylmorphols in das 3.4.9-Trimethoxyphenanthren, welche gewisse unerwartete Schwierigkeiten darbietet, konnten wir wegen Mangel an Material und mit Rücksicht auf andere dringende Aufgaben noch nicht zur Ausführung bringen und geben daher in dieser vorläufigen Mitteilung eine kurze Beschreibung der bis jetzt erhaltenen Verbindungen, um uns die ungestörte Vollendung der begonnenen Versuchsreihe zu sichern.

Dimethylmorphol-9-carbonsäureäthylester.

10 g Dimethylmorphol-9-carbonsäure, nach der von Pschorr und Sumuleanu gegebenen Vorschrift dargestellt, lieferten uns 10 g des Äthylesters; 1 g der Säure wurde zurückgewonnen. Der Ester kristallisiert in derben Krystallen vom Schmp. 80°.

0.2175 g Sbst.: 0.5840 g CO₂, 0.1120 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 73.55, H 5.81.

Gef. » 73.25, » 5.72.

Dimethylmorphol-9-carbonsäurehydrazid.

Gleiche Mengen Dimethylmorphol-9-carbonsäureäthylester, Hydrazinhydrat und absoluter Alkohol wurden bei Rückfluß 6 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die entstandenen Krystallkrusten des Hydrazids wurden mit Alkohol fein zerrieben und ausgewaschen. Aus 9 g Ester erhielten wir 7 g Hydrazid. Es kristallisiert aus absolutem Alkohol in schlecht ausgebildeten Kryställchen, die sich fettig anfühlen und bei 207—208° schmelzen.

0.1420 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₇H₁₆N₂O₃. Ber. N 9.45. Gef. N 9.40.

Dimethylmorphol-9-carbonsäureazid.

Die kalte Eisessiglösung des Hydrazids schied auf Zusatz von Natriumnitritlösung in guter Ausbeute das Azid in Form hellgelber flimmernder Blättchen ab. Die Substanz zersetzt sich bei ca. 85°.

0.1450 g Sbst.: 17.7 ccm N (20°, 751 mm).

C₁₇H₁₃N₃O₃. Ber. N 13.68. Gef. N 13.80.

Urethan des 9-Amino-dimethylmorphols.

Das Dimethylmorphol-9-carbonsäureazid wurde mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gekocht. Nach dem Erkalten kristallisiert das Urethan des 9-Amino-dimethylmorphols in einer Ausbeute von ca. 80 % der Theorie aus. Durch nochmaliges Umkrystallisieren der Substanz aus absolutem Alkohol wurden feine, warzenförmig gruppierte Nadelchen vom Schmp. 145° gewonnen.

0.1566 g Sbst.: 0.4015 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 5 ccm N (21½°, 754 mm).

C₁₉H₁₉NO₄. Ber. C 70.15, H 5.85, N 4.31.

Gef. » 69.92, » 6.14, » 4.37.

9-Amino-dimethylmorphol.

Die Verseifung des Urethans zum Amin konnte leicht mit alkoholischem Kali bewerkstelligt werden. 2 g Urethan wurden mit der Auflösung von 4 g Alkali in 40 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei sich Kaliumcarbonat ausschied. Beim Eingießen der Reaktionsmasse in 100 ccm kochende 20-prozentige Salzsäure fiel das Hydrochlorid des 9-Aminodimethylmorphols in feinen Nadeln aus. Das Salz ist in heißem Wasser nahezu unlöslich, etwas leichter löst es sich in kochendem Alkohol, aus dem es ebenfalls in feinen Nadeln krystallisiert. Auch das Sulfat des 9-Aminodimethylmorphols ist eine schwer lösliche Substanz. Aus den Salzen wird die Base durch Natronlauge als ätherlösliches Öl abgeschieden. Sie kam deshalb in Form ihres Chlorhydrats zur Analyse:

0.1974 g Sbst.: 0.4770 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.1605 g Sbst.: 6.7 ccm N (22½°, 749 mm). — 0.1715 g Sbst.: 0.0843 g AgCl.

C₁₆H₁₅O₂N.HCl. Ber. C 66.32, H 5.53, N 4.83, Cl 12.27.

Gef. » 65.90, » 5.78, » 4.65, » 12.16.

Die weitere Bearbeitung dieser Verbindung behalten wir uns ausdrücklich vor.

283. Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein: Zur Kenntnis des Morphins. XI. Mitteilung: Notiz über das Oxy-methyl-morphimethin (Keto-dihydro-methylmorphimethin).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 29. April 1907.)

Knorr und Schneider¹⁾ haben vor Jahresfrist in ihrer Abhandlung »Über den Abbau des Oxykodeins durch erschöpfende Methylierung« die Fortsetzung der Untersuchung über das Oxykodein und seine Spaltungsprodukte angekündigt. Bei der Weiterführung dieser Arbeit sind wir zu dem Ergebnis gelangt, daß die Bildung des Oxymethylmorphimethins aus dem Oxykodein eine der Toxinspaltung der Chinaalkaloide oder dem Übergange des Narkotins in Narcein

¹⁾ Diese Berichte 39, 1414 [1906].