

156. E. Vongerichten: Ueber Hydromethylmorphimethin.

(Eingegangen am 6. April.)

An Methylmorphimethin lässt sich leicht Wasserstoff anlagern¹⁾. Durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung der Base erhält man Dihydromethylmorphimethin. Codein, der gleichen Behandlung unterworfen, bleibt unverändert. Die Beobachtung steht in Uebereinstimmung mit der von Knorr²⁾ festgestellten Thatsache, dass sich an Methylmorphimethin unter gleichen Bedingungen zwei Bromatome mehr anlagern lassen, als an Codein. Die verschiedene Additionsfähigkeit von Brom an Codein und an das sich von diesem ableitende Methylmorphimethin war einer der Gründe, auf welche Knorr²⁾ die Annahme stützte, dass die Bildung des letzteren unter Ringspaltung stattfinde. Dementsprechend darf man wohl vermuten, dass auch die beiden additionellen Wasserstoffatome des Hydromethylmorphimethins an zwei Kohlenstoffatomen haften, deren doppelte Bindung durch Oeffnung eines Ringes entstanden ist.

Beachtenswerth für die Auffassung der Constitution des Morphins erscheint das Verhalten des Dihydromethylmorphimethins unter den Bedingungen, bei welchen beim Methylmorphimethin Abspaltung stickstoffreier Producte erfolgt: weder durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen ihres Methylhydroxyds liess sich ein dem Morphol oder Morphenol entsprechendes Derivat gewinnen. Wohl erhält man bei 7—8-stündigem Erhitzen des Methylhydroxyds des Hydromethylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid auf 160—180° Abspaltung von Methylalkohol. Weitere Spaltung aber konnte nicht beobachtet werden. Das Hydromethylmorphimethin erhält man als Monacetylverbindung unverändert zurück.

Für die Widerstandsfähigkeit des Hydromethylmorphimethins gegen Essigsäureanhydrid unter den angegebenen Bedingungen gibt es eine einfache Erklärung. Bekanntlich existirt das Methylmorphimethin in zwei Modificationen³⁾, bei welchen Knorr, der zuerst die verschiedenen chemischen und physikalischen, besonders die optischen Eigenschaften beider Basen eingehend studirt hat, optische, aber nicht antipodische, Isomerie vermutet. Das zunächst aus Codein entstehende α -Methylmorphimethin geht leicht durch weiteres Kochen mit Alkalien in die β -Modification über. So erscheint denn auch die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass bei Behandlung des α -Methylmorphimethins mit Natrium die β -Modification des Hydromethylmorphimethins entstanden ist. In der That bleibt auch das Jod-

¹⁾ Hr. Prof. W. Roser in Höchst a/M. hatte die Güte, mich auf diese zuerst von ihm beobachtete Thatsache aufmerksam zu machen.

²⁾ Diese Berichte 22, 1117.

³⁾ Diese Berichte 27, 1, 1146.

methylat der Hydrobase bei langem Kochen mit Natronlauge unverändert, wie das Jodmethylat des β -Methylmorphimethins. Da nun ferner das β -Methylmorphimethin gegen Essigsäureanhydrid ebenfalls sehr widerstandsfähig ist, so hat es nichts Auffälliges, wenn sich diese Eigenschaft bei seinem Hydroderivat wiederfindet.

Dagegen gibt die analoge Erwägung für das Verhalten des Methylhydroxyds des Hydromethylmorphimethins keine Aufklärung. Hier war, wie beim Methylhydroxyd des β -Methylmorphimethins, Spaltung zu erwarten. Dieselbe tritt aber nicht ein. Sicher sind also die beiden Wasserstoffatome in nächster Beziehung zu jener Stelle getreten, an welcher in der nicht hydrogenisirten Base Spaltung stattfindet.

Hydromethylmorphimethin. Je 2 g α -Methylmorphimethin wurden in wenig Aethylalkohol gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbad mit ungefähr der doppelten Menge Natrium unter Zufügen der nötigen Alkoholmenge behandelt. Die Reactionsmasse wurde in Wasser gegossen und mehrmals ausgeäthert. Der Aether hinterliess eine ölige Base, die nicht krystallisiert zu erhalten war. In concentrirter Schwefelsäure löste sie sich mit brauner Farbe, ohne jenen für Methylmorphimethin charakteristischen Uebergang in Blauroth und Blau nach längerem Stehen zu zeigen. Behandlung mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad gab ein öliges Acetyl-derivat, das ebenfalls nicht zur Krystallisation zu bringen war. Dagegen gab dieses mit Jodmethyl ein leicht zu reinigendes, charakteristisches Jodmethylat mit scharfem Schmelzpunkt. Aus Wasser, in welchem es beim Erwärmen leicht löslich ist, krystallisiert es in weissen, schwach blau fluorescirenden Nadeln, die bei 262—263° schmelzen.

0.1305 g Sbst.: 0.255 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

0.2155 g Sbst.: 0.102 g JAg.

0.1095 g Sbst.: 0.051 g JAg.

C₂₂H₃₀NO₄J. Ber. C 52.91, H 6.01, J 25.45.

C₂₂H₃₂NO₄J. » » 52.69, » 6.38, » 25.35.

Gef. » 53.27, » 6.34, » 25.56, 25.17.

Die Analyse, die übrigens durch eine weiter unten mitgetheilte Analyse desselben, aber auf anderem Wege dargestellten Körpers ergänzt wird, stimmt am besten auf das Monacetyl-derivat eines Di-hydromethylmorphimethin-jodmethylats. Mit Natronlauge wird es leicht verseift und man erhält das aus Wasser in schwach gefärbten Nadeln krystallisirende Jodmethylat des Hydromethylmorphimethins. Schmp. 265°. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0.141 g Sbst.: 0.0715 g JAg.

C₂₀H₂₈NO₄J. Ber. J 27.67. Gef. J 27.38.

Die bei Behandlung der methylalkoholischen Lösung des rohen Hydromethylmorphimethins mit Jodmethyl entstehende Krystallmasse wurde durch Umkristallisiren aus Wasser in drei Fractionen zerlegt.

Die erste Fraction, weitaus die grösste, schmolz bei 265°, die beiden anderen bei 235° resp. 245°. Durch langes Kochen mit Natronlauge wurden sie nicht verändert. Die zwei letzten Fractionen waren offenbar durch etwas nicht hydrogenisierte Base verunreinigt, denn alle drei Fractionen gaben bei der Acetylierung ein und dasselbe, oben beschriebene, bei 263° schmelzende Jodmethylat.

Beim Erhitzen der Hydrobase mit Essigsäureanhydrid im Rohr 10—12 Stunden auf 170° wird dieselbe nur spurenweise zersetzt. Nach dem Verjagen des Anhydridüberschusses und Digeriren des Rückstandes mit Wasser wurde von einer Spur unlöslicher harziger Materie abfiltrirt und mit Ammoniak gefällt. Die ölige Fällung wurde aufgenommen mit Aether; die ätherische Lösung, mit Jodmethyl versetzt, gab Abscheidung von Krystallen. Dieselben, mit wenig Thierkohle gereinigt, gaben ein bei 263° schmelzendes Jodmethylat, ebenfalls identisch mit dem oben beschriebenen.

0.2465 g Sbst.: 0.1175 g J Ag.

$C_{22}H_{30}NO_4J$. Ber. J 25.45. Gef. J 25.75.

Wird die Lösung der aus dem Jodmethylat der nicht acetylirten Hydrobase durch Digestion mit Silberoxyd gewonnenen Ammoniumbase zur Trockne verdampft und der Rückstand auf dem Wasserbad weiter erhitzt, so tritt nur schwacher Geruch nach Trimethylamin auf, und selbst nach stundenlangem Erhitzen löste sich die hellbraune, amorphe Masse ziemlich klar in Wasser auf. Der Aetherauszug hinterliess sehr wenig harzigen Rückstand, aus dem kein krystallisirender Körper zu isoliren war. Die ausgeätherte Lösung aber gab auf Zusatz von Jodkalium mindestens 70 pCt. des ursprünglichen Jodmethylats unverändert zurück. Eine der Morphenolspaltung entsprechende Reaction war also nicht eingetreten.

Wird aber das trockne freie Methylhydroxyd des Hydromethylmorphimethins im Rohr mit Essigsäureanhydrid 7 Stunden auf 170—175° erhitzt, so erhält man neben Spuren von Harz eine tertiäre Base. Dieselbe fällt auf Zusatz von Ammoniak zur essigsauren Lösung als gelbes Oel aus. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung schied sich nach Zusatz von Jodmethyl das Jodmethylat des Acetylhydromethylmorphimethins ab. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0.137 g Sbst.: 0.266 g CO_2 , 0.070 g H_2O .

0.1305 g Sbst.: 0.0615 g J Ag.

$C_{22}H_{30}NO_4J$. Ber. C 52.91, H 6.01, J 25.45.

Gef. » 52.95, » 5.68, » 25.30.

Aus dem Acetat der Ammoniumbase hat sich also einfach Methylacetat abgespalten.

Wird Codein in derselben Weise wie Methylmorphimethin mit Natrium behandelt, so tritt keine Reduction des Codeins ein. Die ganze Menge der Base wurde unverändert zurückgewonnen.

Weitere Reductionsversuche mit Methylmorphimethin sind im Gange.

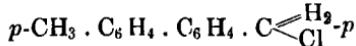
157. M. Weiler: Einiges über die Etard'sche Reaction.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

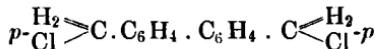
(Eingegangen am 9. März.)

Anlässlich der nachstehenden Untersuchung über den Verlauf der Fittig'schen Synthese erwies es sich als wünschenswerth, die Einwirkung von 2 Molekülen Chromylchlorid auf 1 Molekül der Kohlenwasserstoffe der Diphenyl-, Diphenylmethan- und Dibenzyl-Reihe, worüber noch keine Angaben vorliegen, kennen zu lernen. Nach dieser Richtung hin wurden untersucht: *p-p*-Ditolyl, Diphenylmethan, *p*-Tolylphenylmethan, und Dibenzyl. Es lassen sich in jedem Fall leicht zwei Hauptreactionsproducte trennen, die einerseits in der Schwefelkohlenstofflösung, in welcher die Umsetzung vorgenommen wurde, enthalten sind, andererseits sich durch Zersetzung, des Chromatniederschlages mit Wasser bilden. Die ersteren bestehen meistens aus in der Seitenkette chlorirtem Kohlenwasserstoff, die letzteren aus Aldehyden resp. Ketonen. Dass jene nach Ansicht Etards¹⁾ dem als Verunreinigung im Chromylchlorid gelösten molekularen Chlor allein ihre Entstehung verdanken, scheint mir deshalb nicht zutreffend zu sein, weil auch bei Verwendung von frisch über Quecksilber destillirtem Chromylchlorid sich die chlorirten Kohlenwasserstoffe bilden. Das Chromylchlorid besitzt also ausser der oxydirenden zugleich chlorirende Wirkung, die häufig sogar in den Vordergrund tritt²⁾.

p-p-Ditolyl reagirt sehr energisch mit Chromylchlorid. Die Schwefelkohlenstofflösung enthält ein Gemenge von viel



neben wenig eines Dichlorides, wahrscheinlich



(aus 11.5 g Kohlenwasserstoff 3.6 g der Chloride).

¹⁾ Ann. de phys. et de chimie [5] 22, 218.

²⁾ Vgl. E. Bamberger und M. Weiler, Journ. f. pract. Chem. 58 (1898), 359.