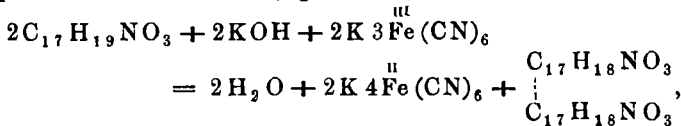


19. Karl Polstorff: Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Morphin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen. I.]
(Eingegangen am 8. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kieffer beobachtete schon früher (Ann. Chem. Pharm. 103, 254) die leichte Oxydirbarkeit des Morphins durch Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung, untersuchte jedoch nicht, welches Oxydationsprodukt hierbei aus dem Morphin entsteht. Versuche, welche ich in dieser Richtung ausführte, ergaben, dass eine Oxydation des Morphins erfolgt, indem aus einem Molekül desselben ein Wasserstoffatom austritt und höchstwahrscheinlich gleichzeitig eine Verkupplung zweier Morphinmoleküle stattfindet (Vgl. Art. V.),



dieses Oxydationsprodukt daher wohl am besten Oxydimorphin bezeichnet wird.

Feingeriebenes Morphin wurde mit Wasser übergossen, eine berechnete Menge Normalkalilauge zugefügt (Überschuss von Kali ist zu vermeiden, da das Oxydimorphin hierin löslich ist), durch Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten eine Lösung von Kaliumferricyanid in berechneter Menge zufließen lassen.¹⁾ Der entstandene, gelbliche Niederschlag wurde abfiltrirt, zunächst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet und nun mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Dinatriumcarbonatlösung gekocht, um die letzten hartnäckig anhaftenden Reste von Ferrocyanverbindungen zu entfernen. Das Oxydimorphin hinterblieb als weissliches Pulver. Dasselbe wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die stark verdünnte Lösung mit Ammoniumhydroxyd im Ueberschuss versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag völlig verschwunden und die Lösung dann anhaltend auf dem Wasserbade erwärmt. Die Base schied sich hierbei als farbloses, schweres Krystallmehl ab, das aus mikroskopischen, anscheinend rhombischen Tafeln bestand.

Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform etc. so gut wie ganz unlöslich. Aus den Lösungen ihrer Salze wird dieselbe durch Alkalihydroxyde und Alkalicarbonat als feinvertheiltes, weisses Pulver abgeschieden, welches sehr schleimig ist und sich kaum vollständig auswaschen lässt. Durch einen Ueberschuss an Alkalihydroxyd wird der Niederschlag gelöst, und zwar leicht durch Kalium- und Na-

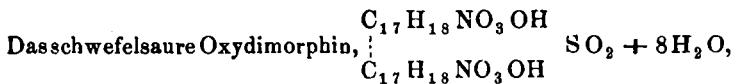
¹⁾ Es ist zweckmässig, während der Oxydation einen Strom von Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit zu leiten.

triumhydroxyd, schwieriger durch Ammonhydroxyd. Aus der Lösung in letzterem scheidet sich beim Erwärmen die Base ab und war dies der einzige Weg, um dieselbe in dichter, krystallinischer Form zu erhalten. Zu den Untersuchungen wurde nur die auf diese Weise abgeschiedene, unter dem Mikroskop ganz gleichmässig krystallinisch erscheinende Verbindung verwendet.

Die Analyse ergab für das krystallinische Oxydimorphin die Zusammensetzung $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 150° vollständig.

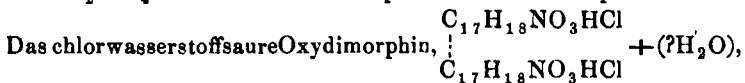
	Gefunden				Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$ 8.68 pCt.
	I	II	III	IV	
H ₂ O	8.56	8.84	pCt.		
	Gefunden				Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6$ 71.84 pCt.
	I	II	III	IV	
C	71.65	71.69	71.59	—	pCt.
H	6.77	6.78	6.65	—	-
N	—	—	—	4.99	-

Es wurden weiter untersucht das schwefelsaure und das chlorwasserstoffsäure Salz.



bildet kleine, farblose, zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in siedendem löslich sind, das Krystallwasser geht bei 125° vollständig fort.

	Gefunden		Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$ 17.78 pCt.
	I	II	
H ₂ O	17.92	17.93	pCt.
	Gefunden		Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6 + H_2SO_4$ 14.71 pCt.
	I	II	
H ₂ SO ₄	14.34	14.86	pCt.



wurde als glänzend weisses, undeutlich krystallinisches Pulver erhalten. Dasselbe ist in Wasser, namentlich in heissem, ziemlich leicht löslich; die Löslichkeit wird durch Anwesenheit freier Säure stark vermindert. Der Gehalt an Krystallwasser scheint je nach den Verhältnissen unter denen das Salz sich ausscheidet, verschieden zu sein. Die erhaltenen Zahlen stimmten für $6\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, gef. 15.24 pCt. und 15.23 pCt., berechnet für $6\frac{1}{2}$ Mol. = 15.43 pCt., doch wurde durch Versetzen der Lösung mit mässig conc. Chlorwasserstoffsäure ein Salz erhalten, welches beim Erhitzen auf 125° nur 3.14 pCt. Wasser verlor, für ein Molekül berechnen sich 2.73 pCt. Ob nicht im ersteren Falle ein Gemenge von Salzen mit verschiedenem Wassergehalt vorlag, konnte nicht entschieden werden, da es auch beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefel-

säure nicht gelang, das Salz in gleichartig krystallisirter Form zu bekommen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6 \cdot 2HCl$
	I	II	
Chlorwasserstoffsäure	11.21	11.29 pCt.	11.39 pCt.

Aus den angeführten Analysen ergibt sich wohl mit Sicherheit, dass dem von mir erhaltenen Oxydationsprodukte des Morphins die Formel $C_{17}H_{18}NO_3$ oder $2C_{17}H_{18}NO_3$ zukommt. Obwohl es mir nicht gelang, basische Salze herzustellen, halte ich die letztere Formel für wahrscheinlicher, weil ich durch ganz gleichartige Oxydation des Methylmorphinjodids (Art. V) eine Ammoniumbase erhielt, welche mit Leichtigkeit basische Salze giebt, in welcher daher unzweifelhaft zwei Morphinmoleküle angenommen werden müssen. Es ist nun wohl mit Sicherheit zu vermuthen, dass in beiden Fällen die Oxydation in gleicher Weise verläuft, da unter ganz gleichen Verhältnissen operirt wurde. Durch Erhitzen des Oxydimorphins mit Methyljodid und Alkohol eine Ammoniumbase darzustellen, die nach dieser Voraussetzung mit der durch Oxydation des Methylmorphinjodids erhaltenen identisch sein musste, gelang nicht. Methyljodid wirkte auch bei tagelangem Erhitzen nicht auf das Oxydimorphin ein, was sich wohl durch die Unlöslichkeit des letzteren in Alkohol erklärt.

In welcher Weise der Austritt von Wasserstoff erfolgt, ob derselbe aus Kohlenwasserstoffgruppen oder aus Hydroxylgruppen austritt, habe ich bislang nicht feststellen können. Ich hoffte dieses dadurch zu entscheiden, dass ich Benzoylchlorid einerseits auf Morphin, andererseits auf Oxydimorphin einwirken liess. Während nun ersteres mit Leichtigkeit benzoylirt werden kann (Art. VII), ist es mir nicht gelungen, in das Oxydimorphin Benzoylgruppen einzuführen. Bei Temperaturen bis zu 100° erfolgte gar keine Einwirkung, wurde höhere Temperatur (bis zu 125°) angewandt, so entstanden Zersetzungsprodukte, aus welcher kein einheitlicher Körper abgeschieden werden konnte.

Göttingen, 5. Januar 1880.

20. K. Broockmann und K. Polstorff: Ueber das Oxymorphin Schützenberger's.

(Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Göttingen von K. Polstorff. II.)

(Eingegangen am 8. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Oxymorphin, welches der eine von uns durch Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Morphin erhalten hatte, stimmte in seinen Eigenschaften so vollständig mit dem von Schützenberger (Bulletin de la société chim. 1865, t. 4, p. 176) dargestellten Oxymorphin überein,