

440. E. von Gerichten u. Hugo Schrötter: Ueber Morphin.

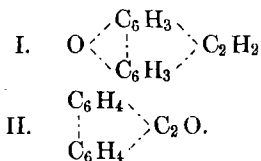
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. August.)

Vor Kurzem¹⁾ haben wir zwei stickstofffreie Spaltungsprodukte des Codeïns (Morphinmonomethyläthers) respective des Monobromderivats des letzteren von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_2$ und $C_{15}H_9BrO_2$ beschrieben, die durch Anwendung der Hofmann'schen Reaktion erhalten wurden. Unsere weiteren Versuche bezweckten die Aufklärung der Constitution dieser Körper.

Bei der Unlöslichkeit obiger Spaltungsprodukte in verdünnten Alkalien lag die Vermuthung nahe, dass in ihnen das Methoxyl des Codeïns noch enthalten sei. Leider gelang es nicht, aus dem Körper $C_{15}H_{10}O_2$ beim Erhitzen mit Salzsäure auf höhere Temperatur in glatter Weise Methyl abzuspalten, da derselbe grösstentheils dabei verharzt. Dagegen konnte auf indirektem Wege mit aller Sicherheit der Beweis für die Gegenwart von Methoxyl in obigen Körpern geliefert werden. Unterwirft man nämlich das nächst höhere Homologe des Codeïns, den Morphinmonoäthyläther (Codäthylin, Grimaux) der Hofmann'schen Reaktion, so erhält man einen Körper $C_{16}H_{12}O_2$, homolog zu obigem Spaltungsprodukte $C_{15}H_{10}O_2$ des Codeïns. Da beide Homologe bei der Zinkstaubreaktion in äusserst glatter Weise Phenanthren liefern, ist es zulässig, dieselben zumal bei ihrem geringen Wasserstoffgehalte als Phenanthrenderivate aufzufassen. Ihre Beziehung zu den Morphinkörpern und zum Phenanthren verdeutlicht umstehende Zusammenstellung (Seite 2180).


Das hypothetische Zwischenprodukt $C_{14}H_8O$ ist höchst wahrscheinlich ein Phenanthren, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt sind. Für einen derartigen Körper sind aber nur folgende zwei Formeln annehmbar:



In beiden Fällen ist das Sauerstoffatom ein Brückensauerstoff, an zwei Kohlenstoffatomen haftend, wahrscheinlich dasselbe, das im Morphin neben zwei Hydroxylsauerstoffatomen enthalten ist²⁾. Gegen

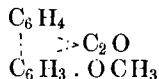
¹⁾ Diese Berichte XV, 1434.

²⁾ Beckett u. Wright, J. of the chem. Soc. [2] 13, 23. v. Gerichten, Ann. Chem. Pharm. 210, 105.

Namen der Alkaloide	Formel	Stickstofffreie Spaltungskörper	Zwischenprodukt zwischen Spaltungskörper und Phenanthren	Phenanthren
Morphin	$C_{17}H_{17}NO \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$	$C_{14}H_7O.OH^1)$		$C_{14}H_{10}$
Morphinmonomethyläther	$C_{17}H_{17}NO \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \end{array} \right.$	$C_{14}H_7O.OCH_3$ Schmp. 65°		
Codein	$C_{17}H_{16}BrNO \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \end{array} \right.$	$C_{14}H_6BrO.OCH_3$ Schmp. 121—122°		
Bromcodein	$C_{17}H_{17}NO \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O C_3 H_5 \end{array} \right.$	$C_{14}H_7O.O C_2 H_5$ Schmp. 59°		

¹⁾ Die beiden Körper $C_{14}H_7O.OH$ und $C_{14}H_6O$ sind noch nicht dargestellt.

Formel I spricht die leichte Reducirbarkeit dieser Körper durch Zinkstaub, da bekanntlich das Diphenyloxyd durch Zinkstaub in der Glühhitze nicht reducirt wird. Ich halte deshalb die zweite für die richtige. Dem Spaltungskörper aus Codeïn würde alsdann folgende Constitution:



zugeschrieben werden müssen.

Spaltungskörper $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ aus Codäthylin.

Das Jodäthylat des Codäthylins entsteht leicht beim Kochen von Morphin (1 Molekül) mit Natronhydrat (1 Molekül) und Jodäthyl (2 Moleküle) in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Es scheidet sich nach dem Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser in langen, atlasglänzenden Nadeln aus, die in warmem Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich sind. Nach der Entjodung mit Silberoxyd scheidet die farblose, klare Lösung der entsprechenden Ammoniumbase beim Concentriren auf dem Wasserbade allmählich eine tertiäre Base als braungefärbtes Oel aus. Dieselbe ist ohne Zweifel Aethocodäthylin. Sie wurde mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung (zur Mässigung der sonst sehr heftigen Reaktion) in der Wärme behandelt. Hat man keinen zu grossen Ueberschuss von Alkohol angewandt, so erstarrt während der Reaktion die Flüssigkeit allmählich zu einer weissen Krystallmasse. Dieselbe wurde aus Alkohol unkrystallisirt. Man erhält so sternförmig vereinigte Nadeln oder derbe Prismen des Jodids einer Ammoniumbase. Eine Jodbestimmung mit einem durch längeres Liegen am Lichte etwas gelb gefärbten Präparate ergab:

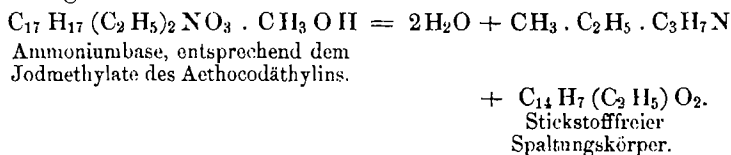
Gefunden	Verlangt für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$
J 25.8	26.4 pCt.

Dieses Jodmethylat des Aethocodäthylins wurde in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt und das Filtrat vom Jodsilber auf dem Wasserbade eingeeengt; dabei entwickeln sich trimethylaminartige riechende Dämpfe. Nach mehrtägigem Digeriren des braun gefärbten, öligen Rückstandes auf dem Wasserbade schieden sich nach dem Stehenlassen in der Kälte sternförmige Krystallmassen des stickstofffreien Spaltungsproduktes ab. Zur Reindarstellung desselben wurde die braune Zersetzungsmasse mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Die braun gefärbte, ätherische Lösung wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) behandelt, wodurch der grösste Theil der Verunreinigungen entfernt wird. Die gelb gewordene, ätherische Lösung zeigt nun intensive, blaugrüne Fluorescenz. Nach dem Ver-

jagen des Aethers hinterbleibt ein hellbraunes Oel, das sehr rasch zu harten Krystalldrusen erstarrt. Nach Aufnahmen mit absolutem Alkohol, Aufkochen mit Thierkohle und Concentriren des Filtrates erhält man lange, stark glänzende, weisse Nadeln eines Körpers, der sich bei der Prüfung mit Kalium als stickstofffrei erwies. Seine Analyse ergab Zahlen, die zu der Formel $C_{16}H_{12}O_2$ passen.

	Gefunden		Verlangt
	I.	II.	für $C_{16}H_{12}O_2$
C	80.9	81.3	81.3 pCt.
H	5.0	4.7	5.0 »
O	—	—	14.7 »

Der Körper ist unlöslich in Wasser, in verdünnten Säuren oder Alkalien, dagegen löst er sich leicht in heissem Alkohol, in Aether und in Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 59° , geschmolzen zeigt er schwach grüne Fluorescenz; er ist fast ohne Zersetzung destillirbar. Er zeichnet sich vor dem entsprechenden Spaltungskörper des Codeïns durch ein vorzügliches Krystallisationsvermögen aus. Seine Bildung erfolgt jedenfalls analog der Bildung des entsprechenden Körpers aus Codeïn unter Abscheidung von Methyläthylpropylamin nach der Gleichung:



Die Gegenwart von Aethoxyl konnte in diesem Spaltungskörper leicht nachgewiesen werden. Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (berechnete Menge) im geschlossenen Rohre auf 120° erhält man eine intensiv nach Jodäthyl riechende Flüssigkeit, in der sich harzartige Massen abgeschieden haben. Letztere wurden mit Natronlauge digerirt, in der sie sich fast vollständig mit prachtvoll hellblauer Fluorescenz lösen. Säuren fällen daraus weisse Flocken, die mit Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des letzteren als amorphe, gelbe, harzartige Massen zurückbleiben. Durch Aufnehmen in wenig Aether und Füllen mit Ligroïn, worin die harzartigen Produkte unlöslich sind und Verdunsten der Lösung erhält man schöne, weisse Nadeln, die sich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten mit hellblauer Fluorescenz lösen. Leider war die Menge derselben zu einer weiteren Untersuchung völlig unzureichend. Denselben Körper erhält man in sehr geringer Menge beim Erhitzen obigen Spaltungsproduktes mit concentrirter Salzsäure auf 200° . In den Röhren zeigt sich beim Oeffnen Druck und es entweicht ein mit grüner Flamme brennendes Gas, Chloräthyl. Daneben hat sich in grösster Menge ein wie Glanzkohle aussehender, harziger Körper gebildet.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper $C_{16}H_{12}O_2$ in der Kälte leicht mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. Wasser fällt ihn daraus unverändert wieder aus. Beim Erwärmen der Schwefelsäurelösung aber geht die grüne Fluorescenz in eine tiefblaue über. Wasser giebt nun keine Fällung mehr.

Beim Eintragen in kalte, rauchende Salpetersäure löst er sich auf. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Nitrokörper in gelben Flocken aus, leicht löslich in Aether. Beim Verdunsten des letzteren bleibt er krystallinisch zurück.

Chromsäure in Eisessig oder gewöhnliche Chromsäuremischung verändert den Spaltungskörper rasch; man erhält rothbraune, stark chromhaltige, harte Massen, denen Alkali einen durch Säuren in gelben Flocken fällbaren Körper entzieht. Derselbe ist schwer zu reinigen und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub in der Glühhitze behandelt, liefert der Spaltungskörper ein gelbes Destillat, das sofort zu einem harten Krystallkuchen vom Aussehen und Geruch des Phenanthrens erstarrte. Dasselbe bildet sich in sehr glatter Weise in grösster Menge bei verhältnissmässig niederer Temperatur. Roh schmolz es bei ungefähr 72° , nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt des Phenanthrens (gef. 99°). Mit Chromsäuremischung liefert es reichlich Diphensäure. Das Destillationsprodukt ist demnach ohne Zweifel identisch mit Phenanthren.

441. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

[VIII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. August.)

Ueber die Einwirkung von Diazosulfosäure auf primäre aromatische Amidverbindungen.

Obwohl ich das Studium des vorliegenden Gegenstandes schon im Jahre 1875 begonnen habe, so bin ich doch in Folge der häufigen und oft lange andauernden Unterbrechungen, welche dasselbe erfahren hat, erst jetzt im Stande meine dabei gewonnenen Resultate in einer einigermaassen abgerundeten Form veröffentlichen zu können. Ich beabsichtige dieses in zwei besonderen Mittheilungen zu thun, von denen die vorliegende nur die Beschreibungen derjenigen Reaktionen umfasst, welche bei der Einwirkung von Paraamidobenzolsulfosäure auf verschiedene primäre Amidverbindungen stattfinden, wogegen ich in einer