

0.2173 g Sbst.: 23.2 ccm N (9°, 756 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N_3$. Ber. N 13.00. Gef. N 12.85.

Dimethylamino-äthyläther.

Das basische Spaltungsprodukt wurde nach dem Versetzen der oben erwähnten salzsauren Lösung mit starker Kalilauge durch Destillation in eine Volhardsche Vorlage übergetrieben. Zur Neutralisierung des Destillats waren 22 ccm *n*-Salzsäure erforderlich (berechnet 25 ccm).

Beim Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade hinterblieb ein strahlig-krySTALLINISCHES Chlorhydrat. Dieses wurde im Fraktionierkolben mit starker Kalilauge zersetzt und die ölig abgechiedene Base in einen kleinen Tropftrichter überdestilliert. Durch Auflösen von Ätzkali in der so gewonnenen konzentrierten, wäßrigen Lösung der Base konnte diese als leichtes Öl abgechieden werden. Über Ätzkali und Bariumoxyd getrocknet, zeigte sie den Sdp. 120—121° des Dimethylaminoäthyläthers¹⁾.

0.2172 g Sbst.: 0.4878 g CO₂, 0.2530 g H₂O.

$C_6H_{15}NO$. Ber. C 61.53, H 12.84.

Gef. » 61.25, » 12.84.

Analysiert wurde ferner noch das charakteristische Anrat der Base vom Schmp. 95°.

0.2784 g der bei 110° getrockneten Substanz lieferten 0.1210 g Au.

$C_6H_{15}NO \cdot H \cdot AuCl_4$. Ber. Au 43.15. Gef. Au 43.46.

516. L. Knorr, H. Hörlein und Fr. Staubach: Über die Aceto-acetyl-derivate des Isokodeins, Pseudokodeins und Allospseudokodeins.

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

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

(Eingegangen am 12. August 1909.)

Ebenso wie das Kodein liefern auch die drei isomeren Kodeine bei der Behandlung mit einem vorher erhitzten Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid Diacetylprodukte, von denen das Diacetyl-allospseudokodein ölig, die Diacetyl-derivate des Isokodeins und Pseudokodeins in kristallisierter Form gewonnen wurden.

Die Darstellung dieser Körper erfolgte in ähnlicher Weise, wie es in der vorhergehenden Mitteilung genauer beschrieben worden ist, so daß sich nähere Angaben darüber erübrigen.

¹⁾ Knorr, diese Berichte **37**, 3497 [1904].

Aceto-acetyl-pseudokodein

krystallisiert aus absolutem Alkohol in radial gruppierten, prismatischen Stäbchen vom Schmp. 170°.

0.4000 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getrocknet): 1.0065 g CO₂, 0.2370 g H₂O.

C₂₂H₂₅NO₅. Ber. C 68.93, H 6.53.

Gef. » 68.63, » 6.58.

1.0974 g Sbst., in Chloroform zu 20 ccm gelöst, gaben eine Linksdrehung von -13.76° im 2-dm-Rohr.

$[\alpha]_D^{18} = -126^\circ$; c = 5.487; l = 2.

Aceto-acetyl-isokodein

wurde aus stark verdünntem Alkohol in atlasglänzenden Blättchen erhalten, die 1/2 Molekül Alkohol enthalten, in demselben bei 80—85° schmelzen und bei ca. 100° lebhaft aufschäumen. Die getrocknete Substanz zeigt dann den Schmp. 105°.

0.3482 g Sbst. (lufttrocken): 0.8680 g CO₂, 0.2100 g H₂O. — 0.5008 g Sbst. (lufttrocken) erlitten beim Trocknen einen Verlust von 0.0280 g.

C₂₂H₂₅NO₅ + 1/2 C₂H₅.OH. Ber. C 67.98, H 6.89, 1/2 C₂H₅.OH 5.66.

Gef. » 68.00, » 6.72, » 5.59.

Die Verbindung verliert den Krystallalkohol schon nach längerem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, rascher beim Erhitzen auf 70—80°.

0.4650 g Sbst. (getrocknet): 1.1740 g CO₂, 0.2750 g H₂O.

C₂₂H₂₅NO₅. Ber. C 68.93, H 6.53.

Gef. » 68.85, » 6.57.

1.0307 g der lufttrocknen Sbst., in Chloroform zu 20 ccm gelöst, zeigen im 2-dm-Rohr die Linksdrehung $\alpha = -24.33^\circ$.

$[\alpha]_D^{14} = -236^\circ$; c = 5.1335; l = 2.

Die folgende Tabelle gewährt einen Überblick über die vier Kodeine und ihre Diacetylderivate:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$		Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
Kodein	155°	-135°	Diacetylkodein	145—146°	-207°
Isokodein	171°	-155°	Diacetylisokodein	m. 1/2 C ₂ H ₅ .OH kryst., Schmp. 80-85°, getrocknet bei 105°	-236°
Pseudokodein	181°	-94°	Diacetylpseudokodein	170°	-126°
Allospseudokodein	Öl	-228°	Diacetylallospseudokodein	Öl	