

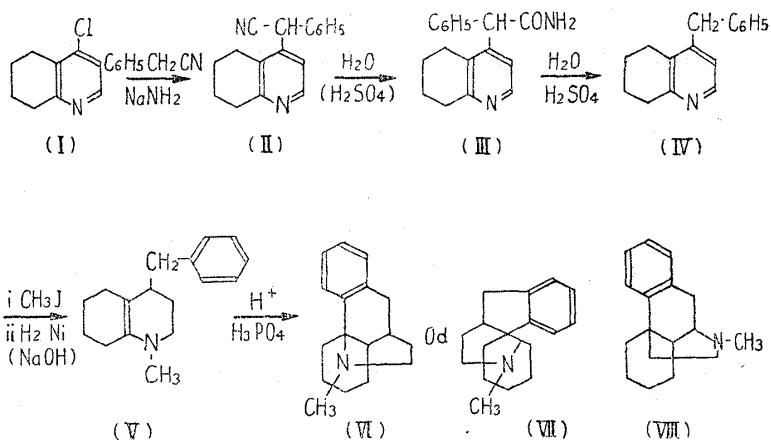
prepared by using the improved Wohl-Aue reaction from aromatic amines and nitro compounds. Oxidation of 2,3- and 2,8-dichlorophenazine with hydrogen peroxide in glacial acetic acid afforded their di-N-oxides.

(Received June 15, 1955)

73. **Eiji Ochiai und Kenji Harasawa\***: Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter. CXIII.<sup>12</sup> Synthese eines Chinolin-Analogens des N-Methylmorphinans.

(Pharm. Institut d. Mediz. Fakultät d. Universität Tokyo\*)

Vor kurzem hat Ikehara<sup>1)</sup> eine neue Synthese von N-Methylmorphinan aus 1-Chlor-Bz-tetrahydroisochinolin voröffentlicht. Führt man eine analoge Synthese mit 4-Chlor-Bz-tetrahydrochinolin (I) als das Ausgangsmaterial durch, so könnte man nach den unten angegebenen Reaktionsstufen zu einer Verbindung gelangen, deren Konstitution der Formel (VI) oder (VII) entspricht. Da uns das 4-Oxy-Bz-tetrahydrochinolin durch die katalytische Reduktion von 4-Oxychinolin-N-oxyd ziemlich leicht zugänglich geworden ist,<sup>2)</sup> haben wir das erstere in (I) übergeführt und diesen synthetischen Versuch ausgeführt. Die Reaktionen verliefen dabei meistens wie erwartet und führten tatsächlich zu einer Verbindung, deren Konstitution als (VI) nachgewiesen wurde. Das Grundskelett von (VI) kann man aus Morphinan (VIII) durch Austausch seines Dekahydroisochinolin-Ringes mit dem Dekahydrochinolin-Ring ableiten, sodass wir ihm den Namen Allomorphinan vorschlagen.



Die Kondensation von (I) und Benzylcyanid mit pulverisiertem Natriumamid verlief ziemlich glatt in wasserfreiem Äther. Die in ca. 65%iger Ausbeute erhaltene 4-( $\alpha$ -Cyanobenzyl)-Bz-tetrahydrochinolin (II) wurde durch Behandlung mit konz.  $H_2SO_4$  bei Zimmertemperatur in praktisch theoretischer Ausbeute in das gut kristallisierbare Säureamid (III) übergeführt. Andererseits ging (II) sowie (III) mit etwa 85~90%iger Ausbeute in 4-Benzyl-Bz-tetrahydrochinolin (IV) über, wenn man dasselbe mit 50~60%iger  $H_2SO_4$  unter Rückfluss erhitzte. (IV) stellt eine flüssige Base dar, lässt sich

\* Hongo, Tokyo (落合英二, 原沢堅治).

1) CXII. Mitt.: dieses Bulletin, 3, 316(1955).

2) dieses Bulletin, 2, 109(1954).

3) T. Ishii: J. Pharm. Soc. Japan, 72, 1318(1952).

jedoch als kristallinisches Pikrat und Jodmethylat charakterisieren. Die Reaktionsstufe, die das (IV)-Jodmethylat in N-Methyl-4-benzylotahydrochinolin (V) überzuführen, stiess auf eine Schwierigkeit, weil (V) im Vergleich mit dem entsprechenden Isochinolinderivat weiter leicht hydrierbar ist. Die katalytische Reduktion mit Platinoxyd in alkalischem Medium ging gerade vor sich, und selbst bei der Unterbrechung der Reduktion mit ca. 2 molen  $H_2$ -Aufnahme wurde sowohl Okta- wie Dekahydroderivat erhalten. Nach wiederholten Versuchen wurde jedoch bestätigt, dass man das Oktahydrid mit einer Ausbeute von 60% erhalten kann, wenn man das Jodmethylat in Natronalkalischer Methanol-Lösung unter Zusatz von frischem Silberoxyd mit Raney-Nickel bis zur Sättigung hydriert. Hierbei wurde die Entstehung des Dekahydrides nicht bemerkt. Die beiden Hydride wurden über ihr Perchlorat gereinigt. Beim Umkristallisieren aus verd. Methanol schied sich zuerst das Perchlorat des Dekahydrides und dann dasselbe des Oktahydrides aus. Die Eigenschaften beider Hydride sind in der Tabelle vergleichend zusammengestellt.

TABELLE

## Oktahydrid

## Dekahydrid

freie Base	flüssig	flüssig
Perchlorat	Nadeln, Schmp. 149~150°	Nadeln, Schmp. 153~154°
Jodmethylat	Nadeln, Schmp. 161°	körnig, Schmp. 174~175°
Färbung mit $C(NO_2)_4$	orangegelbe	farblos
0.1 N-KMnO <sub>4</sub>	Entfärbung	keine Entfärbung

Obwohl der Schmelzpunkt beider Perchlorate sehr nahe liegt, wiesen sie bei einer Mischprobe eine deutliche Depression auf. Ferner ist das Vorliegen einer ungesättigten Doppelbindung im Oktahydrid aus seiner Farbenreaktion ersichtlich. Dieses wurde noch weiter aus dem Vergleich der IR-Spektren<sup>4)</sup> beider Perchlorate bestätigt. Ein Band bei 6.07  $m\mu$  des Perchlorates vom Schmp. 149~150°, welchem wir eine C=N Doppelbindung zugeschrieben haben, ist beim Perchlorat vom Schmp. 153~154° verschwunden. Wir nahmen dabei an, dass bei der Salzbildung des Oktahydrides die Proton-Anlagerung am Stickstoff eine prototrope Umlagerung des Enaminiumions (IX) in das Ketiminiumion (X) stattgefunden haben mag.\*

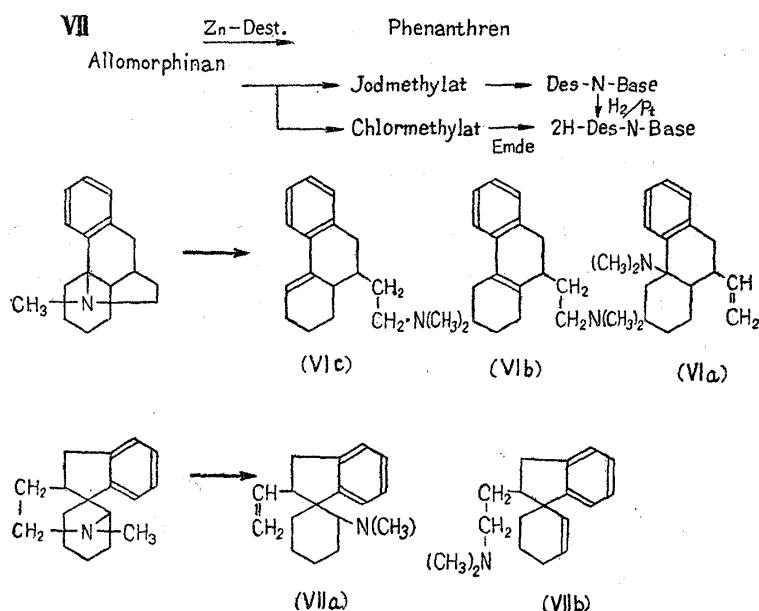
Die Cyclisierung von (V) mit konz.  $H_3PO_4$  wurde durch Erhitzen auf 170~180° erzielt. Die in einer 75%iger Ausbeute entstandene isomere Base vom  $Kp_{0.002}$  140~150° (Badetemperatur) wurde als Perchlorat, Pikrat, Chlorhydrat und Jodmethylat charakterisiert. Für die Konstitution der letzteren ist die Formel (VI) oder (VII) denkbar, weil die Cyclisierung nach 2 Richtungen möglich ist. Zur Konstitutionsermittlung wurde die letztere nach Hofmann sowie nach Emde abgebaut. Das Jodmethylat wurde nämlich über das Methylhydroxyd im Vakuum erhitzt. Das hierbei übergegangene Destillat stellte eine flüssige Base dar, zeigte eine gelbe Färbung mit Tetranitromethan und entfärbte 0.1 N-KMnO<sub>4</sub>, im Gegensatz zur originellen Cyclobase. Obwohl sie sich noch keinem kristallinischen Derivat überführen liess, wurde ihre Einheitlichkeit papierchromatographisch nachgewiesen, sodass sie eine einheitliche Desbase sein muss. Ferner bildet ihr Dihydroderivat, welches bei der katalytischen Reduktion mit Platinoxyd in Methanol-Lösung entstand, ein kristallinisches Jodmethylat, dessen Analysenzahlen mit demselben von einer Dihydrodesbase übereinstimmten. Die Desbase gab bei der Zinkstaubdestillation eine neutrale ölige Substanz, deren UV-Spektrum ( $\lambda_{max}$  274  $m\mu$ ,  $\log \varepsilon$  = 3.65; 320  $m\mu$   $\log \varepsilon$  = 2.9) auf das Vorliegen eines Hydrophenanthrens hinweist, sodass sie nochmals mit Pt-Kohle durch Erhitzen auf 300° dehydriert wurde. Die entstandene

4) Die Aufnahme der IR-Spektren verdanken wir Herrn Yoshiki Matsui der Shionogi A.G. in Osaka.

\* Die freie Base aus den Perchlorat zeigte auch kein UV-Absorptionsmaximum eines Vinylamins bei 230  $m\mu$  und  $\log \varepsilon$  = 3~4.

ölige Substanz erstarrt sich kristallinisch beim Behandeln mit einem Tropfen Methanol und zeigt die dem Phenanthren übereinstimmende UV-Absorptionskurve. Da die erhaltene Menge sehr gering war, wurde sie in das Pikrat übergeführt und mit dem Phenanthren-Pikrat identifiziert.

Andererseits wurde das Chlormethylat der Cyclobase nach Emde mit Natriumamalgam reduziert. Die resultierende Base gab bei einer chromatographischen Reinigung ausser der originellen Cyclobase noch eine Fraktion, deren Jodmethylat mit demselben der oben erhaltenen Dihydrodesbase identisch ist. Bei der ersten Stufe des Hofmann'schen Abbaus hat also keine Umlagerung stattgefunden. Für die Konstitution der Desbase kann man somit die Formel (VIa), (VIb) oder (VIC) bzw. (VIIa) oder (VIIb) geben, je nachdem man für die Cyclobase die Formel (VI) bzw. (VII) zuschreibt.



Hierbei ist zu bemerken, dass die Entstehung des Phenanthrens bei der Dehydrierung der Desbase von allen Formeln möglich ist, weil die Retropinakolin-Umlagerung des Spiran-Skelettes dabei auch nicht ausgeschlossen ist. Von diesen Formeln sind aber (VIb) und (VIC) dadurch gekennzeichnet, dass die beiden im Gegensatz zu den übrigen eine mit dem Benzolkern konjugierte Doppelbindung enthalten. Zur Beurteilung dieser Frage wurden die UV-Absorptionskurven der Desbase und ihres Dihydroderivates verglichen (Fig. 1). Das Absorptionsmaximum des letzteren bei  $260\text{ m}\mu$  und  $\log \varepsilon = 2.7$  ist bei der ersten fast verschwunden, und zwar im Gebiet zwischen  $230\text{--}390\text{ m}\mu$  weder Maximum noch Minimum der Absorption fast kaum bemerkbar. Dieses Eigenartige Merkmal der Absorptionskurve, die mit derselben von 1-Methyl-2-isopropenylbenzol analog ist,<sup>5)</sup> zeigt das Vorliegen eines *o*-substituierten  $\alpha$ -Alkylstyrol-Skelettes in der

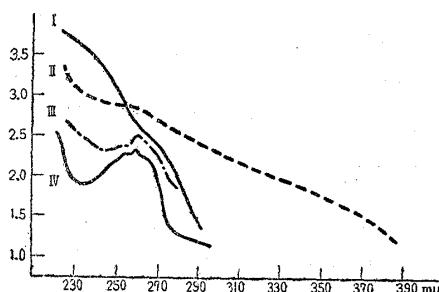


Fig. 1.  
 I. 2-Methyl-1-propenylbenzol  
 II. Des-Base  
 III. 2H-Des-Base  
 IV. Allomorphinan- $\text{HClO}_4$

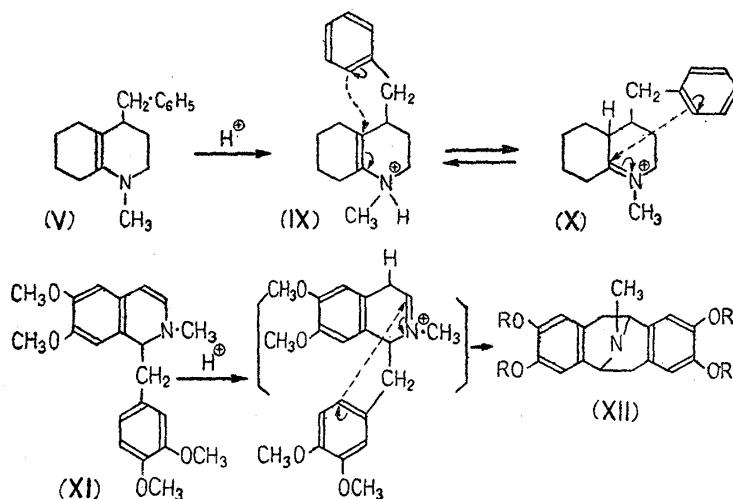
Desbase,<sup>6)</sup> in guter Übereinstimmung mit der Formel (VIb) oder (VIC). Die Konstitution der originellen Cyclobase ist dementsprechend (VI), d.h. N-Methylallomorphinan.

Es ist sehr merkwürdig, dass die Cyclisierung von (V) nach (VI) stattgefunden hat, trotz dem polaren Effekt des Enaminium-Stickstoffes, der die Cyclisierung nach (VII) begünstigen sollte.

Es ist noch zu bemerken, dass die Cyclisierung im Vergleich beim entsprechenden Isochinolinderivat weit leichter stattfindet. Schon aus dem Reduktionsprodukt des Jod- bzw. Chlormethylates von (IV) mittels Platinoxyd in alkalischem Medium wurde eine kleine Menge von (VI) als das Perchlorat neben demselben von Okta- und Dekahydrid isoliert. Hierbei ist zu bemerken, dass die Reduktions-Lösung vorher mit Salzsäure angesauert und unter verminderter Druck eingeengt wurde. (VI) entstand auch beim Erhitzen von (V) mit Essigsäureanhydrid und sogar beim wiederholten Umkristallisieren des (V)-Perchlorates aus verd. Perchlorsäure.

Diese beiden Eigentümlichkeiten von (V) in sauerem Medium sind nur unter Berücksichtigung der oben erwähnten Annahme der prototropen Umlagerung verständlich. Das zuerst durch Proton-Anlagerung entstandene Enaminiumion (IX) würde dann in das Ketiminiumion (X) übergehen, bei welchem der polare Effekt des Stickstoffes die Cyclisierung nach (VI) in hohem Masse erleichtern würde.<sup>7)</sup>

Eine derartige leichte Cyclisierung des Enamins in sauerem Medium finden wir ein gutes Beispiel in der Bildung von N-Methylnorpavin (XII) aus N-Methyl-1,2-dihydro-papaverin (XI) beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure.



Die Kosten dieses Versuches wurden durch die Unterstützung des Unterrichtsministeriums zur Entwicklung der wissenschaftlichen Versuche gedeckt.

### Experimental

**4-( $\alpha$ -Cyanobenzyl)-Bz-tetrahydrochinolin**—Zu einer Lösung von 82 g Benzylcyanid in 100 ccm H<sub>2</sub>O-freiem Äther wurden 30 g fein pulverisiertes NaNH<sub>2</sub> unter Eiskühlung zugesetzt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 55 g 4-Chlor-Bz-tetrahydrochinolin in ca. 50 ccm H<sub>2</sub>O-freiem Äther portionsweise eingetropft, bei Zimmertemperatur noch 3 Stunden lang umgerührt und auf Eis gegossen. Die Äther-Schicht wurde mit ca. 200 ccm 10%iger HCl umgeschüttelt, die Säure-

5) Murray, Gallaway: J. Am. Chem. Soc., **70**, 3867 (1948).

6) Boekelheide, Weinstock: *Ibid.*, **75**, 2547 (1953).

7) Für die Auslegung der IR-Spektren und für die Diskussion dieser Frage danken wir Herrn Dr. M. Tanabe des Riker Laboratories in Los Angels, z.Z. in unserem Laboratorium.

8) Schöpf: Experientia, **5**, 201 (1949).

Schicht nochmals mit Äther gewaschen und  $\text{NH}_3$ -alkalisch gemacht. Die ausgeschiedene ölige Base wurde in Äther aufgenommen, nach dem Trocknen mit  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  den Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Der Vorlauf: 19 g. Er wurde als das Ausgangsmaterial (I) festgestellt.

Der Hauptteil vom  $K_{p,0.004}$  166~169°: 52.4 g. Er wurde nochmals destilliert und analysiert.  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$ —Ber.: C, 82.3; H, 6.5; N, 11.3. Gef.: C, 81.73; H, 6.43, N, 10.23.

**4-( $\alpha$ -Carbamylbenzyl)-Bz-tetrahydrochinolin (III)**—52.4 g (II) wurden in einer Lösung von 130 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ca. 4 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  portionsweise unter Eiskühlung gelöst und über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde dann auf eine Mischung von konz.  $\text{NH}_3$ -wasser und Eis gegossen, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im Exiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 51.5 g. Beim Umlösen aus  $\text{MeOH}$  bildeten sie gruppierte Nadeln vom Schmp. 248°(u. Schäumen).  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ —Ber.: C, 76.7; H, 6.8; N, 10.5. Gef.: C, 75.97; H, 6.32; N, 11.12.

**4-Benzyl-Bz-tetrahydrochinolin (IV)**—i) 51.1 g (III) wurden in einer Lösung von 80 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 80 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und unter Rückfluss 1.5 Stunden lang erhitzt. Die schwach braune Reaktionslösung wurde nach dem Erkalten auf eine Mischung von konz.  $\text{NH}_3$ -wasser und Eis gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  des Äthers abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.  $K_{p,0.008}$  133~134°. Die Ausbeute: 38.2 g.

Pikrat: körniges Kristalle aus  $\text{MeOH}$ - $\text{AcOEt}$ , Schmp. 143°.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_3$ —Ber.: C, 58.4; H, 4.4; N, 12.4. Gef.: C, 58.49; H, 4.48; N, 12.82.

Jodmethylat: schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 165~166°(u. Schäumen).  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{CH}_3\text{J}$ —Ber.: C, 55.9; H, 5.5; N, 3.8. Gef.: C, 55.29; H, 5.68; N, 3.85.

ii) 21.6 g (II) wurden mit einer Lösung von 50 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 35 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  ganz analogerweise wie bei (i) behandelt und aufgearbeitet.  $K_{p,0.004}$  134~138°. Pikrat: Schmp. 143°. Eine Mischprobe mit dem in (i) gewonnenen Pikrat schmolz bei 143°.

**Katalytische Reduktion von 4-Benzyl-Bz-tetrahydrochinolinjodmethylat**—i) (III)-Jodmethylat wurde durch Behandlung mit frischem  $\text{AgCl}$  in 50%igem  $\text{EtOH}$  in das Chlormethylat (syrupartig) übergeführt. 700 mg davon wurden in einer Lösung aus 200 mg  $\text{NaOH}$ , 3 ccm Wasser und 50 ccm  $\text{MeOH}$  gelöst und mit 400 mg  $\text{PtO}_2$  katalytisch reduziert. Nach der  $\text{H}_2$ -Aufnahme von ca. 110 ccm wurde die Reduktion unterbrochen, filtriert, das Filtrat mit  $\text{HCl}$  angesauert und unter verminderter Druck eingeengt. Der Rückstand wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Äther ausgezogen und der Äther-Extrakt mit verd.  $\text{HClO}_4$  behandelt. Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle (150 mg) wurden durch Umkristallisieren aus methanolischem  $\text{H}_2\text{O}$  (30%) in 3 Teile getrennt.

(a) Das am wenigsten lösliche Perchlorat: Nadeln vom Schmp. 153~154°(10 mg). Eine Mischprobe mit dem N-Methyl-4-benzyldekahydrochinolin-Perchlorat schmolz bei 153~154°.

(b) Das Perchlorat von mittlerer Löslichkeit: Nadeln vom Schmp. 149~150°(50 mg).  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}\cdot\text{HClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ —Ber.: C, 56.8; H, 7.2; N, 3.9. Gef.: C, 56.66; H, 7.64; N, 3.88. Jodmethylat: Nadeln aus Benzol, Schmp. 161°.  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}\cdot\text{CH}_3\text{J}$ —Ber.: C, 56.4; H, 6.8. Gef.: C, 56.52; H, 6.75.

(c) Das Perchlorat aus der letzten Mutterlauge: sechseckige Blättchen vom Schmp. 158°(10 mg). Pikrat: Blättchen aus  $\text{MeOH}$ - $\text{AcOEt}$ , Schmp. 176°. Eine Mischprobe mit (VI)-Pikrat schmolz bei 176°.

ii) 3 g (III)-Jodmethylat wurden in einer Lösung aus 5 ccm  $\text{N-NaOH}$  und 200 ccm  $\text{MeOH}$  gelöst und unter Zusatz von 5 mg  $\text{J}_2$  und 300 mg  $\text{PtO}_2$  bei Zimmertemperatur katalytisch reduziert. Nach der  $\text{H}_2$ -Aufnahme von ca. 365 ccm wurde die Reduktion unterbrochen und ganz analogerweise wie bei i) aufgearbeitet.

(a) Das Perchlorat vom Schmp. 153°. Die Ausbeute: 10 mg.

(b) Das Perchlorat vom Schmp. 149~150°. Die Ausbeute: 50 mg.

(c) Das Perchlorat vom Schmp. 112°, Nadeln aus  $\text{MeOH}$ . Die Ausbeute: 450 mg.  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}\cdot\text{HClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ —Ber.: C, 56.8; H, 7.2; N, 3.9. Gef.: C, 57.10; H, 7.11; N, 3.48. Nach dem Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  schmolz es bei 158°. Pikrat: Schmp. 176°. Eine Mischprobe mit dem (VI)-Pikrat zeigte keine Depression.

iii) 5 g (III)-Jodmethylat wurden in 250 ccm  $\text{EtOH}$  gelöst. Hierauf wurde eine Mischung aus 100 ccm  $\text{N-NaOH}$  und 10 ccm 10%iger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zugesetzt und mit Raney-Ni aus 12 g Raney-Metall (35.39 % Ni, 3~4% Fe und Al) katalytisch reduziert. Nach ca. 3 Stunden ist die Reduktion mit ca. 980 ccm  $\text{H}_2$ -Aufnahme beendet. Die Reduktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat wie bei (i) aufgearbeitet. Das rohe Perchlorat betrug 3.0 g. Das letztere gab beim Umkristallisieren aus  $\text{MeOH}$  1.8 g (IV)-Perchlorat (Schmp. 149~150°) und aus der Mutterlauge 950 mg (VI)-Perchlorat (Schmp. 158~159°).

**N-Methyl-4-benzyldekahydrochinolin**—Aus 500 mg Perchlorat vom Schmp. 149~150° befreite Base wurde in 60 ccm 50%igen verd.  $\text{EtOH}$  gelöst, 3 ccm  $\text{N-NaOH}$  zugesetzt und mit 100 mg  $\text{PtO}_2$

katalytisch reduziert.  $H_2$ -Aufnahme ca. 48 ccm. Die Reduktionslösung gab bei analoger Aufarbeitung 410 mg Perchlorat vom Schmp. 153~154°.  $C_{17}H_{25}N \cdot HClO_4$ —Ber.: C, 59.4; H, 7.6; N, 4.1. Gef.: C, 59.51; H, 7.49; N, 4.80.

**N-Methylallomorphinan—i)** Die aus 3 g (IV)-Perchlorat befreite Base wurde mit 30 g konz.  $H_3PO_4$  ( $d=1.7$ ) 7 Stunden lang auf 170~180° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Äther-Auszug (1.83 g) in Benzol-Benzin (1:10) gelöst und durch eine Alumina-Säule ( $Al_2O_3$ : 110 g) geflossen. Die Hauptfraktion beim Nachspülen mit demselben Lösungsmittel gab 1.2 g flüssige Base vom  $Kp_{0.002}$  140~150° (Badetemperatur). Sie entfärbte 0.1  $N-KMnO_4$  nicht und zeigte keine Färbung mit Tetranitromethan.

Pikrat: Blättchen aus MeOH-Äther, Schmp. 176°.  $C_{17}H_{23}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ —Ber.: C, 58.7; H, 5.5; N, 11.9. Gef.: C, 58.64; H, 5.85; N, 12.15.

Perchlorat: Blättchen aus AcOEt, Schmp. 161°.  $C_{17}H_{23}N \cdot HClO_4$ —Ber.: C, 59.7; H, 7.0; N, 4.1. Gef.: C, 59.52; H, 7.31; N, 4.44.

Jodmethylyat: körnige Kristalle aus EtOH-Äther, Schmp. 187°.  $C_{17}H_{23}N \cdot CH_3J$ —Ber.: C, 56.4; H, 6.8; N, 3.7. Gef.: C, 56.18; H, 7.66; N, 3.86.

Chlorhydrat: Prismen aus MeOH-Äther, Schmp. 232°.  $C_{17}H_{23}N \cdot HCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$ —Ber.: C, 71.2; H, 8.7; N, 4.9. Gef.: C, 71.73; H, 9.14; N, 5.24.

ii) Die Base aus 200 mg (IV)-Perchlorat wurde mit 5 ccm  $Ac_2O$  2 Stunden lang im Sieden gehalten und mit  $H_2O$  zersetzt. Bei analoger Aufarbeitung wie bei (i) wurden 150 mg Perchlorat vom Schmp. 157~158° erhalten.

Pikrat: Blättchen, Schmp. 175°. Eine Mischprobe mit dem in (i) erhaltenen Pikrat vom Schmp. 175° zeigte keine Depression.

**Hofmann'scher Abbau des N-Methylallomorphinans**—270 mg (VI)-Jodmethylyat wurde durch Behandlung mit überschüssigem frischem  $Ag_2O$  in wässrigem Medium in das Methylhydroxyd übergeführt und im Vakuum erhitzt, wobei unter Badetemperatur von 180~210° und 0.002 mm Druck ca. 100 mg flüssige Base überging. Eine Probe davon er gab bei einer papierchromatographischen Analyse, wobei eine mit Äther gesättigte 0.2%ige Weinsäure-Lösung als Mobile-Phase und das Dragendorff'sche Reagenz als Entwickler angewandt wurde, nur einen Fleck vom  $R_f$ -Wert 0.65.

Die gesamte Desbase wurde in MeOH-Lösung mit 50 mg  $PtO_2$  katalytisch reduziert.  $H_2$ -Aufnahme: ca. 8 ccm. Die bei der Aufarbeitung regenerierte Base gab in Körnchen kristallisierendes Jodmethylyat vom Schmp. 205°.  $C_{18}H_{27}N \cdot CH_3J$ —Ber.: C, 57.2; H, 7.5. Gef.: C, 57.01; H, 7.42.

**Emde'scher Abbau des N-Methylallomorphinans**—150 mg (VI)-Jodmethylyat wurden in das Chlormethylyat übergeführt. Das sirupöse Chlormethylyat wurde in wenigem Wasser gelöst und mit 5 g Na-amalgam unter Umrühren 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Äther ausgezogen und der Äther-Auszug im Vakuum destilliert. Die bei Badetemperatur gegen 140° unter 0.2 mm Druck übergegangene flüssige Base wurde chromatographisch in 2 Teile getrennt. Jeder Teil wurde dabei in das Jodmethylyat übergeführt und aus MeOH-Äther umkristallisiert.

i) 60 mg körnige Kristalle vom Schmp. 185°. Eine Mischprobe mit (VI)-Jodmethylyat zeigte keine Depression.

ii) 10 mg körnige Kristalle vom Schmp. 205°. Eine Mischprobe mit dem Jodmethylyat der Dihydrodesbase zeigte keine Depression.

**Dehydrierung des Des-N-dimethylallomorphinans**—80 mg (VI)-Desbase, 2 g Zn-staub, 0.5 g  $ZnCl_2$  und 0.5 g NaCl wurden zusammen innig gemischt und Trocken-destillation unterworfen. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, mit 10%iger HCl gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand betrug 3 mg. Die ganze Menge wurde mit 500 mg  $Pt-C^3$  2 Stunden lang auf 300° erhitzt und nach dem Erkalten 3 mal mit Äther ausgezogen. Der Äther-Auszug erstarrte sich kristallinisch beim Behandeln mit einem Tropfen MeOH.

Pikrat: orangegelbe Nadeln vom Schmp. 140°. Eine Mischprobe mit dem Phenanthren-Pikrat zeigte keine Depression.

### Zusammenfassung

Ausgehend von 4-Chlor-Bz-tetrahydrochinolin (I) wurde nach den in Seite 369 angegebenen Reaktionsstufen ein Chinolin-Analogen (VI) des N-Methylmorphinans synthetisch hergestellt. Seine Konstitution wurde durch den Hoffmann'schen Abbau desselben

8) Packendorff: Ber., 67, 1389 (1934)