

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.

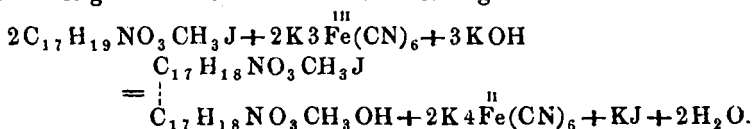
Göttingen, 5. Januar 1880.

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.)

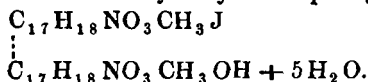
Methylmorphinjodid wird in alkalischer Lösung mit derselben Leichtigkeit durch Kaliumferricyanid oxydirt, wie das Morphin selbst, und zwar erfolgt die Reaction nach der Gleichung:



Es entsteht also das basische Jodid des Methyloxydimorphins.

Es wurde eine conc. Lösung von Methylmorphinjodid mit einer berechneten Menge Kalilauge (auf 2 Mol. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{CH}_3\text{J} = 1$ 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.

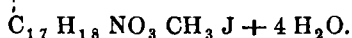
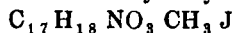
Basisches Methyloxydimorphinjodid



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

		Gefunden	Berechnet für
			$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$
			$C_{17}H_{18}NO_3CH_3ON + 5H_2O$
Wasser (bei 125°)		11.22 pCt.	10.82 pCt.
			Berechnet für
		Gefunden	$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$
	1.	2.	3.
C	58.18	58.20	— pCt.
H	6.81	6.67	— -
J	—	—	17.33 -
			Berechnet für
			$C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH$
			58.22 pCt.
			5.79 -
			17.13 -

Neutrales Methyloxydimorphinjodid,



Dasselbe wurde erhalten durch Auflösen des basischen Jodids in heisser, sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure. Beim Erkalten der Lösung schied es sich in schwach gelblich gefärbten, kleinen, vierseitigen Säulen, deren Endkanten abgestumpft sind, ab. Es ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Die Analysen ergaben:

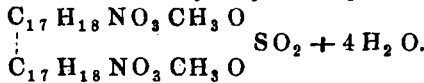
		Gefunden	Berechnet für
			$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$
			$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J + 4H_2O$
Wasser (125°)		8.31 pCt.	7.79 pCt.
		Gefunden	Berechnet für
		I.	II.
			$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$
			$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$
Jod	29.34	29.31 pCt.	29.81 pCt.

Dieses neutrale Jodid wurde auch erhalten durch Erhitzen des basischen Jodids mit Methyljodid und starkem Alkohol in böhmischen Röhren auf 125°. (Dieser Versuch wurde ausgeführt, als die Constitution des basischen Methyloxydimorphinjodids noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen war und es sollte dadurch festgestellt werden, ob wirklich das basische Jodid einer Diammoniumbase vorlag, beide Stickstoffatome der Verbindung also fünfwerthig belastet waren, da im anderen Falle Anlagerung von Methyljodid erfolgen musste.) Nach dem Erkalten des Röhreninhaltes wurde das abgeschiedene, schwere, krystallinische Pulver abfiltrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle glichen vollständig denen des neutralen Jodids und zeigte die weitere Untersuchung, dass dieses wirklich vorliege.

Die Analysen ergaben:

		Gefunden		Berechnet für
				$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$
				\vdots
				$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J + 4H_2O$
Wasser (bei 125°)		7.44 pCt.		7.79 pCt.
				Berechnet für
		Gefunden		$C_{17}H_{18}NO_2CH_3J$
		I.	II.	\vdots
				$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$
C	50.55	—	pCt.	50.70 pCt.
H	5.76	—	-	4.95 -
J	—	29.39	-	29.81 -

Neutrales Methoxydimorphinsulfat



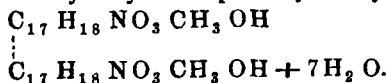
Zur Darstellung des neutralen Sulfats wurde die siedende Lösung des basischen Jodids mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und dann eine siedende Lösung von Silbersulfat zufließen gelassen, solange noch Ausscheidung von Silberjodid erfolgte. Nachdem letzteres abfiltrirt, wurde der geringe Silberüberschuss durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Flüssigkeit durch Einkochen concentrirt. Nach dem Erkalten schied sich das neutrale Methoxydimorphinsulfat in gelblich gefärbten, glänzenden Blättchen ab, die in heissem Wasser leicht, etwas schwieriger in kaltem löslich sind.

Die Analysen ergaben:

		Gefunden		Berechnet für
				$C_{17}H_{18}NO_3CH_3O$
				\vdots
				$C_{17}H_{18}NO_3CH_3O$
Wasser (bei 100°)		9.39 pCt.		$SO_2 + 4H_2O$
				9.40 pCt.
				Berechnet für
		Gefunden		$C_{17}H_{18}NO_3CH_2O$
				\vdots
				$C_{17}H_{18}NO_3CH_3O$
Schwefelsäure		14.12 pCt.		SO_2
				14.12 pCt.

Wird die heisse, conc. Lösung des neutralen Sulfats mit Ammoniumhydroxyd im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich beim Erkalten basisches Salz in farblosen, glänzenden Schuppen ab. Dasselbe scheint ein Gemenge von einfach-basischem Sulfat mit überbasischem Sulfat zu sein. Für das einfach-basische Sulfat berechnen sich 7.39 pCt. H_2SO_4 , gefunden wurden 6.53 und 6.35 pCt.

Methoxydimorphinhydroxyd,



Die freie Base aus dem Jodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd abzuscheiden gelingt nicht, da das Silberoxyd oxydirend

auf dieselbe einwirkt. Wohl aber kann man von dem Sulfat durch Behandlung mit Bariumhydroxyd zur freien Base gelangen.

Das Sulfat wurde in wenig Wasser gelöst, eine conc. Lösung von Bariumhydroxyd in geringem Ueberschuss zugefügt und dann Kohlenstoffdioxyd eingeleitet, um das überschüssige Bariumhydroxyd in Carbonat überzuführen. Es wurde dann anhaltend gekocht, um etwa entstandenes saures Bariumcarbonat zu zersetzen, darauf das Gemenge von Bariumsulfat und Bariumcarbonat abfiltrirt und das durch kleine Mengen von Zersetzungsprodukten gelblich gefärbte Filtrat bis auf einen geringen Rest verdunstet. Dieser wurde noch heiss mit siedendem Alkohol versetzt, so lange noch eine Ausscheidung erfolgte. Es blieb hierbei ein grosser Theil der färbenden Substanzen in der alkoholischen Flüssigkeit, während die Base sich als schweres, undeutlich krystallinisches Pulver abschied. Durch Auflösen in etwas heissem Wasser und nochmaligen Ausfällen mit starkem Alkohol wurde dieselbe gereinigt. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol.

Die Analysen ergaben:

					Berechnet für
			Gefunden		$C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH$
					$+7H_2O$
Wasser (bei 120°)			16.28 pCt.		16.62 pCt.
					Berechnet für
			Gefunden		$C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH$
	I.	II.	III.		$C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH$
C	68.12	68.72	—	pCt.	68.35 pCt.
H	7.20	7.16	—	-	6.96 -
N	—	—	4.56	-	4.44 -

Göttingen, 5. Januar 1880.

24. K. Broockmann u. K. Polstorff: Ueber Methylmorphinhydroxyd.

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

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

How stellte zuerst Methylmorphinjodid und Aethylmorphinjodid dar (Ann. Chem. Pharm. 88, 336) und suchte aus diesen durch Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung nicht zerlegbaren Verbindungen die Hydroxyverbindungen durch feuchtes Silberoxyd abzuscheiden. Er erhielt die letzteren jedoch nicht im reinen, zur Analyse geeigneten Zustande. Wir haben diese Versuche mit dem Methylmorphinjodid