

nieder. Verwendet man an Stelle des Bromwassers Chlorwasser, so erhält man einen krystallischen Niederschlag, welcher die entsprechende Chlorverbindung darstellt; dieselbe zersetzt sich jedoch sofort in der Flüssigkeit auch für den Fall, dass man die entstehende Chlorwasserstoffsäure durch Zusatz von Alkali neutralisirt.

Eine Jodverbindung konnte nicht hergestellt werden.

Die Sarkosinmesoharnsäure lässt sich mit Wasser, Salzsäure oder Ammoniaklösung längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzen, ohne wesentlich verändert zu werden.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Sarkosinharnsäure in Harnsäure zurückgeführt werden kann, lässt erwarten, dass es auch gelingen werde, eine Spaltung der Sarkosinmesoharnsäure auszuführen. Ich habe mich bereits überzeugt, dass man durch Schmelzen mit Kali das Sarkosin daraus gewinnen kann; mit der Untersuchung der anderweitigen Spaltungsproducte bin ich noch beschäftigt.

Da es bisher nicht gelungen ist, Stickstoff aus der Harnsäure zu entfernen, ohne dass zugleich ein Theil des Kohlenstoffes dem Molekül entrissen wird, so erscheint die Herstellung einer Verbindung von der Zusammensetzung der Mesoharnsäure um so mehr von Wichtigkeit, als man aus ihrem Studium einigen Aufschluss über die Atomgruppen in der Harnsäure selbst erwarten darf. In nicht zu langer Zeit hoffe ich im Stande zu sein, über die Abkömmlinge der Sarkosinharnsäure Weiteres zu berichten.

Freiburg i./Br., den 8. März 1884.

Laboratorium des Prof. Baumann.

137. W. C. Howard: Ueber Thebain.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 14. März.)

Unter den zahlreichen Opiumalkaloiden steht nach dem Codein das Thebain dem Morphin empirisch am nächsten, indem das Molekül dieser drei Alkaloide neben einem Atom Stickstoff die gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen enthält.

$C_{17}H_{19}NO_3$
Morphin

$C_{18}H_{21}NO_3$
Codein

$C_{19}H_{21}NO_3$
Thebain.

Die Beziehungen der beiden ersteren sind durch die Untersuchungen von Grimaux ¹⁾, v. Gerichten ²⁾ und neuerdings von

¹⁾ Compt. rend. 92, 1140; diese Berichte XIV, 1413a.

²⁾ Diese Berichte XV, 376a, 1484a, 2179b.

Hesse ¹⁾ klargelegt worden und es war nun von besonderem Interesse etwaige nähere Verwandtschaft des dritten Alkaloids mit jenen beiden nachzuweisen; von diesem Gesichtspunkt aus wurden die folgenden Untersuchungen ausgeführt.

Ehe ich an die Mittheilung meiner Versuche gehe, will ich die über Thebain vorhandenen Beobachtungen kurz zusammenfassen. Die Zusammensetzung des von Pelletier ²⁾ entdeckten, Paramorphin genannten, Alkaloids wurde von Anderson ³⁾ festgestellt. Hesse ⁴⁾ bestätigte die von Anderson gegebene Formel, untersuchte auch die Salze der Base ausführlich und lehrte die interessante Umwandlung des Thebains beim Aufkochen desselben mit Salzsäure in das isomere Thebenin kennen; weitere Einwirkung von starker Salzsäure verwandelt dieses in eine Thebaicin genannte schlecht charakterisirte Verbindung. Nach Beckett und Wright ⁵⁾ ist Essigsäureanhydrid ohne Einwirkung auf Thebain.

Wasserstoffaddition an Thebain konnten zu einem Homologen des Morphins führen, jedoch blieben diesbezügliche Versuche ohne Erfolg und es wurde nun untersucht, ob sich Brom addiren, und dann das Additionsprodukt vielleicht reduciren liesse.

Einwirkung von Brom auf Thebain. Bromthebaintetrabromid. In einer verdünnten Lösung des Thebains in Bromwasserstoffsäure verursacht Bromwasser die Ausscheidung einer schweren gelbrothen Verbindung, welche beim Umschütteln der Lösung wieder verschwindet so lange noch ein Ueberschuss des Thebains vorhanden ist. Durch einen Bromüberschuss wird die gelbrothe Verbindung gefällt; über Schwefelsäure getrocknet enthält sie nach dem Ergebniss zweier Analysen 55.7 und 55.4 pCt. Brom. Danach ergibt sich, dass je 6 Atome Brom mit einem Molekül Thebain in Reaktion traten und da die Verbindung bei Gegenwart von Thebain wieder in Lösung geht unter Bildung des nachstehend besprochenen Monobromthebains, so wird man sie als Bromthebaintetrabromid $C_{19}H_{20}BrNO_3Br_4$ aufzufassen haben, welches 56.3 pCt. Brom verlangt.

Bromthebain. Setzt man der Lösung des Thebains in Bromwasserstoffsäure soviel Bromwasser zu, dass gerade noch ein auch bei andauerndem Digeriren nicht mehr verschwindender Niederschlag entsteht und fällt die filtrirte Flüssigkeit durch Ammoniak, so erhält man einen flockigen, anfangs röthlichen, später bläulich werdenden Niederschlag

1) Ann. Chem. Pharm. 222, 203

2) Ann. Chem. Pharm. 16, 38.

3) Ann. Chem. Pharm. 86, 184.

4) Ann. Chem. Pharm. 153, 61.

5) Journ. of chem. Soc. 29, 652.

des Bromthebains, $C_{19}H_{20}BrNO_3$, wie das Resultat einer Analyse ergab. Von einer näheren Untersuchung der wenig charakterisirten Verbindung wurde vorläufig abgesehen, da die nachstehend beschriebene Spaltung des Thebains grösseres Interesse verdiente.

Spaltung des Thebains durch concentrirte Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Erwärmt man Thebain mit rauchender Chlor- oder Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf etwa 90° , so beobachtet man nach kurzer Zeit reichliche Krystallauscheidung; die Röhren öffnen sich unter geringem Druck, es ist ein brennbares Gas nachweisbar. Die abfiltrirten mit concentrirter Säure ausgewaschenen und durch längeres Stehen über Aetzkali im Vacuum von anhaftender Säure befreiten Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, aus dem letzteren scheiden sich jedoch sofort nach eingetretener Lösung die schön krystallisirten, dann in Alkohol unlöslichen Salze einer neuen Base aus, während der Alkohol durch gelöste Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure saure Reaktion zeigt. Die direkten Reaktionsprodukte, (deren Analysen keine übereinstimmenden Zahlen lieferten), hat man daher als saure Salze aufzufassen. Für die Base schlage ich den Namen Morphothebain vor, um sie einerseits als Umwandlungsprodukt des Thebains zu kennzeichnen und andererseits ihre wahrscheinlich nahe Beziehung zu Morphin anzudeuten.

Saures chlorwasserstoffsäures Morphothebain wird erhalten durch Erwärmen von Thebain mit 10—15 facher Menge rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 80 — 90° . Nach ungefähr 5—10 Minuten scheiden sich aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit lange, weisse Nadeln aus; wenn die Menge derselben sich nicht mehr vermehrt, lässt man die Röhre erkalten, saugt das Krystallmagma auf einem Platinconus ab und wäscht mit concentrirter Salzsäure aus. Das durch längeres Stehen über Aetzkali vollkommen von Salzsäure befreite Produkt ist ein Haufwerk feiner, seidenglänzender, weisser Nadeln.

Das saure bromwasserstoffsäure Morphothebain wird auf ganz analoge Weise als ein mehr körnig-krystallinischer Körper erhalten.

Neutrales chlorwasserstoffsäures Morphothebain. Erwärmt man das saure chlorwasserstoffsäure Salz mit Alkohol, so scheidet sich nach momentaner Lösung das neutrale Salz in glänzenden, kleinen Krystallen aus. Diese sind in Alkohol vollkommen unlöslich, in Wasser aber ziemlich löslich; das Salz ist wasserfrei.

Die Analyse ergab: Kohlenstoff 63.3 pCt. und 63.62 pCt., Wasserstoff 6.4 pCt. und 6.14 pCt., Stickstoff 4.4 pCt., Chlor 10.8 pCt., während die Formel $C_{17}H_{17}NO_3 \cdot HCl$ erfordert: Kohlenstoff 63.9 pCt., Wasserstoff 5.6 pCt., Stickstoff 4.13 pCt., Chlor 10.9 pCt.

Das neutrale bromwasserstoffsäure Salz, auf gleiche Weise aus dem sauren Salz dargestellt, besteht aus feinen, seiden-glänzenden, kurzen Nadeln, welche sich in Bezug auf Löslichkeit entsprechend dem salzsauren Salz verhalten.

Die Analyse ergab: Kohlenstoff 55.8 pCt. und 56.0 pCt., Wasserstoff 5.7 pCt. und 5.4 pCt., Brom 21.61 pCt., für die Formel $C_{17}H_{17}NO_3HBr$ berechnet man Kohlenstoff 56.04 pCt., Wasserstoff 4.94 pCt., Brom 21.9 pCt.

Salpetersaures Morphothebain, $C_{17}H_{17}NO_3, HNO_3 + 2H_2O$. Versetzt man die erwärmte Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Silbernitrat, so scheidet sich beim Abkühlen das salpetersaure Salz in weissen, kleinen, zu Büscheln vereinigten Krystallen aus; dieselben lassen sich aus Wasser umkrystallisiren, nehmen aber dabei immer eine violette Färbung an. In warmem Wasser und in Alkohol ist das Salz leicht löslich. Das Salz enthält zwei Moleküle Wasser, welche im Vacuum bei 90° weggehen. Die Wasserbestimmung ergab 9.2 pCt., die Formel $C_{17}H_{17}NO_3, HNO_3 + 2H_2O$ verlangt 9.3 pCt.

Schwefelsaures Morphothebain, $(C_{17}H_{17}NO_3)_2H_2SO_4 + 7H_2O$. Durch Digeriren der wässrigen Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Silbersulfat oder durch Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure und Einengen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhält man das Sulfat der Base mikrokrystallinisch oder bei ganz langsamem Verdunsten in bis millimetergrossen, gut ausgebildeten Krystallen, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. (Prisma, Basis, Klinopinakoïd wurden beobachtet.) Das Salz enthält 7 Moleküle Krystallwasser, welche es im Vacuum bei 100° — 110° abgiebt.

| | Gefunden | Berechnet |
|-----------|----------|-----------|
| H_2SO_4 | 12.2 | 11.9 pCt. |
| 7 H_2O | 15.88 | 15.75 » |

In Wasser ist das Salz leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Morphothebain wird aus seinen Salzen durch Alkalien, kohlen-säure Alkalien oder Ammoniak gefällt, ist im Ueberschuss der ersteren aber löslich und kann dann wieder durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäuren ausgeschieden werden. Die amorph flockig ausgefällte Base ist immer graublau gefärbt, welche Färbung beim Trocknen noch mehr hervortritt; in heissem Wasser ist die Base wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus Benzol kann man schön aus-gebildete, scharfkantige Krystalle erhalten, welche etwas gelb gefärbt sind; diese schmelzen bei 190° — 191° .

Die Lösung des salzsauren Morphothebains giebt Fällungen mit Goldchlorid und Platinchlorid, die entstehenden Doppelsalze sind jedoch unbeständig; mit Ferrocyankalium, Jodwismuthkalium, molybdänsaurem

Ammon, Quecksilberchlorid-Jodkalium und Kaliumchromat entstehen unlösliche Niederschläge. Die mit Pikrinsäure entstehende gelbe Fällung schmilzt unter Wasser und geht wieder in Lösung; das oxalsaure Salz, durch oxalsaures Ammon weiss amorph ausgefällt, ist schwer löslich in Wasser, wurde aber nicht kristallisiert erhalten.

Die charakteristischen Farbenreaktionen des Thebains und Thebenins mit Schwefelsäure beobachtet man bei Morphothebain nicht mehr, dieses oder vielmehr dessen schwefelsaures Salz, da die Base nicht ungefärbt erhalten wird, löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf.

Zum Schluss noch eine Angabe über die Ausbeute an Morphothebain; je concentrirter die Chlor- oder Bromwasserstoffsäure angewandt wird zur Zersetzung des Thebains, desto mehr erhält man von der neuen Base und mit Bromwasserstoffsäure scheint die Ausbeute noch günstiger zu sein als mit Salzsäure, es wurde bis zu 50 pCt. vom Gewicht des angewandten Thebains an bromwasserstoffsauerm Salz gewonnen.

Acetylmorphothebain. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde bromwasserstoffsaueres Morphothebain mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das überschüssige Anhydrid durch Erwärmen mit Alkohol entfernt, und das Reaktionsprodukt durch Wasser abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Acetylverbindung in glänzenden Blättchen, welche bei 183° schmelzen. Die Analyse ergab 69.9 pCt. Kohlenstoff und 6.4 pCt. Wasserstoff, die Monacetylverbindung $C_{17}H_{16}NO_3$, C_2H_3O verlangt 70.1 pCt. Kohlenstoff und 5.8 pCt. Wasserstoff.

Längeres Erhitzen der Acetylverbindung mit Acetanhydrid auf 150° veränderte die Verbindung nicht, Acetylchlorid liess sie verharzen, als sie damit im Wasserbad in geschlossener Röhre behandelt wurde.

Das Morphothebain konnte secundär aus Thebenin entstanden sein, es war daher angezeigt zu prüfen, ob das letztere vielleicht unter den Entstehungsbedingungen des Morphothebains dieses liefere; der Versuch ergab ein negatives Resultat; als salzsaures Thebenin mit concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Druck erwärmt wurde, trat Verharzung ein.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Thebain. Obwohl das Verhalten des Thebains gegen Essigsäureanhydrid es unwahrscheinlich machte, dass ein Hydroxyl in demselben vorhanden sei, wurde doch die Einwirkung des Pentachlorids geprüft. Zu dem Zweck wurde Thebain in Phosphoroxychlorid gelöst und Pentachlorid zugegeben unter Erwärmen auf dem Wasserbad. Das Reaktions-

produkt, durch Wasser abgeschieden, war ein indifferentes Körper, welcher kein Chlor enthält; von einer Analyse wurde abgesehen.

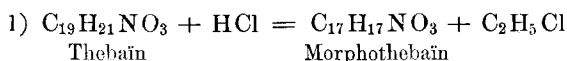
Additionsprodukte des Thebaïns mit Alkylhalogenen. Thebaïn methyljodid. Dasselbe wurde dargestellt durch kurzes Erwärmen von Thebaïn, in Methylalkohol gelöst, mit einem Ueberschuss von Methyljodid; darauf folgender Zusatz von Aether schied das Ammoniumjodid krystallinisch aus. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in derben, kurzen, etwas gelb gefärbten Prismen, in Wasser ist die Verbindung ziemlich löslich. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle enthalten ein Molekül Alkohol, welches bei 100° weggeht. Die Analyse ergab bei der alkoholhaltigen Verbindung 52.8 und 52.1 pCt. Kohlenstoff, 6.1 und 6.1 pCt. Wasserstoff, die Formel $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J \cdot C_2H_6O$ verlangt 53.0 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff. Die getrocknete Verbindung lieferte 52.5 und 52.87 pCt. Kohlenstoff, 5.2 und 5.39 pCt. Wasserstoff, die Formel $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$ verlangt 53.0 pCt. Kohlenstoff und 5.3 pCt. Wasserstoff.

Thebaïnmethyljodid, auf gleiche Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln; die Analyse der lufttrockenen Verbindung gab folgende Zahlen: 52.79 pCt. Kohlenstoff, 5.45 pCt. Wasserstoff; berechnet für $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot C_2H_5J$ 54.0 pCt. Kohlenstoff, 5.5 pCt. Wasserstoff.

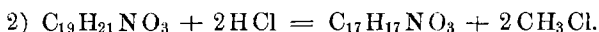
Thebaïnmethylchlorid, aus dem Jodid durch Umsetzung mit Chlorsilber erhalten, krystallisirt leicht aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in feinen, weissen Nadeln.

Thebaïnbenzylchlorid, wie obige Verbindungen gewonnen, krystallisirt in kleinen, warzigen Krystallen.

Beziehung des Morphothebaïns zu Thebaïn. Die Entstehung der neuen Base aus Thebaïn ist durch eine der beiden folgenden Gleichungen auszudrücken:



oder



Eine direkte Entscheidung, ob das abgespaltene Alkyl Aethyl oder Methyl sei, war unter den vorliegenden Verhältnissen nicht ausführbar; in dem ersten Fall musste das Morphothebaïn ein Hydroxyl, im anderen jedoch zwei Hydroxyle enthalten, darüber sollte die Einführung von Säureradikalen Aufschluss geben und die oben mitgetheilte Bildung eines Monoacetylmorphothebaïns würde nur für die Gegenwart eines Hydroxyls sprechen. Ich möchte die Frage jedoch noch unentschieden lassen. Das Vorhandensein eines Aethoxyls im Thebaïn scheint mir wenig wahrscheinlich, da in aus dem Thier- oder Pflanzenreich stam-

menden chemischen Verbindungen meines Wissens diese Gruppe noch nie beobachtet wurde; auch wird im Morphin ein Hydroxyl schwieriger acetylirt als das andere, es könnten bei Morphothebaïn ähnliche Verhältnisse vorliegen. Durch weitere Untersuchungen hoffe ich diese Frage zu erledigen und auch die weiteren Spaltungsprodukte des Morphothebaïns resp. Thebaïns zu gewinnen, ich konnte schon beobachten, dass unter verschiedenen Bedingungen eine flüchtige Base aus demselben gewonnen wird.

138. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Pyrrol.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Kocht man gleiche Theile Pyrrol, Hydroxylamin und kohlen-sauren Natrons in alkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflusskühler, so bildet sich nach einiger Zeit innerhalb des Kühlrohrs ein Anflug von kohlen-saurem Ammoniak, während sich die Flüssigkeit schmutzig roth färbt.

Bringt man darauf den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt eine röthlich gefärbte Krystallmasse, die sich nicht vollständig in kaltem Wasser löst. Diese Masse auf ein Filter gebracht, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, mehrere Male unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, liefert beim Erkalten weisse Krystallkrusten, die bei 175.5° schmelzen. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

| | |
|---|------------|
| C | 41.14 pCt. |
| H | 6.95 » |
| N | 24.21 » |

Diese Zahlen weisen auf folgende Formel: $C_4H_8N_2O_2$, welche verlangt:

| | |
|---|------------|
| C | 41.38 pCt. |
| H | 6.89 » |
| N | 24.14 » |

Vorläufig können wir über die Constitution dieses Körpers nichts Bestimmtes sagen; die obige Formel deutet aber auf folgende Zusammensetzung:

