

Außer der Bildung von Triphenylmethan ist aber von Wieland über diese in siedendem Xylol sich vollziehende Reaktion gar nichts beobachtet worden. Eine aus 50 g Triphenylmethylchlorid, 100 g Kupferpulver und 300 ccm Xylol bereitete Triphenylmethyl-Lösung lieferte uns nach 48-stündigem Erhitzen bei Lichtabschluß 3.5 g reines Triphenylmethan neben viel nicht krystallisierbarer, gelb gefärbter, stark grün fluoreszierender Substanz.

Unter milderem Erhitzungsbedingungen dagegen in Benzollösung, im Dampfschrank bei 100° erhielten wir nach viermonatigem Erhitzen nur krystallisierbare Umwandlungsprodukte des Triphenylmethyls und zwar vorwiegend einen Körper vom Schmp. 165°, der von Triphenylcarbinol verschieden ist und sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht löst, sondern nur rot anfärbt. Triphenylmethan konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Schon bei einmonatigem Erhitzen färbt sich die Lösung stark rotbraun (viel intensiver als beim 48-stündigen Erhitzen in siedendem Xylol). Beim Schütteln mit Sauerstoff wird die Farbe gelb, zugleich verschwindet auch die durch das Erhitzen entstandene gelbe Fluorescenz; die Lösung scheidet viel Peroxyd ab; Triphenylmethan läßt sich nicht nachweisen.

Triphenylmethan entsteht somit bei Lichtabschluß noch nicht bei 109° in Benzollösung, sondern erst bei höherer Temperatur im siedenden Xylol unter tiefgreifender Zersetzung des Triphenylmethyls.

## 172. Ludwig Knorr und Walter Hartmann: Darstellung und Hydrolyse eines Jodokodids.

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

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]  
(Eingegangen am 22. April 1912.)

Das sogenannte  $\alpha$ -Chlorokodid, das Vongerichten vor 31 Jahren durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf das Kodein erhalten hat, gehört seiner Konstitution nach offenbar nicht zum Kodein, denn die Hydrolyse dieses Chlorokodids liefert, wie Knorr und Hörlein<sup>1)</sup> gezeigt haben, das Kodein nicht zurück. Als Hauptprodukt der Hydrolyse entsteht vielmehr das Pseudokodein<sup>1)</sup>, das nach Knorr, Butler und Hörlein<sup>2)</sup> bei der Behandlung mit Phosphorchlorid zum Teil in das

<sup>1)</sup> Knorr und Hörlein, B. 39, 4409 [1906]; 41, 969; [1908].

<sup>2)</sup> Knorr, Butler und Hörlein, A. 368, 316 [1909].

$\alpha$ -Chlorokodid zurückverwandelt wird. Dieses steht somit in nächster Beziehung zum Pseudokodein und müßte demnach richtiger als Chloropseudokodid bezeichnet werden. Es dürfte sich jedoch empfehlen, mit einer Änderung der jetzt gebräuchlichen, vorläufigen Bezeichnungsweise der Halogenokodide und -morphide bis zur völligen Aufklärung der hier vorliegenden, recht komplizierten Verhältnisse zu warten. Denn bei den angeführten Reaktionen entstehen Nebenprodukte in recht beträchtlichen Mengen, welche einen klaren Einblick in die genetischen Beziehungen der Halogenokodide zu ihren Verseifungsprodukten erschweren.

Die Hydrolyse des  $\alpha$ -Chlorokodids z. B. ergibt neben dem Hauptprodukt Pseudokodein auch Allopseudokodein und Isokodein, so daß dieses Chlorokodid also durch Entstehung oder Umwandlung mit sämtlichen vier isomeren Kodeinen<sup>1)</sup> verknüpft ist.

Gleiche Erfahrungen sind auch bei dem  $\beta$ -Chlorokodid<sup>2)</sup>, dem Bromokodid<sup>3)</sup> und dem Bromo- und Chloromorphid<sup>3)</sup> gemacht worden.

Diese genetischen Beziehungen lassen also erkennen, daß bei Ersatz des Alkoholhydroxyls im Morphin und Kodein durch Halogenatome und beim umgekehrten Vorgang nicht nur die als »Walden-sche Umkehrung« bekannte Konfigurationsänderung, sondern auch Atomverschiebungen komplizierterer Art eintreten, wodurch Rückschlüsse auf die Konstitution der Halogenokodide und -morphide unsicher werden. Infolgedessen bedarf es zur Klärung dieser Verhältnisse eines viel reicheren experimentellen Materials, als es zurzeit zur Verfügung steht.

In der Erwartung, daß sich das Jod aus solchen Verbindungen bei niedrigerer Temperatur herausnehmen lassen werde, als das Chlor und Brom, haben wir durch Einwirkung von Jodkalium auf das  $\alpha$ -Chlorokodid ein Jodokodid dargestellt und dessen Hydrolyse studiert.

Es zeigte sich, daß die Verseifung dieses Jodokodids in der Tat durch Silbernitrat und Essigsäure schon bei Zimmertemperatur bewirkt werden kann, daß aber trotzdem jene komplizierten Umlagerungen nicht vermieden werden können; denn wir erhielten

<sup>1)</sup> Die Isomerieverhältnisse dieser vier Basen sind von Knorr und Hörlein durch die Oxydation der Kodeine zu den Ketonen Kodeinon und Pseudokodeinon völlig klar gestellt worden. B. 40, 4890 [1907].

<sup>2)</sup> Knorr und Hörlein, B. 41, 974 [1908].

<sup>3)</sup> Lees und Tutin, P. Ch. S. 22, 253 [1906]; Knorr und Hörlein, B. 40, 3341, 3844 [1907]; Lees, P. Ch. S. 23, 200; Soc. 91, 1408 [1907].

die gleichen Produkte der Hydrolyse, wie sie bei der Verseifung der Chlorokodide erhalten worden sind<sup>1)</sup>.

Darstellung des Jodokodids aus dem  $\alpha$ -Chlorokodid.

20 g  $\alpha$ -Chlorokodid und 12 g feingepulvertes Jodkalium werden mit 120 cem 99-proz. Alkohol 3 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Während das Chlorokodid und allmählich auch das Jodkalium in Lösung gehen, scheidet sich Chlorkalium ab, die Lösung färbt sich gelb, und allmählich erfolgt auch die Abscheidung des Jodokodids in kleinen Nadelchen. Die Reaktionsmasse wird noch heiß mit Wasser versetzt, solange die dabei auftretende Trübung gerade noch verschwindet. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, zunächst mit Alkohol, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Halogenreaktion und schließlich abermals mit Alkohol ausgewaschen. Man erhält so das Jodokodid in hellorange gefärbten Nadelchen, die bei ca. 167° stark sintern und bei ca. 200° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 80 % der Theorie.

Das Jodokodid kann aus Essigester umkrystallisiert werden, jedoch tritt bei längerem Stehenlassen oder Kochen der Lösung Gelbfärbung und Zersetzung ein<sup>2)</sup>. Das Jodokodid ist in Chloroform leicht löslich, ebenso in Benzol, aus dessen Lösung man es durch Zugabe von Ligroin in zentimeterlangen, gelblichen, lanzettförmigen Nadeln erhalten kann. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, ebenso in Äther.

0.1525 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0870 g AgJ<sup>3)</sup>. — 0.1523 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2978 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O. — 0.1582 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3091 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O. — 0.1983 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3875 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>2</sub>J. Ber. C 52.81, H 4.93, J 31.05.  
Gef. > 53.33, 53.29, 53.29, > 4.83, 4.84, 4.91, > 30.84.

$[\alpha]_D^{20}$  in Chloroform + 136.5° (c = 3.95).

Von den Salzen des Jodokodids ist besonders das »Jodwasserstoffsaure Salz« charakteristisch. Es krystallisiert auf Zusatz von konzentrierter Jodkaliumlösung zur essigsauren Lösung des Jodokodids in gelben Krystallen vom Schmp. 180–182° aus.

0.1288 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.1927 g CO<sub>2</sub>, 0.045 g H<sub>2</sub>O. — 0.1252 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.1094 g AgJ.

<sup>1)</sup> Knorr und Hörlein, B. 41, 969 [1908].

<sup>2)</sup> Dieses Verhalten des Jodokodids gegen Essigester dürfte vielleicht auf eine Verunreinigung des Esters durch Essigsäure zurückzuführen sein, denn die Verbindung ist gegen Säuren außerordentlich empfindlich und wird von diesen unter Hydrolyse zersetzt.

<sup>3)</sup> Die Jodbestimmung wurde derart ausgeführt, daß die Substanz durch Erwärmen mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung zersetzt wurde.

$C_{18}H_{20}NO_2J$ , HJ. Ber. C 40.22, H 3.94, J 47.29.  
Gef. » 40.80, » 3.99, » 47.23.

Wird Jodokodid einige Minuten in essigsaurer Lösung gekocht, so krystallisiert beim Erkalten das jodwasserstoffsäure Jodokodid aus, das seine Entstehung der teilweisen Zersetzung des Jodokodids unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure verdankt.

#### Hydrolyse des Jodokodids durch Essigsäure.

Wir folgten bei dieser Hydrolyse den Angaben von Knorr und Hörlein über die Verseifung des  $\alpha$ -Chlorokodids und bedienten uns zur Isolierung der Verseifungsprodukte der von diesen Autoren angegebenen ersten Trennungsmethode.

Das Ergebnis war qualitativ das gleiche wie bei der Verseifung des  $\alpha$ -Chlorokodids. Wir konnten das Pseudokodein und Allo-pseudokodein leicht als jodwasserstoffsäure Salze, das Isokodein in Form des sehr charakteristischen sauren Oxalates isolieren. Auf eine quantitative Bestimmung des Mengenverhältnisses dieser drei Verseifungsprodukte haben wir verzichtet.

#### Hydrolyse des Jodokodids durch Silberacetat und Essigsäure bei Zimmertemperatur.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß das Jodokodid durch Silberacetat und Essigsäure schon bei Zimmertemperatur quantitativ verseift wird, haben wir auch diese Hydrolyse mit 20 g Jodokodid unter Benutzung der Trennungsmethode von Knorr und Hörlein<sup>1)</sup> durchgeführt, in der Hoffnung, hier einem durchsichtigen Reaktionsverlauf zu begegnen. Es zeigte sich indessen, daß auch bei der in der Kälte durchgeführten Hydrolyse des Jodokodids die drei von Knorr und Hörlein nachgewiesenen Verseifungsprodukte auftreten.

Das Jodokodid wurde in der 10-fachen Menge Wasser aufgeschlämmt, mit 1 Mol. Essigsäure zum Salz gelöst und die Lösung mit etwas mehr als 1 Mol. Silberacetat versetzt. Schon nach einstündigem Schütteln dieser Lösung in der Maschine hatte sich fast die ganze Menge des Jods als Jodsilber abgeschieden. Nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers schied die Lösung beim Stehen über Nacht nur noch Spuren von  $AgJ$  ab. Die mit Ammoniak und Natronlauge übersättigte Lösung wurde 5-mal mit Äther extrahiert. Die Menge des Ätherrückstandes betrug ca. 75 % der theoretischen Menge und wurde nach der von Knorr und Hörlein<sup>1)</sup> angegebenen ersten Methode zerlegt. Wir erhielten dieselben Produkte der Hydrolyse wie beim Kochen mit Essigsäure, nämlich Pseudokodein, Allo-pseudokodein und Isokodein.

<sup>1)</sup> B. 41, 973 [1908].