

weisse Krystalldrüsen, deren Schmelzpunkt durch öfteres Umkrystallisiren aus Eisessig rasch steigt und schliesslich zu ungefähr 200° gefunden wurde. Es liegt ein Dibrom-methylmorphenol vor.

0.1737 g Sbst.: 0.1714 g BrAg.

$C_{15}H_8Br_2O_2$. Ber. Br 42.10. Gef. Br 41.98.

320. E. Vongerichten und C. Weilinger: Ueber Amino-codein.

[Mittheilung aus dem chemisch-technischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. April 1905.)

Durch Oxydation des Bromacetylmethylmorphols mit Chromsäure in Eisessig konnte nicht mit aller Sicherheit entschieden werden, ob das Brom an den Diphenylkern des Phenanthrens oder an ein Brückenkohlenstoffatom gebunden ist. Allerdings gab die Oxydation dieses Körpers in Natriumbisulfid lösliche, orangerothe, amorphe Massen, die sich in Natronlauge mit blaugrüner Farbe lösten, bromhaltig waren und mit *o*-Toluyldiamin ein Azin gaben, das in Natronlauge mit bordeauxrother Farbe löslich war, aber die Ausbeute war zu sicheren Schlüssen zu gering.

Es wurde daher versucht, ein stickstoffhaltiges Oxydationsproduct zu erhalten, und zu diesem Zwecke das Nitro-codein¹⁾, Schmp. 217°, zum Ausgangsmaterial gewählt.

Nitrocodein wird mit Jodmethyl (berechnete Menge) in ungefähr der 10-fachen Menge Methylalkohol, dem etwas Aethylalkohol zugesetzt ist, 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann der Ueberschuss von Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Die abgeschiedene, krystallinische Masse gab bei der Analyse:

0.1594 g Sbst.: 0.0764 g AgJ.

$C_{18}H_{20}N_2O_5 \cdot JCH_3$. Ber. J 26.13. Gef. J 25.89.

Beim Kochen des Jodmethylats mit 25-procentiger Natronlauge scheidet sich das Nitro-morphimethin in krystallinischer Form aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln gewonnen. Schmp. 214–215°.

0.0993 g Sbst.: 6.95 ccm N (20°, 746.5 mm).

$C_{19}H_{22}N_2O_5$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.86.

Das Jodmethylat scheidet sich beim Kochen des Nitromethylmorphimethins mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung in gelben Nadeln ab.

¹⁾ Anderson, Husemann, Pflanzenstoffe, 158.

0.1943 g Sbst.: 0.0922 g AgJ.

$C_{19}H_{27}N_2O_5 \cdot JCH_3$. Ber. J 25.40. Gef. J 25.64.

Versuche zur Ueberführung des Nitromethylmorphimethins in stickstofffreie Spaltungsproducte wurden abgebrochen, da die Morphol-spaltung nur schlechte Ausbeute lieferte, während für die Morphenol-spaltung das dem β -Methylmorphimethinjodmethylat entsprechende Nitroproduct nicht rein erhalten werden konnte.

Besser, wenn auch mit schlechter Ausbeute, gelingt die Morphol-spaltung beim Amino-methylmorphimethin. Zu diesem Zwecke wurde das Nitrocodein mit Zinn und Eisessig reducirt. 5 g Nitrocodein gaben 5 g Diacetylamidocodein (roh). Nitrocodein wird in Eisessig-lösung unter Zusatz eines starken Ueberschusses von Zinn etwa 1 Stunde gekocht, dann in Wasser gegossen, filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht und unter Eiskühlung mit Chloroform ausgezogen. Der Chloroformrückstand (krystallinisch) wird mit Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, auf Eis gegossen, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und nach Zusatz überschüssiger Natronlauge mit Chloroform ausgezogen. Der Chloroformrückstand ist zunächst ölig, wird aber beim Uebergiessen mit Methylalkohol krystallinisch. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet das Diacetylamino-codein weisse, flache Nadeln vom Schmp. 120°.

0.1089 g Sbst.: 0.2641 g CO_2 , 0.0663 g H_2O . — 0.1663 g Sbst.: 10.8 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{22}H_{26}N_2O_5$. Ber. C 66.33, H 6.53, N 7.03.

Gef. » 66.14, » 6.74, » 7.05.

Durch zweistündiges Erhitzen von Diacetylamino-codein mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung wird das entsprechende Jodmethylat erhalten. Weisse Nadeln. Schmp. 251—252°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

0.1554 g Sbst.: 0.067 g AgJ.

$C_{22}H_{26}N_2O_5 \cdot JCH_3$. Ber. J 23.51. Gef. J 23.30.

Zur Darstellung des dem Aminocodein entsprechenden Morphol-derivats wurde Diacetylamino-codeinjodmethylat in der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von Silberacetat (1 Mol.) 2 Stunden gekocht, das Anhydrid bis 60 ccm abdestillirt und die restierende Masse unter Ersatz des Anhydrids ca. 36 Stunden im Rohr auf 160—170° erhitzt. Die nicht gelöste Masse wurde nach Zersetzung des Anhydrids mit Wasser in Aether aufgenommen. Der aus Methylalkohol umkrystallisirte Aetherrückstand bildet schwach gelbliche Nadeln, die bei 178—179° schmelzen; er löst sich mit bräunlicher Farbe in alkoholischer Natronlauge.

0.1834 g Sbst.: 0.4617 g CO_2 , 0.0869 g H_2O . — 0.1747 g Sbst.: 0.4405 g CO_2 , 0.0860 g H_2O . — 0.1936 g Sbst.: 6.5 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{19}H_{17}NO_4$.	Ber. C 70.58,	H 5.50,	N 4.33.
$C_{21}H_{21}NO_5$.	» » 69.04,	» 5.20,	» 3.83.
	Gef. » 68.85, 68.79,	» 5.30, 5.47,	» 3.96.

Die beiden Analysen wurden mit Material von durchaus verschiedener Darstellung ausgeführt. Es scheint daher, dass das erhaltene Product eher ein Triacetyl- als das erwartete Diacetyl-Aminomethylmorphol repräsentirt. Die Oxydation dieses Körpers führte zu einem stickstoffhaltigen Chinon, das mit aller Sicherheit als verschieden von dem Acetylmethylmorpholchinon, das hätte erhalten werden müssen, wenn bei der Nitrirung des Codeins die Nitrogruppe an einen Brückenkohlenstoff gebunden worden wäre, erkannt werden konnte. Die bei der Oxydation erhaltene rothe Chinonmasse wurde mit Natriumbisulfid gekocht; das Filtrat gab mit Schwefelsäure eine gelbe Fällung, die sich in alkoholischer Natronlauge mit tiefgrüner Farbe löste, die auf Essigsäurezusatz in ein charakteristisches Blauroth überging und auf Salzsäurezusatz unter Bildung einer bräunlichen Fällung verschwand. Verwendet man statt alkoholischer, wässrige Natronlauge zum Lösen des Chinons, so fällt auf Zusatz von Essigsäure das Aminochinon in blauschwarzen Flocken aus, die sich in Alkohol oder Chloroform mit violetter Farbe lösen. Als Nebenproduct bei der Oxydation wurde ein aus Eisessig in rothen Nadeln krystallisirender Körper, Schmp. 240° , beobachtet, der sich in concentrirter Schwefelsäure blauroth, in alkoholischer Natronlauge mit kirschrother Farbe löst.

321. C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs:
Acetosulfate der Cellulose.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. April 1895; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. N. Witt.)

In einer vorangehenden Mittheilung¹⁾ ist gezeigt worden, dass bei der gewöhnlichen Methode der Darstellung von Salpetersäureestern der Cellulose durch Behandeln des Ausgangsmaterials mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefel-Säure auch die Bildung von gemischten Estern eintritt, da die Hydroxylgruppen der Cellulose in gewissem Umfange mit letztgenannter Säure ebenfalls reagiren. Die Menge der gebundenen Schwefelsäure war jedoch gering und überdies keineswegs constant; nach Feststellung der günstigsten Arbeitsbedingungen konnten im Maximum 4–6 pCt. Schwefelsäure, berechnet auf die ursprüngliche Cellulose, in gebundener Form nachgewiesen werden. Unter

¹⁾ Cross, Bevan und Jenks, diese Berichte 34, 2496 [1901].