

Zur Darstellung der Terephaldipersäure wurden 2.5 g Mononatriumsalz in eiskaltem Wasser unter Zusatz der eben nöthigen Menge Natronlauge gelöst, auf 400 ccm verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Man erhält die Säure auf diese Weise in Krystallen, während sie aus concentrirterer Lösung als kleistrigé Masse gefällt wird. Die abgesaugte, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Substanz bildete eine atlasglänzende Masse aus verfilzten, haarfeinen Nadeln, welche nach dem Trocknen im Vacuum analysirt wurde.

0.1843 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1152 g Sbst. brauchten 22.95 ccm 1_{10-n} -Thiosulfatlösung.

C₈H₆O₆. Ber. C 48.48, H 3.03, act. O 16.16.
Gef. » 47.50, » 3.22, » » 15.94.

Der etwas zu niedrig gefundene Koblenstoffgehalt dürfte davon herrühren, dass der Substanz noch etwas Wasser anhaftete, welches durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur schwer zu entfernen ist. Die Terephaldipersäure ist ausserordentlich schwer löslich in Wasser, wenn auch etwas leichter als Terephtsäure. 1 g der Substanz löst sich erst in etwa 18 L eiskaltem Wasser, wie durch Titration der bei der Darstellung erhaltenen Mutterlauge festgestellt wurde. Auch Alkohol, Aether und ähnliche Lösungsmittel nehmen nur geringe Mengen davon auf. Sie explodirt beim Schlagen und verpufft lebhaft, im Reagensrohr erhitzt, ohne vorher zu schmelzen unter Abscheidung von Kohle. Durch Reductionsmittel wird sie leicht in Terephtsäure verwandelt, mit Anilinwasser giebt sie Nitrosobenzol.

Der Diäthylester dieser Säure ist in der Abhandlung über Aethylhydroperoxyd (S. 746) beschrieben.

119. E. Vongerichten: Ueber Thebenidin.

(Eingegangen am 14. März 1901.)

Unterwirft man die Alkalioide des Opiums der Zinkstaubdestillation unter gleichen Bedingungen, so beobachtet man, dass die Producte dieser Reaction sowohl nach Menge als Qualität verschieden und für jedes Alkaloid charakteristisch sind. Als ich vor längerer Zeit¹⁾ gemeinschaftlich mit Hugo Schrötter als wesentlichste Producte der Zinkstaubdestillation des Morphins Phenanthren und eine Base, die damals für Phenanthrenchinolin gehalten werden konnte, nachwies, war ein Zweifel, ob diese Producte nun auch wirklich dem

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 397 [1881].

Morphin zu Grunde liegen, nicht ungerechtfertigt. Man konnte der Meinung sein, dass die Methode der Zinkstaubdestillation, als für so zarte Gebilde wie die höher constituirten Alkaloïde zu tiefgreifend, nicht anwendbar wäre. Dieser Zweifel musste aber fallen, als kurz darauf¹⁾ die nächsten Spaltungsproducte des Morphins und später durch M. Freund²⁾ diejenigen des Thebaïns als Abkömmlinge des Phenanthrens mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten. Wurde damit der Nachweis des Phenanthrens als wesentlichstes Destillationsproduct des Morphins mit Zinkstaub als zureichend zur Beurtheilung der Constitution des Morphins erwiesen, so bot nun auch jene bei der gleichen Reaction auftretende Base analoges Interesse. Da aber leider die Ausbeute an dieser Base, die Morphidin heissen möge, ausserordentlich gering, etwa 0.2—0.4 pCt. des Morphins, ist, wurde versucht, ob nicht eines der dem Morphin nahe stehenden Alkaloïde bessere Ausbeute an dem gewünschten Körper liefert. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt. Die beste Ausbeute an Morphidin liefert noch das Morphin selbst, *Methylmorphimethin* gibt neben Phenanthren nur bedeutend geringere Mengen dieser Base. Thebaïn gibt, mit Zinkstaub der Destillation unterworfen, neben Phenanthren nur Spuren einer Base, deren Salze in Lösung grün bis grünblau fluoresciren; *Morphotebaïn* liefert Phenanthren und etwas grössere Mengen einer derartigen Base als Thebaïn, während Papaverin eine Base gibt, deren Salze in wässriger Lösung blaue Fluorescenz zeigen. Das Thebenin dagegen gibt kein Phenanthren und kein Morphidin, sondern Pyren³⁾ und eine Base, Thebenidin. Die Ausbeute an Letzterer ist ungefähr die gleiche wie die des Morphidins aus Morphin.

Zur Darstellung des Thebenidins wurden je 4 g Thebenin mit ungefähr der zehnfachen Menge Zinkstaub im H-Strom unter Vorlage von Zinkstaub-Bimsstein erhitzt. Das Destillat war, wie bei sämtlichen oben genannten Alkaloïden, ein braungelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Dasselbe wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit Aetber von Kohlenwasserstoff etc. befreit und die gelb gefärbte, bei starker Verdünnung blaugrün fluorescirende Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge gefällt. Die ätherische Lösung der flockigen Fällung hinterliess beim Verdunsten das Thebenidin als ein rasch zu Blättchen oder flachen Nadeln erstarrendes Oel. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sowie in Aether und

¹⁾ H. Schrötter und Vongerichten, diese Berichte 15, 1487 [1882].

²⁾ Diese Berichte 30, 1357 [1897].

³⁾ Der aus Thebenin gewonnene Kohlenwasserstoff erwies sich als identisch mit dem von M. Freund aus Thebenol erhaltenen. Letzterer ist nach M. Freund's Angaben identisch mit Pyren.

Benzol mit blauer Fluorescenz. Aus Benzol krystallisiert, schmolz es bei 144—148°. Mit Quecksilberchlorid giebt es in verdünnter salzsaurer Lösung eine gelblich-weiße, mit Platinchlorid eine gelbe Fällung. Die Analyse des letzteren, über Schwefelsäure getrockneten Doppelsalzes ergab:

0.049 g Sbst.: 0.012 g Pt.

(C₁₅H₉N)₂PtCl₆H₂. Ber. Pt 23.88. Gef. Pt 24.48.

Wird die Base in Eisessig mit Chromsäure (1—2 Theile) behandelt, so hinterbleibt nach dem Verjagen des Eisessigs, Aufnehmen mit Wasser, Zersetzen des Chromats mit Alkali, Ausschütteln mit Aether beim Verdunsten des Letzteren eine Krystallmasse, die wieder gegen 144° schmilzt und auch die übrigen Eigenschaften des unveränderten Thebenidins zeigt. Die gelbe Lösung des salzauren Thebenidins wird beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in kurzer Zeit völlig entfärbt.

In Jodmethyl löst sich Thebenidin leicht, und aus der Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe, krystallinische Massen ab. Nach einstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr im Wasserbade ist die Lösung erfüllt mit gelben, prismenartigen Krystallen. Nach dem Absaugen des Jodmethyls schmolzen dieselben gegen 240°. Die Jodbestimmung ergab:

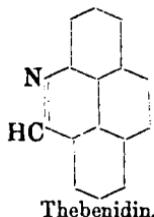
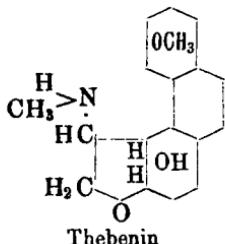
0.1225 g Sbst.: 0.082 g JAg.

C₁₆H₁₂NJ. Ber. J 36.81. Gef. J 36.17.

Das Jodid löst sich leicht in heißem Wasser mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die auch in concentrirter Lösung viel stärker hervortritt als bei den Salzen des Thebenidins. Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung des Jodids giebt ölige Fällung, die allmählich krystallinisch erstarrt und mit Aether leicht ausgeschüttelt werden kann. Der Aether (blaue Fluorescenz) hinterlässt farblose, tafelartige Krystalle. Der Versuch, dieselben weiter zu methyliren, gelang nicht. Der Körper löst sich leicht in Jodmethyl, scheidet aber auch nach dem Erhitzen auf 100° nur geringe Mengen gelber Substanz ab; dieselbe ist das zurückgebildete, ursprüngliche Jodid, und nach Verdunsten der intensiv roth gefärbten Jodmethylösung hinterbleibt nur die anscheinend stark zersetzte Base in braunen Krusten. Das Thebenidin ist also eine tertäre Base, ziemlich widerstandsfähig gegen Chromsäure in Eisessig und lagert mit Zinn und Salzsäure Wasserstoff an. Das Jodmethylat des Thebenins verhält sich gegen Natronlauge genau wie die Jodmethylate der Chinoline und der Acridine. Man erhält ein ätherlösliches, krystallisiertes Hydroxyd. Vergleicht man die Eigenschaften des Thebenidins mit denen des Phenanthridins¹⁾ und der Chrysidine, so findet man die voll-

¹⁾ A. Pictet und H. J. Amersmit, Ann. d. Chem. 266 [1891].

kommenste Analogie. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass dem Thebenidin eine den genannten Körpern entsprechende Constitution zukommen muss. Es dürfte daher für das Thebenidin, in Anbetracht, dass das Thebenin als wesentlichstes Product der Zinkstaubdestillation Pyren liefert, und im Hinblick auf die von M. Freund¹⁾ unter Annahme gewisser Voraussetzungen gegebene Formel des Thebenins, folgende Formel in Vorschlag kommen:



Von Thebenidin verschieden ist das Morphinidin. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Letzteres in krystallisirter Form zu erhalten. Trotzdem zeigt es mit dem Thebenidin völlig gleiches Verhalten gegen Oxydationsmittel, Reductionsmittel und Jodmethyl. Ziemlich beständig gegen Chromsäure in Eisessig, giebt es mit Jodmethyl ein bis jetzt nur als Oel erhaltenes Jodmethylat. Mit Natronlauge giebt dieses ein öliges, in Aether leicht lösliches Hydroxyd, dessen Platindoppelsalz 21.43 pCt. Pt ergab. Beachtet man weiter die auffallende Analogie der Fluorescenzerscheinungen bei Thebenidin und Morphinidin, so liegt die Annahme nahe, dass in Letzterem ein zum Thebenidin in nächster Beziehung stehender Körper mit etwas höherem Molekulargewicht vorliegt. Die Untersuchung des Morphinidins wird fortgesetzt.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium.

120. R. Stoermer und G. Calov:

Umwandlungen und Anfspaltung der Cumarilsäure und ihrer Derivate.

(VIII. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. März.)

Durch die Untersuchungen von Kraemer und Spilker²⁾ ist es nicht festgestellt worden, welche Stellung dem Bromatom in dem durch Abspalten von Bromwasserstoff aus dem Cumarondibromid erhältlichen festen Monobromcumaron zukommt, obwohl Simonis und

¹⁾ Diese Berichte 30, 1368 [1897].

²⁾ Diese Berichte 32, 78 [1899].