

Derivat mit Äther ausziehen kann. Aus Äther krystallisieren weißgelbe Nadeln, die bei 214° schmelzen. Die Substanz löst sich in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol und ist fast unlöslich in Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. In Laugen löst sich diese Säure blau, in Ammoniak gelb auf.

0.2616 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 765 mm). — 0.1658 g Sbst.: 0.2858 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. N 5.5, C 47.4, H 2.8.

Gef. » 5.2, » 47.0, » 2.8.

Oxydiert man diese Säure mit 30-prozentigem Wasserstoffsperoxyd, so erhält man ebenfalls die bei 270° schmelzende Nitrophthalsäure.

Mit Hrn. cand. chem. Ernst Wulle habe ich die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Xylylcyanide untersucht und werde die schönen Resultate dieser Arbeit im nächsten Heft bringen<sup>1)</sup>.

Rostock, den 13. August 1908.

### 508. Ludwig Knorr und Felix Raabe: Über die Beziehung des Pseudoapokodeins zum Apomorphin.

(XIX. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Unter dem Namen Pseudoapokodein haben kürzlich Knorr und Roth<sup>2)</sup> eine gut krystallisierende Substanz beschrieben, die sie durch Schmelzen von Kodein oder besser von Pseudokodein mit Oxalsäure erhalten haben.

Das Pseudoapokodein entsteht aus diesen Alkaloiden nach der Gleichung



und besitzt den Charakter einer Phenolbase.

Knorr und Roth sprachen bereits die Vermutung aus, daß das Pseudoapokodein zum Apomorphin in gleicher Beziehung stehe, wie das Kodein zum Morphin, also der (3)-Methyläther des Apomorphins sei. Die von uns inzwischen durchgeführte genauere Unter-

<sup>1)</sup> Bemerken möchte ich noch, daß es mir auch gelungen ist, ein Chloracetyl-acettetrahydrochinolin, Schmp. 136°, herzustellen. Kunckell.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 3355 [1907].

suchung des Pseudoapokodeins und einiger seiner Derivate hat diese Vermutung bestätigt.

Ein Methyläther des Apomorphins ist vor einigen Jahren bereits von Pschorr, Jäckel und Fecht<sup>1)</sup> beschrieben worden. Nach den Angaben dieser Autoren unterscheidet sich diese Substanz jedoch in einigen Punkten von dem Pseudoapokodein. Wir haben deshalb den Monomethyläther des Apomorphins nach den Angaben von Pschorr, Jäckel und Fecht dargestellt und konnten die Identität dieser Verbindung mit dem Pseudoapokodein von Knorr und Roth durch den Vergleich beider Substanzen sicherstellen.

Beide Präparate krystallisieren aus absolutem Alkohol mit 1 Molekül Krystallalkohol in prächtigen Spießeln. Die Krystalle beginnen schon unter 100° etwas zu sintern und schmelzen gegen 105° unter Gasentwicklung (Abgabe von Alkohol). Pschorr, Jäckel und Fecht hatten den Beginn des Schmelzens bei ca. 85° beobachtet.

Das Drehungsvermögen von Monomethylapomorphin in 1.026-prozentiger, absolut-alkoholischer Lösung war von diesen Autoren  $[\alpha]_D^{22} = +66.83^\circ$  angegeben worden<sup>2)</sup>. Wir fanden in absolut-alkoholischer Lösung  $[\alpha]_D^{15} = -90^\circ$  ( $c = 0.84$ ); in Chloroformlösung ergab sich  $[\alpha]_D^{15} = -103^\circ$  ( $c = 2.6$ ). Für Pseudoapokodein war das Drehungsvermögen in Chloroform  $[\alpha]_D^{15} = -104^\circ$ , in absolutem Alkohol  $[\alpha]_D^{15} = -89^\circ$  ( $c = 1.093$ ) bestimmt worden.

Um die Identifizierung von Pseudoapokodein und Monomethylapomorphin völlig sicherzustellen, haben wir noch eine Anzahl von Derivaten beider Präparate dargestellt und verglichen.

Den

#### Dimethyläther des Apomorphins

wollen Pschorr, Jäckel und Fecht krystallisiert erhalten haben. Sie beschrieben die Substanz als farblose Nadeln, die aus absolutem Alkohol mit 1 Molekül Krystallalkohol krystallisieren und ebenso wie Monomethylapomorphin bei 85° zu schmelzen beginnen.

Wir konnten durch Methylieren sowohl des Pseudoapokodeins als des Monomethylapomorphins mit Diazomethan in Amylalkohol bei wiederholten Versuchen stets nur ein öliges Methylierungsprodukt ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4387 [1902].

<sup>2)</sup> Hr. Prof. Pschorr, dem wir von dieser auffälligen Differenz unserer Beobachtungen Kenntnis gaben, hatte die Güte, die Bestimmung des Drehungsvermögens seines Präparates von Monomethylapomorphin zu wiederholen und fand jetzt  $[\alpha]_D^{17} = -94.97^\circ$  in 0.8355-prozentiger, absolut-alkoholischer Lösung.

winnen, das beim Anreiben mit Alkohol manchmal Kryställchen des Ausgangsmaterials abschied.

Wir sahen uns zur Reinigung unserer Präparate von Dimethylapomorphin deshalb auf die Vakuumdestillation angewiesen. Die Base ging bei Kathodenlichtvakuum bei 195—205° unzersetzt über und erstarrte im Destillat zu einer honiggelben, zähen, plastischen Masse, die sich durch die Analyse als reines Dimethylapomorphin zu erkennen gab, aber ebenfalls nicht krystallisiert erhalten werden konnte<sup>1)</sup>.

Analyse des destillierten Dimethylapomorphins:

0.3653 g Sbst.: 1.0101 g CO<sub>2</sub>, 0.2267 g H<sub>2</sub>O. — 0.2804 g Sbst.: 13.0 ccm N (22°, 746 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 77.29, H 7.12, N 4.74.

Gef. » 76.92, » 6.94, » 5.26.

Drehungsvermögen in absolutem Äthylalkohol:

$$[\alpha]_D^{15} = -148^\circ (c = 1.6395).$$

Die meisten Salze des Dimethylapomorphins zeigen ebenso wie die Base keine Neigung zur Krystallisation.

Charakteristisch ist das

Jodwasserstoffsäure Dimethyl-apomorphin,

das in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich ist und aus der wäßrigen Lösung in schwach gelb gefärbten, derben Spießeln auskrystallisiert, die unscharf bei 220° schmelzen.

0.2673 g Sbst.: 0.5301 g CO<sub>2</sub>, 0.1157 g H<sub>2</sub>O. — 0.6240 g Sbst.: 18.5 ccm N (20°, 755 mm). — 0.2848 g Sbst.: 0.1590 g AgJ.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 53.87, H 5.14, N 3.30, J 30.23.

Gef. » 54.07, » 5.13, » 3.43, » 30.16.

Drehungsvermögen in absolutem Äthylalkohol:

$$[\alpha]_D^{15} = -49^\circ (c = 1.3795).$$

Methylapomorphin-jodmethylat.

Diese Verbindung wurde sowohl aus Pseudoapokodein als auch nach den Angaben von Pschorr, Jäckel und Fecht aus Methylapomorphin dargestellt. Beide Präparate schmelzen gleichzeitig mit

---

<sup>1)</sup> Wir neigen deshalb der Ansicht zu, daß die Angaben der HHrn. Pschorr, Jäckel und Fecht über krystallisiertes Dimethylapomorphin irrtümlich sind und auf einer Verwechslung mit Monomethylapomorphin beruhen. Diese Verwechslung dürfte durch den schwachen Phenolcharakter des Monomethylapomorphins, der die Trennung beider Basen durch Natronlauge unsicher machte, verursacht worden sein.

ihrer Mischprobe unter Zersetzung bei 230—233° und zeigen schwache Linksdrehung.

Jodmethylat aus Pseudo-apokodein. Drehungsvermögen in Methylalkohol:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -20^{\circ} (c = 1.2573).$$

Jodmethylat aus Methyl-apomorphin. Drehungsvermögen in Methylalkohol:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -17^{\circ} (c = 1.208).$$

Pschorr, Jäckel und Fecht fanden für diese Substanz in wäßriger Lösung:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +10.48^{\circ} (c = 0.9523).$$

#### Acetyl-methylapomorphin-jodmethylat.

Die beiden, von uns dargestellten Präparate verschiedener Herkunft schmolzen gleichzeitig, der Angabe von Pschorr, Jäckel und Fecht entsprechend, unter Zersetzung bei 241—242°.

Das Präparat aus Pseudoapokodein zeigte in wäßriger Lösung

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -41^{\circ} (c = 1.395).$$

Das Vergleichspräparat aus Methylapomorphin zeigte

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -39^{\circ} (c = 1.578).$$

#### Diacetyl-methylapomorphin.

Durch Kochen des Pseudoapokodeins mit Essigsäureanhydrid haben bereits Knorr und Roth ein Diacetylderivat erhalten und näher beschrieben. Diese Verbindung kommt aus Weingeist in schimmernden Blättchen, die bei 130° unter vorhergehendem Sintern schmelzen.

Pschorr, Jäckel und Fecht beschreiben das aus dem Methylapomorphin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Diacetylderivat als: »Nadeln, welche 1 Molekül Krystallalkohol enthalten und in diesem zwischen 85° und 90° schmelzen«. Um einen Vergleich zu ermöglichen, krystallisierten wir das aus Methylapomorphin dargestellte Diacetylderivat aus heißem Weingeist um und erhielten die charakteristischen, von Knorr und Roth beschriebenen Blättchen vom Schmp. 130°.

#### Dimethylapomorphin-jodmethylat.

Auch diese Verbindung stellten wir endlich sowohl aus Pseudoapokodein als auch aus Dimethylapomorphin dar und fanden bei beiden Präparaten und ebenso bei ihren Mischproben den schon von Pschorr, Jäckel und Fecht angegebenen Schmp. 195°.

Das Präparat aus Pseudoapokodein zeigte in absolut-alkoholischer Lösung  $[\alpha]_D^{15} = -48^\circ$  ( $c = 1.6205$ ).

Das Präparat aus Methylapomorphin zeigte in absolut-alkoholischer Lösung  $[\alpha]_D^{15} = -46^\circ$  ( $c = 2.696$ ).

Nach Pschorr, Jäckel und Fecht ist die Drehung dieses Präparates in wäßriger Lösung  $[\alpha]_D^{21} = -42.03^\circ$  ( $c = 2.67$ ).

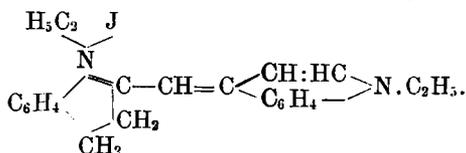
### 509. E. Vongerichten und C. Höfchen: Zur Konstitution der Cyaninfarbstoffe.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. August 1908.)

Eingehendere Beschäftigung mit dem »Äthylrot« oder Diäthylisocyaniniodid hat uns neue Anhaltspunkte zur Beurteilung der Konstitution dieser Farbstoffgruppe gegeben. Wir wollen in Folgendem kurz darüber berichten.

Vor einigen Jahren haben Mietho und Book<sup>1)</sup>, gestützt auf die Beobachtungen von Hoogewerff und van Dorp<sup>2)</sup>, Spalteholz<sup>3)</sup> u. a., insbesondere aber auf die Forschungen H. Deckers<sup>4)</sup> über Cyclammoniumhydroxyde und auf Grund eigener Beobachtungen und eingehender analytischer Arbeit eine Konstitutionsformel für das Äthylrot diskutiert. Nach den genannten Autoren besteht das Molekül des Äthylrots aus einem Chinolin- und einem Chinaldinrest, beide mit Hilfe des Methyls im Chinaldin an einander gekuppelt:



Eine solche Formel deutet eine gewisse Analogie mit den Diphenylmethanfarbstoffen an und beruht auf der Voraussetzung, daß aus den Jodalkylaten des Chinolins resp. Chinaldins unter dem Einfluß des Alkalis  $\gamma$ -Chinolone sich bilden, was noch nicht beobachtet ist, unter gleichzeitiger Entstehung von Dihydrochinaldinen, und daß endlich letztere mit den  $\gamma$ -Chinolonen zu Äthylrot sich kondensieren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 2008, 2821 [1904].

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. **2**, 41—43, **3**, 317—326.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **16**, 1848 [1883]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **36**, 2568 [1903].