

Eine Verminderung des Gehaltes an salpetriger Säure von 1.4 auf 0.05 pCt. scheint auf die Reaktion nur einen geringen Einfluß auszuüben. Diese Säure ganz auszuschließen, dürfte überhaupt nicht möglich sein; fehlt sie beim Beginn der Umsetzung auch völlig, so läßt sie sich nach kurzer Zeit in dem Gemisch doch wieder nachweisen.

#### Säuren.

Die Versuche erstreckten sich bisher nur auf die Benzoesäure. Die Resultate waren ähnliche wie beim Toluol; das sich bildende Produkt erwies sich als *m*-Nitro-benzoesäure.

### 55. Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein: Notiz über das Verhalten des Chlorokodids bei der Reduktion.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. Januar 1907.)

Die Reduktion des Chlorokodids ist zuerst von Göhlich<sup>1)</sup> versucht worden. Er fand, daß das Chloratom sehr fest gebunden sei: »Weder durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure, noch von Natrium in alkoholischer Lösung gelang es, das Chloratom des Chlorokodids zu eliminieren und durch Wasserstoff zu ersetzen.«

Dagegen konnte nach einer Privatmitteilung Hr. Fritz Ach durch Reduktion des Chlorokodids eine Base vom Schmelzpunkt 126°—127° gewinnen, die er als Desoxykodein ansprach.

Unter diesem Namen findet sich in der Literatur eine Substanz flüchtig beschrieben, die Wright<sup>2)</sup> beim Erwärmen von Kodein mit Bromwasserstoffsäure neben Bromokodid und Bromtetrakodein (?) erhalten hat. Die spärlichen Angaben Wrights lassen nicht entscheiden, ob er die gleiche Substanz wie Ach in unreinem Zustande in Händen gehabt hat.

Auch E. Vongerichten und F. Müller<sup>3)</sup> haben vor einigen Jahren gelegentlich beobachtet, daß das Chlor aus dem Chlorokodid

<sup>1)</sup> Archiv der Pharmazie **231**, 254 [1893].

<sup>2)</sup> Jahresberichte f. Chem. **1871**, 778.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 1591 [1903]. In dieser Arbeit »Über Apokodein und Piperidokodid« findet sich auch die Bemerkung eingestreut, daß durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Chlorokodid unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure Pseudokodein neben anderen Produkten entstehe. Zu unserem Bedauern sind wir auf diese kurze Bemerkung erst vor einigen Tagen aufmerksam geworden, so daß dieselbe in unserer kurzen Mitteilung über Pseudokodein (diese Berichte **39**, 4409 [1906]) nicht zitiert worden ist.

durch Natrium und Alkohol eliminiert wird, haben aber, wie Hr. Vongerichten auf eine Anfrage hin mitteilt, diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

John Hawthorne<sup>1)</sup>, der auf Veranlassung des einen von uns die Reduktion des Chlorokodids eingehender untersucht hat, erhielt bei Anwendung von Natrium und Alkohol, Natrium und Amylalkohol oder Zinn und Salzsäure, die von Ach beobachtete Substanz, konnte sie aber nicht völlig chlorfrei gewinnen, weshalb er auf ein näheres Studium der Verbindung verzichtete.

Wir haben jetzt die Untersuchung des Desoxykodeins wieder aufgenommen, um den Abbau dieser Base durchzuführen, und konnten sie durch Reduktion des Chlorokodids mit Zinkstaub und Salzsäure oder Natrium und Alkohol in völlig reinem Zustande gewinnen.

Die Substanz krystallisiert aus Äther in derben, aus verdünntem Methylalkohol in schimmernden, häufig sechsseitigen Blättchen, welche ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten und deshalb bei längerem Erhitzen über 100° unter Wasserabgabe allmählich zusammensintern. Bei raschem Erhitzen schmilzt die Substanz unter vorhergehendem starkem Sintern bei ca. 126° unter Aufschäumen zu einem klaren, farblosen Öl. Das getrocknete Desoxykodein erstarrt glasig und zeigt keine Neigung zur Krystallisation.

Analyse der krystallwasserhaltigen Base, dargestellt mit Zink und Salzsäure:

0.2424 g Sbst.: 0.6554 g CO<sub>2</sub>, 0.1673 g H<sub>2</sub>O. — 0.2210 g Sbst.: 0.5994 g CO<sub>2</sub>, 0.1512 g H<sub>2</sub>O. — 0.2555 g Sbst.: 0.0075 g Verlust bei 105°.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> + ½ H<sub>2</sub>O. Ber. C 73.97, H 7.53, H<sub>2</sub>O 3.09.  
Gef. » 73.74, 73.97, » 7.67, 7.60, » 2.94.

Analyse des getrockneten Desoxykodeins:

0.2480 g Sbst.: 0.6910 g CO<sub>2</sub>, 0.1651 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 76.32, H 7.42.  
Gef. » 75.99, » 7.40.

Das Desoxykodein liefert gut krystallisierende Salze. Charakteristisch ist das in absolutem Alkohol schwer lösliche Hydrochlorat, das aus Alkohol in derben Prismen krystallisiert, die bei ca. 165° unter Aufschäumen schmelzen.

Mit der näheren Untersuchung des Chlorokodids und Desoxykodeins und mit dem Abbau dieser Base ist Hr. stud. Waentig im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

<sup>1)</sup> »Beiträge zur Kenntnis des Morphins.« Dissertation, Jena 1903.