

$C_{12}H_3As_4$ .	Ber. C 31.86,	H 1.79,	As 66.35.
$C_{12}H_3As_4O_2$ .	» » 29.76,	» 1.67,	» 61.95.
	Gef. » 30.98, 30.82,	» 2.28, 2.36,	» 62.17, 59.54.

b) Reduktionsprodukt aus der *m*-Phenylendiarsinsäure:

4.984 mg Sbst./0.376 mg Asche, 5.075 mg  $CO_2$ , 0.92 mg  $H_2O$ . — 5.800 mg Sbst.: 0.045 mg Asche, 5.66 mg  $CO_2$ , 0.92 mg  $H_2O$ . — 10.844 mg Sbst.: 13.73 mg  $Mg_2As_2O_7$ .  
Gef. C 30.04, 29.38, H 2.23, 1.96, As 61.13.

### 178. Edmund Speyer und Sigurd Siebert: Über die Reduktion des Dihydro-thebainons.

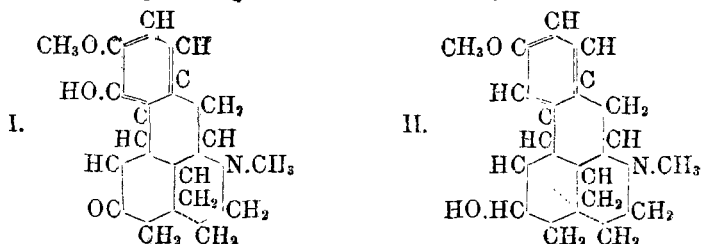
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 26. Mai 1921.)

M. Freund und Edmund Speyer<sup>1)</sup> haben dem durch Wasserstoff-Katalyse von Thebain entstandenen Dihydro-thebainon unter Zugrundelegung der von Knorr vorgeschlagenen Thebain-Formel die Konstitution I. zugeschrieben.

Wir haben nunmehr Versuche angestellt, ob das Dihydro-thebainon durch geeignete Reduktionsmittel zu weiteren Reduktionen befähigt ist, und bedienten uns zu diesem Zweck der Tafelschen elektrolytischen Reduktionsmethode an präparierten Blei-Elektroden. Da im Dihydro-thebainon in Stellung 6 eine Ketogruppe vorhanden ist, so war zunächst zu erwarten, daß die Reduktion an dieser Stelle einsetzen würde und zwar entweder unter Bildung einer sekundären Alkoholgruppe oder einer  $CH_2$ -Gruppe. Es erwies sich aber, daß bei der Reduktion kein einheitliches Produkt entstand; es bildeten sich vielmehr zwei Verbindungen, von welchen die eine in fixen Alkalien unlöslich, die andere hierin löslich war. Bei dem alkaliumlöslichen Körper war die in Stellung 6 befindliche Ketogruppe zum sekundären Alkohol reduziert und außerdem das phenolische Hydroxyl des Dihydro-thebainons durch Wasserstoff ersetzt. Die Verbindung entstand in einer Ausbeute von etwa 70% und besaß die empirische Formel  $C_{18}H_{25}NO_2$ . Den Beweis für die Abwesenheit des phenolischen Hydroxyls der Base erbrachten die Versuche mit Dimethylsulfat, mit Jodmethyl und mit Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester. Durch keines dieser Reagenzien gelang es, eine phenolische Hydroxylgruppe nachzuweisen. Die Anwesenheit einer sekundären Alkoholgruppe konnte durch die Behandlung mit Phosphorpentachlorid nachgewiesen

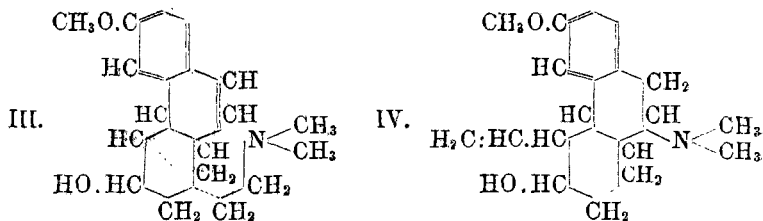
<sup>1)</sup> B. 53, 2250 [1920].

werden; denn es gelang, die Hydroxylgruppe des sekundären Alkohols durch Chlor zu ersetzen. Unter Berücksichtigung dieser Resultate bei der Aufstellung der Formel gelangt man für die neue alkaliunlösliche Verbindung zu folgender Konstitution (II.).



Wir schlagen vor, diese Verbindung »Dihydro-thebakodin« zu bezeichnen, und man könnte dann der bis jetzt noch nicht dargestellten Base, welche sich von der soeben beschriebenen Verbindung durch die in Stellung 8, 14 noch vorhandene Doppelbindung unterscheidet, den Namen »Thebakodin« beilegen.

Das Dihydro-thebakodin krystallisiert aus verd. Alkohol mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser und zeigt in der Alkaliunlöslichkeit, im Schmelzpunkt und in der Krystallform eine große Ähnlichkeit mit dem von Mannich und Löwenheim<sup>1)</sup> durch Hydrierung des  $\beta$ -Chlorokodids mit Palladium-Wasserstoff erhaltenen Dehydroxy-tetrahydrokodein. Das Dihydro-thebakodin bildet ein gut kristallisierendes Jodhydrat von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{23}NO_2, HJ$ . Das Stickstoffatom ist tertiär gebunden. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base quantitativ zu einem Dihydro-thebakodin-Jodmethylat von der Formel  $C_{18}H_{23}NO_2, CH_3J$ , das beim Erhitzen mit Kalilauge ein *des-N*-Methyl-dihydro-thebakodin von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{27}NO_2$  liefert, für welches eines der Formelbilder (III.) oder (IV.) in Betracht kommt.

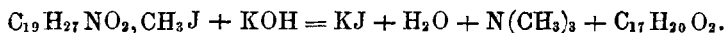


Das *des-N*-Methyl dihydro-thebakodin addiert bereits in der Kälte ein weiteres Mol. Jodmethyl. Das hierbei entstandene Jodmethylat war zähflüssig und zeigte keinerlei Neigung zur Krystallisation. Beim Erhitzen desselben mit wässrigem Alkali trat reichliche Tri-

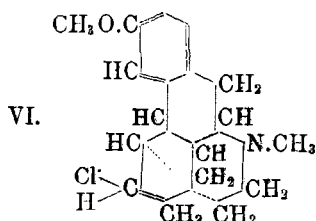
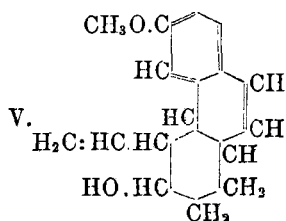
<sup>1)</sup> Ar. 258, 314 [1920].

methylamin-Abspaltung ein unter Bildung einer stickstoff-freien Substanz, der die Bruttoformel  $C_{17}H_{20}O_2$  zukommt und der man vielleicht Konstitution (V.) zuschreiben kann.

Danach würde sich der Reaktionsvorgang durch folgende Gleichung erklären:



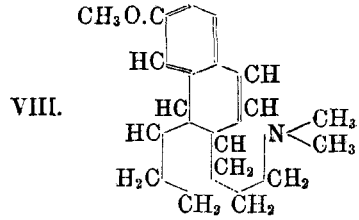
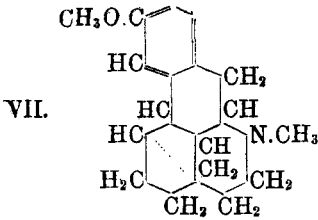
Wie wir eingangs berichteten, haben wir zum Nachweis der sekundären Alkoholgruppe im Dihydro-thebakodin das Hydroxyl derselben durch Chlor ersetzt. Die hierbei entstandene Verbindung besaß die empirische Formel  $C_{18}H_{24}NOCl$ , und ihre Bildung erfolgte analog der von Vongerichten<sup>1)</sup> angegebenen Chlorierung des Kodeins zum Chlorokodid. Im Hinblick auf die Analogie mit dem Chlorokodid, bringen wir für die von uns dargestellte Verbindung die Bezeichnung »Chloro-dihydro-thebakodid« in Vorschlag. Das Chloro-dihydro-thebakodid besitzt stark basische Eigenschaften und addiert glatt 1 Mol. Jodmethyl unter Bildung eines Jodmethylats von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{24}ClNO, CH_3J$ . Der chlorierten Base selbst erteilen wir die Konstitutionsformel (VI.).



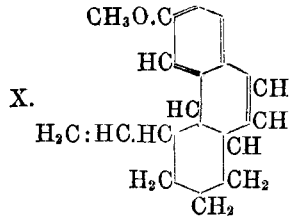
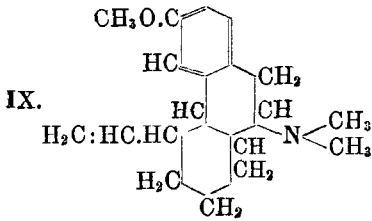
Um festzustellen, ob im Chloro-dihydro-thebakodid das Chloratom in gleicher Weise durch Wasserstoff zu ersetzen ist, wie im Chlorokodid, wurde es mit Natrium in alkoholischer Lösung reduziert. Das hierbei entstandene Desoxy-dihydro-thebakodin hatte die Zusammensetzung  $C_{18}H_{25}NO$  und wurde durch ein gut krystallisiertes Jodhydrat näher charakterisiert. Dem Desoxy-dihydro-thebakodin dürfte Konstitution VII. zukommen.

Das Desoxy-dihydro-thebakodin wurde dem Abbau nach Hofmann unterworfen. Mit Jodmethyl vereinigt es sich quantitativ zu einem Jodmethylat von der Formel  $C_{18}H_{25}NO, CH_3J$ , das beim Verkochen mit wäßrigem Alkali ein *des-N*-Methyl-desoxy-dihydro-thebakodin von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{27}NO$  liefert, für welches eines der Formelbilder VIII. oder IX. in Betracht kommt.

<sup>1)</sup> A. 210, 105.

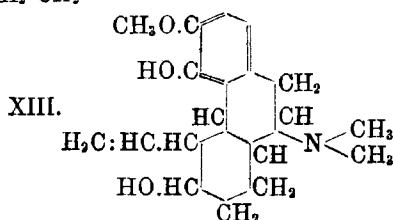
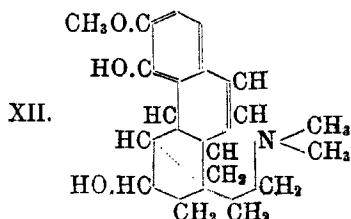
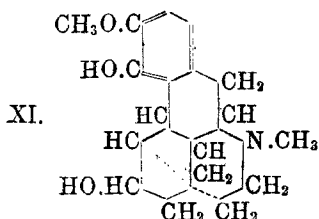


Diese *des*-Base vereinigt sich glatt mit Jodmethyl unter Bildung eines *des*-*N*-Methyl-desoxy-dihydro-thebakodin-Jodmethylats von der Formel  $C_{29}H_{27}NO, CH_3J$ , das beim Verkochen mit wäßrigem Alkali unter Trimethylamin-Abspaltung in einen stickstoff-freien Körper zerfällt, dem die Bruttoformel  $C_{17}H_{20}O$  zukommt und der vielleicht Konstitution (X.) besitzt.



Wir haben beobachtet, daß bei der elektrolytischen Reduktion des Dihydro-thebainons neben dem in fixen Alkalien unlöslichen Dihydro-thebakodin eine zweite Base in einer Ausbeute von etwa 4% entstand, deren Analysenwerte auf die Formel  $C_{18}H_{25}NO_3$  hinweisen. Die Base war in fixen Alkalien leicht löslich. Da die Verbindung weder mit Phenyl-hydrazin noch mit Hydroxylamin reagierte, muß man annehmen, daß die in Stellung 6 befindliche Ketogruppe des Dihydro thebainons zur sekundären Alkoholgruppe reduziert worden ist. Infolge Knappheit des Materials mußten wir zwar auf den direkten Nachweis dieser Gruppe verzichten; immerhin erscheint die Annahme der Bildung eines sekundären Alkohols insofern berechtigt, als die Analysenwerte nicht nur der Base selbst, sondern auch die ihrer Derivate hiermit gut in Einklang zu bringen sind. Die Alkali-löslichkeit der Base dürfte auf die Erhaltung der im Dihydro-thebainon vorhandenen phenolischen Hydroxylgruppe zurückzuführen sein. Zum Beweise ihrer Anwesenheit wurde sie in eine Methoxygruppe verwandelt. Die so erhaltene Base hatte die Zusammensetzung  $C_{19}H_{27}NO_3$  und war alkaliunlöslich. Die Zeiselsche Methoxybestimmung deutete auf das Vorhandensein zweier Methoxygruppen hin.

Die in fixen Alkalien lösliche Base von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{25}NO_3$  unterscheidet sich somit von dem von Pschorr<sup>1)</sup> gefundenen Thebainol lediglich durch die Absättigung der in Stellung 8, 14 befindlichen aliphatischen Doppelbindung. Wir bezeichnen sie daher als »Dihydro-thebainol« und erteilen ihr die Konstitutionsformel (XI.).



Das Dihydro-thebainol zeichnet sich durch gute Salzbildung aus. Von Salzen wurde das Chlorhydrat  $C_{18}H_{25}NO_3, HCl$  und das Jodhydrat  $C_{18}H_{25}NO_3, HJ$  analysiert. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base zu einem Jodmethylat von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{25}NO_3, CH_3J$ . Beim Verkochen desselben mit Kalilauge entstand das *des-N*-Methyl-dihydro-thebainol, welches infolge seines phenolischen Charakters sehr unbeständig war und nur in Form seines Jodhydrats  $C_{19}H_{27}NO_3, HJ$  gefaßt werden konnte. Dem *des-N*-Methyl-dihydro-thebainol dürfte Formel (XII.) oder (XIII.) zukommen.

Die ölige *des*-Base addiert leicht Jodmethyl unter Bildung eines *des-N*-Methyl-dihydro-thebainol-Jodmethylates von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{27}NO_3, CH_3J$ . Beim Verkochen mit Alkali entwichen Ströme von Trimethylamin. Es gelang leider nicht, den stickstoff-freien, öligen Phenanthrenkörper zu analysieren, da die zur Verfügung stehenden Mengen zu gering waren.

Versuche, durch weitere elektrolytische Reduktion des Dihydro-thebainols zum Dihydro-thebakodin zu gelangen, schlugen fehl.

Dem leider zu früh verstorbenen Hrn. Geheimrat Freund verdanken wir wertvolle Ratschläge, die er zu Beginn der Arbeit gegeben hat. Der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt, sind wir für die freundliche Überlassung größerer Mengen Thebain zur Durchführung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> B. 38, 3167 [1905]

## Versuche.

## Dihydro-thebakodin (II).

Bei der elektrolytischen Reduktion des Dihydro-thebainons beobachteten wir, daß bei einer Spannung von 12 Volt und hoher Stromdichte die Reduktion schneller und mit besserer Ausbeute verläuft als bei höherer Spannung und geringerer Stromdichte. Am günstigsten verliefen die Versuche bei einer Stromdichte von 8—10 Amp. pro qdm. Zur Vermeidung der durch die hohe Stromdichte auftretenden Erwärmung der Flüssigkeit wurden Bleianode und Bleikathode, welche vorher nach den Angaben Tafels<sup>1)</sup> präpariert und durch eine Tonzelle getrennt waren, durch fließendes Wasser gekühlt.

20 g Dihydro-thebainon wurden in 300 ccm 5-n. Schwefelsäure gelöst und elektrolysiert. Das Ende der Reduktion wurde daran erkannt, daß eine dem Reaktionsgemisch entnommene Probe, mit fixem Alkali ausgefällt, in diesem unlöslich war. Dann wurde die Lösung filtriert und mit überschüssiger Natronlauge gefällt. Hierbei schied sich das Dihydro-thebakodin als schwach rosa gefärbtes Krystallmehl ab, das aus kleinen, gut ausgebildeten, prismatischen Säulen besteht. Die Krystalle wurden abfiltriert und aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert. Schmp. 149°. Das natron-alkalische Filtrat wurde mit Chloroform extrahiert und der Auszug, wie bei der Darstellung des Dihydro-thebainols angegeben, weiter behandelt. Das Dihydro-thebakodin krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, das erst im Vakuum bei der Temperatur des siedenden Xylols entweicht.

0.1359 g Sbst. (lufttr.): 0.3637 g CO<sub>2</sub>, 0.1074 g H<sub>2</sub>O. — 0.1487 g Sbst. (lufttr.): 0.3996 g CO<sub>2</sub>, 0.1228 g H<sub>2</sub>O. — 0.1558 g Sbst. (lufttr.): 0.4159 g CO<sub>2</sub>, 0.1294 g H<sub>2</sub>O. — 0.2193 g Sbst. (lufttr.): 9.2 ccm N (20°, 759 mm). — 0.2139 g Sbst. (lufttr.): 0.1888 g AgJ (nach Zeisel). — 0.5016 g Sbst. (lufttr.): 0.0142 g Verlust (bei 138° im Vakuum). — 0.5078 g Sbst. (lufttr.): 0.0150 g Verlust (bei 138° im Vakuum).

$C_{18}H_{25}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 72.91, H 8.85,  
 Gef. > 72.97, 73.29, 72.80, > 8.84, 9.24, 9.29,  
 Ber. N 4.73, OCH<sub>3</sub> 10.45 (1 Mol.), H<sub>2</sub>O 3.00.  
 Gef. > 4.86, > 11.65, > 2.83, 2.95.

## Dihydro-thebakodin-Jodhydrat.

2 g Dihydro-thebakodin wurden in wenigen Tropfen 2-n. Essigsäure gelöst und in der Wärme mit wäßriger Jodkalium-Lösung versetzt. Beim Abkühlen der Lösung krystallisierte das Jodhydrat in Nadeln vom Schmp. 151—152° aus.

<sup>1)</sup> B. 33, 2209 [1900].

0.1445 g Sbst. (lufttr.): 0.2788 g CO<sub>2</sub>, 0.0818 g H<sub>2</sub>O. — 0.1487 g Sbst. (lufttr.): 0.2835 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O. — 0.1931 g Sbst. (lufttr.): 5.8 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>, HJ. Ber. C 52.03, H 6.31, N 3.37.  
Gef. » 52.62, 52.00, » 6.33, 6.25, » 3.47.

#### Dihydro-thebakodin-Jodmethylat.

2 g Dihydro-thebakodin wurden mit überschüssigem Jodmethylat versetzt, wobei unter Selbsterwärmung die Bildung des Jodmethylats erfolgte. Nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls wurde der Rückstand mit Wasser bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten trat Krystallisation ein. Schuppenförmige Krystalle. Ausbeute quantitativ.

0.1447 g Sbst. (lufttr.): 0.2840 g CO<sub>2</sub>, 0.0777 g H<sub>2</sub>O. — 0.1754 g Sbst. (lufttr.): 0.0968 g AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>J. Ber. C 53.14, H 6.57, J 29.57.  
Gef. » 53.53, » 6.01, » 29.83.

#### des-N-Methyl-dihydro-thebakodin (III. oder IV.).

2 g Dihydro-thebakodin-Jodmethylat wurden mit Kalilauge (1 : 1) so lange gekocht, bis sich ein braun gefärbtes Öl abschied. Beim Erkalten verwandelte sich das Öl in eine feste Masse, die auf Ton gepreßt wurde. Aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert, schieden sich Nadeln vom Schmp. 147—150° ab.

0.1562 g Sbst. (lufttr.): 0.4321 g CO<sub>2</sub>, 0.1286 g H<sub>2</sub>O. — 0.1540 g Sbst. (lufttr.): 0.4298 g CO<sub>2</sub>, 0.1270 g H<sub>2</sub>O. — 0.1499 g Sbst. (lufttr.): 0.4141 g CO<sub>2</sub>, 0.1228 g H<sub>2</sub>O. — 0.1499 g Sbst. (lufttr.): 0.4161 g CO<sub>2</sub>, 0.1190 g H<sub>2</sub>O. — 0.1608 g Sbst. (lufttr.): 6.65 ccm N (14°, 758 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>.  
Ber. C 75.70, H 9.03, N 4.65.  
Gef. » 75.44, 76.12, 75.34, 75.69, » 9.21, 9.23, 9.17, 8.88, » 4.86.

#### des-N-Methyl-dihydro-thebakodin-Jodmethylat und stickstoff-freier Körper (V.).

Beim Behandeln des des-N-Methyl-dihydro-thebakodins mit überschüssigem Jodmethylat trat unter Aufsieden die Bildung eines Jodmethylats ein. Dasselbe besaß keinerlei Neigung zur Krystallisation. Bei längerem Kochen desselben mit Kalilauge (1 : 1) schied sich unter reichlicher Entwicklung von Trimethylamin ein Öl ab, das beim Abkühlen als spröde Masse erstarrte. Aus wenig verd. Essigsäure umkrystallisiert, wurden Nadeln vom Schmp. 109—110° erhalten.

0.1112 g Sbst. (lufttr.): 0.3259 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.64, H 7.87.  
Gef. » 79.91, » 8.03.

## Chloro-dihydro-thebakodid (VI).

12 g durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigtes Dihydro-thebakodin wurden in ca. 75 ccm trocknen Chloroform gelöst. Diese Lösung wurde in eine Aufschlammung von 8 g Phosphorpentachlorid in trockenem Chloroform portionsweise unter guter Wasserkühlung eingetragen. Nach 2-stündigem Stehen waren die letzten Anteile von Phosphor-pentachlorid in Lösung gegangen. Nunmehr wurde das Reaktions-gemisch so lange unter Rückfluß im Sieden erhalten, bis keine Salz-säure mehr entwich, was gewöhnlich nach 2 Stdn. der Fall war. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten in etwa  $\frac{1}{2}$  l trocknen Äthers unter Umrühren eingetragen. Hierbei entstand ein amorpher, äußerst voluminöser, weißer Niederschlag, der aus dem Chlorhydrat des Chloro-dihydro-thebakodids bestand. Der Niederschlag wurde abgesaugt, dann mit starker Sodalösung versetzt und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die anfangs ölig abgeschiedene Base krystallinisch wurde. Da in dem chloroform-ätherischen Filtrat nicht unwesentliche Mengen des Chlorhydrats der neuen Base enthalten waren, wurde das Filtrat nach dem Ausschütteln mit starker Natron-lauge von derselben getrennt und verdunstet. Es hinterblieb ein hell-gelbes Öl, das beim Anreiben mit wenig Alkohol krystallisierte und aus Chloro-dihydro-thebakodid bestand. Es wurde mit der Haupt-menge vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schlecht ausgebil-dete Säulen vom Schmp.  $132^{\circ}$  (bei  $125^{\circ}$  sinternd).

0.1559 g Sbst. (bei  $80^{\circ}$  im Vakuum getr.): 0.4016 g  $\text{CO}_2$ , 0.1126 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 — 0.1324 g Sbst. (bei  $80^{\circ}$  im Vakuum getr.): 0.3423 g  $\text{CO}_2$ , 0.0956 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 — 0.1254 g Sbst. (bei  $80^{\circ}$  im Vakuum getr.): 5.15 ccm N ( $22^{\circ}$ , 757 mm). —  
 0.1513 g Sbst. (bei  $80^{\circ}$  im Vakuum getr.): 6.00 ccm N ( $16^{\circ}$ , 764 mm). —  
 0.1593 g Sbst.: 0.0739 g AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NOCl}$ . Ber. C 70.67, H 7.91, N 4.58, Cl 11.60.  
 Gef. » 70.27, 70.51, » 8.08, 8.08, » 4.73, 4.70, » 11.49.

## Chloro-dihydro-thebakodid-Jodmethylat.

Das Chloro-dihydro-thebakodid geht beim Behandeln mit überschüssigem Jodmethyl in der Wärme in ein Jodmethylat über. Es wurde durch Lösen in heißem Wasser gereinigt und schmolz bei  $240\text{--}241^{\circ}$  unter Zersetzung.

0.1130 g Sbst. (lufttr.): 0.2108 g  $\text{CO}_2$ , 0.0660 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NOCl}\cdot\text{CH}_3\text{J}$ . Ber. C 50.95, H 6.08.  
 Gef. » 50.88, » 6.53.

## Desoxy-dihydro-thebakodin (VII).

Um das im Chloro-dihydro-thebakodid befindliche Chloratom durch Wasserstoff zu ersetzen, wurden  $2\frac{1}{2}$  g dieser Base mit ca. 3 ccm absol. Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt und in denselben einige



Stückchen Natrium eingetragen. Alsbald erfolgte Lösung unter starker Rotfärbung der Flüssigkeit. Nach beendeter Reaktion wurde noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt und, nachdem kein metallisches Natrium mehr vorhanden war, der noch heißen Lösung tropfenweise Wasser zugefügt, bis schwache Trübung eintrat. Beim Abkühlen schieden sich goldgelbe Blättchen ab, die aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert, bei  $146^{\circ}$  schmolzen, nachdem zwischen  $137^{\circ}$  und  $138^{\circ}$  Sinterung eingetreten war.

0.1386 g Sbst. (lufttr.): 0.4034 g  $\text{CO}_2$ , 0.1115 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1980 g Sbst. (lufttr.): 8.35 ccm N ( $14^{\circ}$ , 764 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}$ . Ber. C 79.65, H 9.29, N 5.16.

Gef. » 79.38, » 9.00, » 5.04.

#### Desoxy-dihydro-thebakodin-Jodhydrat.

Beim Versetzen einer essigsäuren Lösung von Desoxy-dihydro-thebakodin mit einer konz. Jodkalium-Lösung scheidet sich das Jodhydrat zunächst als Öl ab, das bei mäßigem Erwärmen krystallinisch wird. Aus Wasser umkrystallisiert, werden langgestreckte Säulen erhalten, welche bei  $250^{\circ}$  sintern und bei  $252^{\circ}$  sich zersetzen. Ausbeute quantitativ.

0.1485 g Sbst. (lufttr.): 0.2962 g  $\text{CO}_2$ , 0.0896 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1279 g Sbst. (lufttr.): 0.0748 g AgJ.

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}$ , HJ. Ber. C 54.13, H 6.57, J 31.79.

Gef. » 54.40, » 6.75, » 31.61.

#### Desoxy-dihydro-thebakodin-Jodmethylat.

Behandelt man das Desoxy-dihydro-thebakodin mit einem Überschuß von Jodmethyl, so entsteht unter heftiger Reaktion ein braungelber Sirup. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls wurde das sirupöse Jodmethylat in heißem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich derbe, rhombische Säulen ab, welche bei  $264^{\circ}$  sinterten und zwischen  $266^{\circ}$  und  $267^{\circ}$  schmolzen. Ausbeute quantitativ.

0.1539 g Sbst. (lufttr.): 0.3063 g  $\text{CO}_2$ , 0.0932 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3200 g Sbst. (lufttr.): 0.1818 g AgJ.

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}$ ,  $\text{CH}_2\text{J}$ . Ber. C 55.19, H 6.83, J 30.71.

Gef. » 54.28, » 6.78, » 30.71.

#### *des-N*-Methyl-desoxy-dihydro-thebakodin (VIII. oder IX.).

2 g Desoxy-dihydro-thebakodin-Jodmethylat wurden in 10 ccm Wasser in der Hitze gelöst, der Lösung starke Kalilauge (1 : 1) zugegeben und so lange gekocht, bis das ausgeschiedene Öl eine gelbbraune Färbung annahm. Beim Abkühlen erstarrte das Öl zu einer spröden, harzigen Masse. Dieselbe wurde mit wenig Wasser ge-

waschen, um sie von anhaftendem Alkali zu befreien und dann mit wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen 10-proz. Ammoniumchlorid-Lösung erhitzt, wobei die *des*-Base krystallinisch wurde. Zu ihrer Reinigung wurde sie aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Sie enthält 1 Mol. Krystall-Alkohol. Säulen vom Schmp. 132—133°. Ausbeute 1½ g.

4.800 mg Sbst.: 13.38 mg CO<sub>2</sub>, 3.88 mg H<sub>2</sub>O. — 5.352 mg Sbst.: 14.85 mg CO<sub>2</sub>, 4.31 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OH. Ber. C 76.13, H 9.9.  
Gef. » 76.05, 75.70, » 9.05, 9.01.

*des-N-Methyl-desoxy-dihydro-thebakodin-Jodmethylat.*

1 g *des*-Base wurde in wenig Alkohol aufgeschlämmt und im Überschuß mit Jodmethyl versetzt. Beim Erwärmen erfolgte Addition. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls und des Alkohols wurde der Rückstand in heißem Wasser gelöst; beim Erkalten schied sich das Jodmethylat ölig ab und wurde erst nach langem Stehen unter Zusatz von 1—2 Tropfen Alkohol fest und krystallinisch. Säulen vom Schmp. 261—262°.

0.1210 g Sbst. (Lufttr.): 0.2511 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O. — 0.1909 g Sbst. (Lufttr.): 0.1054 g AgJ.

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO, CH<sub>3</sub>J. Ber. C 56.19, H 7.08, J 29.70.  
Gef. » 56.60, » 7.03, » 29.91.

Stickstoff-freier Körper (X).

2 g *des-N-Methyl-desoxy-dihydro-thebakodin-Jodmethylat* wurden mit 10 ccm Kalilauge (1 : 1) übergossen und so lange erhitzt, bis die anfangs starke Trimethylamin-Abspaltung nahezu beendet war. Schon nach kurzer Zeit setzte sich auf der Oberfläche der Lauge eine dicke, ölige Flüssigkeit ab, die beim Erkalten zu einem spröden Harz erstarrte. Beim Kochen dieses Harzes mit verd. Salzsäure wurde es krystallinisch. Zu seiner Reinigung wurde es in Eisessig gelöst und mit soviel Wasser versetzt, bis bleibende Trübung eintrat. Beim Erkalten trat Krystallisation ein. Die neue Verbindung war alkalilöslich und stickstoff-frei. Sie schmolz zwischen 98—99°.

0.1432 g Sbst. (Lufttr.): 0.4463 g CO<sub>2</sub>, 0.1043 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 84.95, H 8.89.  
Gef. » 85.00, » 8.15.

Dihydro-thebainol (XI).

Wie wir bei der Darstellung des Dihydro-thebakodins angaben, wurde nach dem Filtrieren desselben das natron-alkalische Filtrat mehrerer Ansätze mit Chloroform extrahiert. Der Chloroform-Aus-

zug wurde mit geschmolzenem Glaubersalz gut getrocknet, und dann die Chloroform-Lösung nach der Entfernung des Glaubersalzes abdestilliert. Hierbei blieb ein zähes Öl zurück. Es wurde in absolutem Alkohol aufgenommen, dann mit starker absolut-alkoholischer Salzsäure versetzt und dann bis zum Eintreten einer leichten Trübung trockner Äther zugefügt. Nach etwa eintägigem Stehen war die ganze Flüssigkeit in eine Krystallmasse verwandelt. Auf Ton gebracht und aus Alkohol umkrystallisiert, wurde das Chlorhydrat in Säulen vom Zers.-Pkt.  $268^{\circ}$  erhalten. Die Ausbeute ließ sehr zu wünschen übrig. Aus 500 g Thebain konnten etwa 20 g rohes Chlorhydrat gewonnen werden.

0.1300 g Sbst. (lufttr.): 0.3022 g  $\text{CO}_2$ , 0.0914 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1055 g Sbst. (lufttr.): 0.0455 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{Cl}$ . Ber. C 63.60, H 7.71, Cl 10.44.

Gef. » 63.40, » 7.87, » 10.67.

Die freie Base bildet sich beim Durchfeuchten ihres Chlorhydrats mit wenig Ammoniak. Sie wurde nach dem Abpressen auf Ton in siedendem Alkohol gelöst und diesem bis zur beginnenden Trübung Wasser zugesetzt. Säulen, welche bei  $138^{\circ}$  sintern und sich bei  $142^{\circ}$  zersetzen. Das Dihydro-thebainol krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, das bei  $100^{\circ}$  im Vakuum entweicht. Die Base löst sich in fixem Alkali leicht auf und scheidet sich aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Chlorammonium unverändert ab.

0.1474 g Sbst. (lufttr.): 0.3721 g  $\text{CO}_2$ , 0.1091 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1601 g Sbst. (lufttr.): 6.1 ccm N ( $16^{\circ}$ , 752 mm). — 0.1169 g Sbst. (lufttr.): 0.0035 g Gewichtsverlust bei  $100^{\circ}$  im Vakuum. — 0.1163 g Sbst. (lufttr.): 0.0034 g Gewichtsverlust bei  $100^{\circ}$  im Vakuum. — 0.1800 g Sbst. (lufttr.): 0.0051 g Gewichtsverlust bei  $100^{\circ}$  im Vakuum.

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3 + \frac{1}{2}\text{aq}$ . Ber. C 69.19, H 8.33, N 4.47,  $\text{H}_2\text{O}$  2.88.

Gef. » 68.81, » 8.23, » 4.41, » 2.99, 2.92, 2.83.

0.1134 g Sbst. (bei  $100^{\circ}$  im Vakuum getr.): 0.2982 g  $\text{CO}_2$ , 0.0843 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 — 0.1129 g Sbst. (bei  $100^{\circ}$  im Vakuum getr.): 0.2955 g  $\text{CO}_2$ , 0.0855 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 — 0.1200 g Sbst. (bei  $100^{\circ}$  im Vakuum getr.): 4.85 ccm N ( $16^{\circ}$ , 764 mm).  
 — 0.1749 g Sbst. (bei  $100^{\circ}$  im Vakuum getr.): 7.10 ccm N ( $24^{\circ}$ , 761 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ . Ber. C 71.25, H 8.31, N 4.62.

Gef. » 71.72, 71.38, » 8.32, 8.48, » 4.75, 4.67.

Das Jodhydrat des Dihydro-thebainols bildet sich beim Behandeln einer konz. wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit konz. Jodkalium-Lösung.

0.1386 g Sbst. (lufttr.): 0.2529 g  $\text{CO}_2$ , 0.0777 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1474 g Sbst. (lufttr.): 0.0799 g  $\text{AgJ}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3, \text{HJ}$ . Ber. C 50.11, H 6.08, J 29.43.

Gef. » 49.76, » 6.27, » 29.30.

## Dihydro-thebainol-Jodmethylat.

2 g Dihydro-thebainol wurden in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und erwärmt. Schon nach kurzer Zeit krystallisierte das Jodmethylat aus, das zu seiner Reinigung aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurde. Lange, sechsseitige Säulen vom Schmp. 280°. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1581 g Sbst. (lufttr.): 0.2992 g CO<sub>2</sub>, 0.0960 g H<sub>2</sub>O. — 0.1634 g Sbst. (lufttr.): 4.6 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1505 g Sbst. (lufttr.): 4.1 ccm N (16°, 752 mm). — 0.1859 g Sbst. (lufttr.): 0.1000 g AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>J. Ber. C 51.23, H 6.34, N 3.15, J 28.51.  
Gef. » 51.61, » 6.79, » 3.26, 3.18, » 29.07.

*des-N*-Methyl-dihydro-thebainol (XII. oder XIII).

Erhitzt man das Jodmethylat des Dihydro-thebainols mit Kalilauge (1 : 1) zum Sieden, so entsteht das Kaliumsalz der *des*-Base als ein beim Erkalten erstarrendes Öl, welches in Wasser leicht löslich ist. Beim Einleiten von Kohlensäure in die wäßrige Lösung scheidet sich die Base in Form feiner Öltröpfchen aus, die durch Luftsauerstoff leicht zersetzt werden. Da sich die Base in dieser Form zur Isolierung nicht eignete, so wurde sie in ihr Jodhydrat verwandelt.

Zu dem Zweck wurde die Lösung mit Essigsäure angesäuert und dann Kaliumjodid zugegeben. Hierbei schied sich das Jodhydrat erst ölig ab, wurde aber beim Erwärmen krystallinisch. Aus Wasser umkrystallisiert, bildeten sich derbe, sechsseitige Säulen vom Schmp. 179—180°.

0.1453 g Sbst. (lufttr.): 0.2748 g CO<sub>2</sub>, 0.0843 g H<sub>2</sub>O. — 0.1483 g Sbst. (lufttr.): 0.0776 g AgJ.

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>, HJ. Ber. C 51.23, H 6.34, J 28.50.  
Gef. » 51.58, » 6.49, » 28.28.

*des-N*-Methyl-dihydro-thebainol-Jodmethylat.

Das ölig erhaltene *des-N*-Methyl-dihydro-thebainol liefert beim Behandeln mit überschüssigem Jodmethyl in alkoholischer Lösung ein Öl, das bald krystallinisch erstarrt. Aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildeten sich langgestreckte Säulen vom Schmp. 281—282°.

0.1068 g Sbst. (lufttr.): 0.2037 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O. — 0.1123 g Sbst. (lufttr.): 0.0577 g AgJ.

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>J. Ber. C 52.28, H 6.58, J 27.64.  
Gef. » 52.02, » 6.92, » 27.77.

Beim Verkochen des *des-N*-Methyl-dihydro-thebainol-Jodmethylats mit starker Kalilauge entweichen Ströme von Trimethylamin. Es gelang jedoch nicht, den sich ölig abscheidenden, stickstoff-freien Körper zu krystallisieren.

## Dihydro-thebainol-methyläther.

Zum Beweise für das Vorhandensein einer phenolischen Hydroxylgruppe im Dihydro-thebainol, wurde die Base in verd. Kalilauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt. Beim Einengen des klaren Filtrats auf dem Wasserbade schied sich eine rötlich gefärbte Krystallmasse ab, welche zwecks Trennung von methylschwefelsaurem Kalium mit Chloroform extrahiert wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein hellrotes, zähes Öl, das nach einiger Zeit krystallinisch wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, bilden sich kleine, quadratische Blättchen, welche bei 181° sintern und bei 186° schmelzen.

0.1127 g Sbst. (lufttr.): 0.2969 g CO<sub>2</sub>, 0.0845 g H<sub>2</sub>O. — 0.1432 g Sbst. (lufttr.): 5.24 ccm N (17°, 756 mm). — 0.1480 g Sbst. (lufttr.): 0.2172 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 71.88, H 8.58, N 4.42, OCH<sub>3</sub> (2 Mol.) 19.56.  
Gef. » 71.84, » 8.39, » 4.24, » » 19.40.

## Dihydro-thebainol-methyläther-Jodmethylat.

Das Jodmethylat bildet sich quantitativ beim Behandeln des in wenig Alkohol gelösten Methyläthers mit überschüssigem Jodmethyl. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine zähe Masse, die, in heißem Wasser gelöst, beim Abkühlen kleine, verfilzte Stäbchen vom Schmp. 284—285° abscheidet.

0.1484 g Sbst. (lufttr.): 0.0767 g AgJ.

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>J. Ber. J 27.64. Gef. J 27.96.

**179. Friedrich L. Hahn und H. Walter:  
Zur Kenntnis des Hexamethylentetramins, I.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 23. Februar 1921.)

Für das im Jahre 1859 von Butlerow<sup>1)</sup> entdeckte Hexamethylentetramin konnte trotz zahlreicher Untersuchungen bis jetzt noch keine unbedingt befriedigende Konstitutionsformel aufgestellt werden<sup>2)</sup>. Zum Teil mag das daran liegen, daß in saurer Lösung ein Gleichgewicht  $4\text{NH}_4^+ + 6\text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons [(\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_{12})\text{H}]^+ + 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$

<sup>1)</sup> A. 111, 250 [1859].

<sup>2)</sup> G. Cohn (J. pr. [2] 56, 345 [1897]) hat die älteren Formeln treffend kritisiert und eine neue, allerdings völlig unhaltbare aufgestellt; denn eine Substanz, die durch kalte verdünnte Säuren vollkommen aufgespalten wird, kann unmöglich sechs aneinander gekettete C-Atome enthalten.