

temperatur. Baeyers Reagens auf Doppelbindungen (Permanganat und Soda) wird bei Zimmertemperatur nach 15-stündigem Stehen, beim Kochen schneller unter Abscheidung von Braunstein entfärbt. Ganz sicher ist also damit das Vorhandensein einer Doppelbindung nicht nachgewiesen. Jedenfalls zeigt diese nur noch geringe Neigung zur Addition.

Methyl-halbacetal des γ -Oxy- γ -benzyl- n -valeraldehyds
(Methyl-2-benzyl-2-methoxy-5-[tetrahydro-furan]) (V).

Zur Darstellung wurde das undestillierte Rohprodukt aus der Ozon-Spaltung des β -Benzyl-methyl-heptenols verwandt. Darstellung und Isolierung erfolgte auf die oben angegebene Weise. Ausbeute 3 g aus 14 g rohem Aldehyd. Sdp_{3.5} 133–135° (Badtemperatur 160–170°).

0.1480 g Sbst.: 0.4132 g CO₂, 0.1155 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₂ (206.21). Ber. C 75.69, H 8.80.

Gef. » 76.17, » 8.73.

$n_D^{25.0} = 1.5124$. $d_4^{25.0} = 1.020$.

C₁₃H₁₈O₂ $\sqrt[3]{3}$. Ber. M_D 59.72. Gef. M_D 60.70.

Das Acetal ist eine farblose, angenehm riechende, dickliche Flüssigkeit, die sich in ihren Eigenschaften völlig wie der entsprechende Phenylkörper (s. oben) verhält.

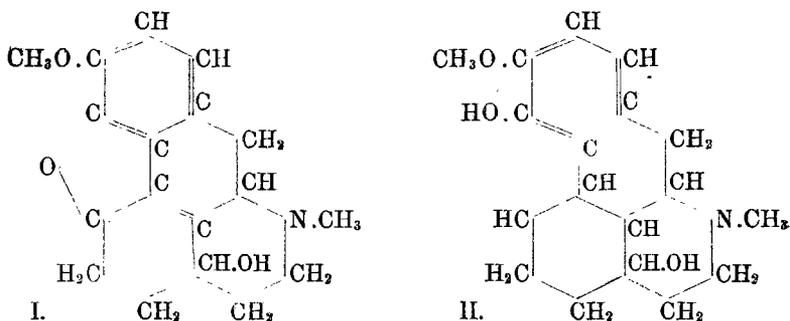
296. **Edmund Speyer und Hermann Wieters: Über die Hydrierung des Iso-kodeins und Pseudo-kodeins.**

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 2. September 1921.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Isomerie der Kodein-oxyd-sulfonsäuren, über welche später berichtet werden soll, beobachteten wir, daß sich die von Knorr beschriebenen Verbindungen Isokodein und Pseudokodein bei der Hydrierung mit Palladium-Wasserstoff ganz verschiedenartig verhalten. Während das Isokodein ein dem Kodein analoges Verhalten zeigt, indem es unter Absättigung der von Knorr angenommenen Doppelbindung in Stellung 8, 14 ein Dihydro-isokodein von der Zusammensetzung C₁₈H₂₂NO₃ bildet, zeigt das Pseudokodein bei der Hydrierung eine Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff unter Bildung einer tetrahydrierten Base von der Zusammensetzung C₁₈H₂₈NO₃, die sich in fixen Alkalien löste und hieraus mit Ammoniumchlorid fällbar war. Dieser ausge-

sprochen phenolische Charakter des Tetrahydro-pseudokodeins deutet auf eine Sprengung der Sauerstoffbrücke hin. Die Entstehung des Tetrahydro-pseudokodeins läßt sich somit in der Weise interpretieren, daß die von Knorr in Stellung 13, 14 angenommene Doppelbindung gelöst und gleichzeitig die Sauerstoffbrücke im Molekül unter Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff gesprengt wurde. Legt man dem Pseudokodein die Formel I. zugrunde, so dürfte dem Tetrahydro-pseudokodein Konstitutionsformel II. zukommen.



Eine Erklärung für die unerwartete Sprengung der Sauerstoffbrücke ist eigentlich nur in der besonderen Lage der im Pseudokodein vorhandenen Doppelbindung zu finden.

Das Dihydro-isokodein wurde durch die Bildung eines Pikrats und eines Jodmethylats, das Tetrahydro pseudokodein durch ein Chlorhydrat von der Formel $C_{18}H_{25}NO_3, HCl$ und ein Jodmethylat von der Zusammensetzung $C_{18}H_{25}NO_3, CH_3J$ besonders charakterisiert.

Da Hr. stud. Kraus im hiesigen Laboratorium mit einer eingehenden Untersuchung der hydrierten Kodeine beschäftigt ist, werden die Herren Fachkollegen um Überlassung dieses Gebietes für einige Zeit gebeten.

Versuche.

Dihydro-isokodein.

1.86g trocknes Isokodein, welches wir nach den Angaben Knorrs ¹⁾ durch Hydrolyse von β -Chlorokodid darstellten, wurden in 20 ccm Wasser unter Zusatz von 1 ccm 50 proz. Essigsäure gelöst, dieser Lösung 8 ccm einer vorher mit Wasserstoff gesättigten Palladiumkolloid-Lösung (1 ccm = 0.0033 g Pd) zugefügt und mit Wasserstoff geschüttelt. Im Laufe einer Stunde wurden 159 ccm Wasserstoff ($t = 22^\circ$, Bar. = 759 mm) aufgenommen, was einer Absorption von 1 Mol. Wasserstoff entspricht. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wurde

¹⁾ B. 40, 4887 [1907].

das Palladium ausgeflockt, abfiltriert und die Base unter Wasserkühlung mit starker Kalilauge in Freiheit gesetzt. Das Dihydro-isokodein fiel zunächst schmierig aus, erstarrte aber nach kurzer Zeit kristallinisch. Es wurde abgesaugt, auf Ton gepreßt und aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Kleine, rhombische Prismen vom Schmp. 199—200°.

0.1291 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.3387 g CO₂, 0.0908 g H₂O.
 — 0.1912 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 8.0 ccm N (18°, 743 mm).
 C₁₈H₂₃NO₃. Ber. C 71.72, H 7.69, N 4.65.
 Gef. » 71.55, » 7.87, » 4.72.

Beim Versetzen einer salzsauren Lösung der Base mit wäßriger Pikrinsäure fiel das Dihydro-isokodein-Pikrat aus. Es wurde aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zeigte unter dem Mikroskop kugelige Aggregate, die nach kurzer Zeit radialfaserig erstarrten. Das Pikrat schmolz nach vorherigem Sintern bei 235—237°

Das Dihydro-isokodein-Chlorhydrat und -Jodhydrat sind in Wasser leicht lösliche Verbindungen.

Dihydro-isokodein-Jodmethylat

0.5 g Dihydro-isokodein wurden in wenig Alkohol gelöst, Jodmethyl hinzugegeben und 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur in einem verschlossenen Gefäß sich selbst überlassen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine halbfeste Masse, welche aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert wurde. Blättchen vom Schmp. 272°.

0.1215 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0642 g AgJ.
 C₁₈H₂₃NO₃, CH₃J. Ber. J 28.64. Gef. J 28.56.

Tetrahydro-pseudokodein.

2.56 g Pseudokodein¹⁾ wurden in 30 ccm Wasser unter Zusatz von 1 ccm Eisessig gelöst, dieser Lösung 10 ccm einer vorher mit Wasserstoff gesättigten Palladiumkolloid-Lösung (1 ccm = 0.005 g Pd) hinzugegeben und mit Wasserstoff geschüttelt. Im Laufe von 3 Stdn. wurden insgesamt 420 ccm Wasserstoff aufgenommen (15°, 755 mm), was einer Absorption von 2 Mol. Wasserstoff entspricht.

Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme wurde das Palladium ausgeflockt, abfiltriert und die Base mit Ammoniak abgeschieden. Sie wurde auf Ton getrocknet und schmolz in amorphem Zustande bei 102—105°. Aus Alkohol umkrystallisiert, schied sie sich in Form kleiner, anscheinend rhombischer Prismen ab, welche bei 110° sinterten und zwischen 114—115° klar durchschmolzen. Die Base ist in starken, fixen Alkalien löslich und wird durch Ammoniumchlorid

¹⁾ A. 368, 309 [1909].

als flockiger Niederschlag wieder ausgefällt. Das Tetrahydro-pseudokodein krystallisiert aus Alkohol mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches erst bei längerem Trocknen bei 100° entweicht.

0.1118 g Sbst. (bei 80° getr.): 0.2822 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.2293 g Sbst. (bei 80° getr.): 9.0 ccm N (16°, 768 mm).

C₁₈H₂₅NO₃ + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 69.21, H 8.39, N 4.48.
Gef. » 68.84, » 8.67, » 4.62.

0.0997 g Sbst. (12 Stdn. bei 100° getr.): 0.2599 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1211 g Sbst. (12 Stdn. bei 100° getr.): 0.3161 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

C₁₈H₂₅NO₃. Ber. C 71.27, H 8.31.
Gef. • 71.1, 71.19, • 8.55, 8.43.

Das Chlorhydrat bildet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigt unter dem Mikroskop abgestumpfte Prismen, welche bei 238—240° unter Zersetzung schmelzen.

0.0948 g Sbst.: 0.0415 g AgCl.

C₁₈H₂₅NO₃, HCl. Ber. Cl 10.43. Gef. Cl 10.82.

Tetrahydro-pseudokodein-Jodmethylat

bildete sich bei kurzem Erhitzen der Base mit Jodmethyl; es wurde aus Wasser umkrystallisiert. Langgestreckte, zu Büscheln vereinigte Prismen, welche sich bei 249—250° unter Zersetzung aufblähen. In Alkohol und in Essigsäure leicht löslich.

0.0609 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0327 g AgJ.

C₁₈H₂₅NO₃, CH₃J. Ber. J 28.51. Gef. J 29.02.

Der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt sprechen wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung des Ausgangsmaterials den verbindlichsten Dank aus.