

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

wiederholt und zeigte sich hierbei, dass stets Ausscheidung von reducirtem Silber erfolgt, dass demnach das Silberoxyd bei Anwesenheit der starken Base oxydirend wirkt und die von How erhaltene, dunkelgefärbte, amorphe Masse neben dem Methylmorphinhydroxyd auch Oxydationsprodukte desselben enthielt. Die Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodid konnte also nicht zur Abscheidung der Base im reinen Zustande verwendet werden; der Versuch, die Umsetzung mit frischgefülltem Quecksilberoxyd zu bewirken, führte ebenfalls nicht zum Ziele, da auch dieses unter Abscheidung von Quecksilber oxydirend wirkte. Nachdem sodann Erhitzen mit Bleihydroxyd auch negatives Resultat ergeben hatte (es erfolgte wohl theilweise, aber nie vollständige Umsetzung), gelang es uns schliesslich, die Base im reinen, krystallisirten Zustande zu erhalten, indem wir das Jodid zunächst durch Umsetzung mit Silbersulfat in das Sulfat überführten und dieses durch Bariumhydroxyd zersetzten. Nachdem der Ueberschuss an Bariumhydroxyd durch Kohlenstoffdioxyd entfernt war, wurde die schwach gefärbte Lösung der Base bis fast zum Syrup concentrirt und dann in der etwa 10fachen Menge starken Alkohols aufgenommen. Als wir darauf diese alkoholische Lösung vorsichtig mit Aether versetzten, schied sich zunächst in geringer Menge eine dunkelgefärbte, harzartige Masse aus, und aus der fast farblos gewordenen Lösung krystallisirte auf erneuten Zusatz von Aether das Methylmorphinhydroxyd in farblosen oder schwach gelblich gefärbten, zarten Nadeln. Dieselben enthalten 5 Mol. Krystallwasser, welches beim Liegen an trockener Luft zum grossen Theil entweicht. In Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich, die wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Bildung dunkelgefärbter, nicht krystallisationsfähiger Produkte.

Die Analysen ergaben

	Gefunden				Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3CH_3OH+5H_2O$ 22.11 pCt.	
	I.	II.	III.	IV.		
Wasser (bei 60°)	22.31	21.80			pCt.	
	Gefunden				Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3CH_3OH$ 68.14 pCt. 7.26 - 4.41 -	
	I.	II.	III.	IV.		
C	68.61	67.79	67.60	—		pCt.
H	7.82	7.80	7.68	—		-
N	—	—	—	4.66	-	

Die etwas starke Differenz im Kohlenstoffgehalte bei Analysen I und 3 machte es wahrscheinlich, dass die zur Analyse 1 verwandte Substanz, bei deren Austrocknung die Temperatur nicht genau auf 60° gehalten war, geringe Zersetzung erlitten hatte. Wir führten deshalb noch 2 Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen mit nicht entwässelter Verbindung aus und erhielten folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.		$C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3OH + 5H_2O$
C	53.13	53.23 pCt.		53.07 pCt
H	8.23	8.08 -		8.11 - .

Die Abscheidung des Methylmorphinhydroxyds in reinem Zustande scheint uns deshalb von Interesse, weil die Hydroxylverbindungen der meisten Ammoniumbasen bislang nicht in reiner, krystallisirter Form bekannt sind. Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass der hier eingeschlagene Weg auch zur Abscheidung der Hydroxylverbindungen anderer methylirter, äthylirter etc. Nitrilbasen benutzt werden kann und ist der eine von uns augenblicklich damit beschäftigt, dieses bei einigen anderen Alkaloiden zu versuchen.

Gött ingen, 5. Januar 1880.

25. K. Polstorff: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin.

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

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

Benzoylverbindungen des Morphins wurden von Beckett und Wright (Jorn. of the Chem. soc. 28. I. p. 23) dargestellt. Dieselben erhielten durch Erhitzen von entwässertem Morphin mit Benzoësäure ein Monobenzoylmorphin, $C_{17}H_{18}NO_3COC_6H_5$, durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid ein Dibenzoylmorphin, $C_{17}H_{17}NO_3(COC_6H_5)_2$. (Wright, der die Formel des Morphins verdoppelt, nennt dieselben Dibenzoylmorphin und Tetrabenzoylmorphin.) Beide Verbindungen vereinigten sich mit Säuren zu Salzen, besaßen also noch basische Eigenschaften. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin erhielt ich dagegen ein tribenzoylirtes Morphin, welches sich nicht mit Säuren zu Salzen vereinigt, in welchem also die basischen Eigenschaften durch die grosse Anhäufung von sauren Gruppen ganz aufgehoben sind.

Entwässertes Morphin wurde mit dem doppelten Gewicht Benzoylchlorid in Röhren von böhmischem Glas eingeschlossen und einige Stunden auf $100 - 110^\circ$ im Luftbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt in grösseren Mengen heissen Wassers aufgenommen, Ammoniumhydroxyd in geringem Ueberschuss zugefügt und erwärmt bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden. Das in Form einer grauen, krümeligen Masse abgeschiedene Tribenzoylmorphin wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann aus Alkohol krystallisirt.

Tribenzoylmorphin, $C_{17}H_{16}NO_3(COC_6H_5)_3$. Schmp. 186° .