

$d_4^{11.7} = 1.0409$. — $d_4^{20} = 1.033$. — $n_a = 1.55298$, $n_D = 1.55875$, $n_\beta = 1.57527$, $n_\gamma = 1.59005$ bei 11.7° . — $n_D^{20} = 1.5550$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O \sqrt[4]{4}$ (146.08)	43.44	43.75	1.04	1.67
Gef.	44.91	45.30	1.48	2.45
EM	+ 1.47	+ 1.55	+ 0.44	+ 0.78
EΣ	+ 1.01	+ 1.06	+ 42 %	+ 47 %

Marburg, Chemisches Institut.

181. A. Skita: Über Dihydro-thebain, Dihydro-thebainon und Dihydro-thebainol (nach Versuchen gemeinsam mit den HHrn. F. F. Nord¹⁾, J. Reichert²⁾ und P. Stukart).

[Aus d. Chemischen Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 6. April 1921.)

I. Dihydro-thebain.

M. Freund und E. Speyer³⁾ haben kürzlich ein Dihydro-thebain beschrieben, das sie nach 50-stündigem Schütteln des Thebains (10 g) mit Platinmohr (2 g) und Wasserstoff erhalten hatten. Aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt haben sie u. a. zwei Jodmethylate vom Schmp. 231° und 246° hergestellt.

Hierzu ist zu bemerken, daß bereits im Jahre 1913 Hr. F. F. Nord das Dihydro-thebain auf meine Veranlassung hergestellt hatte¹⁾. Diese Base wird sehr leicht durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Thebain (10 g) mit 20 ccm kolloider Palladium-Lösung (enthaltend 0.04 g Pd) mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck im Verlauf von 30 Min. erhalten, wobei die theoretisch erforderliche Menge von 650 ccm Wasserstoff absorbiert wird. Die aus Essigester schön krystallisierende Base liefert nur ein Jodmethylat, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 257° krystallisiert. Die optische Prüfung der Base in Benzol-Lösung ergab eine starke Linksdrehung.

$C = 1.0127$, $L = 2$ dm, $\alpha = 5.39$.

$[\alpha]_D^{20} = -266.86^\circ$.

¹⁾ Inaug.-Dissert. F. F. Nord, Karlsruhe 1913: »Beiträge zur katalytischen Reduktion organischer Stoffe«.

²⁾ Inaug.-Dissert. J. Reichert, Freiburg i. B. 1921: »Beiträge zur katalytischen Reduktion der Opiumalkaloide Morphin, Kodein und Thebain«.

³⁾ B. 53, 2250 [1920].

Base: 0.2352 g Sbst.: 0.6300 g CO₂, 0.1584 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 6.6 ccm N (24°, 752 mm).

C₁₅H₂₃O₃N (313). Ber. C 72.9, H 7.3, N 4.5.
Gef. » 73.08, » 7.53, » 4.73.

Jodmethylat: 0.1892 g Sbst.: 0.3655 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.2132 g Sbst.: 0.1098 g AgJ.

C₂₀H₂₆O₃NJ (455). Ber. C 52.74, H 5.71, J 28.91.
Gef. » 52.70, » 5.85, » 27.97.

Das wasserlösliche saure Citrat, erhalten durch Versetzen der Base mit ätherischer Lösung von Citronensäure, hat, aus Benzol-Alkohol kristallisiert den Zers.-Pkt. 88—90°.

0.1306 g Sbst.: 0.2842 g CO₂, 0.0740 g H₂O.

C₂₅H₃₁O₁₀N (505). Ber. C 59.4, H 6.1.
Gef. » 59.35, » 6.34.

II. Dihydro-thebainon.¹

Diese Base schmilzt nach M. Freund und E. Speyer¹) bei 150—151°, sintert bei 140° und besitzt ein Jodmethylat von unscharfem Schmp. 150°. Sie wurde erhalten durch Reduktion des Thebains in essigsaurer Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidem Palladium.

In einem Bericht vom März 1916, den mir mein damaliger Assistent Dr. W. Brunner ins Feld nachgeschickt hatte, ist ein Versuch beschrieben, nach welchem er durch die katalytische Reduktion des Thebains in salzsaurer Lösung mit kolloidem Platin neben dem Tetrahydro-thebain²) noch eine alkalilösliche Base vom Schmp. 153° erhalten hat.

Zur Überprüfung dieser privaten Mitteilung wurde salzsaures Thebain (33 g) in 150 ccm kolloider Platin-Lösung (enthaltend 1 g Platin) versetzt. Beim Schütteln mit Wasserstoff bei 3 Atm. Überdruck waren nach 3¹/₂ Stdn. statt der berechneten 4.8 l 6.3 l Wasserstoff aufgenommen worden, wobei die Absorption nach der theoretisch berechneten Menge, die schon in 1¹/₂ Stdn. aufgenommen war, nur mehr langsam erfolgte. Neben dem alkaliumlöslichen Tetrahydro-thebain vom Schmp. 143—144° wurde, wie Brunner angegeben hat, noch eine alkalilösliche Base vom Schmp. 150—153° erhalten; diese erwies durch ihr Oxim vom Schmp. 250° als identisch mit dem Dihydro-thebainon.

Als alleiniges Reaktionsprodukt wurde diese alkalilösliche Base erhalten, als Thebain (10 g) in dem Doppelten der theoretisch berechneten Menge Essigsäure aufgelöst und mit 25 ccm Palladiumchlorür-

¹) loc. cit., S. 2262.

²) Inaug.-Dissert. F. F. Nord.

Lösung (enthaltend 0.15 g Palladium) bei 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt wurde. Der nach dem Verdampfen des getrockneten Äthers verbleibende Rückstand wurde mit alkoholischer Salzsäure behandelt und aus dem salzsauren Salz das Oxim der Ketobase vom Schmp. 250° hergestellt. Es zeigte sich nun, daß sowohl die aus dem salzsauren Salz, wie aus dem Oxim frei gemachte Base, bis zum unveränderlichen Schmelzpunkt umkrystallisiert, bei 137—138° schmolz.

Base: 0.2050 g Sbst.: 0.5388 g CO₂, 0.1450 g H₂O.

C₁₈H₂₃O₂N (301). Ber. C 71.7, H 7.64.

Gef. » 71.68, » 7.91.

Die Base zeigte in alkoholischer Lösung eine noch geringere Linksdrehung als das Di- und Tetrahydro-thebain.

C = 0.8424, L = 2 dm, α = 1.35°.

[α]_D²⁰ = - 80.12°.

Oxim: 0.1596 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₁₈H₂₄O₃N₂ (316). Ber. C 68.4, H 7.6.

Gef. » 68.35, » 7.4.

Das Jodmethylat dieser Base schmilzt bei 116°, während M. Freund und E. Speyer¹⁾ als Schmp. hierfür 150° angegeben haben.

0.1816 g Sbst.: 0.0960 g AgJ.

C₁₉H₂₆O₂NJ (443). Ber. J 28.66. Gef. J 28.57.

Die Differenzen in den Schmelzpunkten der Base und des Jodmethylats wurden durch die Tatsache klar, daß die von Freund und Speyer analysierte Base ein Gemisch von Dihydro-thebainon und einer wasserstoff-reicheren Base ist, was z. B. schon aus den von den beiden Forschern angegebenen Analysenwerten für die Base²⁾ hervorgeht. (Gef. C 70.82 bzw. 71.17 statt 71.7.)

Dafür spricht auch, daß aus dem nicht über das salzsaure Salz oder das Oxim gereinigten Rohprodukt vom Schmp. 150—153° neben dem Jodmethylat vom Schmp. 116° noch ein zweites erhalten wurde, das bedeutend höher schmolz. Dessen Menge war aber so gering, daß es nicht bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert werden konnte.

III. Dihydro-thebainol.

Um die wasserstoff-reichere Base, die dem Dihydro-thebainon nach M. Freund und E. Speyer beigemischt war, kennen zu lernen, wurde das Dihydro-thebainon (5 g) vom Schmp. 138° in 150 ccm Wasser suspendiert und nach Zusatz von 40 ccm konz. Salzsäure mit 40 ccm Platinchlorwasserstoffsäure-Lösung, enthaltend 1 g Platin,

¹⁾ loc. cit., S. 2263. ²⁾ loc. cit., 2262.

versetzt, worauf bei 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt wurde. In 30 Min. war die für 1 Mol. Wasserstoff berechnete Menge, nämlich 370 ccm Wasserstoff aufgenommen worden. Das ammoniakalisch gemachte Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit Äther ausgezogen und der nach dem Verdampfen des trocknen Äthers verbleibende Rückstand aus Essigester umkrystallisiert, wobei feine Nadelchen vom Schmp. 165° erhalten wurden.

Base: 0.1350 g Sbst.: 0.3528 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.1685 g Sbst.: 6.9 ccm N (22°, 739 mm).

C₁₃H₂₅O₃N (303). Ber. C 71.28, H 8.25, N 4.60.

Gef. » 71.27, » 8.28, » 4.61.

Die in alkoholischer Lösung ermittelte spez. Drehung ergab folgende Werte:

C = 0.905, L = 2 dm, α = - 0.72.

[α]_D²⁰ = - 36.5°.

Das Jodmethylat dieser Base schmilzt, aus Alkohol krystallisiert, bei 273°.

0.1922 g Sbst.: 0.3626 g CO₂, 0.1092 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃NJ (445). Ber. C 51.23, H 6.29.

Gef. » 51.45, » 6.35.

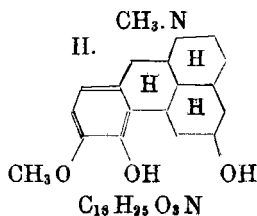
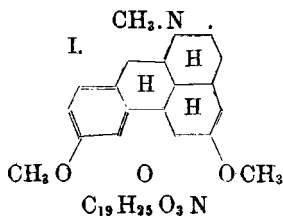
Das Bis-phenylurethan schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 175°.

0.1710 g Sbst.: 0.4446 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₃₂H₃₅O₅N₃ (541). Ber. C 70.97, H 6.47.

Gef. » 70.91, » 6.28.

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß, während bei der Reduktion des Thebains, sowohl in saurer, wie in neutraler Lösung, zunächst das Dihydro-thebain gebildet wird, bei weiterer Hydrierung in neutraler Lösung das alkaliunlösliche Tetrahydro-thebain entsteht, während bei der Reduktion in saurer Lösung in der Hauptsache die alkalilöslichen Reduktionsprodukte des Dihydro-thebains, das Dihydro-thebainol und das Dihydro-thebainol, gebildet werden. Nach der von Pschorr für die Morphin-Alkaloide vorgeschlagenen »Pyridin«-Formel kommt dem alkaliunlöslichen Tetrahydro-thebain die Konstitutionsformel I. und dem alkalilöslichen Dihydro-thebainol die Konstitutionsformel II. zu.



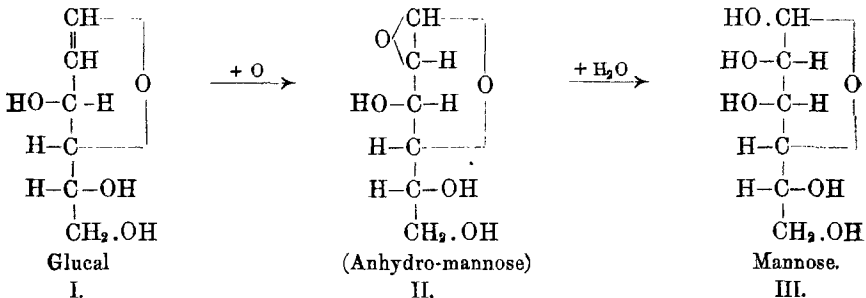
Der spezifische Unterschied, den Freund und Speyer zwischen der Wirkung des Platinmohrs, mit dem sie Dihydro-thebain, und dem kolloiden Palladium, mit dem sie Dihydro-thebainon fanden, besteht nach diesen Ergebnissen nicht mehr. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Wasserstoff-Katalyse des Platinmohrs infolge der kleineren wirksamen Oberfläche bloß bis zum Dihydro-thebain führte, während sie mit kolloidem Palladium, dessen Ultramikronen-Oberfläche eine viel größere ist, zum Dihydro-thebainon führte.

Der Chemischen Fabrik Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. spreche ich meinen Dank für das mir für diese Versuche erforderliche Thebain aus, das sie mir in bereitwilliger Weise zur Verfügung gestellt hat.

182. Max Bergmann und Herbert Schotte: Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen, II.: Neue Anhydrozucker. Synthese einer Glucosido-mannose. Struktur der Cellobiose.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 12. April, vorgetragen in der Sitzung am 11. April 1921.)

Als wir jüngst¹⁾ den Beweis für die Struktur des Glucals (I.) durch seine Oxydation mit Benzopersäure erbrachten, die zu Mannose (III.) führt, gaben wir an, daß der Prozeß über das Anhydrid einer Hexose von der Formel II führt.



Die Abscheidung des anhydrischen Zwischenproduktes bereitet Schwierigkeiten wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Wasser und hydroxyhaltige Mittel. Dennoch kann seine Natur mit genügender Sicherheit aus folgenden Tatsachen erschlossen werden: Glucal verbraucht auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit bei 0° sehr

¹⁾ B. 54, 440 [1921].