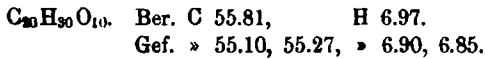
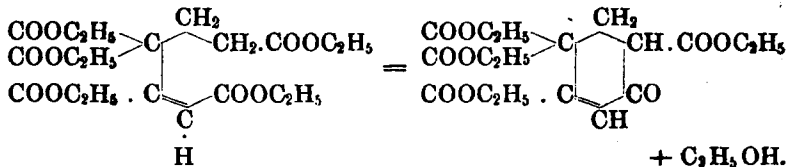
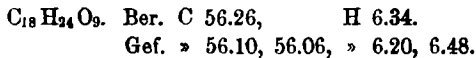


und chemischen Eigenschaften und soll der Kürze halber nicht genauer beschrieben werden. Der Kohlenstoffgehalt wurde auch hier, wohl aus ähnlichen Gründen wie beim Butylenpentacarbonsäureester, stets etwas zu niedrig gefunden.



Wird der Ester der Einwirkung von Natriumäthylat bei 120° unterworfen, so findet auch hier ein Condensationsvorgang statt. Aus dem entstehenden Natriumsalz wurde ein dickflüssiger gelber Syrup von sauren Eigenschaften isolirt, dessen verdünnte alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine tief indigoblaue Färbung erzeugt. Die Analyse des Körpers stimmt auf die Formel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_9$ .



Ob beistehende Formulirungsweise dem Reactionsverlauf entspricht, müssen erst genauere Untersuchungen, welche überhaupt zur Begründung der nicht endgültig aufgestellten Constitutionsformeln weiter ausgeführt werden, ergeben.

## 8. E. Von ~~...~~: Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. December, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald).

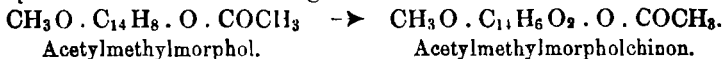
Das Morphol<sup>1)</sup>,  $\text{C}_{14}\text{H}_8 \cdot (\text{OH})_2$ , dessen Monomäthyläther durch Erhitzen des Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid (diese Berichte 19, 794) in nahezu quantitativer Ausbeute<sup>2)</sup> zu erhalten ist, wurde bisher zum Phenanthren noch nicht in unzweifelhafte Beziehung gebracht. Zwar giebt das Methylmorphimethin, wie Knorr<sup>3)</sup> nachgewiesen hat, bei der

<sup>1)</sup> Vgl. bezüglich der Bezeichnungweise der Spaltungskörper die I. Mittheilung (diese Berichte 30, 2439).

<sup>2)</sup> Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen  $\beta$ -Methylmorphimethins, Knorr, diese Berichte 22, 1114.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1148.

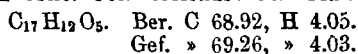
Destillation mit Zinkstaub bis zu 20 pCt. der Theorie an Phenanthren, aber diese Reaction liess, wie die analoge Behandlung des Morphins u. s. w. mit diesem Resultate, mit der Bildung gerade des Phenanthrens, die Frage nicht unberechtigt erscheinen, ob sich nicht vielleicht das Phenanthren erst aus anderen, zunächst entstehenden Spaltungsproducten des Morphins bei der nöthigen hohen Temperatur als secundäres Product gebildet habe. In solchem Falle war der Nachweis dieses Kohlenwasserstoffs für die Untersuchung über die Constitution des Morphins natürlich ohne wesentliche Bedeutung. Allerdings entsprachen die auf nassem Wege erhaltenen stickstofffreien Spaltungskörper des Morphins in ihrer Zusammensetzung, Molekulargrösse und bisher bekannt gewordenen, allgemeinen Eigenschaften durchaus der Auffassung, dass sie Phenanthrenderivate darstellen; aber es war doch aus obigem Grunde erwünscht, dieselben durch eine weitere, unter normaleren Verhältnissen verlaufende Reaction auf Phenanthren zurückzuführen. Acetylmethylmorphol aus Methylmorphimethin lässt sich nun in ebenso leichter und verhältnissmässig glatter Reaction durch Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung zu einem Chinon oxydiren, wie M. Freund<sup>1)</sup> das Acetylthebaol in Acetylthebaolchinon übergeführt hat. Die Oxydation des Acetylmethylmorphols vollzieht sich in folgender Weise:



Das entstandene Chinon giebt mit *o*-Toluylendiamin ein Azin, ist also ein Orthodiketon. Ausserdem giebt es sämtliche Reactionen eines Phenanthrenchinons in ausgezeichneter Weise. Damit ist die Zugehörigkeit des Morphols und indirect auch die des Morphins zum Phenanthren endgiltig sicher erwiesen. Die fortgesetzte Untersuchung des Morphenols ergab mit dieser Auffassung übereinstimmende That-sachen.

#### Acetylmethylmorpholchinon.

1 Theil Acetylmethylmorphol wurde in 3 Theilen Eisessig gelöst und allmählich 1.2 Theile Chromsäure in 2 Theilen Eisessig zufließen gelassen, sodass die Reaction bei einer dem Siedepunkt des Eisessigs nahen Temperatur verlief. Nach Verjagung des Eisessigs wurde das Product mit Wasser aufgenommen, erwärmt und die Flüssigkeit von der an der Schale anhängenden orangeröthen Masse abgegossen. Nach dem Aufnehmen der trocknen Masse mit warmem Eisessig scheidet sich beim Erkalten das gebildete Chinon in gelben glänzenden Nadeln aus, die bei 205—207° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Löslich in conc. Schwefelsäure mit bläulichrother Farbe.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1390.

Das Chinon giebt mit Toluol, Eisessig und Schwefelsäure die Laubenheimer'sche Condensation in ausgezeichneter Weise. Beim Stehen mit verdünnter Natronlauge färbt sich die über den Krystallen stehende Flüssigkeit allmählich grünblau, beim Kochen damit schön blau, unter Verseifung und Bildung des gefärbten Natriumsalzes. Dasselbe Salz entsteht sofort beim Uebergiessen des Chinons mit methylalkoholischer Natronlauge in der Kälte. Man erhält eine intensiv grünblaue Lösung. Die Bamberger'sche<sup>1)</sup> Reaction tritt also hier aus demselben Grunde ebensowenig ein, wie beim Acetylthebaolchinon<sup>2)</sup>. Dagegen giebt Kochen des Chinons mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium eine olivgrüne Lösung.

Versetzt man die Eisessiglösung des Chinons mit einer methylalkoholischen Lösung von *o*-Toluyldiamin, so entsteht nach dem Kochen und Abkühlen eine gelbe krystallinische Fällung. Nach dem Auswaschen des Niederschlags mit Methylalkohol besteht derselbe aus kleinen gelben Nadeln, die bei 212° schmelzen.

$C_{24}H_{18}N_2O_3$ . Ber. C 75.39, H 4.71, N 7.33.

Gef. » 75.55, » 4.89 —

Mit conc. Salzsäure färbt sich dieses Azin carminroth; in conc. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv grünblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in prachtvoll Blauroth übergeht und bei stärkerem Verdünnen ein Sulfat in rothen Flocken abscheidet. In verdünnter Natronlauge ist das Azin in der Kälte unlöslich, Kochen mit conc. Lauge giebt unter Verseifung ein rothes Natriumsalz, das sich in Methylalkohol mit bordeauxrother Farbe löst. Dieselbe rothe Lösung erhält man beim directen Erwärmen des Azins mit methylalkoholischer Natronlauge. — Oxydation des Methylmorphols giebt nicht Methoxyphthalsäure, wahrscheinlich aber Phthalsäure.

Ungleich schwieriger, als die Bearbeitung des Morphols gestaltet sich diejenige des Morphenols. Die erste Schwierigkeit besteht in der Beschaffung einer genügenden Menge des Morphenolmethyläthers durch Spaltung des  $\alpha$ -Methylmorphimethin-methylhydroxyds. Man erhält, nach welcher Methode man auch das  $\alpha$ -Jodid in das entsprechende Hydroxyd überführen mag, stets nur sehr geringe und dabei wechselnde Ausbeute. Einmal wurde sogar aus 70 g Methylmorphimethin nur eine gerade zum qualitativen Nachweis genügende Menge des Aethers erhalten. Es lag daher nahe, zu vermuthen, dass das Morphenol überhaupt das Product einer unbedeutenden, für die Constitution des Morphins unwesentlichen und nicht verwerthbaren Nebenreaction sei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 865.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1390.

Nach zahlreichen Versuchen zur Verbesserung der Ausbeute an Morphenolmethyläther wurde die Beobachtung gemacht, dass das  $\alpha$ -Methylmorphimethin-methylhydroxyd überhaupt nicht das richtig gewählte Ausgangsmaterial für diesen Körper war, dass dagegen das Methylhydroxyd des  $\beta$ -Methylmorphimetins eine sichere Ausbeute von etwa 30 pCt. der Theorie liefert. Mit diesem Resultate fällt jeder Zweifel an der Bedeutung des Morphenols für die Beurtheilung der Constitution des Morphins. Es ist bemerkenswerth, dass, während durch Behandlung des Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid nur das  $\alpha$ -Methylmorphimethin, nicht der isomere  $\beta$ -Körper eine Spaltung erleidet, umgekehrt beim Erhitzen der freien Methylhydroxyde beider Basen nur das  $\beta$ -Methylmorphimethin ein brauchbares Resultat liefert. Man kann daher, wenn es darauf ankommt, sowohl Morphol als Morphenolderivate darzustellen, das Methylmorphimethin zunächst der Spaltung mit Essigsäureanhydrid unterwerfen und das dieser Reaction entgehende  $\beta$ -Methylmorphimethin, nach Ueberführung in das Methylhydroxyd, zur Darstellung des Morphenols benutzen.

Unterwirft man das  $\alpha$ -Methylmorphimethin-methylacetat nach der von O. Fischer<sup>1)</sup> zuerst beim Morphinmethylacetat angewandten Methode der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, so erhält man kein Morphenolderivat. Das Spaltungsproduct scheint ein Derivat des Morphols zu sein.

#### Darstellung des Morphenolmethyläthers.

$\alpha$ -Methylmorphimethin-methyljodid wird durch Kochen mit Natronlauge in das isomere  $\beta$ -Jodid übergeführt. Die Lösung dieses in heissem Wasser wird mit wenig mehr, als der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds öfters durchgeschüttelt. Nach 12-stündigem Stehen ist in der Regel in der klaren, über dem Jodsilber stehenden Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisbar. Dieselbe lässt sich im Gegensatz zu der bei der gleichen Behandlung des  $\alpha$ -Jodids resultirenden Flüssigkeit sehr gut vom Jodsilber theils abheben, theils filtriren. Das Filtrat wird im Kolben rasch möglichst stark eingekocht und dann in flachen Porzellanschalen auf dem Wasserbad allmählich zur Trockne gebracht. Die Masse fängt zuletzt an stark zu schäumen, unter Entwicklung von Trimethylamin. Nach drei bis vier-stündiger Behandlung auf dem Wasserbad wird mit Wasser aufgenommen, wobei starkes Aufbrausen stattfindet. Aus der Lösung setzt sich beim Erkalten der Morphenolmethyläther in krystallinischen Massen ab. Diese werden abfiltrirt und im Filtrat unzersetztes Hydroxyd durch Behandlung mit Jodnatrium in das Ausgangsmaterial zurückgeführt. Aus 80 g  $\beta$ -Jodid (= 55 g Methylmorphimethin)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 792.

wurden annähernd 12 g Rohproduct erhalten. Dasselbe kann direct auf Morphenol verarbeitet werden und liefert ungefähr 80 pCt. von diesem, ist also ein schon ziemlich reines Product. Zurückgewonnen wurden etwa 25 g des angewandten  $\beta$ -Jodids, sodass die Ausbeute an Morphenolmethyläther sicherlich mindestens 30 pCt. der Theorie an reinem Producte beträgt.

Das aus dem Morphenolmethyläther erhaltene Morphenol erwies sich als identisch mit dem aus dem Brommorpholmethyläther erhaltenen, kürzlich beschriebenen Körper<sup>1)</sup>. Der Schmelzpunkt des Morphenols wurde früher irrthümlich zu 135° statt zu 145° angegeben. Ebenso liegt der Schmelzpunkt des entsprechenden Acetats etwas höher, nämlich bei 140°.

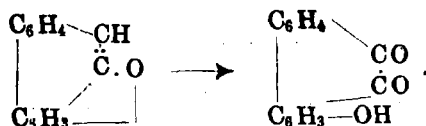
#### Oxydation des Acetylmorphenols.

Wird Acetylmorphenol, Schmp. 140°, in ganz derselben Weise, wie oben für das Acetylmethylmorphol angegeben, der Einwirkung von Chromsäure in Eisessig unterworfen, so resultirt nach Verjagen des Eisessigs, Aufnehmen mit Wasser u. s. w. kein im Wesentlichen einheitliches Product. Viel des Ausgangsmaterials war unoxydirt geblieben und der übrige Theil des Oxydationsproductes ist mit rothvioletter Farbe in kalter, sehr verdünnter Natronlauge löslich. Acetylierung giebt in kalter Natronlauge unlösliche Körper. Schon das rohe Oxydationsproduct giebt die Laubenheimer'sche Reaction; dagegen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das in dem Gemenge enthaltene Chinon in reinem, analysirbarem Zustande zu gewinnen. Es wurde daher versucht, das dem Chinon entsprechende Azin darzustellen durch Behandlung der Essiglösung des Rohproductes mit einer alkoholischen Lösung von *o*-Toluyldiamin. Diese Lösung wurde zum Trocknen verdampft und mit Methylalkohol aufgenommen. Aus letzterer Lösung scheiden sich gelbe krystallinische Krusten des Azins aus. Dasselbe zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Azine der Phenanthrenchinone. Es färbt sich mit concentrirter Salzsäure roth. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoller, intensiv blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Violet übergeht, und bei weiterem Verdünnen unter Abscheidung rother Flocken verschwindet. In kalter verdünnter Natronlauge löst es sich mit orangegelber Farbe klar auf und fällt auf Zusatz von Säuren in gelben Flocken wieder aus.

Bei der Oxydation des Acetylmorphenols entsteht also ein Orthodiketon und zwar ein Phenanthrenchinonderivat mit den Eigenschaften eines Phenols.

<sup>1)</sup> Vongerichten, diese Berichte 30, 2439.

Von den drei früher<sup>1)</sup> für den dem Morphenol zu Grunde liegenden Körper gegebenen Formeln entspricht nur eine einzige, nämlich die mit III bezeichnete, den gefundenen Thatsachen. Der Uebergang des Morphenols in das Oxychinon lässt sich damit wie folgt andeuten:



Durch Anhydridisirung des Methylmorpholhydroxyls und des alkoholischen Hydroxyls des Methylmorphimethins scheint das Brückensauerstoffatom des Morphenols sich gebildet zu haben. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium.

### 9. C. Harries und T. Haga: Ueber die Methylierung des Hydrazinhydrats.

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In einer Abhandlung v. Rothenburg's<sup>2)</sup> »Ueber die Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf Hydrazinhydrat« findet sich auch eine Mittheilung über das Verhalten von Jodmethyl zu Hydrazinhydrat. Es wird darin berichtet, dass Jodmethyl durch Hydrazin selbst in verdünnter alkoholischer Lösung unter starker Reaction zu einem Kohlenwasserstoff, der nach Aethylen riecht, und Jodwasserstoff reducirt wird. E. Fischer<sup>3)</sup> hat gezeigt, dass harnsaurer Kalium in wässriger Lösung beim Schütteln mit Jodmethyl in der Kälte successive methyliert werden kann. Da diese Reaction sehr glatt vor sich geht, behandelten wir das Hydrazinhydrat unter ähnlichen Bedingungen mit Jodmethyl und fanden, dass hierbei keine Reduction stattfindet, sondern Methylderivate des Hydrazins entstehen.

Zunächst erscheint die Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrazinhydrat sehr complicirt zu verlaufen, da sich nach der Theorie neben Hydrazinhydrojodid die Bildung von mindestens sechserlei Producten, wie Methylhydrazin, zwei Dimethylhydrazinen, Trimethylhydrazin, Trimethyl- und Hexamethyl-Azoniumjodid voraussehen lassen. Folgende

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2439.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 866.

<sup>3)</sup> D. R.-P. No. 91811.