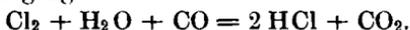


Es beweist dies die Zunahme des Verhältnisses von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd mit zunehmender Länge der Kohleschicht unter sonst gleichen Umständen. Dieselbe kann sonach nur der Reduction von Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd entstammen.

2) Der Anhäufung des Kohlenoxyds ist bei Gegenwart von ausreichenden Chlormengen ohnehin eine Grenze gesetzt durch den schon bei niedrigen Temperaturen stattfindenden und wohl auch technisch verwertbaren Vorgang



3) Die Gesamtvorgänge mit Bildung von Chlorwasserstoff sind mit einer Wärmeentbindung verknüpft und werden deshalb im Grossbetrieb bei zweckmässigen Einrichtungen und insbesondere bei Vermeidung eines in mehrfacher Hinsicht nachtheiligen grossen Wasserüberschusses einer dauernden Wärmezufuhr von aussen wohl nicht bedürfen.

Giessen, 16. Februar 1897.

63. E. Vongerichten: Ueber Morphinmethylhydroxyd.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Die Jodmethylate und Methylhydroxyde des Morphins und Codeïns zeigen bei Einwirkung von Alkalien resp. beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen an Stelle des zu erwartenden völlig analogen Verhaltens ganz auffallende Unterschiede. Schon 1883 hat O. Hesse¹⁾ auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht, dass Morphinmethyljodid durch Alkali selbst unter Druck und bei höherer Temperatur nicht angegriffen wird, während andererseits Codeïn-methyljodid gegen Alkalien »in hohem Grade unbeständig ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur die Einlagerung des Methyls in das Molekül des Morphins ermöglicht«. Ebenso betonte Hesse¹⁾, dass Morphinmethylhydroxyd im Gegensatz zu Codeïn-methylhydroxyd sich nicht in eine tertiäre Base überführen lässt. Ganz so wie Codeïn-methylhydroxyd schon beim Stehen der wässrigen Lösung in der Kälte in eine tertiäre Base, in Methylmorphimethin, unter Wasserspaltung übergeht, sollte man bei Morphinmethylhydroxyd den Uebergang in Morphimethin erwarten. Nun geht aber aus den Versuchen Hesse's ebenso wie aus den Arbeiten von Broockmann und Polstorff²⁾ mit Sicherheit hervor, dass bei dem letztgenannten Ammoniumhydroxyd die analoge Umlagerung in eine tertiäre Base nicht statthat. Broockmann und Polstorff haben bekanntlich das Morphinmethylhydroxyd

¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 231.

²⁾ Diese Berichte 13, 96.

zuerst in krystallisirter Form, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3OH + 5 H_2O$, gewonnen. Bei vorsichtiger Fällung mit Aetheralkohol krystallisirt die Base in farblosen Nadeln, auch aus wässrig-alkoholischer Lösung kann sie in Krystallen erhalten werden. Mit Kohlensäure bildet die Base keine Salze. Nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom bei 60^0 ist sie nach der Formel $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3OH$ zusammengesetzt, verliert aber bei weiterem Trocknen bis 100^0 noch mehr Wasser, indem sich, wie Broockmann und Polstorff annehmen, ein Oxyd bildet durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen des Hydroxyds. Für den Uebergang von einem Körper der Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3OH + 5 H_2O$, in das von Broockmann und Polstorff angenommene Oxyd berechnet sich ein Wasserverlust von 24.32 pCt., während genannte Autoren thatsächlich einen solchen von 26.36 und 27.13 pCt. beobachtet haben. Der gefundene Wasserverlust stimmt besser auf eine innere Salzbildung im Morphinmethylhydroxyd. Für die Entstehung eines inneren Anhydrids der Formel $C_{17}H_{18}NO_2 \cdot CH_3O$ wird ein dengefundenes Zahlen entsprechender Wasserverlust von 26.66 pCt. verlangt.

Das Morphinmethylhydroxyd wäre nach dieser Auffassung ein hydrolysirtes Phenolbetaïn, und in der That verhält es sich auch durchaus analog den bekannten Phenolbetaïnen. So geht als charakteristischste Reaction die Addition von Jodmethyl an Morphinmethylhydroxyd schon in der Kälte, in Abwesenheit von Alkali, in glattester Weise vor sich. Es entsteht in fast quantitativer Ausbeute Codeïn methyljodid und aus diesem beim Kochen mit Alkali Methylmorphimethin. Diese Reaction wurde in folgender Weise ausgeführt:

Durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Silbersulfat und mit Barythydrat wurde das Morphinmethyljodid in das entsprechende Hydroxyd übergeführt, dieses rasch concentrirt, und die syrupdicke Lösung in der Kälte mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol über Nacht stehen gelassen. Nach Verjagen der flüchtigen Producte wurde mit Wasser aufgenommen. Beim Stehen der Lösung scheiden sich warzenförmige Krystallgebilde von Codeïn methyljodid ab. Schmp. 270^0 . Wird vorher weich.

Analyse: Ber. für Codeïn methyljodid.

Procente:	H_2O	7.54,	Jod (wasserfreie Substanz)	28.80.
Gef.	»	6.00,	»	»
		»	»	28.90.

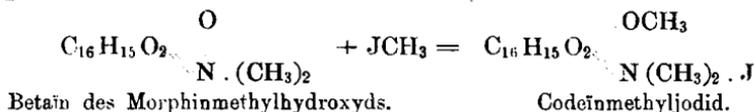
Wird dieses Methyljodid mit Natronlauge gekocht, so scheiden sich zunächst ölige Massen ab, die nach Aufnahme mit Holzgeist u. s. w. (s. Knorr, diese Berichte 27, 1149) als feine Nadeln sich abscheiden. Sie wurden durch Feststellung folgender Eigenschaften mit Methylmorphimethin identificirt:

	Conc. SO ₄ H ₂	Schmp.	Acetyl- verbin- dung, Schmp.	Jod- methylat, Schmp.	HCl-Salz der Base	
					H ₂ O in Procenten	HCl in Procenten
Methyl- morphimethin	kirschroth, dann violett	118.5 ^o	66 ^o	240 ^o	9.34	9.20
Base aus Mor- phinmethyl- hydroxyd	kirschroth, dann violett	118 119 ^o	67 ^o	240 ^o	8.8	9.15

Das aus Codein dargestellte Morphimethin, und der aus Morphinmethylhydroxyd gewonnene Körper sind also identisch. Bei Anwendung von 13.5 g krystallwasserhaltigem Morphinmethyljodid wurden 8—9 g Methylmorphimethin (bei 100^o getrocknet) gewonnen, was einer Ausbeute von 70—80 pCt. der Theorie entspricht.

Um dem Einwand zu begegnen, dass im Morphinmethylhydroxyd etwa schon Codein, entstanden durch Wanderung der Methylgruppe, vorliege, sei darauf hingewiesen, dass bereits Broockmann und Polstorff¹⁾ das Hydroxyd mittels Salzsäure in das Morphinmethylchlorid mit 2 Mol. Krystallwasser zurückverwandelt haben, das später auch Hesse aus dem entsprechenden Jodid gewann. Ferner habe ich das Hydroxyd mit Jodwasserstoff in das ursprüngliche Jodid zurückgeführt und damit identificirt.

Die leicht und glatt verlaufende Addition von Halogenalkyl an das Morphinmethylhydroxyd unter Bildung des quaternären Jodides seines Phenoläthers stellt dieses Hydroxyd in eine Reihe mit den von Peter Griess²⁾ 1880 beschriebenen Phenolbetaïnen. Damit im Einklang steht die von Broockmann und Polstorff beobachtete Bildung eines Oxyds beim Trocknen des Morphinmethylhydroxyds. Die Bildung des Codeinjodmethylats einerseits aus Codein und andererseits aus Morphinmethylhydroxyd entspricht völlig der Bildung von Trimethylanisolammoniumjodid aus Dimethylanisol und aus Trimethylphenolammonium und lässt sich wie folgt formuliren:



Der Uebergang von Codeïn methyljodid in Methylmorphimethin besteht nach der Knorr'schen Formulirung des Morphins³⁾ im Los-

¹⁾ Arch. f. Pharm. 1880.

²⁾ Diese Berichte 13, 246 und 649; siehe ferner die neueren Arbeiten von Knorr, Ann. d. Chem. 293, 25.

³⁾ Diese Berichte 22, 1117.

reissen des Stickstoffs von einem Kohlenstoffring unter Oeffnung des Stickstoffringes. Fasst man das Morphinmethylhydroxyd in derselben Weise auf, wie P. Griess die methylirten Phenolammoniumbasen, als Betaïne mit Krystallwasser, so findet die Beständigkeit des Stickstoffringes im Morphinmethylhydroxyd genügende Erklärung. Der Sauerstoff bindet den Stickstoff an den Kohlenstoffring, sodass er durch Einwirkung von Alkali nicht losgerissen wird.

Morphinmethyljodid, dessen grosse Beständigkeit gegen Alkalien gegenüber dem Codeïn methyljodid oben hervorgehoben worden ist, ist wohl nur scheinbar so beständig. Es liefert mit Alkalien allerdings keine tertiäre Base, aber es steht meines Erachtens Nichts im Wege eine Lösung von Morphinmethyljodid in verdünnter Natronlauge als die Lösung eines Gemenges von Morphinmethylhydroxyd, Jodnatrium und Natronhydrat in Wasser zu betrachten. Bei Neutralisation mit Salzsäure oder Essigsäure fällt dann natürlich das ursprüngliche Jodid unverändert wieder aus.

So findet also das auffallend verschiedene Verhalten der Jodmethylate und Methylhydroxyde des Codeïns und Morphins eine einfache Erklärung. Dieselben Reactionen wiederholen sich in der Reihe des Pseudomorphins. Dieselben führen zu einem dem Pseudomorphin entsprechenden Pseudomethylmorphimethin. Darüber und über eine Reihe anderer Ammoniumbasen der Morphingruppe werde ich demnächst berichten.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium, Februar 1897.

64. O. Hesse: Ueber Flechtenstoffe.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Als Fortsetzung meiner früheren Untersuchung über einige Flechtenstoffe¹⁾ erlaube ich mir das Folgende mitzutheilen.

Usninsäure. Dieselbe wurde aus *Usnea barbata*, *U. longissima*, *Parmelia caperata*, *Cetraria pinastri*, *Cladonia rangiferina* und *Placodium saxicolum* gewonnen und stets nach $C_{18}H_{16}O_7$ zusammengesetzt gefunden. In *Cl. rangiferina* wurde diese Säure schon von Rochleder und Heldt gefunden, während ich in solcher Flechte, welche ich früher in der Nähe von Göttingen sammelte, eine durch den Schmelzpunkt davon verschiedene Säure fand, die ich zum Unterschiede von der ersteren β -Usninsäure nannte²⁾. Stenhouse³⁾ hat dann diese Säure Cladoninsäure genannt. Auch aus *Cl. rangiferina*, welche in der Nähe von

¹⁾ Diese Berichte 28, Ref. 288.

²⁾ Ann. d. Chem. 117, 346.

³⁾ Ann. d. Chem. 155, 51.