

der Substanz ermöglichte nur eine Analyse, die zur Formel $C_6H_{12}O_4$ führte (gef. 48.57 pCt. C, 8.22 pCt. H, 43.21 pCt. O; ber. 48.65 pCt. C, 8.11 pCt. H, 43.24 pCt. O); der Körper bildete schöne farblose Prismen, die bei 224° schmolzen und in kleiner Menge unzersetzt sublimirten, war in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich, zeigte geringe (quantitativ aus Mangel an Material nicht mehr näher bestimmte) Rechtsdrehung, wurde von kochendenden Alkalien nicht angegriffen, reducirte Fehling'sche Lösung nicht und gab bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure viel Chinon; die weisse, körnig-krystallinische Baryumverbindung enthielt 60.94 pCt. BaO, was der Formel $2(C_6H_{12}O_4) \cdot 3 BaO$ entspricht (ber. 60.85 pCt.); die kleine Menge der Bleiverbindung genügte zur Anstellung einer Analyse nicht. Soweit nun diese, gleichfalls von Hrn. H. Siber ausgeführten Bestimmungen einen Schluss zu ziehen gestatten, möchte ich der Vermuthung Ausdruck geben, dass dem Körper $C_6H_{12}O_4$ die Constitution $C_6H_5(OH)_4(H)_2$ zukommt, d. h. dass er das bisher fehlende Mittelglied zwischen Phloroglucit und Quercit darstelle; man kann ihm demnach, in Analogie mit diesen Verbindungen, bis auf Weiteres als »Betit« (von Beta = Rübe) bezeichnen. Von einer Substanz $C_6H_5(OH)_4$ sind offenbar mehrere Formen möglich; nähere Ermittlungen hierüber, sowie über die Beziehung zwischen dem vermutheten Betit und der Chinasäure, die als seine Carbonsäure aufgefasst werden kann, seien den auf diesem Specialgebiete bewanderten Forschern anheimgestellt.

183. E. Vongerichten: Ueber Morphinidin.

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Als »Morphidin« wurde vor Kurzem¹⁾ die ölige Base bezeichnet, die neben Phenanthren bei der Destillation des Morphins mit Zinkstaub erhalten wird. Führt man die Destillation richtig aus, d. h. unter Vorlage einer genügenden Schicht Zinkstaub-Bimsstein und unter sehr langsam fortschreitendem Erhitzen bei Anwendung von etwa je 5 g Morphin, so lässt sich die Bildung der früher²⁾ erhaltenen Körper, Aminbasen, pyridinartig riechender Basen, Pyrrol und dergl., die als Producte der trocknen Destillation anzusehen sein dürften, mit Ausnahme der Aminbasen vermeiden, man erhält ein hellbraun gefärbtes, bald krystallinisch erstarrendes Destillat. Vorgelegte verdünnte Salzsäure erhält gelbe Farbe und grüne Fluorescenz. Natronlauge fällt daraus etwas Morphinidin. Die Menge des Destillats beträgt etwa 5 pCt. des angewandten Morphins und gegen 8–10 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 34, 767 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. 210, 397 [1881].

des Destillats sind Morphinin. Bezüglich der allgemeinen Eigenschaften dieses Körpers verweise ich auf die früheren Angaben.¹⁾ Das eingehendere Studium des Morphinins, soweit es mir bei der geringen Ausbeute möglich war, hat nun ergeben, dass das bisher für einheitlich gehaltene Product aus zwei verschiedenen Basen besteht.

Das in gleicher Weise wie das kürzlich beschriebene Thebenidin²⁾ gewonnene basische Oel wurde wie folgt gereinigt. Ueberführung in das Quecksilberdoppelsalz gab eine braune ölige Fällung. Die daraus regenerirte Base wurde in das Pikrat (flockige gelbgrüne Masse) übergeführt, dieses mit Ammoniak zerlegt und die zurückgewonnene Base in Eisessig mit Chromsäure gekocht. Verdünnen mit Wasser gab orangerothe Flocken des Chromats. Die Aetherlösung der daraus erhaltenen Base fluorescirte blau. Sie hinterliess beim Verdunsten eine schwach gelb gefärbte, ölige Base, deren Salzlösungen hellgelb gefärbt sind mit stark grüner Fluorescenz. Die Annahme, dass nunmehr ein reiner einheitlicher Körper vorliege, erwies sich als irrig. Erwärmt man dieses Morphinin mit Jodmethyl auf dem Wasserbade, so scheidet sich ziemlich rasch Jodmethylat in gelben Massen ab. Es löst sich in der Wärme in Wasser mit gelber Farbe und derselben stark grünen Fluorescenz wie das Thebenidinjodmethylat und giebt auch wie dieses mit Natronlauge ein in Wasser unlösliches, in Aether leicht lösliches Hydroxyd. Das Platinsalz des Chlorids, neben Schwefelsäure getrocknet, ergab:

0.028 g Sbst.: 0.006 Pt. — 0.0305 g Sbst.: 0.0065 Pt.

$(C_{17}H_{16}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.26. Gef. Pt 21.43, 21.33.

Die Menge des aus dem Jodmethylat des Morphinins mit Natronlauge abgeschiedenen Hydroxyds betrug aber nur ungefähr ein Drittel der zu erwartenden Ausbeute; so musste also in der vom wasserunlöslichen Hydroxyd befreiten alkalischen Lösung noch eine Ammoniumbase enthalten sein. In der That gab Zusatz von Pikrinsäurelösung sofort ein in der Wärme lösliches, in Nadeln ausfallendes Pikrat einer Ammoniumbase, deren Salze also durch Alkalien auch in der Hitze nicht zerlegt werden. Das Pikrat wurde durch Salzsäure zerlegt, die Pikrinsäure ausgeäthert und aus der grünblau fluorescirenden Lösung das Platindoppelsalz als flockige gelbweisse Fällung erhalten.

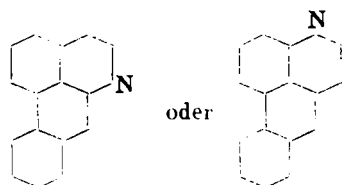
0.106 g Sbst.: 0.0245 g Pt.

$(C_{17}H_{14}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.36. Gef. Pt 23.11.

Die bisher als Morphinin bezeichnete Base ist also nicht einheitlich. Die beiden Componenten derselben zeigen, abgesehen von dem

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 397 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 34, 767 [1901].

Verhalten ihrer Jodmethylate gegen Natronlauge fast völlig gleiche Eigenschaften. Beide Basen sind tertiärer Natur, beständig gegen Oxydationsmittel wie Chromsäure in Eisessig und werden durch Zinn und Salzsäure leicht in secundäre Basen übergeführt; dagegen liefert die eine, nur in geringer Menge vorhandene Base ein Jodmethylat, das völlige Uebereinstimmung zeigt mit dem Verhalten der Jodmethylate des Acridins, der Phenanthridine und des Thebenidins¹⁾, während das Jodmethylat der anderen Base mehr die Eigenschaften gewisser Isochinoline und auch des Anthrachinolins zeigt, dessen Jodmethylat nach Graebe²⁾ ebenfalls kein wasserunlösliches Hydroxyd liefert. Die Molekulargrösse beider Basen differirt kaum wesentlich, und es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass sie mit Phenanthren in aller-nächster Beziehung stehen. Während in der einen Base des Morphidins ein Homologes des Thebenidins vorzuliegen scheint, kann die Constitution der anderen Base nur einem der beiden folgenden Schema entsprechen:



Die beiden Basen entstehen sicherlich nicht secundär aus Bruchstücken des Morphins, die sich bei der Destillation mit Zinkstaub aus diesem abspalten; jedenfalls ist eine der Phenanthridinbildung³⁾ aus Benzylidenanilin entsprechende Entstehung derselben durchaus ausgeschlossen, da die zu ihrer Bildung angewandte Temperatur kaum dunkle Rothgluth erreicht³⁾. Aus diesem Grunde berührt die Bildung des Morphidins aus Morphin die Frage, ob das Morphin wirklich ein Oxazin ist oder, wie ich früher annahm, ein mit Phenanthren in Beziehung stehender Chinolin- oder Isochinolin-Körper.

Strassburg i/E., Privatlaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 767 [1901]. Ann. d. Chem. **266**, 157 [1891].

²⁾ Ann. d. Chem. **201**, 344 [1880].

³⁾ Siehe Pietet und Ankersmit, Ann. d. Chem. **266**, 146 [1891].