

rung war die gleiche, wie sie oben bei dem entsprechenden Derivat des Tetratolyldiazins beschrieben ist.

I. 0.0551 g Tritolyllamin entsprachen 0.156 g AgCl = 0.0386 g Cl und 0.0174 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.00486 g P. — II. 0.0542 g Tritolyllamin entsprachen 0.151 g AgCl = 0.0374 g Cl und 0.0165 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.00461 g P, während sich berechnen für I. 0.0340 g Cl und 0.00593 g P.

> II. 0.0334 » » » 0.00583 » »

Eine bessere Übereinstimmung ist bei der ungemein großen Empfindlichkeit der Substanz nicht zu erwarten. Seinen Salzcharakter dokumentiert das Additionsprodukt durch ausgesprochene Wasserlöslichkeit; es gibt eine rein blaue Lösung, die erst nach einigen Minuten unter Trübung (*p*-Tritolyllamin) vollkommen farblos wird.

#### *p*-Tritolyllamin und Antimonpentachlorid.

Wie beim Tetratolyldiazin stellt auch hier die Verbindung mit SbCl<sub>5</sub> den beständigsten Typus der dunkelblauen Additionsprodukte dar. Man gewinnt sie, indem man zur Benzollösung von 1 g *p*-Tritolyllamin unter Kühlung 0.5 g Antimonpentachlorid, in Chloroform gelöst, zugibt, nachdem man vor dem Eingießen einen Krystall in die Lösung gebracht hat. Durch vorsichtigen Zusatz von Benzol bewirkt man völlige Abscheidung und krystallisiert dann das nahezu reine Rohprodukt aus Chloroform um. Die Ausbeute ist quantitativ. Prachtvolle, dunkelblaue, breite Nadeln mit starkem metallischem Oberflächenglanz. Schmp. 116° unter starker Zersetzung.

0.1173 g Sbst.: 0.143 g AgCl. — 0.1697 g Sbst.: 0.0412 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N.SbCl<sub>5</sub>. Ber. Cl 30.32, Sb 20.48.

Gef. » 30.16, » 19.23.

Die Chlorbestimmung wurde mit Pyridin ausgeführt, mit dem die Verbindung die gleichen Erscheinungen zeigt, wie das Derivat des Tetratolyldiazins. Auch bezüglich der Beständigkeit, der Löslichkeitsverhältnisse, der glatten Rückwärtspaltung läßt sich das oben Gesagte fast genau wiederholen.

### 606. Lorenz Ach und H. Steinbock: Über ein Zwischenprodukt bei der Apomorphin-Bildung.

(Eingegangen am 11. Oktober 1907.)

Die Konstitution des Apomorphins kann durch die Arbeiten von Pschorr und seinen Schülern<sup>1)</sup> im wesentlichen als erwiesen gelten. Eine andere Frage ist die, wieweit man die beim Apomorphin-Abbau gewonnenen Resultate für die Konstitutionsfrage des Morphins verwenden kann.

<sup>1)</sup> Pschorr, Jaeckel und Fecht, diese Berichte 35, 4377 [1902]; Pschorr und Karo, diese Berichte 39, 3124 [1906]; Pschorr, diese Berichte 40, 1984 [1907].

Das Apomorphin, das sich vom Morphin in der empirischen Zusammensetzung um den Mindergehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet, zeigt bekanntlich ein ganz anderes physiologisches Verhalten als das Mutteralkaloid, und gibt sich auch durch seine chemischen Eigenschaften als weitgehend verändertes Produkt zu erkennen. Wie von Pschorr festgestellt worden ist, findet bei der Apomorphinbildung aus Morphin außer jener Abspaltung eines Moleküls Wasser noch die Aufrichtung des indifferenten Sauerstoffs zu einem Phenolhydroxyl und der durch beide Vorgänge bedingte Übergang des hexahydrierten Systems in ein dihydriertes statt. Nach anderen Untersuchungen von Knorr und Hörlein<sup>1)</sup> ist außerdem eine Wanderung der Kohlenstoffseitenkette anzunehmen.

Wir werden in folgendem ein im Jahre 1903 bei der Darstellung des Apomorphins erhaltenes Zwischenprodukt kurz beschreiben, dessen nähere Untersuchung vielleicht einiges Licht auf den Mechanismus der Apomorphinbildung werfen kann. Es entsteht, wenn man Salzsäure bei Temperaturen unter 100° auf Morphin einwirken läßt. Bei erneuter intensiverer Einwirkung von Salzsäure liefert es Apomorphin. Der neue Chlorkörper, den wir als  $\beta$ -Chloromorphid bezeichnen wollen, ist dem Chloromorphid<sup>2)</sup> von Schryver und Lees isomer, aus dem es sich, ähnlich wie aus Morphin, bei gelinder Einwirkung von Salzsäure bildet. Die charakteristischen Unterschiede zwischen Chloromorphid und  $\beta$ -Chloromorphid sind aus dem experimentellen Teile ersichtlich.

#### $\beta$ -Chloromorphid.

Die Lösung von 300 g Morphin in 1.5 l rauchender Salzsäure wird in einem geschlossenen Gefäß 13 Stunden auf 65° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die dunkelgefärbte Flüssigkeit im Vakuum bis zum Sirup eingedampft. Dieser wird mit Wasser aufgenommen. Beim Übersättigen mit Natriumbicarbonat färbt sich die Lösung tief dunkel, und es scheiden sich schmierige Substanzen ab. Durch Ausschütteln mit Äther wird das  $\beta$  Chloromorphid gewonnen, das aus der eingeeengten ätherischen Lösung als farblose Krystallmasse ausfällt. Durch Filtration werden 182 g nahezu reine Substanz erhalten. Zur Reinigung werden die Krystalle aus viel warmem Äther umgelöst. Man erhält so zu Drusen vereinigte Prismen, die bei 188° schmelzen.

0.1996 g Sbst.: 0.4914 g CO<sub>2</sub>, 0.1002 g H<sub>2</sub>O. — 0.1524 g Sbst.: 6.0 ccm N (24°, 759 mm). — 0.2526 g Sbst.: 0.1166 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>Cl. Ber. C 67.21, H 5.93, N 4.61, Cl 11.69.

Gef. » 67.14, » 5.57, » 4.40, » 11.42.

<sup>1)</sup> Knorr und Hörlein, diese Berichte **40**, 3344 [1907].

<sup>2)</sup> Schryver und Lees, Journ. Chem. Soc. **77**, 1029 [1900].

Wenn das  $\beta$ -Chloromorphid aus seinen Salzen frisch gefällt ist, löst es sich leicht in Äther; die einmal krystallisierte Substanz verlangt dagegen beträchtliche Mengen Äther zur Lösung. Auch aus heißem Alkohol, von dem es sehr leicht gelöst wird, läßt sich die Substanz in Prismen krystallisieren. Durch die größere Löslichkeit in Alkohol und Benzol unterscheidet sich das  $\beta$ -Chloromorphid von dem Chloromorphid. Die Salze mit Säuren sind meist leicht löslich, nur das Nitrat ist charakteristisch. Löst man 10 g fein gepulvertes  $\beta$ -Chloromorphid in 40 ccm normaler Salpetersäure durch Erwärmen, so scheidet sich beim langsamen Erkalten das Nitrat in Prismen ab. Es läßt sich aus 15 Teilen Feinsprit umlösen.

Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser wird das  $\beta$ -Chloromorphid gelöst, indem es in das salzsaure Salz einer chlorfreien Base übergeht.

Man kann zur Gewinnung des  $\beta$ -Chloromorphids auch von dem bereits bekannten Chloromorphid ausgehen. Zu diesem Zweck wird 1 Teil Chloromorphid mit 5 Teilen rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 80° erwärmt. Das zunächst ausgeschiedene salzsaure Chloromorphid geht allmählich in Lösung. Nach 6 Stunden ist klare Lösung eingetreten. Man isoliert das  $\beta$ -Chloromorphid auf die gleiche Weise, wie es oben bei der Darstellung aus Morphin beschrieben ist.

Bemerkenswert ist das verschiedene Verhalten der beiden Chloromorphide gegen konzentrierte Schwefelsäure. Löst man 6.5 g  $\beta$ -Chloromorphid in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch Anwärmen am Wasserbad und gießt die Lösung in 250 ccm kaltes Wasser, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Sulfoprodukt in schönen Prismen aus (Ausbeute 5.3 g). Zur Reinigung wurde dasselbe aus 150 Teilen kochenden Wassers umgelöst; man erhält es so in glasglänzenden Prismen, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

0.4060 g Sbst.: 0.0192 g H<sub>2</sub>O (110°). — 0.7288 g Sbst.: 0.0842 g H<sub>2</sub>O (110°).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>5</sub>ClS + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.48. Gef. H<sub>2</sub>O 4.72, 4.69.

0.2142 g getr. Sbst.: 0.4116 g CO<sub>2</sub>, 0.0871 g H<sub>2</sub>O. — 0.1747 g getr. Sbst.: 5.2 ccm N (22°, 763 mm). — 0.1972 g getr. Sbst.: 0.0717 g AgCl. — 0.1754 g getr. Sbst.: 0.092 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>5</sub>ClS. Ber. C 53.19, H 4.69, N 3.65, Cl 9.26, S 8.34.

Gef. » 52.78, » 4.51, » 3.38, » 8.99, » 8.52.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln, leicht löslich dagegen in wäßrigem Ammoniak und in Alkalien; beim Ansäuern dieser Lösungen mit Mineralsäuren oder mit Essigsäure wird sie wieder gefällt. Die wäßrige Lösung der Substanz reagiert neutral.

Behandelt man Chloromorphid auf die gleiche Weise mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man beim Eingießen in Wasser keinen krystallisierten Sulfokörper.

Bei mehrstündigem Erhitzen des Sulfo- $\beta$ -chloromorphids mit Wasser auf  $140^\circ$  entsteht ein gut krystallisierender, chlorfreier Sulfokörper.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Sulfo- $\beta$ -chloromorphid ein in schönen, glänzenden Nadeln krystallisierendes Acetylprodukt.

#### Jodmethylat des $\beta$ -Chloromorphids.

30 g  $\beta$ -Chloromorphid wurden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 20 g Jodmethyl unter Rückfluß 1 Stunde gekocht. Schon nach 10 Minuten beginnt die Abscheidung des Jodmethylats in derben Krystallen. Nach dem Erkalten wird abfiltriert (Ausbeute 43 g). Zur Analyse wird das Produkt aus wenig Wasser umgelöst. Es schmilzt dann gegen  $210^\circ$  unter lebhafter Zersetzung.

0.1744 g Sbst.: 0.3102 g  $\text{CO}_2$ , 0.0795 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1536 g Sbst.: 4.4 ccm N ( $25^\circ$ , 764 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{ClJ}$ . Ber. C 48.48, H 4.71, N 3.14.

Gef. » 48.51, » 5.06, » 3.21.

Das Jodmethylat ist sehr schwer löslich in Essigäther und Aceton, leicher in Äthyl- und Methylalkohol. In der Hitze wird es von wäßrigen Alkalien zersetzt, indem eine flüchtige Base entweicht.

#### Acetyl- $\beta$ -chloromorphid.

1 Teil  $\beta$ -Chloromorphid wird mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdampfen des Essigsäureanhydrids im Vakuum wird der Rückstand in Wasser aufgenommen. Durch Versetzen mit Natriumbicarbonat wird das Acetylprodukt abgeschieden. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man die Substanz in schönen Nadelchen, die bei  $163^\circ$  schmelzen.

0.1785 g Sbst.: 0.4319 g  $\text{CO}_2$ , 0.0898 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1374 g Sbst.: 5 ccm N ( $24^\circ$ , 754 mm). — 0.2306 g Sbst.: 0.0962 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Cl}$ . Ber. C 66.01, H 5.79, N 4.05, Cl 10.27.

Gef. » 65.98, » 5.58, » 4.04, » 10.31.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit ätherischer Salzsäure erhält man das Chlorhydrat in schönen Prismen. Es ist spielend leicht löslich in kaltem Wasser.

Die Acetylgruppe läßt sich durch vorsichtiges Verseifen mit alkoholischem Natron oder besser durch nicht zu lang andauerndes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder abspalten, indem das  $\beta$ -Chloromorphid regeneriert wird.

Das Jodmethylat des Acetylprodukts wird auf analoge Weise wie das nicht acetylierte Produkt erhalten. Es schmilzt gegen  $177^{\circ}$  unter Zersetzung.

Eine eingehende Untersuchung des  $\beta$ -Chloromorphids und seiner Derivate ist von befreundeter Seite<sup>1)</sup> bereits in Angriff genommen.

Mannheim-Waldhof.

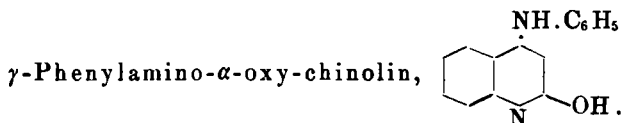
### 607. St. v. Niementowski: Über die Einwirkung des Benzoylessigesters auf Anthranilsäure.

(IV. Mitteilung über Synthesen der Chinolinderivate<sup>2)</sup>.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Kraków am 7. Oktober 1907.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1907.)

In meiner letzten, diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung wurde erwähnt, daß unter den Kondensationsprodukten der Anthranilsäure mit Benzoylessigester auch eine vorläufig näher noch nicht untersuchte, bei  $318^{\circ}$  schmelzende Substanz beobachtet wurde. Aus den Analysen konnte geschlossen werden, daß der Körper zwei Stickstoffatome in der Molekel enthält; dies führte zu der Überzeugung, daß bessere Ausbeuten des fraglichen Körpers aus der Kondensation zweier Molekeln Anthranilsäure mit einer Molekel Benzoylessigester zu erwarten sind. Das Experiment bestätigte die Voraussetzung, und dank diesem Umstande wurden erst die zur Untersuchung notwendigen Materialmengen beschafft.



548 g Anthranilsäure wurden mit 384 g Benzoylessigester (Verhältnis von 2:1 Mol.) im Rundkolben unter dem Steigrohre derart erhitzt, daß die Temperatur im Innern im Laufe von 50 Stunden der Reaktionsdauer ganz allmählich von  $135^{\circ}$  auf  $155^{\circ}$  stieg. Im Anfang des Erhitzens entwickelt sich viel Kohlensäure, und es entweichen Alkoholdämpfe, die kondensiert ca. 67 g wogen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit 2 l Äther versetzt, wodurch 90 g krystallinischer Ausfällung entstanden. Dieses Rohprodukt (Schmp.  $230-255^{\circ}$ ) wurde mit 12-prozentiger Natronlauge in der Hitze er-

<sup>1)</sup> Siehe Knorr und Hörlein, diese Berichte 40, 3344 [1907].

<sup>2)</sup> St. v. Niementowski, diese Berichte 27, 1394 [1894]; 28, 2809 [1895]; 38, 2044 [1905].