

### 341. F. Kehrman: Über die beiden Formen des Ortho- chinons. (Eine Entgegnung.)

(Eingegangen am 9. August 1911.)

Gelegentlich seiner wichtigen Untersuchungen über Chinoide hat bekanntlich Willstätter das *o*-Chinon dargestellt<sup>1)</sup> und gefunden, daß dasselbe in zwei Formen, einer fast farblosen unbeständigen und einer roten beständigeren existieren kann<sup>2)</sup>.

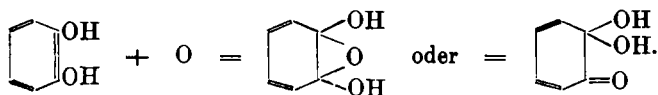
Willstätter und seine Mitarbeiter nehmen als bewiesen an, daß die beiden Formen gleiche prozentische Zusammensetzung haben, desmotrope Modifikationen vorstellen, und daß die farblose das Superoxyd (Formel I), die farbige das Diketon (Formel II) sei.



Meiner Auffassung nach ist bisher der Beweis, daß beide Formen dieselbe Zusammensetzung haben, nicht erbracht worden.

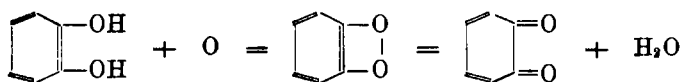
1. Die farblose Form konnte bisher nicht analysiert werden.

2. Die Anwendung wasserfreien Natriumsulfats als Entwässerungsmittel bei der Darstellung schließt die Annahme nicht aus, daß die erste Phase der Oxydation in einer Anlagerung des Sauerstoffs an das Brenzcatechin bestehe, etwa entsprechend der Gleichung:



Danach könnte der farblose Körper ein Hydrat des *o*-Chinons sein. Daß *o*-Chinone und allgemein Polyketone mit *ortho*-Stellung der Carbonyl-Gruppen zur Bildung farbloser oder schwächer farbiger Hydrate neigen, ist genügend bekannt. (Beispiele: Leukonsäure, Rhodizonsäure, Trichinoyl u. a. m.).

3. Nimmt man mit Willstätter an, daß der Oxydationsverlauf durch die Gleichung



ausgedrückt wird, so garantiert nichts dafür, daß das Natriumsulfat mehr Verwandtschaft zum entstehenden Wasser hat als *o*-Chinon in statu nascendi. Auch dann ist also Hydratbildung nicht ausgeschlossen.

<sup>1)</sup> Willstätter und Pfannenstiel, B. 37, 4744 [1904].

<sup>2)</sup> Willstätter und Müller, B. 41, 2580 [1908].

4. Es ist schließlich, wie ich bereits früher<sup>1)</sup> hervorhob und hier nochmals ausdrücklich wiederhole, nicht undenkbar, daß die farblose Form ein Anlagerungsprodukt des Äthers ist. Mit Willstätter stimme ich nicht in der Ansicht<sup>2)</sup> überein, daß ein solches notwendigerweise tiefer farbig sein müsse, als das rote Chinon. So lange man die Konstitution nicht kennt, kann man über die Farbe a priori gar nichts aussagen.

Ich muß also, auch nach der neuesten Mitteilung Willstätters<sup>3)</sup> dabei beharren, daß die theoretisch bedeutungsvolle Frage, ob die beiden Formen des *o*-Chinons isomer und desmotrop seien, bisher nicht beantwortet ist; insbesondere ist nicht sicher bewiesen, daß die farblose das wahre Superoxyd, die farbige das Diketon sei.

Lausanne, 5. August 1911, Organ. Laborat. d. Universität.

**342. R. Pschorr und F. Dickhäuser:  
Über die Methylierung des alkoholischen Hydroxyls im  
Morphin, Kodein und in den Methyl-morphimethinen.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Die beiden im Morphin,  $C_{17}H_{19}NO_3$ , vorhandenen Hydroxyle weisen verschiedene Funktionen auf. Das eine von ihnen, und zwar das im aromatischen Teil des Moleküls befindliche, bedingt den Phenol-Charakter des Morphins. Das zweite Hydroxyl, das dem hydrierten Teil des Morphins angelagert ist, verleiht diesem die Eigenschaften eines sekundären Alkohols.

Während die Methylierung des Phenolhydroxyls im Morphin unter Bildung von Kodein schon seit langem bekannt ist, wurde die Methylierung des alkoholischen Hydroxyls bisher noch nicht erzielt, obgleich sie nach manchen Richtungen hin wünschenswert erschien.

Sie erfolgt überraschend leicht, schon in der Kälte, wenn man die Lösung von Morphin in wäßriger Natronlauge ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) mit Dimethylsulfat oder Jodmethyl schüttelt. Ähnliches gilt auch für die Kodeine und die aus deren Jodmethylenen durch den Hofmannschen Abbau entstehenden Methyl-morphimethine. Da die genannten Basen

<sup>1)</sup> Vergl. B. 44, 2174 [1911], Zeile 12 von oben.

<sup>2)</sup> Vergl. B. 44, 2174 [1911], Zeile 14 von oben.

<sup>3)</sup> Willstätter und Fritz Müller, B. 44, 2171 [1911].