

704. Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein: Ueber ein
fünftes Methylmorphimethin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. December 1906.)

Man kennt vier Methylmorphimethine, welche als α -, β -, γ - und δ -Verbindung unterschieden werden.

Das von Hesse¹⁾ und Grimaux²⁾ entdeckte α -Methylmorphimethin entsteht aus dem Codeinjodmethylat unter dem Einflusse heisser Alkalilaugen.

In gleicher Weise behandelt, liefert das Isocodeinjodmethylat das γ -Isomere³⁾.

α - und γ -Methylmorphimethin lassen sich nach Knorr's⁴⁾ Methode durch Erwärmen mit einer weingeistigen Kaliumhydroxydlösung in das β - und δ -Isomere umlagern.

Ein fünftes Methylmorphimethin konnten wir durch Kochen des in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Pseudocodeinjodmethylats mit Natronlauge gewinnen. Wir wollen es in der Folge kurz als ε -Isomeres bezeichnen.

Zu der kochenden Lösung von 10 g Pseudocodeinjodmethylat in 100 ccm Wasser wurden 25 ccm ebenfalls kochender 25-procentiger Natronlauge gefügt. Die Mischung blieb einige Augenblicke klar, dann trat plötzlich Trübung ein, und es schied sich beim Kochen im Verlauf einiger Minuten ein wasserhelles Oel ab, das beim Abkühlen und Umschütteln zu harten Glasperlen erstarrte. Die Base wurde in Aether aufgenommen und mit Pottasche getrocknet. Sie hinterblieb aus dem Aether in quantitativer Ausbeute als helles, zähes Oel, das vorläufig nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Die Base kam deshalb in Form ihres Hydrochlorats zur Analyse. Sie wurde in 10-procentiger alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure und dann so lange mit Aether versetzt, bis eine entstehende Trübung beim Umschütteln gerade noch verschwand. Es krystallisirte dann das Hydrochlorat in guter Ausbeute in rein weissen Krystallen aus, die nach vorübergehendem Sintern bei ca. 150° unter Aufschäumen schmelzen.

¹⁾ Hesse, Pharm. Journ. Franc. [3] 12, 157; Ann. d. Chem. 222, 218 [1884].

²⁾ Grimaux, Compt. rend. 92, 1140, 1228; 93, 591; A. ch. [5] 27, 276.

³⁾ Schryver und Lees, Journ. chem. Soc. 79, 577 [1901].

⁴⁾ Knorr und Smiles, diese Berichte 35, 3009 [1902]; Knorr und Hawthorne, diese Berichte 35, 3012 [1902].

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus viel Aceton umkrystallisirt. Sie kam beim Erkalten langsam, aber ziemlich vollständig in krystallwasserhaltigen, grossen, glänzenden Würfeln heraus, die ebenfalls den oben angegebenen Zersetzungspunkt zeigen.

0.3426 g Sbst.: 0.7805 g CO₂, 0.2189 g H₂O. — 0.2920 g Sbst.: 0.1130 g AgCl. — 0.3943 g Sbst.: 0.0165 g Verlust beim Schmelzen.

C₁₉H₂₃NO₃.HCl + H₂O. Ber. C 62.04, H 7.07, Cl 9.66, H₂O 4.89.
Gef. » 62.16, » 7.10, » 9.61, » 4.18.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

0.3778 g Sbst.: 0.1548 g AgCl.

C₁₉H₂₃NO₃.HCl. Ber. Cl 10.16. Gef. Cl 10.12.

Jodmethylat des ε-Methylmorphimethins.

Die mit überschüssigem Jodmethyl versetzte alkoholische Lösung des ε-Methylmorphimethins schied nach kurzer Zeit ein öliges Jodmethylat aus, das beim Verreiben mit Aether allmählich erstarrte.

Aus Aceton oder Wasser krystallisirte die Verbindung in Nadeln, die unscharf bei ca. 195—200° schmelzen.

Die Jodmethylate der vier isomeren Methylmorphimethine schmelzen beträchtlich höher (α bei 245°, β bei 300°, γ bei 265°, δ bei 283°).

Analyse der bei 125° getrockneten Substanz:

0.2988 g Sbst.: 0.5722 g CO₂, 0.1625 g H₂O. — 0.2670 g Sbst.: 0.1360 g AgJ.

C₁₉H₂₃NO₃.CH₃J. Ber. C 52.75, H 5.71, J 27.91.
Gef. » 52.23, » 6.02, » 27.53.

Jodmethylat des Acetyl-ε-Methylmorphimethins.

Mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, liefert das ε-Methylmorphimethin ein Acetylderivat, das in bekannter Weise isolirt wurde. Wir erhielten die Verbindung als zähes Oel, das bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Sie wurde deshalb in Form ihres gut krystallisirenden Jodmethylats zur Analyse gebracht.

Das Jodmethylat der Acetylverbindung unterscheidet sich von demjenigen des ε-Methylmorphimethins charakteristisch durch die geringere Löslichkeit in Methylalkohol und Wasser. Noch aus der einprocentigen Lösung in heissem Wasser kann man beim Abkühlen eine Krystallisation dieses schwer löslichen Salzes beobachten. Es krystallisirt in Nadeln, die bei 205—210° schmelzen.

0.2547 g Sbst.: 0.1200 g AgJ.

C₂₁H₂₅NO₄.CH₃J. Ber. J 25.56. Gef. J 25.46.

Das ϵ -Methylmorphimethin ist linksdrehend und unterscheidet sich dadurch scharf von den isomeren β -, γ - und δ -Methylmorphimethinen. Der Unterschied von ϵ - und α -Methylmorphimethin ist am deutlichsten aus dem Vergleiche der chlorwasserstoffsaurer Salze und der Jodmethylate beider Basen ersichtlich.

	α -Methylmorphimethin	ϵ -Methylmorphimethin
Hydrochlorat aus Aceton krystallisirt	enthält 2 Mol. Wasser, Nadeln, schmilzt unter Auf- schäumen bei ca. 105 ⁰ .	enthält 1 Mol. Wasser, Würfel, schmilzt unter Auf- schäumen bei ca. 150 ⁰ .
Jodmethylat aus Wasser krystallisirt	sternförmig gruppirte Blättchen, Schmp. 245 ⁰ .	Nadeln. Schmp. 195—200 ⁰ .

Wir werden bemüht sein, das ϵ -Methylmorphimethin durch Erwärmen mit weingeistigem Kali in ein sechstes Isomeres umzulagern. Durch Oxydation der drei isomeren Codeïne zu Codeïnonen und Reduction der zugehörigen Bromo- und Chloro-Codide zu Desoxycodëinen hoffen wir feststellen zu können, ob die fünf Methylmorphimethine lediglich als stereoisomer oder zum Theil auch als structurisomer anzu-
sehen sind.

Mit der näheren Untersuchung und dem Abbau des ϵ -Methylmorphimethins ist Hr. stud. Butler im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

705. F. W. Semmler: Zur Kenntniss der Bestandtheile ätherischer Oele. I. Aufspaltung des bicyclischen Trioceansystems im Sabinen und Tanacetone.

II. Ueber eine neue Reihe von Terpenen (Cyclopentadiëne).

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

(Eingegangen am 11. December 1906; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

1. Ueber die bisher bekannten Aufspaltungen bicyclischer Systeme (des Pentocean-, Tetrocean- und Triocean-Systems).

Bekanntlich gelangen wir vom Borneol aus, dem ein bicyclisches System zweier Fünfringe zukommt, durch Aufspaltung des einen Fünfrings und unter gleichzeitiger Schaffung eines neuen Fünfrings zum Camphen, das demnach seinerseits wiederum ein bicyclisches System zweier Fünfringe enthält. Umgekehrt können wir vom Camphen