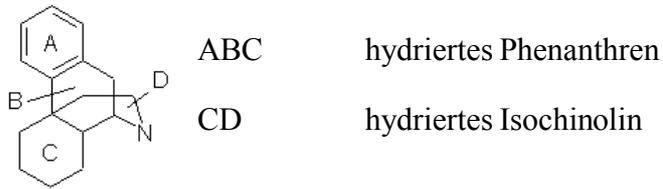
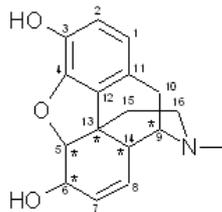


# Morphin-Derivate

- Morphinan-Grundgerüst

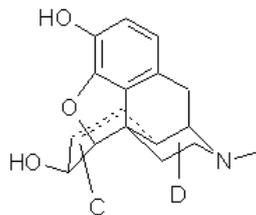


- Morphin-Formel nach Robinson



5 Asymmetriezentren in einer Kohlenstoffkette machen eine Totalsynthese sehr aufwendig.

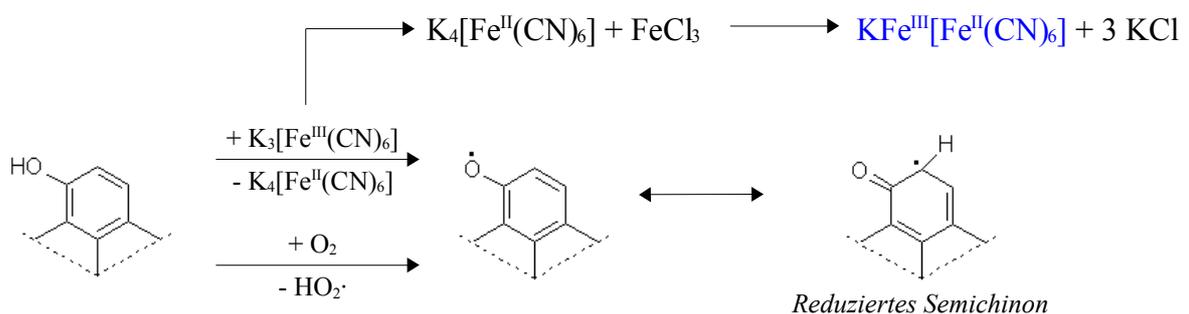
- Stereochemisch korrekte Formel des Morphins

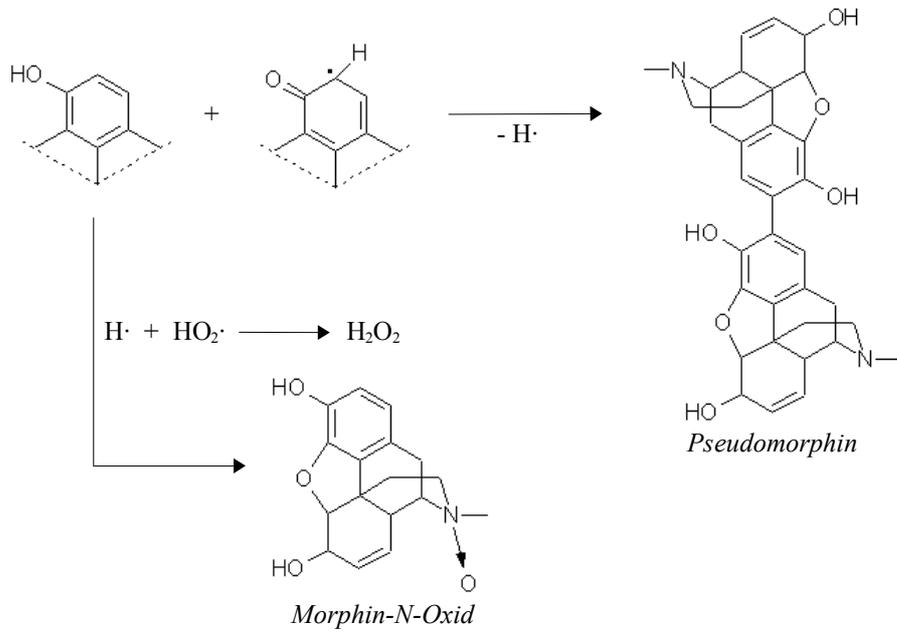


Der amphotere Charakter des Morphins und die damit verbundene Löslichkeit in Säuren und Laugen liegt in der phenolischen OH-Gruppe und einem tertiären Amin begründet.

## Pseudomorphin-Bildung

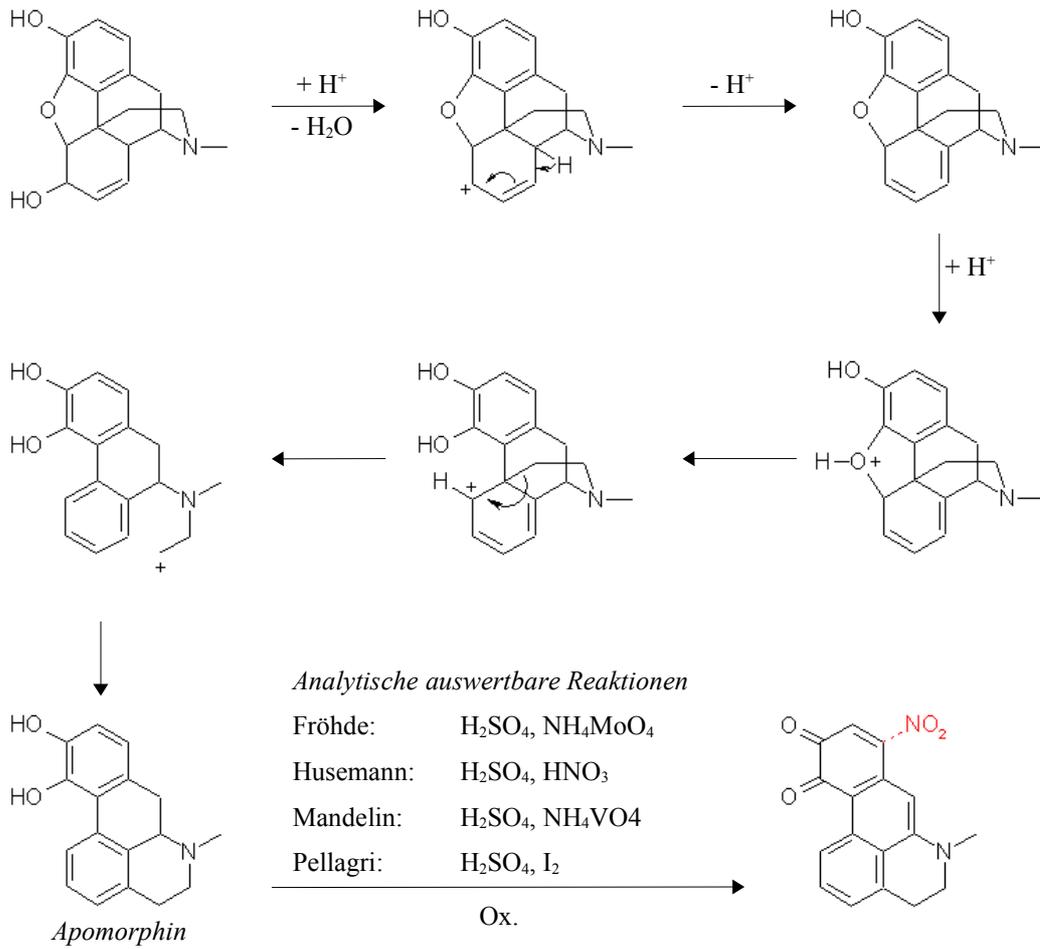
- Morphin ist nur in kristallinem Zustand stabil; in wässriger Lösung kommt es zu einer oxidativen Umlagerung zu Pseudomorphin, die bei höheren Temperaturen und basischem pH besonders stark abläuft und von einer Gelbfärbung begleitet wird.
- Eine analytische Auswertung dieser Reaktion bietet die *Kieferreaktion*. Durch Zugabe von  $\text{FeCl}_3$  und Kaliumhexacyanoferrat(III) zu einer Lösung von Morphin bildet sich aus  $\text{Fe}^{3+}$  und dem durch Reduktion entstandenen Kaliumhexacyanoferrat(II) *Berliner Blau*.



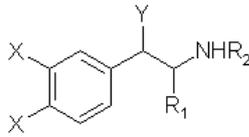


### Apomorphin-Umlagerung

- Die Apomorphin-Umlagerung ist eine säurekatalysierte Umlagerung des Morphinan-Grundgerüsts, angetrieben von der Aromatisierung des C-Ringes.



# Phenylalkylamine

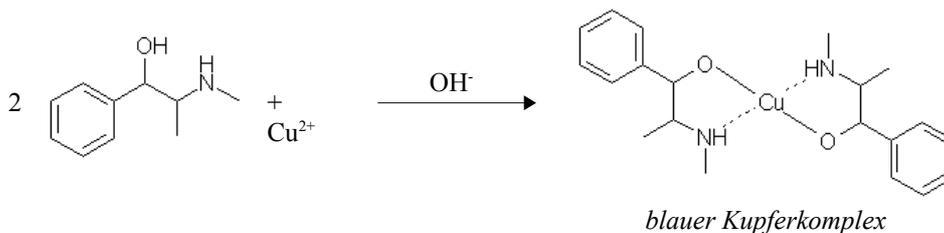


X = OH	Brenzkatechin	<i>Adrenalin, Noradrenalin</i>
Y = OH	1,2-Aminoalkohol	<i>Malaprade-Spaltung möglich</i>
R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	Phenylpropylamin	<i>Ephedrin</i>
R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	Sekundäres Amin	

## Nachweis der 1,2-Aminoalkohol-Struktur

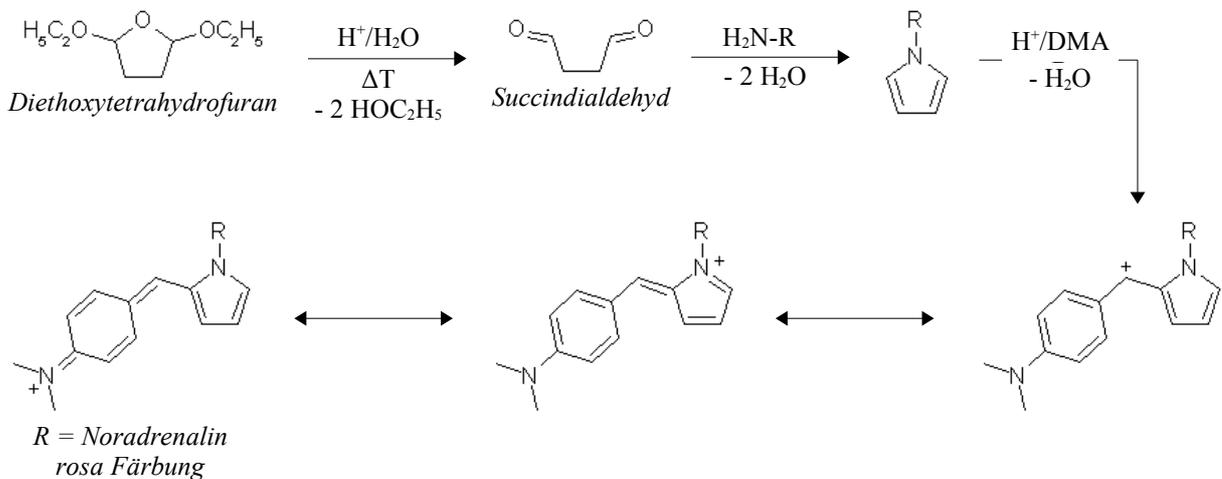
- Malaprade-Spaltung
- Chekao-Reaktion

Umsetzung des 1,2-Aminoalkohols mit Cu(II)-Salzen im basischen Milieu führt zu Bildung blauer Kupferkomplexe, die die etherische Phase purpur färben. **Aminosäuren geben ebenfalls eine positive Reaktion.**



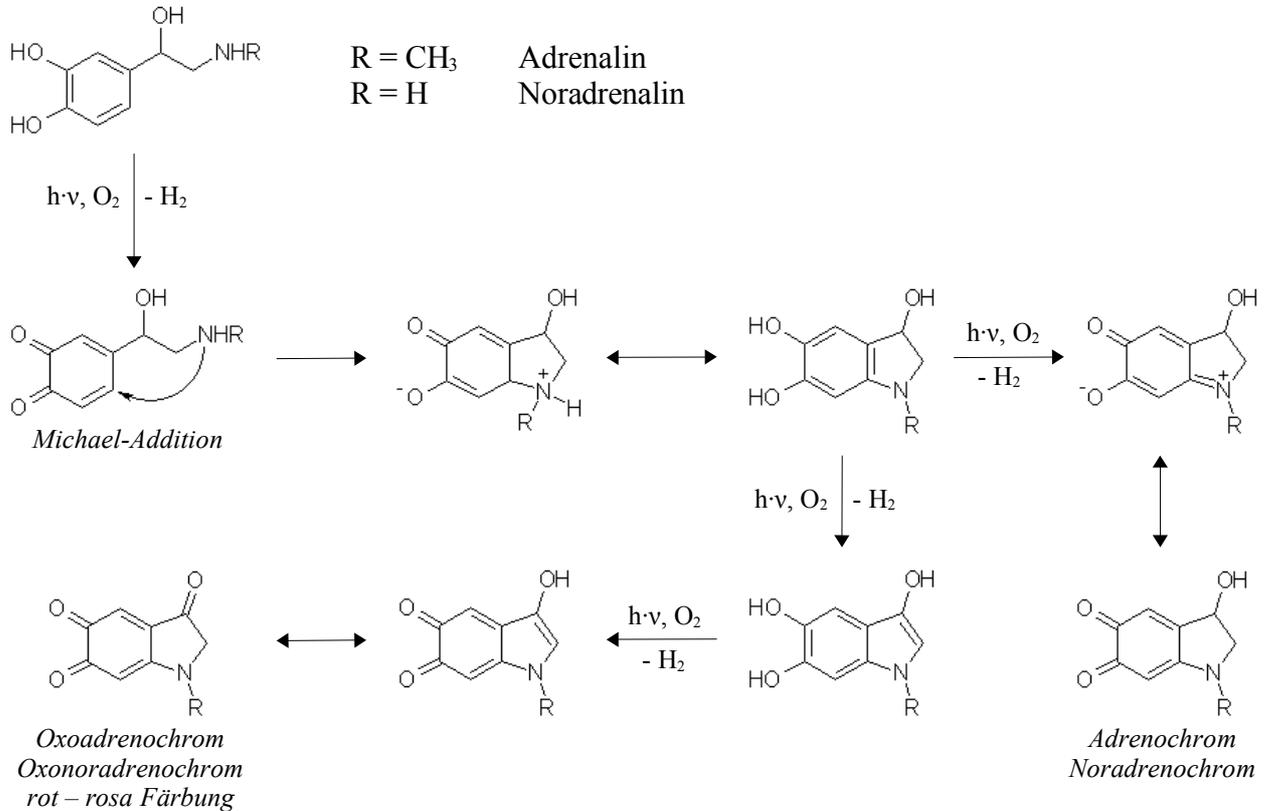
## Unterscheidung primärer und sekundärer Amin-Partialstrukturen

- In situ freigesetzter Succindialdehyd gibt nur mit primären Aminen ein Pyrrolderivat, dass sich anschließend mit Dimethylaminobenzaldehyd zu einem farbigen Cyanin-Farbstoff kondensieren läßt.

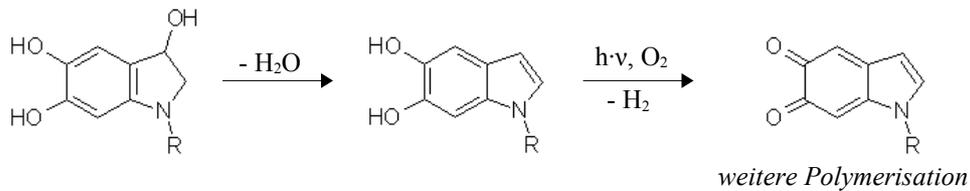


# Adrenochrom-Bildung

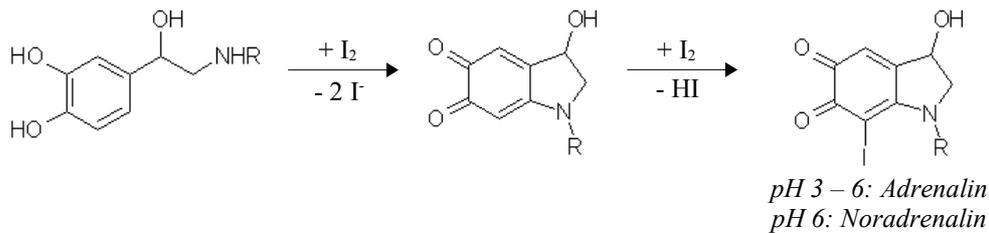
- In Gegenwart von Licht und Sauerstoff als Oxidationsmittel und besonders unter basischer Katalyse reagieren Phenylalkylamine wie Adrenalin und Noradrenalin zu farbigen Produkten, sog. Adrenochromen bzw. Oxoadrenochromen.



- Eine Schwarzfärbung der Lösung ist auf eine Polymerisation infolge von Wasserabspaltung zurückzuführen.



- Adrenalin und Noradrenalin entfärben eine Iod-Lösung bei unterschiedlichem pH-Wert unter Bildung von 7-Iodadrenochrom, respektive 7-Iodnoradrenochrom.



- Adrenalin- und Noradrenalin-Injektionslösungen werden daher aus Stabilitätsgründen unter Inertgas abgefüllt und auf den jeweils richtigen pH eingestellt. Ist der pH zu basisch so droht die Bildung von Adrenochromen bzw. Noradrenochromen, ist er zu sauer so kommt es zu Racemisierungen und damit unwirksamen Verbindungen.

## Racemisierung im Sauren

