

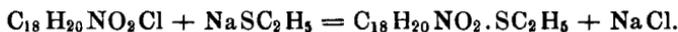
499. R. Pschorr: Halogenderivate von Morphin und Codein und deren Abbau.

(Eingegangen am 3. Juli 1906.)

Gegen wasserfreie, flüssige Chlor- oder Brom-Wasserstoffsäure erweist sich das System des Morphins beständig; es tritt keine Spaltung ein, sondern es erfolgt nur der Ersatz des alkoholischen Hydroxyls durch Halogen, $C_{17}H_{18}NO_2(OH) \longrightarrow C_{17}H_{18}NO_2Cl$. Es entstehen somit die gleichen Producte, wie sie von Schryver und Lees¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorchloriden auf Morphin erhalten wurden. In diesen, wie auch im Chloro- oder Bromo-Codid, von denen ersteres von Vongerichten²⁾, letzteres von Schryver und Lees³⁾ bereits beschrieben ist, lässt sich das Halogen leicht gegen schwefelhaltige Radicale ersetzen. Mit Kaliumsulfhydrat bildet sich unter gleichzeitiger Oxydation eine dimolekulare Verbindung, z. B. aus Chlorocodid Bisthiocodid,



während mit Mercaptannatrium Aethylthiocodid⁴⁾ entsteht,



Aus dem Jodmethylat des Chlorocodids kann durch Kochen mit Natronlauge nicht die entsprechende Methinbase, das Chloromethylmorphimethin, erhalten werden, da bei dieser Reaction gleichzeitig beide Halogene abgespalten werden unter Bildung halogenfreier, amorpher Producte. Jedoch lässt sich das Chloromethylmorphimethin als Chlorhydrat gewinnen, wenn man α -Methylmorphimethin in Chloroformlösung mit Phosphortrichlorid umsetzt. Dieses liefert bei der Spaltung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid die gleichen Spaltungsproducte, wie das α -Methylmorphimethin selbst: Es zerfällt in Acetylmethylmorphol und Dimethyloxäthylamin, daneben entsteht ebenfalls noch eine Base von der Zusammensetzung des Tetramethyläthylen-diamins. Die Bildung von Acetylmethylmorphol ist ein erneuter Beweis dafür, dass bei dieser Spaltungsreaction aus dem α -Methylmorphimethin das alkoholische Hydroxyl und nicht, der früheren Annahme nach, der indifferente Sauerstoff abgespalten wird, da in letzterem Falle aus dem chlorirten α -Methylmorphimethin ein Chloromethylmorphol zu erwarten war. Auffallender Weise entsteht beim

1) Journ. chem. Soc. 77, 1092 [1900].

2) Ann. d. Chem. 210, 107.

3) Journ. chem. Soc. 79, 563 [1902].

4) Die Untersuchung dieses Productes, das sehr auffallende Umsetzungen liefert, ist noch im Gange.

Erhitzen des Chloromethylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 170° neben anderen Basen Monomethyloxäthylamin.

Versucht man die Darstellung des Chloromethylmorphimethins mit Phosphortrichlorid ohne Chloroform als Verdünnungsmittel, so bildet sich das Chlorhydrat des Methylmorphimethinphosphorigsäureesters.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Methylmorphimethin liefert ein höher chlorirtes Product,



dessen Spaltung mit Essigsäureanhydrid auffallender Weise ein Trioxyphenanthrenderivat (Diacetoxymethoxyphenanthren) liefert. Als stickstoffhaltige Spaltungsproducte treten dabei die gleichen Basen auf, die auch aus Chloromethylmorphimethin entstehen. Dieses Trioxyphenanthrenderivat enthält eine Acetoxygruppe an einem der beiden Brückenkohlenstoffatome des Phenanthrens, denn bei der Oxydation bildet sich das bekannte Acetylmethylmorpholchinon (3-Methoxy-4-acetoxyphenanthrenchinon).

Da das Spaltungsproduct den gleichen Schmelzpunkt und dieselbe Krystallform besitzt, wie eine Substanz gleicher Zusammensetzung, die Knorr vor kurzem beim Abbau des Oxycodoin erhielt, ist es sehr wahrscheinlich, dass beide Producte identisch sind. In diesem Falle müsste die Oxydation von Codein zu Oxycodoin, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \longrightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_3(\text{OH})$, ebenfalls an der Kohlenstoffbrücke erfolgt sein.

Experimentelles.

I. Derivate von Morphin und Codein.

(Gemeinsam mit H. Vogtherr¹⁾ bearbeitet.)

Lässt man Morphin mit flüssiger, wasserfreier Salzsäure mehrere Tage im Schiessrohr bei Zimmertemperatur stehen, so resultiren 2 Flüssigkeitsschichten, von denen die untere schwach grün gefärbt ist. Nach dem Verdunsten der Salzsäure hinterbleibt eine blasige, feste Masse; hieraus lässt sich durch Bicarbonatlösung und Ausäthern das Chloromorphid isoliren, das nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol Prismen vom Schmp. 192° (corr.) bildet. Die Ausbeute beträgt ca. 40 pCt. der Theorie.

0.1462 g Sbst.: 0.3600 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₁₇H₁₉NO₂Cl. Ber. C 67.21, H 5.93.

Gef. » 67.17, » 5.95.

¹⁾ Inaug.-Diss., Berlin 1903.

Das Jodmethylat des Chloromorphids scheidet sich in rhombischen Prismen aus, wenn man die Lösung der Base in Methylalkohol mit Jodmethyl in der Wärme versetzt und abkühlen lässt. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 207° (corr.).

0.2037 g Sbst.: 0.1730 g AgCl + AgJ.

$C_{17}H_{18}NO_2Cl.CH_3J$. Ber. Cl + J 36.47. Gef. Cl + J 36.46.

Zur Darstellung des Bromomorphids empfiehlt es sich, dem Morphin ca. $\frac{1}{5}$ der Gewichtsmenge des angewandten Morphins an Phosphorpentabromid zuzusetzen und die mit Bromwasserstoff beschickte Röhre 24 Stunden stehen zu lassen. Die nach dem Eindampfen zurückbleibende und im Vacuum über Carbonat von der Säure völlig befreite amorphe Substanz liefert beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das Bromhydrat des Bromomorphids in Nadeln, die sich bei 196° zersetzen.

0.3163 g Sbst.: 0.5508 g CO₂, 0.1320 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 0.1267 g AgBr.

$C_{17}H_{18}NO_2Br.HBr$. Ber. C 47.55, H 4.43, Br 37.29.

Gef. » 47.49, » 4.64, » 37.18.

Die freie, aus dem reinen Salz gewinnbare Base krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 170°. Die Ausbeute beträgt ca. 65 pCt. der Theorie.

0.1503 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.2142 g Sbst.: 0.1172 g AgBr.

$C_{17}H_{18}NO_2Br$. Ber. C 58.62, H 5.17, Br 22.99.

Gef. » 58.28, » 5.19, » 23.29.

Das Jodmethylat, welches farblose Nadeln vom Schmp. 200° darstellt, kann gleichfalls in oben beschriebener Weise erhalten werden.

0.2030 g Sbst.: 0.1743 g AgBr + AgJ.

$C_{17}H_{18}NO_2Br.CH_3J$. Ber. Br + J 42.24. Gef. Br + J 42.02.

Beim Stehen der Chloroformlösung mit der berechneten Menge Phenylisocyanat entsteht der entsprechende Carbanilidsäureester, der beim Versetzen der Lösung mit Petroläther in farblosen, bei 204° schmelzenden Nadeln sich ausscheidet.

0.1483 g Sbst.: 0.3391 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1318 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{24}H_{23}N_2O_3Br$. Ber. C 61.67, H 4.91, N 5.98.

Gef. » 62.36, » 4.98, » 5.81.

Wird Chloro- oder Bromo-Morphid mit 20 Theilen alkoholischen Kaliumsulfhydrats kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich Halogenkalium ab. Das Reactionsproduct verdünnt man mit Wasser, sättigt mit Kohlensäure und zieht mit Chloroform aus. Diese Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten das Bisthiomorphid als

amorphe Masse, die sich durch Umkrystallisiren in kleine, bei 201° schmelzende Nadeln verwandelt.

0.1660 g Sbst.: 0.4117 g CO₂, 0.0944 g H₂O. — 0.1268 g Sbst.: 0.0986 g BaSO₄.

(C₁₇H₁₉NO₂S)₂. Ber. C 67.77, H 6.31, S 10.63.

Gef. » 67.64, » 6.32, » 10.68.

Die Methylierung mit Natriummethylat und mehr als 2 Mol.-Gew. Jodmethyl führt zum Bisthiocodid-jodmethylat, welches in Nadeln vom Schmp. 253¹ krystallisirt.

0.0952 g Sbst.: 0.0490 g AgJ, 0.0487 g BaSO₄.

(C₁₉H₂₃NO₂SJ)₂. Ber. S 7.02, J 27.85.

Gef. » 7.05, » 27.81.

Die diesem Jodmethylat zu Grunde liegende tertiäre Base lässt sich auch aus dem Bromocodid¹⁾ in oben beschriebener Weise erhalten.

Das Bisthiocodid ist in Alkalien löslich; aus Alkohol krystallisiert es in Blättchen vom Schmp. 200° (corr.).

0.1891 g Sbst.: 0.4773 g CO₂, 0.1101 g H₂O.

(C₁₈H₂₀NO₂S)₂. Ber. C 68.79, H 6.37.

Gef. » 68.84, » 6.50.

0.0984 g in 20.36 g Benzol 0.040⁰ Depression.

0.1202 » » » 0.053⁰ »

0.1651 » » » 0.071⁰ ■

C₂₆H₄₀N₂O₄S₂. Ber. M 628. Gef. M 604, 557, 571.

Das hieraus darstellbare Jodmethylat stimmt in seinen Eigenschaften mit dem eben beschriebenen überein.

0.1992 g Sbst.: 0.3687 g CO₂, 0.0924 g H₂O.

(C₁₉H₂₃NO₂SJ)₂. Ber. C 50.01, H 5.05.

Gef. » 50.28, » 5.19.

Zur Darstellung des Aethylthiocodids¹⁾ fügt man zu einer Lösung von 1.1 g Natrium in 40 ccm Alkohol 4.3 ccm Mercaptan und 3.6 g Bromocodid und erhitzt unter Durchleiten von Wasserstoff circa eine Stunde. Die im Vacuum stark eingedampfte Lösung wird mit Wasser und Aether aufgenommen, beim Einengen der ätherischen Lösung scheidet sich das Aethylthiocodid krystallinisch ab und kann aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmp. 145° (corr.) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt ca. 90 pCt. der Theorie.

0.1708 g Sbst.: 0.4357 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.2265 g Sbst.: 0.1530 g BaSO₄.

C₂₀H₂₅NO₂S. Ber. C 69.97, H 7.29, S 9.33.

Gef. » 69.57, » 7.47, » 9.25.

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

II. Halogenderivate des α -Methyl-morphimethins.

(Gemeinsam mit E. Kutzt¹) und H. Roth²) bearbeitet.)

Bei dem Versuch, das Chloromethyl-morphimethin durch Spalten des Chlorocodidjodmethylates mit Natronlauge zu gewinnen, konnten nur halogenfreie, amorphe Producte isolirt werden.

Das zur Spaltung verwendete Jodmethylat wurde beim Versetzen einer Lösung von Chlorocodid in 20 Theilen Aceton mit Jodmethyl erhalten. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es fast farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 166—167°.

0.2040 g Sbst.: 0.3691 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.2177 g Sbst.: 6.1 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1516 g Sbst.: 0.1246 g AgCl + AgJ.

C₁₉H₂₃NO₂ClJ. Ber. C 49.62, H 5.00, N 3.04, Cl + J 35.38.
Gef. » 49.34, » 5.08, » 3.21, » 35.29.

Der Ersatz des alkoholischen Hydroxyls im α -Methylmorphimethin gelingt, wenn man die Lösung von 10 g der Base in 15 ccm Chloroform zu 3 ccm Phosphortrichlorid, gelöst in 10 ccm Chloroform, hinzugibt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Sodann wird die Lösung unter stetem Umrühren in eine reichliche Menge Aether gegossen und die Masse mit dem Glasstabe verrieben, bis sie körnig geworden ist. Nach nochmaligem Decantiren mit Aether filtrirt man ab und bringt das sehr hygroskopische Product rasch in den Exsiccator. Das trockne Chlorhydrat wird zunächst in sehr wenig warmem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, abgekühlt und mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt. Dabei scheidet sich die Verbindung als dicker, aus feinen Nadeln bestehender Krystallbrei ab und kann nunmehr nach dem Abfiltriren und Trocknen durch Lösen in absolutem, warmem Alkohol, Zusatz von Aether und Abkühlen in gut ausgebildeten, zu Büscheln gruppirten Nadeln erhalten werden. Das Chloromethyl-morphimethin-Chlorhydrat schmilzt bei 177—178°(corr.). Die Ausbeute beträgt ca. 17 pCt. der Theorie.

0.1602 g Sbst.: 0.3624 g CO₂, 0.0949 g H₂O. — 0.1511 g Sbst.: 0.1174 g AgCl.

C₁₉H₂₂NO₂Cl.HCl. Ber. C 61.96, H 6.25, Cl 19.29.
Gef. » 61.70, » 6.64, » 19.21.

Es gelang nicht, die freie Base krystallisirt zu erhalten. Zur Charakterisirung wurde das Jodmethylat hergestellt. Dieses entsteht, wenn man das Chlorhydrat in ca. 50 Theilen Wasser löst, die Base mit Aether nimmt und nach dem Trocknen zu dieser Lösung Jodmethyl hinzugibt. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wird in ca. 20 Theilen Aceton suspendirt und durch Zufügen von 3—4 Theilen Methylalkohol unter Erwärmen

¹) Inaug.-Diss., Berlin 1902.

²) Inaug.-Diss., Berlin 1906.

gelöst. Auf Zusatz von Aether scheidet sich das Jodmethylat in feinen Nadeln ab, die bei 163° (corr.) schmelzen.

0.1695 g Sbst.: 0.3126 g CO_2 , 0.0847 g H_2O . — 0.1674 g Sbst.: 0.1321 g $\text{AgCl} + \text{AgJ}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Ber. C 50.71, H 5.28, Cl + J 34.29.
Gef. » 50.30, » 5.60, » 33.88.

Wie oben erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von Phosphor-trichlorid auf α -Methylmorphimethin ohne Lösungsmittel das Chlorhydrat des Phosphorigsäureesters. Die Isolirung dieser Verbindung verläuft analog jener des Chlorderivates. Beide Verbindungen unterscheiden sich weder durch den Schmelzpunkt, noch durch die Krystallform, ein Gemisch der beiden verschiedenen zusammengesetzten Verbindungen zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Die Ausbeute an dem Ester beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.2122 g Sbst.: 0.4315 g CO_2 , 0.1172 g H_2O . — 0.1510 g Sbst.: 0.0504 g AgCl , 0.0386 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{P}(\text{OH})_2\cdot\text{HCl}$. Ber. C 55.14, H 6.05, Cl 8.59, P 7.49.
Gef. » 55.46, » 6.19, » 8.23, » 7.12.

Bei der Spaltung mit Essigsäureanhydrid durch Kochen oder Erhitzen im Rohr entsteht aus dem Chloromethylmorphimethinchlorhydrat in gleicher Weise, wie es Knorr¹⁾ beim α -Methylmorphimethin aufgefunden hat, als stickstofffreier Theil Acetylmethylmorphol. Dieses lässt sich aus dem Reactionsproduct nach dem Versetzen mit Wasser und Neutralisiren mit Natriumcarbonat durch Ausäthern isoliren; nach dem Umkrystalliren aus Alkohol fanden wir den Schmelzpunkt des Acetyl-methyl-morphols bei 129° (nach Knorr 131°).

0 1580 g Sbst.: 0.4444 g CO_2 , 0.0749 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 76.71, » 5.31.

Zum weiteren Vergleich stellten wir das Chinon dar, welches, wie erforderlich, bei $207\text{--}209^{\circ}$ (corr.) schmolz.

Bei der Isolirung des stickstoffhaltigen Theiles empfiehlt es sich, auf die Gewinnung des Phenanthrenderivates zu verzichten und die nach dem Erhitzen erhaltene Essigsäureanhydridlösung mit Wasser aufzukochen, mit Natronlauge zu übersättigen und zu destilliren. Die basischen Spaltproducte sind verschiedene, je nach den bei der Spaltung eingehaltenen Versuchsbedingungen.

1. Spaltung durch 60-stündiges Erhitzen mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid im Rohr bei 170° .

Beim Abdestilliren der Basen geht zunächst ein Gemisch in einer Ausbeute von ca. 30 pCt. leicht über, dessen Trennung bei der zur Verarbeitung

¹⁾ Diese Berichte 22, 181, 1113 [1889]; 27, 1144 [1894].

gelangten geringen Menge nicht ausgeführt werden konnte. Das Goldsalz dieses Gemenges schmilzt unscharf gegen 180° und erweist sich unter dem Mikroskop nicht als einheitlich, auch fractionirte Krystallisation gestattete keine Trennung. Aus den nächsten, wesentlich langsamer in einer Ausbeute von ca. 35 pCt. übergelassenen Fractionen liess sich ein in Wasser sehr leicht lösliches Goldsalz gewinnen, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren sich als einheitlich unter dem Mikroskop erwies, aus rothgelben Prismen bestand und den Schmp. 147° zeigte. Die Analyse, sowie ein Vergleich mit Methyl-oxäthylamin (Schmelzpunkt, Krystallform, Mischprobe) ergab die Identität mit diesem.

0.3120 g Sbst.: 0.0966 g CO_2 , 0.0649 g H_2O , 0.1461 g Au. — 0.2615 g Sbst.: 0.1240 g Au.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{ONAuCl}_4$. Ber. C 8.67, H 2.41, Au 47.47.

Gef. » 8.44, » 2.31, » 46.82, 47.49.

2. Spaltung durch 8-stündiges Kochen mit der 8-fachen Menge Essigsäureanhydrid im Oelbade.

Bereits während des Erhitzens scheiden sich Krystalle in geringer Menge ab, die Halogen enthalten, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind und beim Erhitzen mit Natronlauge eine halogenfreie Base liefern, deren Goldsalz bei 230° sich zersetzte. (Goldsalz »A«.) (Vor dem Erhitzen mit Natronlauge lässt sich ein Goldsalz vom Zersetzungspunkt 290° isoliren, dessen Menge jedoch zur Analyse zu gering war.)

In grösserer Menge wurde das bei 230° sich zersetzende Goldsalz nach der Verarbeitung der Essigsäureanhydridlösung erhalten. Beim Erhitzen der alkalisch gemachten Lösung geht in einer Ausbeute von 65 pCt. der Theorie auch hier ein Basengemenge über, das nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung ein theilweise erstarrendes Chlorhydrat ergibt, welches zum Theil leicht in Alkohol löslich ist. Aus diesem lässt sich durch fractionirte Fällung mit Goldchlorid ein einheitliches, in Wasser lösliches Doppelsalz gewinnen, das aus 6 Theilen Wasser in hellgelben Nadeln vom Schmp. $203\text{--}204^{\circ}$ (corr.) krystallisirt. Dieses ist identisch mit dem Aurochlorat des Dimethyl-oxäthylamins.

0.2446 g Sbst.: 6.6 ccm N (20° , 771 mm). — 0.3079 g Sbst.: 0.1195 g CO_2 , 0.0690 g H_2O . — 0.3018 g Sbst.: 0.1201 g CO_2 , 0.0672 g H_2O , 0.1351 g Au. — 0.2777 g Sbst.: 0.1274 g Au, 0.3700 g AgCl . — 0.2608 g Sbst.: 0.1195 g Au.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NOCl}_4\text{Au}$.

Ber. C 11.19, H 2.80, N 3.28, Cl 33.10, Au 45.92.

Gef. » 10.62, 10.85, » 2.50, 2.48, » 3.14, » 32.94, » 44.76, 46.28, 45.82.

Das in Alkohol schwer lösliche Goldsalz ist leicht in Wasser löslich und liefert mit Goldchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, das aus 100 Theilen Wasser in meist viereckigen, länglichen Blättchen krystallisirt, die häufig zu Sternen vereinigt sind. Der Zersetzungspunkt liegt bei 230° . Die Analyse ergab Zahlen, welche die gleichen wie die für das Aurochlorat des Tetramethyläthylendiamins geforderten sind, doch unterscheidet das Product sich von diesem

durch den erheblich höher liegenden Zersetzungspunkt. Freund¹⁾ giebt für das gleiche Salz den Zersetzungspunkt 170—205°, Knorr den Zersetzungspunkt²⁾ 212° an.

0.2855 g Sbst.: 0.0943 g CO₂, 0.0535 g H₂O, 0.1413 g Au. — 0.1495 g Sbst.: 0.0738 g Au.

C₃H₉NCl₄Au. Ber. C 9.05, H 2.25, Au 49.50.

Gef. » 9.01, » 2.08, » 49.49, 49.36.

Versucht man, die Chlorirung des α -Methylmorphimethins in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid statt mit Trichlorid auszuführen, so werden zwei Chloratome eingeführt. Eingehenderes über diese Verbindung, die sich vom Ausgangsmaterial durch einen Mehrgehalt von zwei Chloratomen unterscheidet, konnte nicht ermittelt werden, da ausser dem Jodmethylat keine weiteren krystallisirenden Derivate zu erhalten waren.

Die Lösung von 20 g α -Methylmorphimethin in 60 ccm Chloroform wird mit 50 g Pentachlorid in 100 ccm Chloroform unter Kühlung versetzt. Nach 24-stündigem Stehen filtrirt man in Aether, löst nach dem Isoliren und Trocknen das erhaltene Chlorhydrat in Wasser und fällt mit Kaliumcarbonatlösung. Das Dichlormethylmorphimethin bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton glänzende Nadeln vom Zersetzungspunkt 180—181°. Die Ausbeute beträgt ca. 25 pCt. der Theorie.

0.1459 g Sbst.: 0.3169 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.1959 g Sbst.: 0.1459 g AgCl. — 0.2353 g Sbst.: 7.2 ccm N (17.5°, 765 mm). — 0.2011 g Sbst.: 0.4379 g CO₂, 0.1086 g H₂O. — 0.1251 g Sbst.: 0.0949 g AgCl. — 0.1358 g Sbst.: 0.2963 g CO₂, 0.0749 g H₂O. — 0.2200 g Sbst.: 6.9 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₉H₂₃NO₃Cl₂.

Ber. C 59.37, H 5.99, N 3.65, Cl 18.49.

Gef. » 59.24, 59.38, 59.50, » 5.99, 6.00, 6.13, » 3.57, 3.60, » 18.42, 18.77.

Wird die Acetonlösung dieser Verbindung mit Jodmethyl versetzt, so fällt nach 24 stündigem Stehen durch Aetherzusatz das Jodmethylat in Flocken aus, die bald krystallinisch werden. Durch Lösen in Aceton und Fällen mit Petroläther gereinigt, zeigt die Substanz den Zersetzungspunkt 153—154°.

0.1456 g Sbst.: 0.2416 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1499 g Sbst.: 0.1479 g AgCl + AgJ.

C₁₉H₂₃NO₃Cl₂.CH₃J. Ber. C 45.63, H 4.94, Cl + J 37.64.

Gef. » 45.26, » 5.21, » 37.33.

Die Zerlegung des Dichlormethylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid führt bezüglich der basischen Spaltproducte zu dem gleichen Resultat, wie die des Chloromethylmorphimethins. Als Phenanthren-derivat entsteht dagegen ein Diacetoxy-methoxy-phenanthren.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1384 [1897].

²⁾ Diese Berichte 37, 3495 [1904].

Dieses entsteht in etwas reinerer Form als beim Erhitzen im Rohr bei der Spaltung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Der mit Kaliumcarbonat neutralisirten Lösung wird das Product durch Aether entzogen und nach dem Verdampfen des Aethers aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet Nadeln vom Schmp. 202—204°.

Die Spaltung erfolgte zu ca. 65 pCt.; an reinem Phenanthren-derivat konnten ca. 10 pCt. der Theorie erhalten werden.

0.1481 g Sbst.: 0.3828 g CO₂, 0.0679 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₅. Ber. C 70.37, H 4.94.

Gef. » 70.49, » 5.09.

Knorr giebt für das beim Abbau des Oxycodains entstehende Spaltproduct gleicher Constitution an: flimmernde Nadelchen vom Schmp. 201°.

Durch die Oxydation des von uns erhaltenen Trioxyphenanthren-derivates zum Methyl-acetyl-morpholchinon (3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon) gelang es uns, den Nachweis für die Stellung der Oxygruppen in 3 und 4 zu liefern; fraglich bleibt nur, ob die dritte an dem Brückenkohlenstoff 9 oder 10 sich befindet. Das vorgenannte Trioxyphenanthren-derivat vom Schmp. 202—204° ist somit als 3-Methoxy-4.9 (oder 4.10)-diacetoxyphenanthren zu bezeichnen.

Die bei den Spaltungen der Chlorderivate durch Kochen mit Essigsäureanhydrid neben Dimethyloxäthylamin erhaltene Base von der Zusammensetzung des Tetramethyläthylendiamins entsteht unter den gleichen Bedingungen auch aus α -Methylmorphimethin. Das Aurochlorat zersetzt sich bei 230°, das Pikrat bei 285°. Knorr¹⁾ giebt für das Pikrat des Tetramethyläthylendiamins den Zersetzungspunkt 255° an.

Analyse des Pikrats:

0.1265 g Sbst.: 21.5 ccm N (19°, 759 mm).

(C₉H₁₁N₄O₇)₂. Ber. N 19.51. Gef. N 19.51.

Im Laufe dieser Untersuchungen wurde ferner dargestellt das Benzoylcodein (aus Codein und Benzoylchlorid, bereits von Beckett und Wright auf anderem Wege gewonnen) und hieraus dessen Jodmethylat erhalten, das in Nadeln vom Schmp. 254° (corr.) krystallisirt.

0.1479 g Sbst.: 0.3090 g CO₂, 0.0698 g H₂O.

C₂₆H₂₈NO₄J. Ber. C 57.25, H 5.14.

Gef. » 56.98, » 5.27.

In analoger Weise entsteht das Benzoyl- α -Methylmorphimethin, welches Nadeln vom Schmp. 182—183° darstellt:

¹⁾ Diese Berichte 37, 3495 [1904].

0.1530 g Sbst.: 0.0488 g AgCl.

$C_{26}H_{26}NO_4Cl$. Ber. Cl 7.83. Gef. Cl 7.89,

sowie dessen Jodmethylat vom Schmp. 188°.

0.1987 g Sbst.: 0.4197 g CO_2 , 0.0983 g H_2O . — 0.2030 g Sbst.: 0.0842 g JAg.

$C_{27}H_{30}NO_4J$. Ber. C 57.96, H 5.37, J 22.72.

Gef. » 57.61, » 5.50, » 22.42.

In Benzollösung lassen sich aus Codeïn und α -Methylmorphimethin durch Einwirkung von Phenylisocyanat in der Kälte leicht die entsprechenden Carbanilidsäureester gewinnen. Dieses Codeïnderivat krystallisirt in Prismen vom Schmp. 141°.

Das Jodmethylat der Verbindung wird aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 255—260° erhalten.

0.1635 g Sbst.: 0.3342 g CO_2 , 0.0846 g H_2O . — 0.2372 g Sbst.: 0.0989 g AgJ.

$C_{26}H_{29}N_2O_4J$. Ber. C 55.71, H 5.18, J 22.68.

Gef. » 55.75, » 5.79, » 22.53.

Der Carbanilidsäureester des α -Methylmorphimethins bildet Nadeln vom Schmp. 122—123°.

0.2532 g Sbst.: 0.6692 g CO_2 , 0.1466 g H_2O . — 0.1138 g Sbst.: 6.5 ccm. N (17°, 743 mm).

$C_{26}H_{28}N_2O_4$. Ber. C 72.22, H 6.48, N 6.48.

Gef. » 72.08, » 6.43, » 6.48.

Das aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Jodmethylat dieses Esters schmilzt bei 251° (corr.).

0.3236 g Sbst.: 0.1320 g AgJ.

$C_{27}H_{31}N_2O_4J$. Ber. J 22.18. Gef. J 22.04.

Im Anschluss an die am Anfang dieser Abhandlung beschriebenen Versuche über Einwirkung flüssiger Salzsäure auf Morphin ist eine analoge Untersuchung über das Verhalten des Methylmorphimethins sowie des Thebäins gegen dieses Reagens im Gange.