

der Reduktion Morphol liefert, aus dem Morpholchinon auf bekanntem Wege erhalten werden kann. Hr. Fieser, der uns freundlicher Weise darauf aufmerksam machte, schreibt, daß diese neue, vom Phenanthren ausgehende Methode befriedigende Ausbeuten gibt, worüber er noch — ausführlicher als es in der erwähnten Veröffentlichung geschah — berichten wird. Auch die weitere, vom Phenanthren ausgehende Synthese über den 3-Phenanthrol-4-aldehyd²⁾, der sich bei der Behandlung mit Hydroperoxyd³⁾ in Morphol⁴⁾ überführen läßt, hält der gleiche Autor für eine gute Darstellung von Morpholchinon.

104. Louis F. Fieser: Bemerkungen betreffend Morpholchinon.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Harvard University.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1930.)

Im Laufe einer Untersuchung über 3.4-Phenanthrenchinon¹⁾ wurde eine neue Synthese des Morphols aufgefunden, welche die Darstellung der interessanten Morpholchinons besonders vereinfacht. Die Abhandlung von K. Brass, F. Luther und K. Schoner²⁾, der soeben dazu erschienene Nachtrag³⁾, sowie ein freundlicher Brief von Hrn. Brass machen mich darauf aufmerksam, daß diese Synthese nur so kurz in meiner Abhandlung erwähnt wurde, daß sie leicht von anderen Forschern unbeachtet bleiben könnte. Deshalb ist es vielleicht nicht zwecklos, an dieser Stelle noch einige ergänzende Bemerkungen zu machen.

Bei der von mir ausgearbeiteten Methode⁴⁾ wird 3-Phenanthrol über den Azofarbstoff und das Amino-phenanthrol in 3.4-Phenanthrenchinon übergeführt, das bei acetylierender Reduktion Morpholdiacetat liefert. Die Synthese kann leicht mit Mengen von 100 g ausgeführt werden, und die Gesamtausbeute ist im Durchschnitt 62% d. Th. Wie E. Vongerichten⁴⁾ gezeigt hat, kann Morpholchinon-diacetat mit 50% Ausbeute durch Oxydation von Morpholdiacetat erhalten werden, und die Hydrolyse zum Morpholchinon verläuft nahezu quantitativ (95%). Morphol selbst kann durch Reduktion von 3.4-Phenanthrenchinon mit Schwefeldioxyd und Destillieren des Rohproduktes im Vakuum hergestellt werden. Als geeigneter erwies es sich, das Chinon in Morpholdiacetat überzuführen und diese Substanz unter Luft-Abschluß mit alkohol. KOH zu hydrolysieren. Beim Verdünnen der Lösung mit sauerstofffreiem Wasser und Ansäuern scheidet sich Morphol in Form farbloser Nadeln ab (90%).

So gelingt es leicht, 41 g Morpholchinon oder 76 g Morphol aus 100 g 3-Phenanthrol zu gewinnen. Die Sulfonierung von Phenanthren liefert das Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(3) mit 27% Ausbeute⁵⁾,

²⁾ J. W. Smith, Journ. chem. Soc. London **109**, 568 [1916]; C. **1916**, II 486.

³⁾ Nach H. D. Dakin, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 477 [1909]; C. **1910**, I 636.

⁴⁾ G. Barger, Journ. chem. Soc. London **113**, 218 [1918]; C. **1919**, I 537.

¹⁾ L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 940 [1929].

²⁾ K. Brass, F. Luther u. K. Schoner, B. **63**, 2621 [1930].

³⁾ K. Brass, B **64**, 700 [1931]

⁴⁾ E. Vongerichten, B. **32**, 1521 [1899].

⁵⁾ L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2460 [1929].

und die Ausbeute bei der Alkalischmelze beträgt 88%. Somit liefern 100 g Phenanthren 10.8 g Morpholchinon, während 100 g des kostspieligen Morphins nur 3.8 g desselben Produktes ergeben.

Da K. Brass auch darauf aufmerksam gemacht hat, daß Morpholchinon noch nicht analysiert worden ist, so berichte ich über die folgenden Resultate, die mit einer aus einem Gemisch von Nitro-benzol und Xylol umkrystallisierten Probe (einem dunkelroten, krystallinischen Pulver) erhalten wurden:

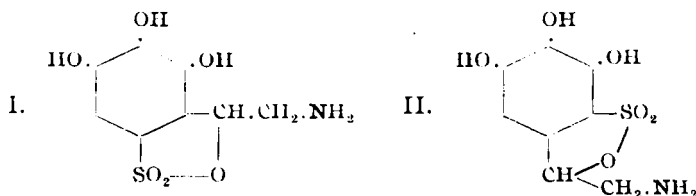
11.32 mg Sbst.: 29.01 mg CO₂, 3.60 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₄. Ber. C 69.99, H 3.36. Gef. C 69.87, H 3.53.

105. O. Hinsberg und Rob. Mayer: Berichtigung.

(Eingegangen am 24. Januar 1931.)

O. Hinsberg und Rob. Mayer haben B. 60, 1914 [1927] eine Verbindung beschrieben, welche durch Einwirkung von Amino-acetal auf Pyrogallol-sulfonsäure entsteht. Sie haben ihr die Formel I zuerteilt.



Da, worauf uns Hr. Dr. F. Radt aufmerksam gemacht hat, die durch Sulfurieren des Pyrogallols entstehende Sulfonsäure, welche wir zu unseren Versuchen verwendet haben, die SO₂.OH-Gruppe nicht in Stellung 5, sondern in Stellung 4 trägt, ist die Konstitution des Anhydrids nicht durch die oben genannte, sondern durch Formel II auszu-drücken.

Berichtigung.

Jahrg. 64 [1931], Heft 1, S. 190, 160 mm v. o. lies „5-Oxo-campher“ statt „5-Oxo-camphan“.