

absorbirt Ammoniakgas stark. Es ist hiermit also die Nichtidentität dieser beiden Salze und somit die Richtigkeit der obigen Auffassung der Carbonsäuresynthese mittels Kohlensäure bewiesen.

Eine zweite Methode, die Nichtidentität der beiden Natriumsalze zu beweisen, nämlich die Ueberführung in Methylester, hat nicht zum Ziel geführt, da hier bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Naphtholnatrium-*o*-carbonsäure nicht $C_{10}H_6(OCH_3)(CO_2H)$, sondern $C_{10}H_6(OH)(CO_2CH_3)$, Schmp. 80° ¹⁾, entsteht. Ebenso entsteht aus Methyljodid und Phenolnatrium-*o*-carbonsäure keine Methyläthersalicylsäure, sondern Gaultheria-Oel, was dadurch verursacht wird, dass Methyläthersalicylsäure unter dem Einfluss von Phenolnatrium-*o*-carbonsäure in Gaultheria-Oel übergeht. Etwas Aehnliches dürfte wohl auch hier der Fall sein.

3. R. Pschorr und W. Haas: Spaltung des Thebaïns durch Benzoylchlorid.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. December 1905.)

Vongerichten, O. Fischer²⁾ und Knorr³⁾ stellten fest, dass α -Methylmorphimethin, ein Abbauprodukt des Morphins, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Phenanthrenderivat und Acetyläthanol-dimethylamin zerfällt. Durch Uebertragung dieser Reaction erhielt Freund⁴⁾ aus dem Thebaïn in analoger Weise Acetylthebaol (durch die Synthese von Pschorr⁵⁾ als 3.6-Dimethoxy-4-acetoxyphenanthren-erkannt) und Acetyläthanolmethylamin.

In der Absicht, ein Zwischenproduct dieser Spaltung zu isoliren, liessen wir Benzoylchlorid bei 0° auf Thebaïn einwirken. Der Versuch zeigte jedoch, dass auch unter diesen milderen Bedingungen die gleiche Spaltung eintritt unter Bildung der Benzoylderivate des Thebaols und Äthanolmethylamins.

Diese Reaction ist nun um so bemerkenswerther, als nach den letzten Untersuchungen von Knorr⁶⁾, Pschorr⁷⁾ und Freund⁸⁾

¹⁾ Schmitt, diese Berichte 20, 2702 [1887], fand 76° ; der Schmelzpunkt von $C_{10}H_6(OCH_3)(CO_2H)$ liegt bei 176° . Roussel, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 17, 311.

²⁾ Diese Berichte 19, 792 [1886].

³⁾ Diese Berichte 22, 1113 [1889].

⁴⁾ Diese Berichte 30, 1357 [1897].

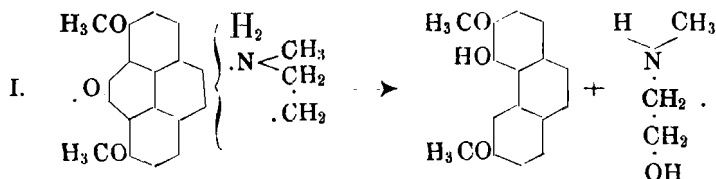
⁵⁾ Diese Berichte 35, 4401 [1902].

⁶⁾ Diese Berichte 38, 3143 [1905].

⁷⁾ Diese Berichte 38, 3172 [1905].

⁸⁾ Diese Berichte 38, 3234 [1905].

dem Thebain folgende (I) Ringsysteme zu Grunde liegen und somit der erwähnte Zerfall nur unter Aufspaltung des Furanringes, Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes, sowie unter Lösung einer C-C-Bindung erfolgen kann:



Einen ähnlichen, leichten Zerfall in Base und Phenanthrenderivat (Dimethylaminoäthyläther und Thebaol) beobachtete Knorr¹⁾ beim Erhitzen von Thebainjodmethylat mit Alkohol auf 160°.

Als Grund für die leichte Spaltbarkeit darf wohl der Uebergang vom hydrirten zum aromatischen System, der in beiden Fällen erfolgt, angesehen werden.

Benzoyl-thebaol.

10 g getrocknetes Thebain werden in 30 ccm Benzoylchlorid bei 0° gelöst. Nach kurzem Stehen (eine lange Dauer der Einwirkung ist auf die Ausbeute ohne Einfluss) giesst man die hellgelbe Lösung in Aether, wobei das unveränderte Thebain als Chlorhydrat ausfällt, während das stickstofffreie Spaltproduct gelöst bleibt. Die Suspension wird mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung abgehoben und wiederholt mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Aus der wässrigen Lösung lassen sich ca. 50 pCt. des angewandten Thebains zurückgewinnen. Der ätherische Auszug wird zur Zerstörung des Benzoylchlorids entweder mit ca. 4-proc. Natronlauge andauernd geschüttelt oder mit Methylalkohol gekocht. Nach Verdampfen des Aethers, bezw. nach Abdestilliren des Benzoësäureesters im Vacuum hinterbleibt ein dickes, röthliches Oel, aus welchem sich das Benzoylthebaol beim Vermischen mit wenig schwach verdünnter Essigsäure krystallinisch abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das Product in dünnen, farblosen Nadeln, die bei 160—161° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, etwas schwerer in Eisessig.

0.1417 g Sbst.: 0.3985 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₂₃H₁₈O₄. Ber. C 77.09, H 5.02.

Gef. » 76.69, » 5.14.

Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Thebains beträgt die Ausbeute ca. 35 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3500 [1904].

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Benzoylthebaol in das Dibromid sowie in das Chinon verwandelt.

Die Constitution des letztgenannten Phenanthrenderivates ergab sich daraus, dass durch Abspalten des Benzoylrestes das aus den Untersuchungen von Freund¹⁾ bereits bekannte Thebaolchinon (3.6-Dimethoxy-4-oxyphenanthrenchinon) gewonnen werden konnte.

Das Dibrom-benzoylthebaol wird erhalten, wenn man die Lösung von 2 g Benzoylthebaol in 5 ccm Chloroform mit 1.8 g Brom, gelöst in 10 ccm Chloroform, versetzt. Die Reaktionsmasse erwärmt sich, es entweicht Bromwasserstoff, und bald beginnt die Abscheidung einer farblosen, krystallinischen Verbindung. Man verdampft das Chloroform, kocht den Rückstand mit wenig Alkohol aus und krystallisirt ihn wiederholt aus Eisessig um. Dabei werden lange, eine Nadeln vom Schmp. 229° erhalten.

0.1673 g Sbst.: 0.3272 g CO₂, 0.0597 g H₂O. — 0.2053 g Sbst.: 0.1483 g AgBr.

C₂₃H₁₆O₄Br₂. Ber. C 53.43, H 3.10, Br 31.00.

Gef. » 53.50, » 3.33, » 30.74.

Die Oxydation zum Benzoyl-thebaolchinon erfolgt in der gewöhnlichen Weise mit Chromsäure in Eisessiglösung. Das gelb gefärbte Chinon schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 216°.

0.1581 g Sbst.: 0.4071 g CO₂, 0.0322 g H₂O.

C₂₃H₁₆O₆. Ber. C 71.13, H 4.12.

Gef. » 70.60, » 4.38.

Werden 3.5 g Benzoylthebaolchinon mit 30 ccm einer 15-proc. Natriumäthylatlösung übergossen, so ist nach mehrstündigem Stehen die Umwandlung in das Natriumsalz des Thebaolchinons erfolgt. Nach dem Lösen in Wasser scheidet sich auf Säurezusatz das Thebaolchinon in rothen, amorphen Flocken ab, die wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt werden. Der Schmp. 234–235° stimmt mit dem von Freund angegebenen überein.

0.1796 g Sbst.: 0.4427 g CO₂, 0.0723 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₅. Ber. C 67.60, H 4.22.

Gef. » 67.55, » 4.50.

Zur Gewinnung des basischen Spaltproductes versetzt man die Lösung des Thebaols in Benzoylchlorid zunächst mit reichlichen Mengen Wasser und wenig Alkohol und kocht bis zur völligen Zersetzung des Chlorids. Die beim Abkühlen der Lösung sich ausscheidende Benzoësäure wird gleichzeitig mit anderen ungelösten Producten ab-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1391 [1897].

filtrirt und das Filtrat stark eingeengt. Nach dem Uebersättigen mit Natronlauge geht beim Erhitzen eine Base über, die in verdünnter titrirter Salzsäure aufgefangen wird. Die Base ist ziemlich schwer flüchtig, es ist daher öfteres Erneuern des verdampfenden Wassers nöthig. Die salzsaure Lösung hinterlässt nach dem Verdampfen einen Syrup, der auf Zusatz von Goldchloridlösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Das Golddoppelsalz krystallisirt aus Wasser (1 zu 3) in stäbchenförmigen Prismen, die bei 145—147° schmelzen.

0.2052 g Sbst.: 0.0968 g Au.

$C_3H_{10}ONAuCl_4$. Ber. Au 47.32. Gef. Au 47.17.

Das basische Spaltungsproduct erweist sich somit als Oxäthylmethylamin.

**4. R. Pschorr, H. Roth und F. Tannhäuser:
Umwandelung von α -Methylmorphimethin in die β -Verbindung
durch Erhitzen.**

Krystallographisches Verhalten der beiden Isomeren.

[Aus dem I. chemischen Institut. Krystallographisches von F. Tannhäuser aus dem mineralog.-petrographischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. December 1905.)

Das α -Methylmorphimethin, ein Abbauprodukt des Morphins, geht nach Knorr und Smiles¹⁾ beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in die β -Verbindung über. Die gleiche Umwandlung lässt sich, wie in Folgendem beschrieben ist, auch durch Erhitzen der α -Base erzielen.

Beim Schmelzen von α -Methylmorphimethin im Vacuum entsteht zunächst eine violett gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe bei weiterem Erhitzen plötzlich in ein helles Gelb umschlägt. Steigert man die Temperatur im geeigneten Moment rasch, so destillirt ein hellgelbes Oel nahezu unzersetzt unter 12 mm Druck bei ca. 220—240° über, das sich als β -Methylmorphimethin erweist.

Häufig tritt bei dieser Destillation über freier Flamme, ohne dass wir dafür einen Grund anzugeben vermögen, plötzliche Zersetzung ein, wobei die ganze Masse verkohlt und starke Aminentwicklung erfolgt. Unterbricht man dagegen das Erhitzen bereits nach dem erfolgten Farbenumschlag, so ist die Umwandlung der α - in die β -Verbindung noch keine vollständige. Am besten wird eine solche nach folgendem Verfahren erzielt:

¹⁾ Diese Berichte 35, 3009 [1902].