

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.

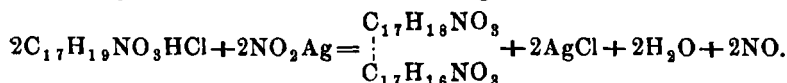
20. K. Broockmann und K. Polstorff: Ueber das Oxymorphin Schützenberger's.

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

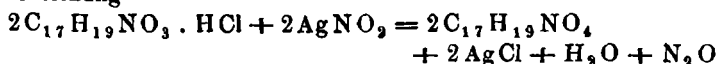
(Eingegangen am 8. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

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,

dass an eine Identität beider Verbindungen kaum zu zweifeln war. Wir haben deshalb die Schützenberger'sche Base genau nach dessen Vorschrift dargestellt und untersucht, und zeigte sich hierbei, dass dieselbe nicht wie Schützenberger angiebt, die Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ besitzt, sondern nach der Formel $C_{34}H_{36}N_2O_6$ zusammengesetzt ist, dass also beim Erwärmen von Silbernitrit mit chlorwasserstoffsauerm Morphin in wässriger Lösung auf 60° nicht Oxymorphin, sondern Oxydimorphin entsteht nach der Gleichung:



Es wird schon von Schützenberger (l. c.) angegeben, dass während der Reaction Stickoxyd entweicht; sollte aber durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Silbernitrit und chlorwasserstoffsauerm Morphin ein Oxymorphin von der Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ entstehen, so müsste nach der Gleichung



die Reduction der Salpetersäure bis zum Stickoxydul herunter gehen, was an für sich schon unwahrscheinlich erscheint.

Schützenberger giebt in seiner Abhandlung an, dass das Oxymorphin in einem Ueberschuss von Ammoniumhydroxyd löslich sei und sich aus dieser Lösung beim Erwärmen in kleinen, aber schon mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Krystallen ausscheide, derselbe giebt aber nicht an, ob die in dieser Weise abgeschiedene Base zu den Untersuchungen benutzt wurde. Bei der völligen Unlöslichkeit der Base in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist dies der einzige Weg dieselbe im reinen, krystallisirten Zustande darzustellen und wurde von uns deshalb nur die derartig gereinigte Verbindung zu den Untersuchungen verwendet.

Die Analysen ergaben:

1. Freie Base.

		Gefunden		Berechnet ftr				
		1.	2.	$C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O.$				
Wasser (bei 150°)		8.51	8.94 pCt.	8.68 pCt.				
Berechnet für		Gefunden				Berechnet für		
$C_{34}H_{36}N_2O_6$		1.	2.	3.	4.	5.	6.	$C_{17}H_{19}NO_4.$
C_{34}	71.84	71.32	71.48	71.60	71.72	—	—	67.77 pCt.
H_{36}	6.33	6.84	6.70	6.69	6.91	—	—	6.31 -
N_2	4.93	—	—	—	—	4.99	4.95	N 4.65 -
O_6	16.90	—	—	—	—	—	—	O_4 21.27 - .

Schützenberger hatte gefunden: C = 67.05 pCt. bis 68.21 pCt., H = 6.3 pCt. bis 6.64 pCt., N = 4.52 pCt. und 4.98 pCt.

2. Schwefelsaures Salz.

	Gefunden		Berechnet für			
	I.	II.	$C_{34}H_{26}N_2O_6 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$			
Wasser (bei 140°)	18.11	17.94 pCt.	17.78 pCt.			
	Berechnet für		Gefunden		Berechnet für	
	$C_{34}H_{26}N_2O_6 \cdot H_2SO_4$		I.	II.	III.	IV.
Schwefelsäure	14.71	14.85	14.74	14.86	14.92	14.00 pCt.

Schützenberger fand den Gehalt an Schwefelsäure bedeutend höher, nämlich 20.38 pCt. und 21.13 pCt. H_2SO_4 und berechnete daraus die Formel

$(C_{17}H_{19}NO_4)_2 \cdot H_2SO_4 + (C_{17}H_{19}NO_4)_2 \cdot 2H_2SO_4$,

welcher 19.63 pCt. H_2SO_4 entsprechen. Wir haben nach 2—3 maligem Umkrystallisiren stets ein völlig neutrales Salz erhalten.

3. Chlorwasserstoffsäures Salz.

Dasselbe verlor bei 125° 18.18 pCt. Wasser, für 8 Mol. berechnen sich 18.34 pCt. Das chlorwasserstoffsäure Salz scheint, wie schon in Art. I bemerkt, verschiedene Hydrate zu bilden. (Vergl. auch Art. III u. IV.)

	Berechnet für	Gefunden	Berechnet für
	$C_{34}H_{26}N_2O_6 \cdot 2HCl$		$C_{17}H_{19}NO_4 \cdot HCl$
Chlorwasserstoffsäure	11.39	11.40	10.81 pCt.

Schützenberger fand 9.46 pCt., 10.60 pCt. und 10.28 pCt. HCl. Derselbe beobachtete, dass beim Austrocknen des Salzes eine geringe Menge Salzsäure sich verflüchtigte, ein Verhalten, welches wir bestätigen können. Es lässt sich diese Fehlerquelle jedoch leicht dadurch beseitigen, dass man das Austrocknen nicht an der Luft, sondern in einer Kugelhöhre im Wasserstoffstrom ausführt. Es findet dann bei 125° noch keine Zersetzung statt.

Die freie Base sowohl, wie auch die beiden Salze stimmten in Aussehen und ganzem Verhalten vollständig mit dem von einem von uns dargestellten Oxydimorphin überein und die Resultate der Analysen dürften wohl nicht in Zweifel darüber lassen, dass durch Einwirkung von Kaliumferrycyanid in alkalischer Lösung und durch Erwärmen von Silbernitrit mit chlorwasserstoffsäurem Morphin in wässriger Lösung ein und dieselbe Verbindung und zwar das Oxydimorphin,



entsteht.

Göttingen, 5. Januar 1880.