

507. Ludwig Knorr und Samuel Smiles:
Notiz über das β -Methylmorphimethin.

[Aus dem chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. August 1902.)

Wie Knorr¹⁾ vor einigen Jahren gezeigt hat, wird beim Erhitzen des von Hesse und Grimaux entdeckten Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid nur ein Theil der Base in Dimethyläthanolamin und Oxymethoxyphenanthren zerlegt.

Etwa die Hälfte des Methylmorphimethins wird in eine isomere Base umgewandelt und entzieht sich dadurch der Aufspaltung.

Knorr unterschied beide isomere Basen als α - und β -Methylmorphimethin und beobachtete, dass sich die Umwandlung des α -Methylmorphimethins in das β -Isomere sehr leicht durch Erwärmen mit Alkalien, am besten mit einer weingeistigen Kalilösung, bewirken lässt.

Wir haben jetzt die Isomerisation des α -Methylmorphimethins etwas eingehender studirt und konnten feststellen, dass sie schon beim Kochen der α -Verbindung mit Essigsäureanhydrid²⁾ oder mit Wasser, sowie beim längeren Erhitzen derselben mit 50-procentigem Alkohol auf 120° stattfindet. Beim Kochen mit absolutem Alkohol dagegen bleibt das α -Methylmorphimethin unverändert.

Zur Darstellung des β -Isomeren empfiehlt es sich, die α -Verbindung in weingeistiger Lösung durch Alkalihydroxyde umzulagern.

20 g α -Methylmorphimethin, in einer Auflösung von 20 g Kalilauge in 200 g 60-procentigem Alkohol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, lieferten 19–20 g der β -Verbindung. Dieselbe scheidet sich nach dem Wegkochen des Alkohols als erstarrendes Oel ab.

Während früher das β -Methylmorphimethin nur amorph erhalten worden war, krystallisirt die nach der oben gegebenen Vorschrift gewonnene Base gut, und wir können deshalb die früheren Angaben in einigen Punkten ergänzen.

Das β -Methylmorphimethin krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 134–135°. Die weingeistige Lösung bläut Lakmus.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in 97-procentigem Alkohol.

$$[\alpha]_D^{17} = + 438^{\circ} (c = 1).$$

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1144 [1894].

²⁾ Dabei erleidet ein kleiner Theil der Base bereits die oben erwähnte Aufspaltung in Hydramin und Phenanthrenderivat.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das β -Methylmorphimethin mit violetter Farbe, die bei vorsichtigem Zusatz von Eiswasser in Blau, dann in Grün umschlägt.

Das aus der krystallisirten Base dargestellte *Jodmethylat* schmilzt bei ca. 300° und zeigt in 97-procentigem Alkohol die spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{17} = + 233^{\circ} \quad (c = 0.6).$$

Das *Benzoat* des β -Methylmorphimethins krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 157°. Die spezifische Drehung des Salzes in wässriger Lösung ist:

$$[\alpha]_D^{17} = + 254^{\circ} \quad (c = 1).$$

Oeliges Methylmorphimethin, wie es bei der Aufspaltung des α -Isomeren mit Essigsäureanhydrid erhalten wird, kann durch das Benzoat hindurch leicht gereinigt werden.

Ein aus öligem Base gewonnenes Benzoat wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schied dann, mit Natronlauge zerlegt, sofort feste Base vom Schmp. 134° ab.

508. Ludwig Knorr und John Hawthorne: Ueber ein viertes Methylmorphimethin.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. August 1902.)

In der Litteratur sind drei Methylmorphimethine beschrieben, die wir im Folgenden als α -, β - und γ -Verbindung unterscheiden wollen.

Das α -Methylmorphimethin ist von Hesse und Grimaux durch Kochen des Codeinjodmethylates mit Natronlauge erhalten worden.

Das β -Methylmorphimethin konnte der Eine von uns durch Umlagerung¹⁾ aus der α -Verbindung gewinnen.

Ein drittes Isomeres haben Schryver und Lees²⁾ kürzlich aus dem von ihnen entdeckten Isocodein durch Kochen des Isocodeinjodmethylates mit Natronlauge erhalten. Sie nennen die Base Methylisomorphimethin. Wir wollen sie im Folgenden kurz als γ -Isomeres bezeichnen. Dieses γ -Methylmorphimethin lässt sich, wie wir gefunden haben, nach Knorr's Methoden³⁾, z. B. durch Erwärmen mit einer weingeistigen Kaliumhydroxydlösung, in ein viertes Isomeres, das

¹⁾ Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung von Knorr und Smiles.

²⁾ Journ. Chem. Soc., Transactions, 79, I.

³⁾ Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung.