

# Über die Polymorphieerscheinungen des Codeins und Narkotins

von

**Robert Kremann und Norbert Schniderschitz.**

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1914.)

Vor kurzem hat P. Gaubert<sup>1</sup> mitgeteilt, daß Codein in 5, Narkotin in 2 polymorphen Modifikationen vorliegen kann.

Bei Codein entsteht nach Verfasser über 60° C. die eine stabile Krystallart ( $\alpha$ -Form). Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen sehr langsam Sphärolithe, die eine regelmäßige, rechtsgewundene Einrollung aufweisen ( $\beta$ -Form). Wesentlich enger gewundene Sphärolithe entstehen bei 40° C. ( $\gamma$ -Form). Zwischen 45 und 60° C. entstehen zwei weitere Sphärolitharten, nämlich einmal sehr weit und rechts gewundene und dann viel enger und linksgewundene.

Narkotin liefert während der Abkühlung über 80° C. isolierte Krystalle oder einfache Sphärolithe mit Einrollung ( $\beta$ ). Zwischen 50 und 80° C. entsteht eine instabile Modifikation  $\gamma$  von einem besonderen Typus von Sphärolithen.

---

<sup>1</sup> C. r. 156, 1161—1163.

Es sind daher bei Codein Umwandlungspunkte bei 60, 40° C. und zwei Umwandlungspunkte zwischen 45 und 60° C. zu erwarten, bei Narkotin ein solcher zwischen 50 und 80° C., falls genannte polymorphe Modifikationen stabilen Gleichgewichtszuständen entsprechen und die Umwandlungsgeschwindigkeit genügend schnell verläuft.

Wir haben zur allfälligen Realisierung dieser Umwandlungspunkte Zeitabkühlungskurven von geschmolzenem Codein und Narkotin aufgenommen. Die diesbezüglichen Resultate sind graphisch in Fig. 1 zur Darstellung gebracht. Zur Verwendung kamen Narkotin und Codein Merk, deren Schmelzpunkte auf Grund von Erhitzungskurven zu 172 beziehungsweise 154° C. sich ergaben, also von den Schmelzpunktangaben in der Literatur nur unwesentlich abweichen.

Kurve 1 und 2 bezieht sich auf Codein. Die Kurve 1 entspricht Versuchsbedingungen mit rascherer Abkühlungsgeschwindigkeit. Man sieht aus dem Verlauf der beiden Kurven, daß geschmolzenes Codein ziemlich stark zu Unterkühlungserscheinungen neigt, indem für die Erstarrungstemperatur bei rascher Abkühlung ein Haltpunkt bei 144° C., bei langsamer Abkühlung ein Maximum bei 149° C. beobachtet wurde. Irgendwelche Anhaltspunkte für eine polymorphe Umwandlungserscheinung der festen Substanz konnte aus den Zeitabkühlungskurven bis zu einer Temperatur von zirka 35° C. herab nicht erschlossen werden. Ganz analoge Verhältnisse beobachteten wir beim Narkotin, wo die Neigung zu Unterkühlung noch größer ist, indem hier Kurve 3 nur ein ganz kurzer Haltpunkt bei 147° C. zu betrachten ist, der dem Erstarrungsvorgang entspricht. Für eine polymorphe Umwandlung im Intervall 50 bis 80° C. lassen sich aus der Zeitabkühlungskurve keinerlei Anhaltspunkte gewinnen.

Wenn wir an der Existenz der von Gaubert beschriebenen polymorphen Modifikation der beiden Alkaloide — die wir durchaus nicht bestreiten wollen — festhalten, so sind drei Möglichkeiten zu bedenken, die unsere Resultate mit denen Gauberts in Einklang bringen können.

1. Die polymorphe Umwandlung ist mit einer nur minimalen Wärmetönung verbunden, etwa wie die Entmischung

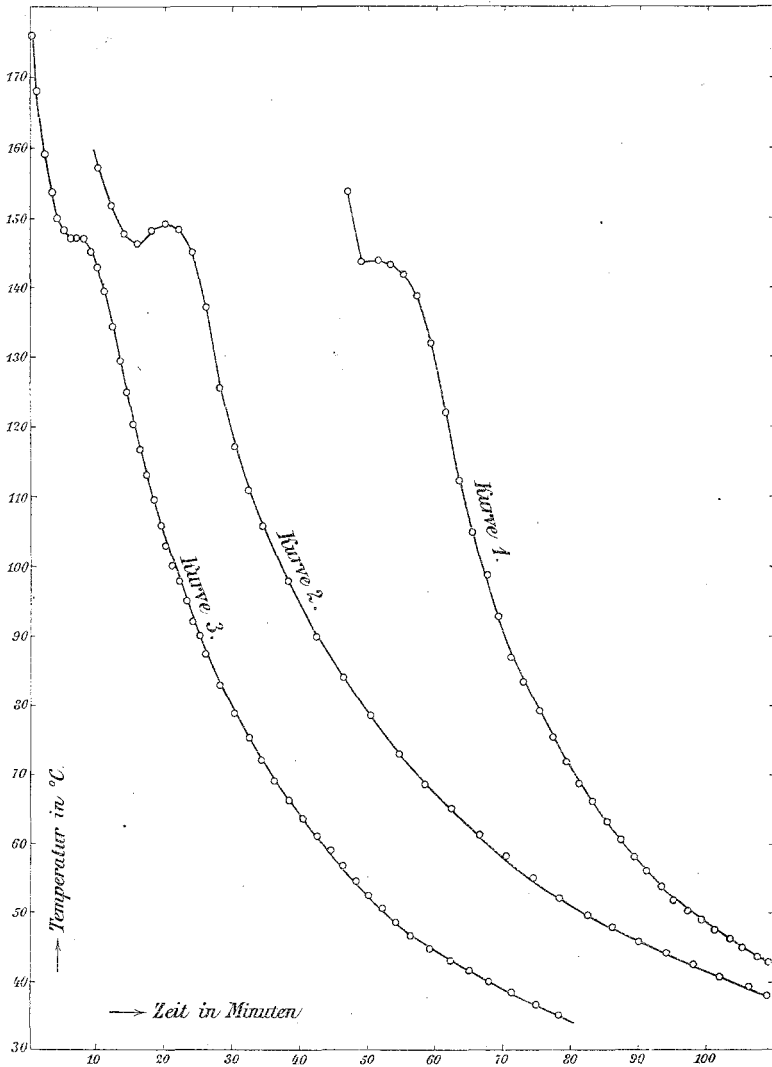


Fig. 1.

isomorpher Mischkristalle, so daß thermische Effekte auf den Zeitabkühlungskurven nicht zum Ausdruck kommen. Diese Möglichkeit erscheint uns jedoch am unwahrscheinlichsten.

2. Die Gaubertschen Modifikationen wären instabil.

3. Am wahrscheinlichsten scheint es aber, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit der einzelnen polymorphen Modifikationen sehr klein ist, so daß eine merkliche Umwandlung während der Aufnahme von Zeitabkühlungskurven nicht erfolgt.

---