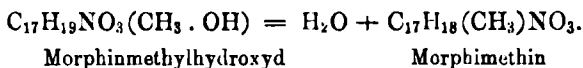


375. E. Vongerichten: Ueber β -Morphimethin.

(Eingegangen am 7. August.)

Gelegentlich der Darstellung des Diacetylmorphols¹⁾ durch Spaltung des Morphinmethylhydroxyds mittels Essigsäureanhydrid wurde die Beobachtung gemacht, dass in dem Filtrat von dem stickstofffreien Spaltungsproducte mit Ammoniak sich das Acetylderivat einer tertiären Base ausfällen lässt. Die daraus gewonnene Base repräsentirt das β -Morphimethin. Die Färbungen, die sie mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte und beim Erwärmen giebt, wiesen auf ihre Verwandtschaft mit Methylmorphimethin hin, und durch ihre Ueberführung in β -Methylmorphimethinmethyljodid durch Erhitzen mit Natriummethylat und Jodmethyl wurde ihre Zugehörigkeit zum Methylmorphimethin ausser Zweifel gestellt. Sie entsteht daher in durchaus analoger Weise aus Morphinmethylhydroxyd, wie das β -Methylmorphimethin durch Erhitzen des Codeinmethylhydroxyds mit Essigsäureanhydrid sich bildet nach folgender Gleichung:



Beim Erhitzen des Morphinmethylhydroxyds mit Essigsäureanhydrid geht dieses also in eine dem Methylmorphimethin entsprechende Base, das Morphimethin, über bevor Morpholabspaltung eintritt, der wohl auch hier nur das α -Morphimethin unterliegt. Von diesem geht, wie unter gleichen Verhältnissen beim Methylmorphimethin, ein Theil in die offenbar nur schwer spaltbare β -Modification über.

 β -Morphimethin.

Das salzsaure Salz der Base erhält man durch Fällung ihres Acetylderivates aus dem stark eingedampften Filtrat vom Diacetylmorphol. Die harzige Fällung wird mit Aether aufgenommen, der Aetherrückstand mit verdünnter Salzsäure verseift und mit Thierkohle behandelt. Aus dem Filtrat setzen sich weisse Nadeln ab, die auf Thon abgesaugt werden. Leicht löslich in kaltem Wasser, in Aethyl- und Methyl-Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit

¹⁾ Diese Berichte 32, 1521. Bei Wiederholung der a. a. O. erwähnten Oxydation des Morpholechinons mit Permanganat wurde in sehr guter Ausbeute Phtalsäure erhalten. (Phtaleinreaction und Schmelzpunkt der Säure gegen 196° und des Anhydrids scharf 128°.) Damit finden die Erörterungen über die Constitution des Morphols und Morphenols weitere sichere Begründung.

kirschrother Farbe, die beim Erhitzen oder Verdünnen mit Wasser in Blau übergeht. Stärkeres Verdünnen giebt intensiv grüne Lösung¹⁾.

0.583 g Sbst.: 0.0275 g H₂O.

C₁₈H₂₂NO₃Cl + H₂O. Ber. H₂O 5.10. Gef. H₂O 4.71.

0.1375 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0575 g ClAg.

0.22 g Sbst.: 0.513 g CO₂, 0.1265 g H₂O.

C₁₈H₂₂NO₃Cl. Ber. C 64.38, H 6.55, Cl 10.58.

Gef. » 63.60, » 6.38, » 10.34.

Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung des Salzes giebt keine Fällung. Die Lösung fluorescirt blaugrün, ähnlich einer alkalischen Morphenollösung. Ammoniak fällt die Base in grünlichen Flocken, unlöslich in Aether. Zusatz berechneter Menge Natriummethylats zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes giebt nach dem Filtriren und Verjagen des Alkohols die Base als braunen Syrup, der mit Aether krystallinisch erstarrt. Mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung giebt die Base ein Jodmethylat, das unlöslich ist in absolutem Methylalkohol, aber sehr leicht löslich ist in Wasser, im Gegensatz zum Jodmethylat des β -Methylmorphimethins. Es ist nicht gelungen, die entsprechende Ammoniumbase, dargestellt mittels Silbersulfat und Barythydrat, nach Art des β -Methylmorphimethinmethylhydroxyds unter Bildung von Morphenol zu spalten. In gleicher Art wie dieses behandelt, bleibt jenes Hydroxyd unzersetzt. Möglicherweise ist die Ursache dieses Verhaltens dieselbe, die auch die Beständigkeit des Morphinmethylhydroxyds²⁾ bedingt. Wird salzsaures Morphinmethin mit Natriummethylat (2 Mol. auf 1 Mol.) in Methylalkohol und Jodmethyl (2 Mol.) einige Zeit erhitzt, dann der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, so erhält man Krystallisation eines bei 296–298° schmelzenden Jodmethylats, das identisch ist mit dem Jodmethylat des β -Methylmorphimethins.

¹⁾ Knorr, diese Berichte 27, 1146.

²⁾ Diese Berichte 30, 354.