

22. K. Broockmann und K. Polstorff: Ueber die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Morphin in ammoniakalischer Lösung.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Göttingen von K. Polstorff. IV.]

(Eingegangen am 8. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim längeren Stehen einer ammoniakalischen Morphinlösung an der Luft beobachteten wir die Ausscheidung einer krystallinischen Substanz, welche sich wie das Oxydimorphin zu verhalten schien. Wir versuchten deshalb grössere Mengen derselben darzustellen, indem wir eine stark verdünnte Lösung von chlorwasserstoffsäurem Morphin (1:600) mit Ammoniumhydroxyd im Ueberschuss versetzten und diese Flüssigkeit dann in weiten, offenen Gefässen längere Zeit an der Luft stehen liessen. Schon nach einigen Tagen begann die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, während die Flüssigkeit sich gleichzeitig gelblich färbte. Bei öfterem Nachfüllen von Ammoniumhydroxyd schien nach etwa drei Wochen die Ausscheidung beendet zu sein. Der Niederschlag wurde nun abfiltrirt, in salzsäurehaltendem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniumhydroxyd bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlages versetzt und dann anhaltend erwärmt. Es schieden sich hierbei kleine, farblose Krystalle aus, welche sich als Oxydimorphin erwiesen. (Es wurden ca. 60 pCt. des angewandten Morphins an reiner Verbindung gewonnen.)

Die Analysen ergaben:

		1. Freie Base.					
		Gefunden				Berechnet für	
Wasser (bei 150°)		8.87 pCt.				$C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$	
						8.68 pCt.	
						Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.			
C	71.90	71.59	71.50	—	71.84 pCt.		
H	6.77	6.94	6.71	—	6.33 -		
N	—	—	—	4.99	4.93 - .		
		2. Schwefelsaures Salz.					
		Gefunden				Berechnet für	
Wasser (bei 140°)		I.	II.	17.96 pCt.		$C_{34}H_{36}N_2O_6 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$	
						17.78 pCt.	
		Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.			$C_{34}H_{36}N_2O_6 \cdot H_2SO_4$		
Schwefelsäure	14.82	14.41	pCt.		14.71 pCt.		
		3. Chlowsasserstoffsäures Salz.					
Dasselbe verlor bei 125°		13.63 pCt. Wasser. (Vergl. Art. I—III.)					
		Gefunden				Berechnet für	
Chlorwasserstoffsäure		11.26 pCt.				$C_{34}H_{36}N_2O_6 \cdot 2HCl$	
						11.39 pCt.	

Pelletier beschreibt (Ann. Chem. Pharm. 16, 50) eine Base, welche er aus rohem, durch Ammoniumhydroxyd aus Opiumauszügen abgeschiedenen Morphin isolirte, und Pseudomorphin nannte. Einige Angaben, welche Pelletier über das Verhalten dieser Base giebt, machen es wahrscheinlich, dass derselbe Oxydimorphin, entstanden durch Oxydation des Morphins in den ammoniakalischen Flüssigkeiten, in nicht reinem Zustande unter Händen gehabt hat.

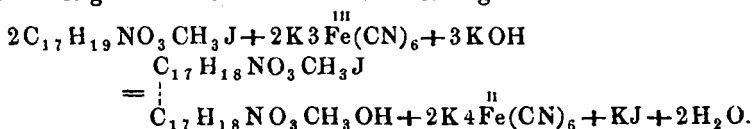
Göttingen, 5. Januar 1880.

23. K. Polstorff: Ueber die Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Methylmorphinjodid.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen. V.]

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

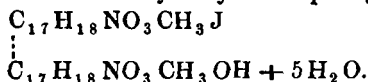
Methylmorphinjodid wird in alkalischer Lösung mit derselben Leichtigkeit durch Kaliumferricyanid oxydirt, wie das Morphin selbst, und zwar erfolgt die Reaction nach der Gleichung:



Es entsteht also das basische Jodid des Methyloxydimorphins.

Es wurde eine conc. Lösung von Methylmorphinjodid mit einer berechneten Menge Kalilauge (auf 2 Mol. $C_{17}H_{19}NO_3CH_3J = 1$ Mol. KOH) versetzt, und unter Einleiten von Kohlersäure berechnete Mengen einer Lösung von Kaliumferricyanid (2 Mol.) und Kaliumhydroxyd (2 Mol.) zuliessen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung einige Minuten gekocht, wobei sich kleine Mengen von Berlinerblau abschieden. Diese wurden durch Filtration entfernt, das Filtrat concentrirt und nun mit Ammoniumhydroxyd im Ueberschuss versetzt. Beim Erkalten schied sich das basische Methyloxydimorphinjodid in schwach gefärbten Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein und farblos erhalten werden konnten.

Basisches Methyloxydimorphinjodid



Dasselbe bildet farblose, kleine Täfelchen, welche mit deutlich alkalischer Reaction leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser sich lösen. Die Analysen ergaben: