

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das  $\beta$ -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

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

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

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

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

Ein aus ölicher 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  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Verbindung unterscheiden wollen.

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

Das  $\beta$ -Methylmorphimethin konnte der Eine von uns durch Umlagerung<sup>1)</sup> aus der  $\alpha$ -Verbindung gewinnen.

Ein drittes Isomeres haben Schryver und Lees<sup>2)</sup> 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  $\gamma$ -Isomeres bezeichnen. Dieses  $\gamma$ -Methylmorphimethin lässt sich, wie wir gefunden haben, nach Knorr's Methoden<sup>3)</sup>, z. B. durch Erwärmen mit einer weingeistigen Kaliumhydroxydlösung, in ein viertes Isomeres, das

<sup>1)</sup> Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung von Knorr und Smiles.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc., Transactions, 79, I.

<sup>3)</sup> Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung.

$\delta$ -Methylmorphimethin, umlagern, analog der von Knorr bewirkten Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Verbindung.

Eine Lösung von 6 Theilen  $\gamma$ -Methylmorphimethin in 36 Theilen Alkohol wurde mit 6 Theilen Kaliumhydroxyd, gelöst in 24 Theilen Wasser, versetzt und das Gemisch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das nach dem Abtreiben des Alkohols ausgeschiedene dicke Oel wurde mit Aether aufgenommen. Die über Pottasche getrocknete ätherische Lösung hinterliess das  $\delta$ -Methylmorphimethin als schwach röthlich gefärbte Krystallmasse. Die Krystalle wurden fein zerrieben, mit eiskaltem absolutem Aether gewaschen und sodann aus Aether umkrystallisirt. Es wurden so gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 111—113° gewonnen. (Das  $\gamma$ -Methylmorphimethin schmilzt bei 166—167°.)

0.1941 g Sbst.: 0.5201 g CO<sub>2</sub>, 0.1242 g H<sub>2</sub>O. — 0.1724 g Sbst.: 6.5 ccm N (24.5°, 751 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 72.84, H 7.35, N 4.47.

Gef. » 73.07, » 7.11. » 4.16.

Das  $\delta$ -Methylmorphimethin ist viel stärker rechtsdrehend als das  $\gamma$ -Isomere. Wir löst in einer Lösung der Base in absolutem Methylalkohol:

$$[\alpha]_D^{15} = + 256.6^0 (c = 1.243).$$

Die Base erwies sich in den meisten Lösungsmitteln löslicher als das  $\gamma$ -Isomere. Sie löst sich sehr leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester.

Das Jodmethylat des  $\delta$ -Methylmorphimethins krystallisirt aus Wasser in charakteristischen rechteckigen Blättchen, welche unter vorhergehender Bräunung bei ca. 282—284° unter Zersetzung schmelzen.

0.4692 g Sbst.: 10.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>3</sub>J. Ber. J 27.91. Gef. J 27.60.

$$[\alpha]_D^{15} = + 150.7^0 \text{ in absolutem Alkohol } (c = 1.003).$$

Wir konnten dieses Jodmethylat auch durch Kochen des von Schryver und Lees beschriebenen  $\gamma$ -Methylmorphimethinjodmethylates mit verdünnter Kalilauge gewinnen. Diese Umwandlung entspricht der schon von Hesse beobachteten Veränderung des  $\alpha$ -Methylmorphimethinjodmethylates beim Kochen mit Alkalien.

Das Benzoeat des  $\delta$ -Methylmorphimethins krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, welche unscharf von 99—108° schmelzen und, in 99-procentigem Aethylalkohol gelöst, das Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D^{15} = + 181.1^0 (c = 0.6315)$$

zeigen.

0.1562 g Sbst.: 4.2 ccm N (21°, 750 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. N 3.22. Gef. N 3.02.

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Krystallform und Schmelzpunkt	Nadeln vom Schmp. 118—119°	Prismen (aus Alkohol). Schmp. 134—135°	Tafeln (aus Methylalk.). Schmp. 166—167°	Prismen (aus Aether). Schmp. 111—113°
Specifische Drehung	in 99-proc. Alkohol [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = -212° (c = 2.13)	in 99-proc. Alkohol [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = +438° (c = 1.0)	in Chloroform [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +64.6° (c = 3.094)	in absol. Methylalkohol [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>15</sup> = +256.6° (c = 1.243)
Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure	kirschroth	violet	rothviolet (ähnlich $\alpha$ )	weinroth (ähnlich $\beta$ )
Verändert sich bei vor- sichtigem Vermischen mit Wasser unter Abkühlung in	blauroth, blau, dann kirschroth	blau, dann smaragdgrün	blauviolet, dann violethro	blauviolet, blau, dann blaugrün
Benzoat: Krystallform und Schmelzpunkt	Prismen. Schmp. 138°	Blättchen. Schmp. 157°.	Prismen. Schmp. 99—103°.	Nadeln. Schmp. 98—108°.
Specifische Drehung der Benzoate	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>16</sup> = -112.8° in Wasser (c = 1.0)	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = +254° in Wasser (c = 1.0)	Leicht löslich in Wasser [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>15</sup> = +41.3° in 99-proc. Alkohol (c = 0.8685)	Schwer löslich in Wasser [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>15</sup> = +181.1° in 99-proc. Alkohol (c = 0.6315)
Jodmethylat: Krystall- form und Schmelzpunkt	Schmp. 245°. Scheidet sich aus heissem Wasser ölig ab; erstarrt zu sternförmig gruppirten Blättchen	Schmp. gegen 300°. Schei- det sich aus Wasser sofort krystallinisch in flachen Prismen ab, die makrosko- pisch als Blättchen oder Nadeln erscheinen	Schmp. 265°. Moosartig aggregirte Nadelchen	Schmp. 262°. Rechteckige Blättchen
Specifische Drehung der Jodmethylate	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = -12.7° in Wasser (c = 1.0)	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = +233° in 90-proc. Alkohol (c = 0.6)	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = +34.7° in Wasser (c = 1.56)	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>15</sup> = +151° in absol. Methylalkohol (c = 1.003)

Das zum Vergleich dargestellte  $\gamma$ -Methylmorphimethinbenzoat unterschied sich von dem Benzoat der  $\delta$ -Verbindung durch die leichtere Löslichkeit in Wasser und durch die geringere Rechtsdrehung. Wir fanden bei einer Lösung des Salzes in 99-procentigem Aethylalkohol:

$$[\alpha]_D^{15} = + 41.3^{\circ} \text{ (c = 0.8685).}$$

Das  $\gamma$ -Benzoat schmilzt ebenfalls unscharf um  $100^{\circ}$ .

0.163 g Sbst.: 4.3 ccm N ( $21^{\circ}$ , 750 mm).

$C_{26}H_{29}NO_3$ . Ber. N 3.22. Gef. N 2.96.

Wir beabsichtigen, das Studium der isomeren Methylmorphimethine fortzusetzen.

Um den Vergleich der vier isomeren Methylmorphimethine zu erleichtern, stellen wir die Eigenschaften der Basen mit einigen ihrer Derivate in einer Tabelle (S. 3012) übersichtlich zusammen.

#### 509. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

[II. <sup>1)</sup> Mitth., aus d. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August 1902.)

Die vorliegende Untersuchung ist im Anschluss an unsere Arbeiten über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs ursprünglich zu dem Zwecke unternommen worden, die auffallende Thatsache zu erklären, dass das Dibenzalaceton intensiv gefärbte Salze liefert, während die Salze farbloser Sauerstoffverbindungen sonst ebenfalls farblos sind. Im Laufe unserer Beschäftigung mit diesem Gegenstand erschien die Abhandlung von Kehrman und Wentzel über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs<sup>2)</sup>, worin diese Forscher über die Fähigkeit des Triphenylcarbinols, gefärbte salzartige Verbindungen zu liefern, berichteten. Die Aehnlichkeit im Verhalten des Dibenzalacetons und des Triphenylcarbinols veranlasste uns dann, auch letzteren Körper in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, welcher schliesslich so in den Vordergrund des Interesses trat, dass die vorliegende Arbeit eigentlich im Wesentlichen eine Untersuchung über das Triphenylcarbinol ist.

Der Inhalt unserer ersten Mittheilung ist ungefähr folgender. Kehrman und Wentzel haben die Bildung gefärbter Salze in der Triphenylmethanreihe auf die Entstehung einer chinoïden Gruppe zurückgeführt, der sie basische Eigenschaften zuschrieben. Zur

<sup>1)</sup> I. Mittheilung, diese Berichte 35, 1189 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3815 [1901].