

Verbindung, welche man 1.3-Methylencyclohexan (Norcaron, Bicyclo-[0.1.4]-heptan) nennen könnte; als Methylencyclohexan sehen sie den bei 105—106.5° siedenden Kohlenwasserstoff an, der nach Wallach beim Erhitzen der Cyclohexenessigsäure gebildet wird. Beide Kohlenwasserstoffe sind nach ihrer Ansicht verschiedene, individuelle Verbindungen, obgleich nach ihren eigenen Beobachtungen bei der Oxydation dieselben Produkte erhalten werden: das bei 76° schmelzende primär-tertiäre Glykol, Cyclohexanon und  $\delta$ -Acetylvaleriansäure. Nach Zelinsky und Gutt unterscheiden sich beide Kohlenwasserstoffe außer durch ihren Siedepunkt durch ihre verschiedene Beständigkeit beim Erhitzen. Der Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 102—103° bleibt beim Erhitzen auf 300° unverändert, der bei 105—106° siedende Kohlenwasserstoff ist unter diesen Bedingungen weniger beständig und erleidet eine Umwandlung in das bei 110° siedende Methylcyclohexen-1.2. Zu diesem Schluß kommen Zelinsky und Gutt auf Grund der von ihnen gemachten Beobachtung, daß bei der Zersetzung der Cyclohexyl-essigsäure in einem offenen Gefäß der bei 105—106° siedende Kohlenwasserstoff erhalten wird, beim Zersetzen aber derselben Säure in zugeschmolzenen Röhren bei 300° — der Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 110°. Als einen weiteren Beweis der Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe führen Zelinsky und Gutt die Umwandlung des bei 102—103° siedenden Kohlenwasserstoffs in den bei 105—106° siedenden bei der Behandlung des ersteren mit Brom und des dabei entstehenden Dibromids mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung an. Aus diesen Tatsachen wird die besprochene Annahme über die Natur der beiden Kohlenwasserstoffe gemacht. Wir enthalten uns augenblicklich der Kritik dieser Auffassung, da wir nicht die Gewißheit haben, daß auch die genannten Verfasser ihre Ansicht weiterhin aufrecht erhalten werden.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium der Universität, 4/17. November 1907.

## 702. A. Hantzsch und Karl Scholtze: Über farbige und farblose Formen von Silbersalzen der Halogenphenole.

(Eingegangen am 21. November 1907.)

Die soeben erschienene Arbeit von H. A. Torrey und W. H. Hunter<sup>1)</sup> über die roten und weißen Silbersalze des Tribromphenols nötigt uns zu der folgenden Veröffentlichung, wonach wir nicht nur im wesentlichen die Resultate der genannten Autoren erhalten, son-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4332 ff. [1907].

dern auch noch einige weitere Beobachtungen über diese verschiedenfarbigen Modifikationen von Silbersalzen gemacht haben.

Was Torrey und W. H. Hunter ebenso wie wir bei den Silbersalzen des gewöhnlichen Tribromphenols beobachtet haben, gilt auch noch für andere Polyhalogen-Phenole. Unsere systematische Untersuchung der Silbersalze von Phenolen hat Folgendes ergeben: Die Salze der halogenfreien Phenole sind farblos, aber sehr leicht zersetzlich; mit Einführung und zunehmender Zahl von Halogenen werden sie beständiger, und die der Tri-, Tetra- und Pentahalogenphenole sind fast ebenso beständig wie Silberacetat. Merkwürdiger Weise existieren aber von einigen derselben farbige, und zwar gelbe bis orangerote Salze, die sich manchmal durch Wassergehalt von den farblosen Salzen unterscheiden, in einigen Fällen aber auch wasserfrei sind, und dann dieselbe Zusammensetzung wie die farblosen Salze besitzen. Die farbigen Silbersalze sind die primären Formen; denn sie entstehen, sobald sie überhaupt existieren, stets direkt durch Fällung der Alkalisalze mit Silbernitrat; sind also auch, wie zu erwarten, zugleich die labilen Formen, denn sie lassen sich direkt in die farblosen Silbersalze umwandeln. Letztere sind als solche vollkommen stabil, lassen sich aber wieder dadurch, wenigstens partiell, in die farbigen Salze verwandeln, daß man sie aus Ammoniak- oder Pyridinlösung durch vorsichtiges Ansäuern wieder ausfällt, wobei primär meist ein Gemisch von rotem und farblosem Salz erhalten wird.

Die Umlagerung der farbigen Salze in die farblosen erfolgt meist nur, wie in vielen analogen Fällen, in feuchtem Zustande oder unter einer wohl als Lösungsmittel wirkenden Flüssigkeit, besonders von Alkohol. In vollkommen trockenem Zustande sind auch die farbigen Salze vollkommen beständig — eine Bestätigung der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im festen Zustande häufig unmeßbar klein ist.

Chemische Unterschiede zwischen den beiden »Modifikationen« sind auch von uns nicht mit Sicherheit aufgefunden worden. Die farbigen und die farblosen Salze werden durch wäßriges Ammoniak farblos gelöst; beide werden durch trocknes Ammoniak in ein und dasselbe farblose Additionsprodukt verwandelt (z. B. in das Salz  $C_6H_2Br_3O Ag.(NH_3)_2$ ). Nur bei der Alkylierung, die nach Torrey und Hunter ganz gleichartig verläuft, konnte ein minimaler Unterschied wahrgenommen werden, der im experimentellen Teil besprochen werden wird. Jedenfalls sind aber die farbigen Salze nicht durch eine Verunreinigung (z. B. durch Silberoxyd) »gefärbt«, denn sie isomerisieren sich glatt zu den farblosen Salzen, was nicht eintreten könnte, wenn die Körperfarbe durch eine Verunreinigung hervorgebracht wäre.

Die gelben bis gelbroten Silbersalze sind also gesonderte »Modifikationen«. Die Ursache der Körperfarbe und damit ihrer Verschiedenheit von den normalen, farblosen Silbersalzen wird von Torrey und Hunter auf Strukturverschiedenheit zurückgeführt; die farbigen

Salze werden als Chinoide mit der Gruppe  $\begin{matrix} \cdot\text{CO} \\ \cdot\text{CX}\cdot\text{Ag} \end{matrix}$  angesehen. Auch wir haben diese naheliegende Erklärung erwogen, glauben aber, daß die Existenz von »Kohlenstoffsalzen« des Silbers, die sich von der Ketoform des Phenols ableiten, deshalb nicht wahrscheinlich ist, weil nach Hantzsch und Auld das Quecksilber, das bekanntlich von allen Metallen am leichtesten an den Kohlenstoff tritt, gerade mit Tribromphenol nur ein normales, farbloses Quecksilber-Sauerstoffsalz bildet<sup>1)</sup>. So dürfte die Existenz farbiger Silberphenolate, weil sie eben nur bei den Silbersalzen auftritt, wohl eher mit der ziemlich verbreiteten, aber auch noch unerklärten Erscheinung zusammenhängen, daß gerade Silbersalze farbloser Säuren häufig farbig sind. Sie könnte auch vielleicht auf Polymerie zurückzuführen sein. In jedem Falle bleibt aber die gesonderte Existenz farbiger Silbersalze neben farblosen Salzen vorläufig ein merkwürdiges Unikum.

Die Existenz und Stabilität der farbigen Modifikationen ist von konstitutiven Einflüssen zweifellos abhängig, wie die folgende Übersicht zeigt:

	Silbersalze von	
Chlorphenolen:	Bromphenolen:	Jodphenolen:
<i>o, m, p</i> -Chlorphenol	<i>p</i> -Bromphenol	<i>p</i> -Jodphenol
farblos,	farblos,	farblos,
2.4-Dichlorphenol	2.4-Dibromphenol	2.4-Dijodphenol
farblos,	farblos,	farblos,
2.6-Dichlor- <i>p</i> -kresol	2.6-Dibrom- <i>p</i> -kresol	2.6-Dijod- <i>p</i> -kresol
gelb,	orange (+ 1 oder 3 H <sub>2</sub> O)	farblos,
	farblos,	
2.4.6-Trichlorphenol	2.4.6-Tribromphenol	2.4.6-Trijodphenol
gelb,	ziegelrot,	farblos,
	farblos,	
Tetrachlorphenol	Tetrabromphenol	—
gelb,	farblos,	
Pentachlorphenol	Pentabromphenol	—
gelb.	farblos.	

<sup>1)</sup> Man vergleiche auch die Existenz von echtem Nitroformquecksilber, Hg.C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, gegenüber der Nichtexistenz des analogen Silbersalzes; denn Nitroform bildet nur ein *aci*-Nitroformsilber, C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>:NO.OAg.

Farbige Silbersalze treten danach erst bei Dihalogen- und Trihalogenphenolen von der Struktur  $(\text{C}_6\text{H}_3, \text{X}) \left\langle \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{X} \end{array} \right\rangle \text{OAg}$  auf, denn 2.4-

Dichlor- und Dibromphenol liefern noch farblose, aber 2.6-Dihalogen-*p*-kresol bereits farbige Salze.

Von großer Bedeutung ist die Natur des Halogens für die Körperfarbe. Aber während sonst vielfach Chlorverbindungen farblos, Bromverbindungen schwach, Jodverbindungen stark farbig sind, also Chlor am schwächsten, Jod am stärksten auxochrom oder halochrom wirkt, sind hier zwar die roten Modifikationen der bromierten Phenolsalze auch dunkler als die gelben Silbersalze chlorierter Phenole, aber von Jodphenolen bisher keine farbigen, sondern nur farblose Silbersalze erhalten worden. Umgekehrt sind die gelben Tri- Tetra- und Pentachlorphenol-Silbersalze sehr stabil, also bisher überhaupt nicht wie die rotgelben Bromphenolsalze in farblose Salze umzuwandeln. So ist bisher die Existenz beider Modifikationen überhaupt nur bei Bromphenolsalzen beobachtet worden. Diese anscheinend abnormen Verhältnisse können wohl nur durch die Annahme erklärt werden, daß an sich bei allen 2.6-Dihalogen-*p*-kresolen und 2.4.6-Trihalogenphenolen farblose und farbige Modifikationen existieren sollten, und daß, da die farbigen Chlorsalze gelb und die farbigen Bromsalze rotgelb sind, die farbigen Jodsalze noch dunkler sein sollten; daß aber die Umwandlungsgeschwindigkeit der Chlorphenolsalze am kleinsten (anscheinend gleich Null) und die der Jodphenolsalze am größten ist. Danach werden die überall primär entstehenden farbigen Formen in der Chlorreihe bestehen bleiben, weil sie in farblose Salze nicht umgewandelt werden können, während die farbigen Jodphenolsalze umgekehrt so rasch in die farblosen Formen übergehen, daß erstere überhaupt nicht beobachtet werden. Nur von den Bromphenolsalzen wird danach die Umwandlungsgeschwindigkeit der farbigen in die farblosen Salze eine mittlere sein, so daß nur hier bisweilen farbige und farblose Salze neben einander beobachtet werden. Und auch dies gilt nur für einen mittleren Bromgehalt, denn wenn die Silbersalze des Tetrabromphenols und Pentabromphenols überhaupt nicht mehr in roten Modifikationen auftreten, so dürfte auch dies durch deren mit wachsendem Bromgehalt wachsende, also hier unmeßbar große Umwandlungsgeschwindigkeit in die farblosen Modifikationen zu erklären sein. Danach werden also die beiden verschiedenfarbigen Modifikationen nur bei den zwischen Chlor- und Jod-Derivaten in der Mitte stehenden Bromphenolsalzen, und auch dann

nur bei einem mittleren Bromgehalt deshalb ausschließlich auftreten, weil nur dann beide Formen eine mittlere Beständigkeit besitzen.

### Experimentelles.

#### 1. Silbersalze von Chlor-phenolen.

Die Silbersalze der drei Monochlorphenole sind farblos, zersetzen sich aber, auch wenn sie aus reinsten Präparaten und unter den verschiedensten Bedingungen dargestellt werden, sehr rasch. Ähnlich unbeständig und lichtempfindlich ist das wohl nur durch Spuren von Verunreinigungen schwach gelbstichige Silbersalz des 2.4-Dichlorphenols.

Dichlor-*p*-kresolsilber,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{OAg}$ , ist etwas beständiger. Aus *p*-Kresol wurde das Dichlorderivat durch sorgfältiges Umkrystallisieren aus Petroläther vom Schmp.  $39^\circ$  gewonnen; das Silbersalz fällt stets intensiv gelb aus, färbt sich aber am Licht und an der Luft so rasch durch Zersetzung grün, daß man es nur bei raschem Arbeiten im Dunkelzimmer analysenrein erhalten konnte.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{OAg}$ . Ber. C 29.58, H 1.76, Cl 25.00, Ag 38.03.  
Gef. » 29.65, 29.37, » 2.00, 1.78, » 25.09, » 38.21, 38.10.

Das bereits grünlich gewordene Salz enthielt mehr Chlor (25.57 und 25.70 %) und löste sich nicht mehr völlig klar in Ammoniak.

2.4.6-Trichlorphenolsilber,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{OAg}$ , schon von Laurent als zeisiggelb beschrieben, ist sehr beständig, aber durch keine der später beschriebenen Methoden, analog dem roten Tribromphenolsilber, in ein farbloses Salz überzuführen. Es enthält, was bisher übersehen worden ist, 1 Molekül Wasser und läßt sich nicht ohne Zersetzung entwässern.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OAg} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 22.33, H 1.24, Cl 33.07, Ag 33.49.  
Gef. » 22.51, » 1.72, » 32.81, » 33.40.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OAg}$ . Ber. » 23.64, » 0.66, » 34.97, » 35.47.

Tetrachlorphenolsilber ist auch bereits als gelb beschrieben. Desgleichen

Pentachlorphenolsilber,  $\text{C}_6\text{Cl}_5 \cdot \text{OAg}$ . Das aus Hexachlorbenzol und Natron in Glycerinlösung bei  $250^\circ$  gewonnene Pentachlorphenol wird erst durch öfteres Kochen mit Tierkohle in Chloroformlösung ganz farblos; sein Silbersalz fällt rein gelb nieder, wird beim Trocknen licht orange, enthält kein Wasser<sup>1)</sup> und konnte nicht in ein farbloses Salz verwandelt werden.

Ber. Ag 28.91. Gef. Ag 28.83.

<sup>1)</sup> vergl. Jambon, Bull. soc. chim. 1900, 829.

## 2. Silbersalze von Brom-phenolen.

*p*-Bromphenolsilber ist farblos und ließ sich aus sorgfältig gereinigtem *p*-Bromphenol bei raschem Arbeiten in der Dunkelkammer auch fast analysenrein erhalten, was bei *p*-Chlorphenolsilber nicht gelang.

$C_6H_4Br.OAg$ . Ber. Ag 38.56. Gef. Ag 39.02.

2.4-Dibromphenolsilber verhält sich ähnlich.

2.6-Dibrom-*p*-kresolsilber ist das erste Salz, bei dem die zwei Modifikationen auftreten.

a) Primäres, labiles, orangefarbenes Salz wird aus wäßriger und alkoholischer Lösung unter allen Bedingungen zuerst gefällt, verwandelt sich aber beim Filtrieren und Trocknen so rasch in das weiße Salz, daß es nur nach folgender Vorschrift analysenrein erhalten wird:

Verdünte alkoholische Lösungen von 1 Mol. Dibrom-*p*-kresol in 1 Mol. Natron und von 1 Mol. Silbernitrat werden in einer Kältemischung abgekühlt, rasch zusammengeworfen und durchgeschüttelt. Man setzt hierauf Eiswasser zu, bis der anfangs gelatinöse Niederschlag etwas körniger wird, filtriert, wäscht auf einem auf 0° gehaltenen Saugfilter aus und trocknet dann möglichst rasch auf abgekühlten Tonplatten im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Hat das Salz bei diesen Operationen seine ursprüngliche Farbe behalten, so ist es in trockenem Zustande als orangegelbes Pulver bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange beständig, verfärbt sich erst gegen 100° langsam und zersetzt sich bei 135°. Das Salz ist jedoch stark wasserhaltig; es wird erst langsam über Phosphorpentoxyd gewichtskonstant und erwies sich auch dann noch in der Regel als ein Trihydrat,  $CH_3.C_6H_3Br_2OAg + 3H_2O$ .

$C_7H_5Br_2OAg + 3H_2O$ . Ber. Ag 37.46, Br 25.29.

Gef. » 37.88, » 25.39, 25.64, 25.69.

Einmal war das bei etwa —6° bereitete und über Phosphorsäureanhydrid gewichtskonstant gewordene Salz ein Monohydrat.

$C_7H_5Br_2OAg + 1H_2O$ . Ber. C 21.48, H 1.78, Ag 27.62.

Gef. » 21.87, 21.76, » 1.44, 1.52, » 27.46, 27.39.

Diese gewichtskonstant gewordenen hydratischen Salze lassen sich in trockenem Zustande auf keine Weise in das farblose Salz umwandeln; beim Erhitzen zersetzen sie sich. Nur durch Anrühren des schwer benetzbaren Pulvers mit Wasser oder verdünntem Alkohol wird es unter gleichzeitigem Verlust des gebundenen Wassers in das farblose Salz verwandelt — aber auch nur teilweise. Die so erhaltenen Produkte erwiesen sich nämlich durch ihre gelbliche Farbe,

aber auch durch die Analyse als partiell anhydriert, also als Gemische von gelbem hydratischem und farblosem anhydriertem Salz.

Das stabile, farblose Silbersalz entsteht in reinem Zustande nur aus dem frisch gefällten orangefarbenen Salze, dann aber, wie oben erwähnt, sehr leicht. Es bildet nach dem Trocknen ein rein weißes Pulver und ist stets wasserfrei.

$C_7H_5Br_2OAg$ . Ber. C 22.52, H 1.32, Br 42.89, Ag 28.95.

Gef. > 22.78, > 1.56, > 43.30, > 29.08, 29.12.

2.4.6-Tribromphenolsilber kann mit seinen beiden Modifikationen kurz erledigt werden, da sie von Torrey und Hunter bereits beschrieben sind. Das primäre, orangefarbene Salz ist viel stabiler, als das des Dibromkresols und stets wasserfrei.

$C_6H_2Br_3OAg$ . Ber. C 16.44, H 0.46, Br 54.59, Ag 24.51.

Gef. > 16.66, > 0.44, > 54.89, > 24.26.

Das sekundäre, farblose Salz ist nicht wie das rote amorph, sondern bildet mikrokristallinische Nadelchen und wird am besten durch Stehenlassen des aus alkoholischer Lösung gefällten roten Salzes unter der Fällungsflüssigkeit erhalten, wobei die Umwandlung nach einigen Stunden glatt vollendet ist.

Ber. C 16.44, H 0.46, Br 54.59, Ag 24.51.

Gef. > 16.38, > 0.61, > 54.53, > 24.51.

Bemerkenswerterweise geht das aus wässriger Lösung gefällte rote Silbersalz nicht oder nur äußerst langsam unter der Flüssigkeit in das farblose Salz über. Derartige Produkte waren selbst nach vielen Wochen nicht rein weiß, sondern durch partielle Zersetzung mißfarbig geworden.

Sowohl das orangefarbene als auch das farblose Salz sind in trockenem Zustande beliebig lange haltbar und auf keine Weise direkt in einander umzuwandeln. Beide regenerieren beim Übergießen mit Salpetersäure, aber auch mit Blausäure, sofort reines Tribromphenol.

Das Verhalten beider Salze gegen wässriges Ammoniak ist bereits von Torrey und Hunter beschrieben worden, noch nicht aber das in der farblosen Ammoniaklösung enthaltene farblose, feste

Ammoniakat  $C_6H_2Br_3OAg, 2H_2N$ .

Dasselbe entsteht aus rotem und aus farblosem Salz durch Überleiten von trockenem Ammoniakgas, nachdem man die Salze zweckmäßig vorher mit Glaspulver verrieben hat. Auch hier reagierten beide Salze gleichartig.

Gewichtszunahme für  $2H_2N$ .

Ber. 7.20.

> von rotem Salz. Gef. 7.56.

> > farblosem Salz. > 7.54.

Die beiden Produkte erwiesen sich auch dadurch als identisch, daß sie beide über Schwefelsäure gleich rasch wieder ihr Ammoniak verloren (so z. B. nach 8 Tagen 4.90 % und 4.80 %) und schließlich ein Gemisch beider Salze hinterließen.

Nur bei der Alkylierung ließ sich ein minimaler, vielleicht zufälliger Unterschied konstatieren. Je 0,5 g rotes und farbloses Salz wurden mit der berechneten Menge Jodmethyl in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur methyliert. Die Reaktion verlief bei beiden gleichmäßig und war nach 10 Stdn. beendet. Wurden nun die Filtrate abgedunstet, so schmolz der Rückstand aus dem farblosen Salz ohne jede Reinigung scharf bei 87°, war also ganz reines Tribromanisol. Das aus dem roten Salz direkt gewonnene Produkt schmolz aber schon bei 84° und erst nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol auch bei 87°.

Aus Tribromphenol und frisch gefälltem Silberoxyd scheint sich das rote Salz zu bilden, doch verlief die Reaktion auch bei anhaltendem Schütteln äußerst langsam.

Tetrabromphenolsilber; Tetrabromphenol vom Schmp. 120° lieferte stets, auch bei -70°, primär nur ein farbloses Silbersalz; auch Tetrabrom-*p*-kresol, das in reinem Zustande erst bei 209° (nach Bodroux<sup>1)</sup> bei 198—199° schmilzt, bildet nur in nicht ganz reinem Zustande ein schwach rotstichiges Silbersalz; das reine Salz ist ebenfalls farblos.

$C_7H_5Br_4OAg$ . Ber. Ag 20.34. Gef. Ag 20.03.

Pentabromphenol wird am besten nach Bodroux (l. c.) erhalten, bleibt aber selbst durch sehr häufiges Umkrystallisieren immer schwach rötlich und liefert dann auch ein Silbersalz von gleicher Farbe. Wird dagegen das Perbromphenol in warmem Ammoniak gelöst, so krystallisieren beim Erkalten farblose Nadeln des Ammoniumsalzes, und diese geben in alkoholischer Lösung durch alkoholisches Silbernitrat bei sehr tiefer und bei gewöhnlicher Temperatur sofort ein völlig farbloses und sehr stabiles Silbersalz.

### 3. Silbersalze aus Jod-phenolen

sind unter allen Bedingungen ausschließlich farblos zu erhalten.

*p*-Jodphenolsilber ist noch beständiger als *p*-Bromphenolsilber, verfärbt sich also nur sehr langsam.

$C_6H_4JOAg$ . Ber. Ag 33.03. Gef. Ag 32.98.

Dijod-*p*-kresol, durch Jodierung des *p*-Kresols in ammoniakalischer Lösung mit 2 Mol. Jod gewonnen, schmilzt umkrystallisiert bei 61.5°; das stets farblos ausfallende Silbersalz ist sehr beständig.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 126, 1283.



$C_7H_5J_2OAg$ . Ber. C 17.99, H 1.07, J 54.39, Ag 23.67.

Gef.  $\bullet$  17.96,  $\bullet$  1.17,  $\blacktriangleright$  54.53,  $\blacktriangleright$  23.23.

2.4.6-Trijodphenolsilber besitzt fast dieselben Eigenschaften.

$C_6H_3J_3OAg$ . Ber. J 65.80, Ag 18.65.

Gef.  $\blacktriangleright$  65.93,  $\blacktriangleright$  18.40.

Wegen der Analogie zwischen Silber und Thallium wurden auch die Thalliumsalze aus Dibromkresol und Tribromphenol untersucht; sie waren jedoch nur in einer einzigen und zwar farblosen Form zu erhalten; sie fielen amorph nieder, gingen aber dann in lange farblose Nadeln über.

### 703. Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein: Über ein neues Chlorokodid.

#### XVI. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 26. November 1907.)

Vor kurzem haben Ach und Steinbock<sup>1)</sup> über ein Zwischenprodukt bei der Apomorphinbildung berichtet, das dem Chloromorphid<sup>2)</sup> isomer ist, und das sie deshalb als  $\beta$ -Chloromorphid bezeichnen. Da uns unsere neuesten Untersuchungen über das Morphin<sup>3)</sup> zu der Auffassung geführt haben, daß bei der Apomorphinbildung eine Verschiebung der Kohlenstoffkette des Seitenringes von der Stellung 5 des Phenanthrenkerns nach 8 anzunehmen sei, so schien uns eine eingehende Untersuchung des  $\beta$ -Chloromorphids erwünscht, da sie uns vielleicht einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Apomorphinbildung ermöglichen konnte. Hr. Dr. Ach hatte deshalb die Freundlichkeit, uns die nähere Untersuchung des  $\beta$ -Chloromorphids zu überlassen.

Es ergab sich, daß das  $\beta$ -Chloromorphid durch Methylierung ein neues Chlorokodid liefert, das auch aus dem bekannten Chlorokodid, sowie aus Kodein und Pseudokodein durch Einwirkung von Salzsäure erhalten werden konnte und das zu dem bekannten Chlorokodid<sup>4)</sup> in derselben Beziehung steht, wie das  $\beta$ -Chloromorphid zum Chloromorphid, weshalb wir die Verbindung in der Folge als  $\beta$ -Chlorokodid und das bekannte Isomere als  $\alpha$ -Chlorokodid bezeichnen wollen.

1) Ach und Steinbock, diese Berichte **40**, 4281 [1907].

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

3) Knorr und Hörlein, diese Berichte **40**, 3341 [1907].

4) Vongerichten, Ann. d. Chem. **210**, 105 [1881].