

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].

5 g α -Methylmorphimethin werden in einem evacuirten Klbchen im Schwefelsurebade langsam erhitzt, sodass die Temperatur des Bades nach $1\frac{1}{2}$ Stunden ca. $200-205^{\circ}$ erreicht. Die Schmelze beginnt unter 13 mm Druck bei 145° Innentemperatur schwach zu sieden; das Erhitzen wird unterbrochen, sobald die Schmelze sich auf 197° erwärmt hat. Die gelbroth gefrbbte Reactionsflüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einer glasigen Masse, die beim Uebergiessen und Verreiben mit Aether krystallinisch wird. Die weitere Reinigung des Productes gelingt durch Lösen in 20 ccm heissem Benzol, Kochen mit Thierkohle und Fllen mit 50 ccm Ligron, sowie durch Lösen in Aether, Behandlung mit Thierkohle und Verdampfen des Lösungsmittels. Aus 5 g der α -Verbindung wurden 4 g β -Methylmorphimethin vom Schmp. $134-135^{\circ}$ (corr.) erhalten.

0.1473 g Sbst.: 0.3943 g CO_2 , 0.0981 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3$. Ber. C 72.84, H 7.35.

Gef. » 73.01, » 7.46.

Eine 1.282-procentige Lösung in 99-procentigem Alkohol besass ein specifisches Gewicht von 0.7945 bei 19° und eine Drehung im 1 dcm-Rohr von $+4.1^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{19} = +412^{\circ} \quad (c = 1.0185).$$

Das Product stimmt in seinen Eigenschaften mit dem zum Vergleich nach der Vorschrift von Knorr und Smiles¹⁾ dargestellten β -Methylmorphimethin völlig überein. Bei letzterem Präparat fanden wir als specifische Drehung $+413^{\circ}$ ($c = 1.0784$). Knorr und Smiles²⁾ geben hierfür eine Drehung von $+438^{\circ}$ ($c = 1.0$) an. Diese Differenz erklärt sich bei der geringen Concentration aus der grossen Fehlerquelle bei der Ablesung. Vergleichsversuche ergaben, dass bei der gleichen Lösung von verschiedenen Beobachtern verschiedene innerhalb dieser Grenze schwankende Werthe erhalten wurden.

Das Benzoat des β -Methylmorphimethins wird gebildet, wenn man die Lösung der Base in ca. 60 Theilen Benzol mit einem geringen Ueberschuss an Benzosure kocht. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Nadeln werden durch Lösen in 7 Theilen Alkohol und Zusatz von 21 Theilen Petroläther zur warmen Lösung gereinigt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Schmelzpunkt liegt in Uebereinstimmung mit der Angabe von Knorr und Smiles bei 157° (corr.).

0.1507 g Sbst.: 0.3929 g CO_2 , 0.0904 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_5$. Ber. C 71.72, H 6.67.

Gef. » 71.11, » 6.72.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3009 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3009 [1902].

Eine 0.9173-procentige, wässrige Lösung vom specifischen Gewicht 1.0017 drehte bei 19° im 1 dm-Rohr + 2.18°:

$$[\alpha]_D^{19} = + 237^{\circ} \text{ (c = 0.9188).}$$

[Nach Knorr und Smiles:

$$[\alpha]_D^{17} = + 254^{\circ} \text{ (c = 1.0).}]$$

Zum weiteren Vergleich unseres Destillates mit dem β -Methylmorphimethin Knorr's wurde das Jodmethylat dargestellt, welches sich sehr rasch krystallinisch ausscheidet, wenn man die zehnpromcentige Lösung der Base in Benzol mit Jodmethyl versetzt. Das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Jodmethylat krystallisirt in farblosen, flachen Prismen; es zersetzt sich bei 300–303° (corr.) (nach Knorr gegen 300°).

0.2827 g Sbst.: 0.5475 g CO₂, 0.1435 g H₂O. -- 0.1461 g Sbst.: 0.0752 g AgJ.

C₂₀H₂₆NO₃J. Ber. C 52.76, H 5.72, J 27.89.

Gef. » 52.82, » 5.69, » 27.81.

Die 0.4243-procentige Lösung in 90-procentigem Alkohol vom specifischen Gewicht 0.8294 drehte bei 19° im 1 dm-Rohr + 0.87°:

$$[\alpha]_D^{19} = + 247^{\circ} \text{ (c = 0.352).}$$

[Nach Knorr und Smiles:

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

Krystallographisches Verhalten von α - und β -Methylmorphimethin.

Die krystallographische und optische Untersuchung ergab die Zugehörigkeit der Verbindungen zur sphenoïdischen Hemiëdrie des rhombischen Systems.

Durch die neueren Untersuchungen von M. Poockington¹⁾ und H. Dufet²⁾ haben optisch zweiachsiges Körper mit obenstehender Formenausbildung ein erhöhtes Interesse erhalten.

I. α -Methylmorphimethin.

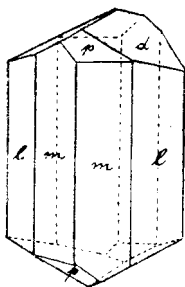
Aus Alkohol werden unter Zusatz von Wasser kleine, aber leidlich gut entwickelte Krystalle erhalten.

¹⁾ H. C. Poockington: On Rotatory Polarization in Biaxial Crystals. Philosophical Magazine, 1900, t. II, 6. series.

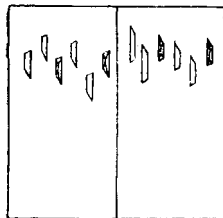
²⁾ H. Dufet: Recherches expérimentales sur l'existence de la polarisation rotatoire dans les cristaux biaxes. Bulletin de la société française de minéralogie, 1904, t. XXVII, No. 6.

Krystallsystem: rhombisch-sphenoïdisch.

Achsenverhältniss: $\bar{a}:\bar{b}:c = 0.726542 : 1 : 0.514265$.



$\infty P(1\bar{1}0)$; $\infty P(110)$.



Beobachtete Formen:

$$m = \infty P(110); l = \infty P\bar{2}(120); p = r \cdot \frac{P}{2} K(111); d = P\infty(011).$$

Die Krystalle sind prismatisch nach der c -Achse entwickelt und des öfteren stark verzerrt. Die Flächenbeschaffenheit ist nur selten eben, sodass die Reflexbilder brauchbar sind. Es ist eine vollkommene Spaltbarkeit nach $\infty P(001)$ vorhanden. Ein Mal war in der Prismenzone ein einspringender Winkel zu beobachten, der auf Zwillingsbildung schliessen liess, jedoch war das Gesetz wegen der schlechten Ausbildung des Krystalls nicht zu ermitteln.

Die mir übergebenen Krystalle waren aus reinem Alkohol ohne Wasserzusatz gewonnen worden. Sie zeigten nur die Formen $l = \infty P\bar{2}(120)$ und $d = P\infty(011)$ und waren in Folge mangelhafter Flächenbeschaffenheit zur krystallographischen Messung ungeeignet. Mehrfache Umkrystallisation verlief ebenfalls ergebnisslos. Erst nach Zusatz von Wasser gelang es mir durch Verdunsten im Vacuum messbare Krystalle zu erzeugen, die ausser l und d auch noch das Sphenoid $p = r \cdot \frac{P}{2} K(111)$ mit dem dazu gehörigen Prisma $m = \infty P(110)$ aufwiesen.

Aus Benzol waren nur winzige Krystalle zu erzielen, die aber neben einem Prisma und einem seitlichen Doma, auch noch ein vorderes Doma hatten.

Gemessen wurden:	Berechnet:
$m : m^* = 103^\circ 0' 0''$ ¹⁾	—
$l : l = 69^\circ 2' 0''$	$69^\circ 4' 14''$
$p : m^* = 131^\circ 11' 0''$	—
$d : d = 125^\circ 46' 0''$	$125^\circ 34' 10''$

Die auf $m = \infty P(110)$ u. $m = \infty P(110)$ mit Alkohol hervorgerufenen Aetzfiguren sind klein und wenig scharf, entsprechen aber bezüglich ihrer Form

¹⁾ Die Winkel sind die körperlichen. Die mit einem * versehenen Messungen dienen zur Berechnung der krystallographischen Constanten.

und Lage der sphenoïdischen Hemiëdrie. Bestäubungsversuche führten zu keinem Resultat.

Die Ebene der optischen Achsen liegt $\parallel \infty P \checkmark (010)$. Der Achsenwinkel um die I. Mittellinie wurde in Monobromnaphthalin gemessen zu:

$$\begin{aligned} 2Ha_{Li} &= 41^{\circ} 30' \\ 2Ha_{Na} &= 45^{\circ} 50' \\ 2Ha_{Ti} &= 49^{\circ} 5' \end{aligned}$$

Die Dispersion ist demnach stark u. $\rho < \nu$.

Der Charakter der I. Mittellinie ist $c = a = -$

» » » II. » » $a = c = +$

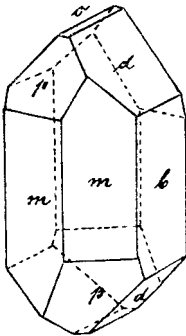
Der Drehungswinkel der Polarisations Ebene in der Lösung beträgt nach Knorr (diese Berichte 27, 1146 [1894]) $[\alpha]_D^{17} = -212^{\circ}$ ($c = 2.13$) in 99-proc. Alkohol.

Um das Drehungsvermögen des Krystals zu messen wurde nach dem Vorgang von Dufet¹⁾ in einem Schnitte \perp zu einer optischen Achse bei Natriumbeleuchtung im Nörrenberg'schen Polarisationsinstrument die Abweichung des Hyperbelastes von der Spur der optischen Achsenebene gemessen. Es ergab sich bei einer Dicke des Präparates von 2.66 mm eine Drehung nach rechts von 16° .

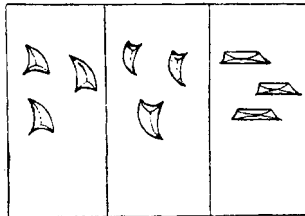
II. β -Methylmorphimethin.

Aus Alkohol erhält man kleine Krystalle mit guten Flächen.
Krystallsystem: rhombisch-sphenoïdisch.

Achsenverhältniss: $a : \bar{b} : c = 0.583183 : 1 : 0.955969$.



$\infty P (\bar{1}10); \infty P (110); \infty P \checkmark (010)$.



Beobachtete Formen:

$m = \infty P (110); b = \infty P \checkmark (010); p = 1. \frac{P}{2} K (\bar{1}\bar{1}1); d = P \checkmark (011); o = oP (001)$.

Die Krystalle sind theils tafelförmig nach $b = \infty P \checkmark (010)$ ausgebildet und haben dann nur die Formen $m = \infty P (110), b = \infty P \checkmark (010)$ und $d = P \checkmark (011)$,

¹⁾ a. a. O.

theils prismatisch $\parallel c$ und bekommen dann das Sphenoid $p = 1, \frac{P}{2} K(1\bar{1}1)$ hinzu. Die Basis ist selten. Auch diese Krystalle sind, wie die α -Verbindung, häufig verzerrt. Auffallend ist im Aufbau eine ausgezeichnete Sanduhrstructur. Auch ein schwacher Pleochroismus ist wahrnehmbar, und zwar sind die Farben für Licht:

$\parallel b:c$ » $\parallel a$ schwing. = farblos
 $\parallel a:c$ pol $\parallel b$ » = gelb mit Stich in's Grünliche
 $\parallel a/b$ » $\parallel c$ » = grünlich mit Stich in's Gelbe.

Der mittlere Brechungsexponent entspricht fast genau demjenigen des Monobromnaphthalins. Die Spaltbarkeit nach $\infty P(001)$ ist vollkommen, nach $\infty P(110)$ ist sie weniger gut.

Gemessen wurden:	Berechnet:
$m : m^* = 119^\circ 30' 0''$	—
$d : d = 93^\circ 15' 0''$	$92^\circ 34' 46''$
$d : b = 133^\circ 22' 0''$	—
$o : d = 136^\circ 33' 0''$	—
$p : m = 152^\circ 3' 0''$	$152^\circ 12' 43''$
$p : b^* = 116^\circ 23' 0''$	—

Die Aetzfiguren auf $m = \infty P(1\bar{1}0)$, $m = \infty P(110)$ und $b = \infty P\infty(010)$ sind gut und lassen deutlich die Hemiëdrie erkennen.

Die optische Achsenebene liegt $\parallel \infty P\infty(100)$.

Der Achsenwinkel um die I. Mittellinie in Monobromnaphthalin beträgt:

$$\begin{aligned} 2H_{aLi} &= 62^\circ 40' \\ 2H_{aNa} &= 64^\circ 8' \\ 2H_{aTi} &= 67^\circ 53' \end{aligned}$$

Die Dispersion ist also stark $\rho < \nu$.

Da der mittlere Brechungsexponent des Krystalls dem des Monobromnaphthalins ziemlich gleich ist, dürften die Werthe dem wahren Achsenwinkel sehr nahe kommen.

Der Charakter der I. Mittellinie ist $c = a = -$

» » » II. » » $b = c = +$

Der Drehungswinkel der Polarisationssebene in der Lösung ist nach den Bestimmungen im chemischen Institut:

$$[\alpha]_D^{20} = +412^\circ (c = 1.0185) \text{ in } 99\text{-proc. Alkohol.}$$

Wegen der Kleinheit der Krystalle konnte derselbe im Krystall nicht constatirt werden.

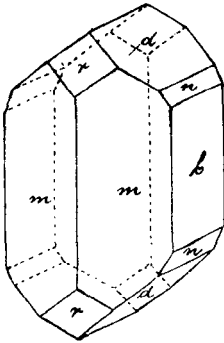
Im Anschluss an obige krystallographische Untersuchungen wurde ein drittes mir übergebenes Product, das α -Aethylthiocodid¹⁾ gemessen, welches ebenfalls der sphenoidischen Hemiëdrie des rhombischen Systems angehört.

¹⁾ Inaug.-Diss. R. Fischer, Berlin [1903].

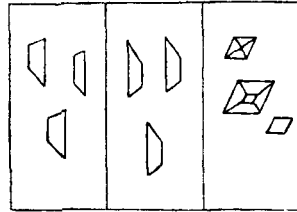
Die Krystalle wurden aus Alkohol gewonnen. Flächenbeschaffenheit und Reflexe sind gut.

Krystallsystem: rhombisch-sphenoïdisch.

Achsenverhältniss: $a:b:c = 0.748096 : 1 : 0.765942$.



$\infty P(110)$; $\infty P(\bar{1}10)$; $\infty P\bar{\infty}(010)$.



Beobachtete Formen: ,

$m = \infty P(110)$; $b = \infty P\bar{\infty}(010)$; $d = P\bar{\infty}(011)$; $n = 2P\bar{\infty}(021)$;
 $r = P\bar{\infty}(101)$.

Die Krystalle haben in der Regel eine prismatische Ausbildung $\parallel c$, ausnahmsweise eine tafelförmige $\parallel b = \infty P\bar{\infty}(010)$. Spaltbarkeit nach $oP(001)$ gut.

Gemessen wurden:	Berechnet:
$m : m^* = 106^\circ 24' 0''$	—
$m : b = 126^\circ 48' 0''$	—
$d : d^c = 105^\circ 6' 0''$	—
$d : b = 127^\circ 27' 0''$	—
$n : n = 66^\circ 4' 0''$	$66^\circ 4' 44''$
$n : b = 146^\circ 58'$	—
$r : r = 89^\circ 19'$	$88^\circ 38' 58''$
$r : m = 124^\circ 14' 30''$	$124^\circ 1' 14''$

Die Netzfiguren auf $\infty P(\bar{1}10)$, $\infty P(110)$ und $\infty P\bar{\infty}(010)$ sind sehr deutlich und dem hemiëdrischen Charakter des Systems entsprechend. Die optische Achsenebene liegt $\parallel \infty P\bar{\infty}(100)$.

Der optische Achsenwinkel um die I. Mittellinie konnte nur annäherungsweise im Klein'schen Drehapparat im ganzen Krystall gemessen werden, da es nicht gelang, Schliffe \perp zur I. Mittellinie herzustellen; zudem wirkt das Monobromnaphthalin, welches sich wegen seines Brechungsvermögens am besten als Immersionsflüssigkeit eignete, lösend auf den Körper ein.

$$2Ha_{Li} = \text{ca. } 63^\circ$$

$$2Ha_{Na} = \text{ca. } 65^\circ$$

$$2Ha_{Ti} = \text{ca. } 68^\circ$$

Folglich ist die Dispersion stark $\rho < \epsilon$.

Der Charakter der I. Mittellinie ist $c = c = +$

» » » II. » » $b = a = -$

Der Drehungswinkel der Polarisationssebene in der Lösung beträgt nach den Bestimmungen im chemischen Institut:

$$[\alpha]_D^{25} = -55.880.$$

Aus dem gleichen Grunde wie beim β -Methylmorphimethin konnten nicht ausreichend dicke Platten \perp zu einer Achse hergestellt werden, um das Drehungsvermögen im Krystall zu bestimmen.

Zusammenstellung der kristallographisch-optischen Untersuchungen.

Die drei untersuchten Körper, das α -Methylmorphimethin, das β -Methylmorphimethin und das α -Aethylthiocodid, krystallisiren rhombisch-sphenoïdisch.

Die Lösungen der beiden α -Verbindungen erweisen sich als linksdrehend.

Bei dem α -Methylmorphimethin tritt das Sphenoïd auf der rechten Seite auf; bei dem α -Aethylthiocodid ist das Sphenoïd zwar nicht beobachtet, aber die Aetzfiguren haben dieselbe Form und Lage, wie die des α -Methylmorphimethins, bei dem das Sphenoïd rechts liegt.

Bei dem β -Methylmorphimethin ist die Lösung rechtsdrehend; das Sphenoïd tritt auf der linken Seite auf. Auch die Aetzfiguren sind entgegengesetzt orientirt, wie bei der α -Verbindung.

Das Drehungsvermögen im Krystall beim α -Methylmorphimethin in der Richtung der optischen Achse wurde als rechtsdrehend bestimmt.

Die Ebene der optischen Achse liegt beim α -Methylmorphimethin $\parallel \infty P \infty (010)$, bei der β -Verbindung $\parallel \infty P \infty (100)$.

Auf die umgekehrte Lage des Sphenoïds zum Sinne des Drehungsvermögens der Lösungen wies schon z. B. Liebisch¹⁾ beim Links- und Rechts Carvontetrabromid hin.

Auf den bei Aenderung des Drehungsvermögens im Krystall vorkommenden Wechsel in der Lage der optischen Axenebene macht Dufet²⁾ bei seinen Untersuchungen an dem Kalium- und an dem Ammonium-Seignettesalz aufmerksam.

1) Liebisch, Grundriss der physikalischen Krystallogr. 1896, 159.

2) a. a. O. 161.