

267. L. Tschugaeff: Über komplexe Verbindungen organischer Imide. IV¹⁾: Ein Beitrag zur Kenntnis der Biuretreaktion.

[IX. Mitteilung über Komplexverbindungen aus dem chem. Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 28. März 1907.)

Vor etwa 3 Jahren²⁾ habe ich in dieser Zeitschrift über eine Reihe eigentümlicher Komplexverbindungen des Succinimidkupfers berichtet, welche den Atomkomplex $(\text{Su})_2\text{Cu}^3)$ in Verbindung mit 2 Mol. Ammoniak resp. aliphatischer Amine enthalten und sich durch abnorme (rote) Farbe und durch verhältnismäßig großen Beständigkeitsgrad auszeichnen.

Im weiteren Verfolg dieser Untersuchung habe ich u. a. feststellen können, daß die Fähigkeit, Komplexe vom Typus $(\text{Su})_2\text{Cu}.2a^4)$ zu bilden, eine recht allgemeine Eigenschaft der verschiedenartigsten (namentlich primären) aliphatischen Amine, sowie der Imide zweibasischer organischer Carbonsäuren⁵⁾ ist.

Auch eine Reihe gelber Nickelverbindungen von ganz ähnlicher Zusammensetzung ist seither dargestellt und beschrieben worden⁶⁾.

In dieser Mitteilung will ich nun auf eine andere, ebenfalls recht charakteristische Verbindungsreihe aufmerksam machen, deren Vertreter durch Wechselwirkung von Kupfersalzen (Chlorid, Acetat) mit Säureimiden in Gegenwart von freien Alkalien entstehen.

Die Existenz dieser alkalihaltigen Verbindungen ist bereits in meiner ersten Mitteilung (1904) und zwar mit folgenden Worten⁷⁾ angedeutet worden: »Andererseits bekommt man aus Succinimid, Kupfer-

¹⁾ Die früheren Mitteilungen: Diese Berichte **37**, 1479 [1904]; **38**, 2899 [1905]; **39**, 3190 [1906].

²⁾ Diese Berichte **37**, 1479 [1904].

³⁾ $\text{Su} = \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \dots$

⁴⁾ a = Amin.

⁵⁾ In meiner Schrift: »Untersuchungen über Komplexverbindungen« Moskau 1906 (russisch) sind rot gefärbte Komplexe des Phthalimids $(\text{Ph})_2\text{Cu}.2\text{NH}_3$ und des Glufarimids $(\text{Gl})_2\text{Cu}.2\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{NH}_2$, $(\text{Gl})_2\text{Cu}.2(\text{CH}_3)_2\text{NH}.2\text{H}_2\text{O}$ usw. beschrieben.

⁶⁾ Zu gleicher Zeit habe ich auch die aminfreien Kupfer- und Nickelverbindungen $(\text{Su})_2\text{Cu}.6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{Su})_2.8\text{H}_2\text{O}$ isoliert. Fast gleichzeitig mit mir hat diese Verbindungen (auf anderem Wege) auch H. Ley mit seinen Mitarbeitern dargestellt. (Diese Berichte **38**, 2199 [1903]; **39**, 2179 [1904]).

⁷⁾ Diese Berichte **37**, 1481 [1904].

chlorid und Kali eine gut krystallisierende Substanz von ziegelroter Farbe. Vielleicht gehört diese in die Reihe der von Schiff beschriebenen Verbindungen, durch deren Entstehen die Biuretreaktion der Eiweißkörper bedingt wird.«

Das Studium dieser merkwürdigen Verbindungen habe ich seitdem weiter verfolgt und über meine diesbezüglichen Beobachtungen im September 1906 eine vorläufige Mitteilung¹⁾ veröffentlicht. Durch die soeben erschienene²⁾ Abhandlung von H. Ley und F. Werner, in welcher ganz ähnliche Kupferalkaliverbindungen des Camphersäureimids und des Phthalimids beschrieben sind, finde ich mich jetzt veranlaßt, die von mir erhaltenen Resultate auch an dieser Stelle in aller Kürze mitzuteilen.

Zunächst sollen die Hauptergebnisse meiner Untersuchung in derselben Form, wie es in der eben zitierten russischen Mitteilung geschehen ist, resümiert werden.

1. Läßt man Alkalihydroxyde auf Kupfersalze (am besten das Acetat) und überschüssiges Succinimid in wäßrig-alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht eine Reihe charakteristischer, abnorm gefärbter Komplexverbindungen, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel $\text{Cu}(\text{Su})_4 \cdot \text{Me}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ³⁾ oder $(\text{Su})_2 \text{Cu} \cdot 2\text{SuMe} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Von dieser Reihe sind die folgenden Verbindungen in wohlkrystallisiertem Zustande dargestellt und analysiert worden:

	Farbe
$(\text{Su})_2 \text{Cu} \cdot 2\text{SuK} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2 \text{CuSu}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. . .	hellrotviolett.
$(\text{Su})_2 \text{Cu} \cdot 2\text{SuRb} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Rb}_2 \text{CuSu}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. . .	rotviolett.
$(\text{Su})_2 \text{Cu} \cdot 2\text{SuCs} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cs}_2 \text{CuSu}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. . .	rotviolett.
$(\text{Su})_2 \text{Cu} \cdot 2\text{SuNa} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2 \text{CuSu}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾ . . .	blau.
$(\text{Su})_2 \text{Cu} \cdot 2\text{SuLi} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2 \text{CuSu}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. . .	ultramarinblau.

2. In festem Zustande sind die Verbindungen recht beständig; mit Wasser zusammengebracht, erleiden sie jedoch weitgehende Hydrolyse, indem sich Kupferhydroxyd bzw. basische Kupfersalze abscheiden. In gelöstem Zustande lassen sich die Körper nur in Gegenwart von alkalihaltigem verdünntem Alkohol und überschüssigem Succinimid erhalten, und zwar zeigen derartige Lösungen denselben Farbenton wie die entsprechenden festen Verbindungen.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesellschaft **38**, 1083 [1905].

²⁾ Diese Berichte **40**, 705 [1907]. Vergl. auch diese Berichte **39**, 2180 [1906].

³⁾ Me = Metall der Alkaligruppe.

⁴⁾ In der russischen Mitteilung ist infolge eines Druckfehlers der Wassergehalt zu $4\text{H}_2\text{O}$ angegeben.

Unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie die Succinimidkupferverbindungen lassen sich alkalihaltige Succinimidnickelverbindungen darstellen. Dieselben stellen schön krystallisierende Körper von gelber Farbe vor, welche durch Wasser noch leichter als die Kupferderivate zersetzt werden. Das Studium dieser Nickelverbindungen, die in bezug auf ihre Zusammensetzung von den Kupferderivaten einige Abweichungen zu zeigen scheinen, ist noch nicht abgeschlossen und wird von uns weiter fortgesetzt.

Wie bereits erwähnt wurde, erinnern unsere Succinimidverbindungen unwillkürlich an die bekannten Kupfer- und Nickelverbindungen des Biurets und ähnlicher Körper, deren nähere Untersuchung wir den schönen Arbeiten von H. Schiff¹⁾ verdanken.

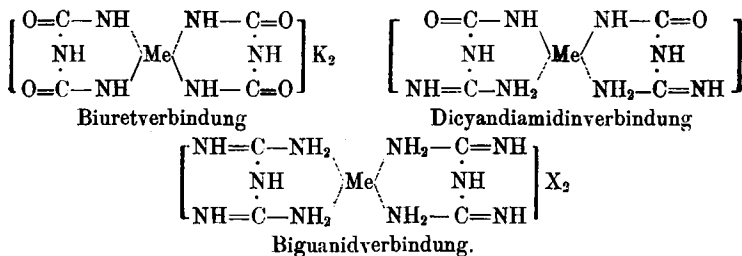
Fassen wir zunächst die Kalium-, Rubidium- und Caesiumverbindungen des Succinimidkupfers, deren Farbe mit derjenigen der Biuretkupferderivate fast zusammenfällt, ins Auge, so sehen wir, daß unsere Verbindungen sich von dem Schiff'schen Komplexen vor allem durch ihre geringere Beständigkeit gegenüber Wasser und ferner noch dadurch unterscheiden, daß in ihnen 4 Mol. Succinimid die 2 Mol. Biuret usw. vertreten.

Nun lassen sich aber, wie ich vor kurzem nachzuweisen versucht habe²⁾, die Komplexverbindungen des Biurets und ähnlicher Körper als cyclisch gebaute Verbindungen mit 5- bzw. 6-gliedrigen Ringen auffassen³⁾.

1) H. Schiff, Ann. d. Chem. **299**, 236 [1898]; **319**, 300 [1901]; **352**, 83 [1907].

2) Vergl. meine oben erwähnte Schrift über Komplexverbindungen, S. 136 ff.

3) Ohne auf diesen Gegenstand an dieser Stelle weiter einzugehen, möchte ich mich darauf beschränken, die folgenden Koordinationsformeln aufzustellen, welche einerseits die mutmaßliche Konstitution der Kupfer- bzw. Nickel-derivate des Biurets (und ähnlicher Körper) veranschaulichen und andererseits die nahe Analogie dieser Komplexverbindungen mit den entsprechenden Derivaten des Dicyandiamidins und des Biguanids hervortreten lassen (vergl. hierzu auch H. Ley, diese Berichte **40**, 705 [1907]):



Dem Kupfer- bzw. Nickelatom scheint hierbei die Koordinationszahl 4 zuzukommen, indem jedes organische (z. B. Biuret-) Molekül durch die Vermittlung der beiden aktiven Amidogruppen sich zweimal mit dem betreffenden Atom verbindet.

Nimmt man nun für die von mir dargestellten Komplexe die Koordinationsformeln $[\text{CuSu}_4]\text{K}_2$, $[\text{CuSu}_4]\text{Rb}_2$, $[\text{CuSu}_4]\text{Cs}_2$ an, indem man sie als Alkalisalze der komplexen Säure $[\text{CuSu}_4]\text{H}_2$ ¹⁾ auffaßt, so ergibt sich von selbst der Grund der verhältnismäßig geringeren Beständigkeit dieser Verbindungen, welchen ja natürlich keine cyclische Struktur im obigen Sinne zukommen kann. Auch die abweichende Zusammensetzung der Succinimidkomplexe erscheint wohl leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß jeder Succinimidrest nur eine Koordinationsstelle zu besetzen vermag.

Selbstverständlich müssen die obigen Formeln der rotviolettten Succinimidkomplexe durch weitere Studien kontrolliert bzw. auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Vielleicht werden hierüber Überführungsversuche nähere Auskunft geben.

Ein besonderes Interesse beansprucht die Existenz der blaugefärbten Natrium- und Lithiumverbindungen. Falls unsere Auffassungsweise richtig wäre, könnten diese Verbindungen nicht derselben Reihe, wie K_2CuSu_4 usw., angehören, für welche die rotviolette Farbe des komplexen Anions CuSu_4 charakteristisch erscheint.

An dieser Stelle möchte ich nur noch die Tatsache hervorheben, daß die zwei Untergruppen der Alkalimetalle



gegenüber Succinimid und Kupfersalzen ein merklich verschiedenes Verhalten aufweisen. Sie unterscheiden sich nicht bloß durch den Farbenton der entsprechenden Komplexverbindungen (K, Rb, Cs — violettrot; Li, Na — blau), sondern auch durch die Anzahl der Kristallwassermoleküle, welche paar ist bei K, Rb und Cs, unpaar dagegen bei Li und Na.

Experimentelles.

Die Kaliumverbindung, $\text{K}_2\text{CuSu}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 1 g Kupferacetat ²⁾ und 4 g Succinimid in 50 ccm 95-prozentigem Alkohol unter Zusatz von 10 ccm Wasser auf und versetzt die lauwarme Flüssigkeit mit etwa 5 ccm konzentrierter (40 g KOH

¹⁾ Ähnliche Formeln haben auch H. Ley und F. Werner für die von ihnen beschriebenen Verbindungen (l. c.) des Phthal- und Campherimids aufgestellt. In diesen Formeln werden die Wassermoleküle als zur zweiten Koordinationsosphäre angehörig gerechnet.

²⁾ Käufliches Kupferacetat wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert.

in 100 ccm) Kalilauge. Der zunächst gebildete bläuliche Niederschlag verschwindet alsbald und löst sich mit schöner violetter Farbe auf. Die Flüssigkeit wird möglichst rasch filtriert und der Krystallisation überlassen. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Komplexverbindung in schönen rötlichen Nadelchen ab, welche auf dem Saugfilter gesammelt und zwischen Fließpapier scharf getrocknet wurden. Die Analyse¹⁾ ergab:

0.3158 g Sbst.: 0.0961 g H₂SO₄ (mit Methylorange titriert). — 0.2137 g Sbst.: 0.0655 g H₂SO₄ (Methylorange). — 0.2660 g Sbst.: 0.0824 g H₂SO₄ (Methylorange). — 0.1930 g Sbst.: 0.0596 g H₂SO₄ (Methylorange). — 0.4302 g Sbst.: 0.0382 g N (nach Kjeldahl). — 0.3776 g Sbst.: 0.0327 g N (nach Kjeldahl). — 0.5400 g Sbst.: 0.0675 g CuO. — 0.3558 g Sbst.: 0.03093 g N (nach Kjeldahl).

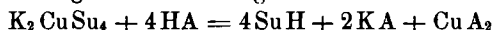
K₂Su₄Cu.6H₂O.

Ber. (OH)-Ionen	10.59,	N 8.74,	Cu 9.90.
Gef.	» 10.55, 10.64, 10.74, 10.72,	» 8.88, 8.66, 8.69,	» 9.99.

Das Krystallwasser ist ziemlich locker gebunden und entweicht beim Aufbewahren im Exsiccator so gut wie vollständig. Mit Wasser übergossen, löst sich die Verbindung zunächst mit blauer Farbe klar auf. Bald fängt aber die Flüssigkeit an sich zu trüben, und namentlich bei größerer Verdünnung scheidet sich unter fortschreitender Hydrolyse Kupferhydroxyd unlöslich ab. Fügt man zur konzentrierten (blau gefärbten) wäßrigen Lösung etwas Succinimid und alkalihaltigen Alkohol, so wird die Flüssigkeit violettrot und enthält nun die ursprüngliche Komplexverbindung. Offenbar ist der rote Körper K₂CuSu₄.6H₂O in Lösung nur in Gegenwart seiner Dissoziationsprodukte existenzfähig.

Gegenüber den meisten Reagenzien erwies sich die Verbindung als nur wenig beständig.

Verdünte Säuren bewirken vollständige Zersetzung, welche quantitativ nach der folgenden Gleichung:



verläuft und zur titrimetrischen Bestimmung der beiden Basen²⁾ KOH und Cu(OH)₂ benutzt werden kann.

Alkalien und Alkalicarbonate rufen ebenfalls Zersetzung unter Abscheidung von Kupferhydroxyd bezw. von Kupfercarbonat hervor. Auch durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelammonium wird die Komplexverbindung unter Regenerierung von freiem Succinimid und Bildung von Kupfersulfid gespalten.

¹⁾ Es sind mehrere Präparate verschiedener Darstellung analysiert worden.

²⁾ Die Resultate werden im weiteren ebenso wie in meinen früheren Arbeiten in Hydroxylionen ausgedrückt (diese Berichte **38**, 2901 [1906], Fußnote).

Die Rubidiumverbindung, $\text{Rb}_2\text{CuSu}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1 g Kupferacetat und 4 g Succinimid werden in einem Gemisch von 50 ccm Alkohol (von 95 %) mit 5 ccm Wasser aufgelöst und bei ca. 50° mit 7 ccm einer konzentrierten (5 g des käuflichen RbOH in 11 ccm) Rubidiumhydroxydlösung versetzt. Die violettrote Lösung wird noch heiß filtriert, mit 30 ccm Alkohol versetzt und abgekühlt. Auf diese Weise erhält man gewöhnlich ein Gemenge von kleinen Nadelchen mit größeren und besser ausgebildeten, anscheinend hexagonalen Krystallen von prismatischem Habitus. Aus der Mutterlauge¹⁾ werden in der Regel die prismatischen Krystalle in ganz reinem Zustande ohne Beimengungen erhalten. Oft gelingt es, die gesamte Menge des nadelförmigen Körpers in die prismatischen Krystalle umzuwandeln, und zwar durch vorsichtiges wiederholtes Umlösen der ersten Krystallisation aus der ursprünglichen Mutterlauge. Durch zahlreiche Analysen konnte festgestellt werden, daß den Nadelchen und den Prismen eine ganz verschiedene Zusammensetzung zukommt. Sicher ist vorläufig nur die Zusammensetzung des »prismatischen« Körpers festgestellt worden. Zur Analyse wurde er durch sorgfältiges Abpressen von der Mutterlauge befreit.

0.4331 g Sbst.: 0.1276 g H_2SO_4 (Titration, Ind. Methylorange). — 0.2367 g Sbst.: 0.0698 g H_2SO_4 (Methylorange) — 0.5078 g Sbst.: 0.0609 g CuO . — 0.3448 g Sbst.: 0.0295 g N (nach Kjeldahl). — 0.2476 g Sbst.: 0.02114 g N (nach Kjeldahl). — 0.2579 g Sbst.: 0.07624 g H_2SO_4 (Methylorange).

$\text{Rb}_2\text{CuSu}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. (OH)-Ionen	10.26,	Cu	9.60, N	8.47.
Gef. »	10.22, 10.23, 10.25,	»	9.58, »	8.55, 8.56.

Die beiden Wassermoleküle scheinen ziemlich fest gebunden zu sein und entweichen weder beim Liegen an der Luft noch im Exsiccator. In ihrem chemischen Verhalten schließt sich die Rubidiumverbindung dem Kaliumderivat vollkommen an.

Die Caesiumverbindung, $\text{Cs}_2\text{CuSu}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

läßt sich wie die beiden obigen durch Versetzen einer lauwarmen Auflösung von 0.7 g Kupferacetat und 4 g Succinimid in 30 ccm Alkohol mit 7 ccm einer wäßrigen Caesiumhydroxydlösung (5 g CsOH in 11.5 ccm). Aus der filtrierten Lösung scheiden sich kurze, anscheinend hexagonale Prismen von violettroter Farbe aus, die sich von der entsprechenden Rubidiumverbindung nur durch etwas dunkleren Farbenton unterscheiden. Das Auftreten irgend einer anderen Verbindung konnte in diesem Falle nicht beobachtet werden.

¹⁾ Ev. auf Zusatz von weiteren Mengen Alkohol.

Zur Analyse wurde ein sorgfältig abgepreßtes Präparat verwendet.
 0.2587 g Sbst.: 0.06692 g H₂SO₄ (titr., Ind. Methylorange). — 0.1890 g Sbst.:
 0.0490 g H₂SO₄ (Methylorange). — 0.3554 g Sbst.: 0.0260 g N (nach Kjeldahl). — 0.4124 g Sbst.: 0.0438 g CuO.

Cs₂CuSu₄·2H₂O. Ber. (OH)-Ionen 8.98, N 7.41, Cu 8.39.
 Gef. » 8.97, 8.99, » 7.32, » 8.49.

Die Natriumverbindung, Na₂CuSu₄·5H₂O.

Eine Lösung von 1 g Kupferacetat und 4 g Succinimid in 50 ccm Alkohol wird zu 3 ccm erwärmter Natronlauge (4 g NaOH in 10 ccm) hinzugefügt. Der sich hierbei reichlich abscheidende hellblaue Niederschlag wird alsdann durch vorsichtiges Erwärmen mit ca. 25 ccm Wasser in Lösung gebracht und die intensiv blau gefärbte Flüssigkeit möglichst rasch filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in langen verfilzten Nadelchen von hellblauer Farbe aus. Zur Analyse wurde sie von der Mutterlauge getrennt und sorgfältig zwischen Fließpapier abgepreßt.

0.2107 g Sbst.: 0.0704 g H₂SO₄ (titr., Ind. Methylorange). — 0.2537 g Sbst.:
 0.0846 g H₂SO₄ (Methylorange). — 0.3340 g Sbst.: 0.1099 g H₂SO₄ (Methylorange). — 0.2448 g Sbst.: 0.0813 g H₂SO₄ (Methylorange). — 0.3325 g Sbst.:
 0.0319 g N (nach Kjeldahl). — 0.4112 g Sbst.: 0.0543 g CuO.

Na₂CuSu₄·5H₂O.

Ber. (OH)-Ionen 11.52, N 9.50, Cu 10.76.
 Gef. » 11.60, 11.57, 11.42, 11.52, » 9.59, » 10.55.

Das Wasser entweicht teilweise beim längeren Verweilen der Substanz im Exsiccator oder bei 100°. Quantitative Versuche über diesen Gegenstand habe ich noch nicht angestellt.

Die Lithiumverbindung, Li₂CuSu₄·H₂O.

Eine aus 1 g kristallisiertem Kupferchlorid, 5 g Succinimid und 50 ccm Alkohol (95-proz.) zubereitete Lösung wird in gelinder Wärme unter Umschütteln mit ca. 6 ccm einer 8—9-proz. Lithionlauge versetzt. Durch vorsichtiges Erwärmen, eventuell unter Zusatz von etwas Wasser, bringt man den zunächst entstehenden Niederschlag in Lösung und läßt die möglichst rasch filtrierte, tiefblaue Flüssigkeit krystallisieren. Man erhält so die Komplexverbindung in Gestalt außerordentlich schöner, verfilzter Nadelchen von ultramarinblauer Farbe. Zur Analyse wurde die Substanz zwischen Fließpapier abgepreßt.

0.3432 g Sbst.: 0.1372 g H₂SO₄ (titr., Ind. Methylorange). — 0.2384 g Sbst.:
 0.0947 g H₂SO₄ (Methylorange). — 0.2340 g Sbst.: 0.0932 g H₂SO₄ (Methylorange). — 0.1556 g Sbst.: 0.0621 g H₂SO₄ (Methylorange). — 0.2348 g Sbst.:
 0.0272 g N (nach Kjeldahl). — 0.5312 g Sbst.: 0.0878 g CuO.

$\text{Li}_2\text{CuSu}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ber. (OH)-Ionen 13.94,

N 11.51, Cu 13.03.

Gef. » 13.86, 13.77, 13.81, 13.83, » 11.58, » 13.21.

Das Wassermolekül ist äußerst fest gebunden. Es entweicht weder im Trockenschrank bei 100°, noch bei längerem Verweilen im Exsiccator.

268. R. Pschorr und H. Einbeck:

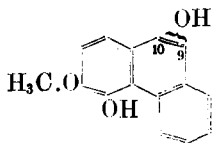
Zur Konstitution des Morphins. Über die Konstitution des Oxymethyl-morphimethins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. April 1907.)

In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung erheben Knorr und Hörlein¹⁾ einen Einspruch gegen die von dem einen von uns bereits früher aufgestellte »Pyridin«-Formel²⁾ des Morphins auf Grund folgender Beobachtungen:

Knorr und Ach³⁾ erhielten durch Oxydation des Kodeins (Morphin-methyläthers) mit Chromsäure ein Oxykodein, dessen neueingetretenes Hydroxyl an die Brücke des Phenanthrenkerns (9 oder 10) gebunden sein muß, da der Abbau ein 9- oder 10-Oxyderivat des Methylmorphols ergab:



Ferner lieferte die Hofmannsche Spaltung des Oxykodeinjodmethylates mit Alkali unter Aufspaltung des hydrierten stickstoffhaltigen Ringes als neue tertiäre Base das Oxymethylmorphimethin, welches nach Knorr und Schneider⁴⁾ den Charakter eines zweiwertigen Alkohols besitzt und sich als unlöslich in Alkalien erweist.

Nach Knorr und Hörlein erlauben diese Tatsachen »folgende wichtige Schlußfolgerungen: Da jenes an einem der Brückenkohlenstoffatome des Phenanthrenkerns befindliche Hydroxyl sowohl im Oxykodein, als auch im Oxymethylmorphimethin als Alkoholhydroxyl

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3252 [1906].

²⁾ Diese Berichte **35**, 4382 [1902].

³⁾ Diese Berichte **36**, 3067 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 1414 [1906]. Dissert., Jena 1906.