

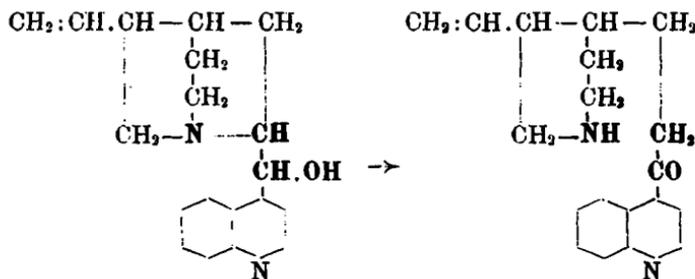
507. Paul Rabe: Über einen eigenartigen Zusammenhang zwischen Stärke und Wirkung von Säuren, nach Versuchen von Andrew Mc. Millan.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.)

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Die Untersuchungen von Biot, Wilhelmy und Ostwald über die *Inversion des Rohrzuckers* und über die *Verseifung des Essigsäuremethylesters* haben einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Stärke einer Säure und ihrer chemischen Wirkung aufgedeckt. Die Geschwindigkeit jener hydrolytischen Reaktionen wird nämlich durch die Gegenwart von Säuren beeinflusst, und zwar so beeinflusst, daß die Aufnahme von Wasser um so mehr beschleunigt wird, je »stärker« die betreffende Säure, oder — im Sinne moderner Theorien gesprochen — je größer ihre Dissoziationskonstante ist.

Diesen typischen Beispielen der »katalytischen« Wirkung von Säuren wird im Folgenden die *Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin* (Cinchotoxin) gegenübergestellt. Man formuliert¹⁾ heute diese von Pasteur aufgefundene und von v. Miller und Rohde näher charakterisierte Reaktion²⁾ in folgender Weise:



Es handelt sich also um die Isomerisierung eines 1,2-Hydramins zu einem basischen Keton unter Lösung einer Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung und unter Umstellung zweier Wasserstoffatome.

¹⁾ Rabe, Ann. d. Chem. **350**, 180 [1906]; **364**, 330 [1909]; **365**, 353 [1909]. Hier findet sich auch die ältere Literatur zusammengestellt.

²⁾ Zur Darstellung von Cinchonidin erhitzte Pasteur, Compt. rend. **87**, 110 [1853], Cinchonin in Form seines Sulfats unter Zusatz von etwas Wasser; nach einer Beobachtung von Hesse, Ann. d. Chem. **166**, 276 [1873], führt auch das Erhitzen des freien Alkaloides mit Glycerin auf 180° oder besser noch auf 210° zum Ziele; v. Miller und Rohde, diese Berichte **28**, 1064 [1895], endlich kochten das Cinchonin mit verdünnter Essigsäure.

Die Ausführung der unten beschriebenen Experimente, zu denen die orientierenden Vorversuche von mir schon vor Jahren angestellt worden sind, hatte Hr. Andrew Mc. Millan übernommen. Die Resultate der Versuchsreihen sind in Form einer Tabelle angeordnet.

Zu den einzelnen Versuchen wurden je 9 g Cinchonin und 5 Äquivalente der betreffenden Säure mit 108 ccm Wasser im Rohr in einer Wasserbadkanone (Temp. 98°) bestimmte Zeiten erhitzt. Die Aufarbeitung¹⁾ gestaltete sich so, daß die erkaltete Lösung mit Natronlauge übersättigt und die dabei gewonnene alkalische Flüssigkeit 2-mal mit je 100 ccm Äther durchgeschüttelt wurde.

Die ätherische Lösung blieb 48 Stdn. über Kaliumcarbonat stehen, wobei gelöstes Cinchonin auskristallisierte. Das Filtrat wurde schließlich eingedampft und der Rückstand im Vakuumexsiccator so lange behandelt, bis zwei auf einander folgende Wägungen das gleiche Gewicht (bis zur 3. Dezimale) gaben.

Säure	Dissoziationskonstante	Isolierte Menge Cinchonin nach Erhitzen während		
		8 Stdn.	16 1/2 Stdn.	50 Stdn.
Salzsäure				nichts
Oxalsäure			0.368	1.540
Weinsäure	0.097	3.472	3.908	7.070
Ameisensäure	0.0214	3.111	5.341	7.173
Phosphorsäure		2.472	6.475	7.185
Bernsteinsäure	0.0066	5.675	6.087	7.279
Essigsäure	0.0018	7.258	7.818	8.222

Trotz kleiner Unregelmäßigkeiten²⁾, die auf das Konto der benutzten Trennungsmethode zu setzen sind, fällt ein gesetzmäßiger Zusammenhang ohne weiteres in die Augen: *die Geschwindigkeit der Umlagerung von Cinchonin in Cinchonin steigt nicht wie bei den eingangs erwähnten Reaktionen, sondern fällt mit der Dissoziationskonstante der angewandten Säuren.*

Da die Untersuchung fortgesetzt und auf andere 1.2-Hydramine ausgedehnt wird, so soll der Versuch einer Erklärung dieses verschie-

¹⁾ Sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit von Cinchonin und Cinchonin in Äther: jene Base ist sehr schwer, diese spielend löslich in Äther.

²⁾ Die Vorgänge polarimetrisch zu verfolgen, war leider wegen der Verfärbung der Lösungen nicht möglich.

denartigen Zusammenhanges zwischen Stärke und Wirkung von Säuren mit Hilfe der Ionentheorie und der Lehre vom Wechsel der Valenz (Sauerstoff zwei- und vierwertig, Stickstoff drei- und fünfwertig) auf später verschoben werden.

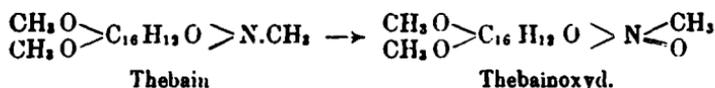
**508. Martin Freund und Edmund Speyer:
Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Thebain, Morphin
und dessen Äther.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

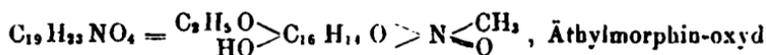
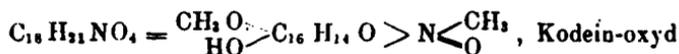
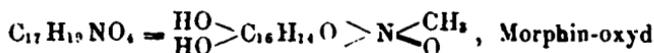
(Eingegangen am 14. November 1910.)

Bei Versuchen, das Thebain, $C_{15}H_{21}NO_3$, zu oxydieren, haben wir schon vor längerer Zeit¹⁾ beobachtet, daß das Alkaloid beim Digerieren mit 30-proz. Wasserstoffsperoxyd in Lösung geht und dann auf Zusatz von Salzsäure ein Chlorhydrat, $C_{15}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, liefert.

Da die neue Substanz mit schweflicher Säure wieder in das Thebain zurückverwandelt wird, so ist sie zu der Klasse der Aminoxyde zu zählen und ihre Bildung folgendermaßen zu formulieren:



Ebenso wie Thebain lassen sich auch Morphin und seine Äther das Kodein (Methylmorphin) und Dionin (Äthylmorphin) durch Wasserstoffsperoxyd leicht in die Aminoxyde



überführen.

Während die meisten Aminoxyde in saurer Lösung Jodkalium unter Jodabscheidung zersetzen, zeigen die von uns erhaltenen Basen eine bemerkenswerte Beständigkeit. Sie bilden Jodhydrate, die sich aus Wasser ohne Zersetzung krystallisieren lassen und Stärkelösung

¹⁾ Vergl. Ztschr. f. angew. Chem. 1909, 2472.