

c) des wasserfreien Bromids, gewonnen durch Erhitzen des Monohydrats.

0.1282 g Sbst.: 0.1746 g AgBr. — 0.1298 g Sbst.: 0.1770 g AgBr. — 0.1012 g Sbst.: 0.0192 g Cr₂O₃. — 0.1135 g Sbst.: 14.2 ccm N (24°, 730 mm).

Ber. Cr 12.64, Br 58.24, N 13.60.

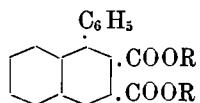
Gef. » 12.99, » 57.96, 58.23, » 13.81.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im August 1907.

549. P. Pfeiffer und W. Möller: Zur Polymerisation des Phenyl-propiolsäureesters.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Im folgenden soll über eine Beobachtung berichtet werden, die gelegentlich einer stereochemischen Untersuchung über Äthylenkörper gemacht wurde. Erhitzt man den Phenyl-propiolsäureester, C₆H₅·C·C.COOR, in einem Einschmelzrohr auf etwa 200°, so wird er allmählich dickflüssig und erstarrt dann nach dem Ausgießen in eine Schale zu einer krystallinischen Masse, die beim Umkristallisieren aus Ligroin schöne, kleine, farblose Tafeln vom Schmp. 127—128° gibt. Wie nun aus den Ergebnissen der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung und der näheren Untersuchung des Erhitzungsproduktes hervorgeht, liegt hier ein Polymerisationsprodukt des Phenyl-propiolsäureesters vor; je zwei Moleküle des Esters sind zu einem neuen Molekül zusammengetreten und zwar so, daß ein Phenyl-naphthalin-dicarbonsäureester der Formel



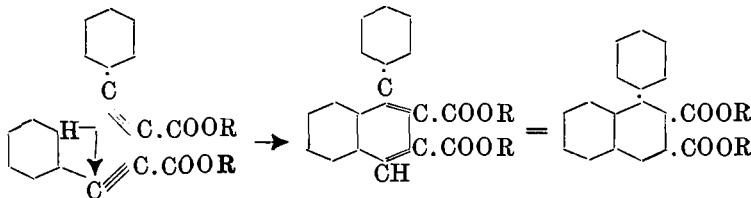
entstanden ist.

Das Anhydrid der zugehörigen Dicarbonsäure ist zuerst von Michael¹⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenyl-propiolsäure und kurz darauf von Lanser²⁾ durch Behandeln dieser Säure mit Phosphoroxychlorid erhalten worden. Während aber von Lanser die betreffende Dicarbonsäure als Diphenylcyclobutadien dicarbonsäure aufgefaßt wurde, zeigte Michael, daß hier eine Phenyl-naphthalindicarbonsäure vorliegt, — eine Ansicht, die durch eine ein-

¹⁾ Michael und Bucher, Americ. Chem. Journ. **20**, 93 [1898].

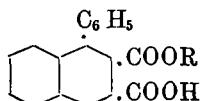
²⁾ Diese Berichte **32**, 2481 [1899]; s. auch Manthey, diese Berichte **33**, 3081 [1900]; Lanser und Halvorsen, diese Berichte **35**, 1407 [1902].

gehende Untersuchung von Stobbe¹⁾ ihre Bestätigung erhalten hat. Mit dem zuerst von Langer dargestellten Ester der Michael-Langerschen Dicarbonsäure ist nun unser Erhitzungsprodukt des Phenylpropiolsäureesters identisch, so daß wir den Polymerisationsvorgang, der unter Wanderung eines Wasserstoffatoms erfolgt, folgendermaßen formulieren müssen:



Man sieht also, daß sich aromatische Acetylenkörper beim Erhitzen, ohne daß dazu ein Katalysator notwendig wäre, zu Naphthalinverbindungen polymerisieren können, eine Reaktion, die der allbekannten Bildung von Benzolverbindungen aus Acetylenkörpern an die Seite zu stellen ist. Vielleicht, daß derartige Reaktionen auch bei der Entstehung von Naphthalinderivaten bei der Teerdestillation in Betracht kommen.

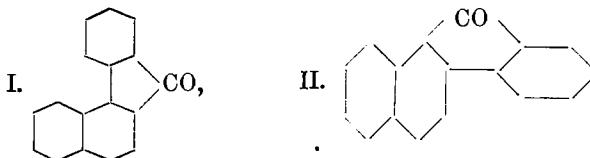
Über die näheren Eigenschaften des Phenylnaphthalindicarbonsäureesters sei noch folgendes mitgeteilt. Es gelingt unter normalen Bedingungen nicht, mit wäßrigem oder alkoholischem Kali beide Carboxäthylgruppen des Esters zu verseifen; man erhält immer eine schon von Langer beschriebene Estersäure vom Schmp. 202—203°. Diese Tatsache findet in der V. Meyerschen Verseifungsregel ihre Erklärung, indem ja die neben der Phenylgruppe befindliche Carboxäthylgruppe sterisch geschützt ist; der Estersäure wird demnach die Konstitutionsformel



zukommen. Von dieser Säure, die nach unserer Beobachtung mit 4 Molekülen Wasser krystallisiert, wurden zur Charakterisierung ein Pyridinium-, ein Natrium- und ein Calciumsalz dargestellt; alle drei Salze sind gut krystallisiert. Als das Calciumsalz im Gemenge mit Calciumhydroxyd trocken destilliert wurde, entstand ein Destillat, aus dem sich ein noch nicht näher untersuchter, in braungelben, glänzenden, goldgelb durchscheinenden Nadeln krystallisierter Körper vom

¹⁾ Diese Berichte 40, 3372 [1907].

Schmp. 157° isolieren ließ. In ihm liegt wahrscheinlich das von Stobbe¹⁾ als »Allochrysoketon« bezeichnete Keton der Formel I vor;



Stobbe hat vor kurzem ein Carboxylderiat desselben beschrieben. Das Bambergersche²⁾ Chrysoketon (II) schmilzt bei 132.5° (goldgelbe Nadeln).

Experimentelles.

1. Polymerisation des Phenyl-propiolsäureesters. — 6 g Phenylpropiolsäureäthylester werden in einem Bombenrohr allmählich bis auf 210° erwärmt und dann etwa 10—12 Stunden lang dieser Temperatur ausgesetzt. Nach dem Erkalten gießt man den sirupartig gewordenen, häufig mit Krystallen durchsetzten, mehr oder weniger braun gefärbten Röhreninhalt in eine Krystallisierschale. Die ganze Masse erstarrt dann bald, namentlich beim Umrühren, zu einem Krystallbrei, der auf einer Tonplatte abgepreßt wird. Die Ausbeute an festem Produkt beträgt etwa 2.5 g. Nach dem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin erhält man kleine, farblose Tafeln vom Schmp. 127—128°.

0.1344 g Sbst.: 0.3746 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.1596 g Sbst.: 0.4464 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₄. Ber. C 76.08, H 5.76.
Gef. » 76.02, 76.00, » 6.11, 6.02,

Molekulargewichtsbestimmung:

0.1012 g Sbst., gelöst in 19.31 g Benzol, gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0.080°. — 0.1004 g Sbst., gelöst in 18.81 g Benzol, gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0.080°. — 0.1524 g Sbst., gelöst in 17.80 g Benzol, gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0.120°.

C₂₂H₂₀O₄. Ber. Mol.-Gew. 348.
Gef. » 327.4, 338.5, 356.6. Mittelwert 339.

2. Verseifung des Polymerisationsproduktes. — Am zweckmäßigsten verfährt man bei der Verseifung folgendermaßen: Man trägt den Ester portionenweise in eine 55—60° warme, konzentrierte, alkoholische Kalilösung ein. Es entsteht eine bräunliche Lösung, welche man unter

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3383 [1907].

²⁾ Bamberger und Kranzfeld, diese Berichte **18**, 1933 [1885]; Bamberger und Burgdorf, diese Berichte **23**, 2439 [1890].

stetem Umrühren langsam in angesäuertes Wasser gießt. Den abgeschiedenen, großflockigen Niederschlag filtriert man ab und trocknet ihn auf einer Tonplatte. Die Verseifung verläuft so quantitativ; man erhält bei vorsichtigem Arbeiten die angewandte Menge Ester als Verseifungsprodukt zurück. Das Rohprodukt wird aus gewöhnlichem Chloroform umkristallisiert; es entstehen kleine, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 202—203°, welche in Wasser fast unlöslich sind, sich aber in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut lösen. Ebenso lösen sie sich leicht unter Kohlensäureentwicklung in einer wässrigen Sodalösung; beim Ansäuern gewinnt man die Estersäure zurück.

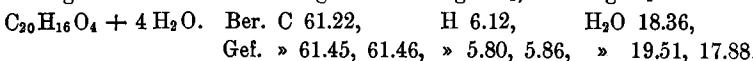
Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn man die Verseifung unter anderen Bedingungen, z. B. mit kaltem, alkoholischem Kali oder etwa mit heißem, wässrigem Kali durchführt. Die Bildung der Dicarbonsäure statt der Estersäure wurde nie beobachtet.

Gemäß den Ergebnissen der Analyse krystallisiert die Verseifungssäure mit ca. 4 Molekülen Wasser; beim Erhitzen wird der Wassergehalt völlig abgegeben.

Analyse:

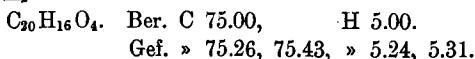
a) der wasserhaltigen Säure.

0.1727 g der lufttrocknen Sbst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0337 g. — 0.1504 g der lufttrocknen Sbst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0269 g (ein Geruch nach Chloroform trat beim Erhitzen nicht auf). — 0.1551 g der lufttrocknen Sbst. gaben 0.3495 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.1425 g der lufttrocknen Sbst. gaben 0.3212 g CO₂, 0.0747 g H₂O.



b) der getrockneten Säure.

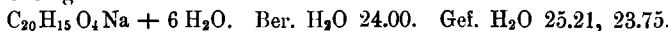
0.1343 g Sbst.: 0.3706 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1239 g Sbst.: 0.3427 g CO₂, 0.0588 g H₂O.



3. Natriumsalz der Estersäure. Man gibt zu einer wässrigen Lösung von Soda einen Überschuß an Estersäure; unter Kohlensäure-Entwicklung löst sich die Säure allmählich auf. Nach einiger Zeit wird von den ungelöst gebliebenen Krystallen abfiltriert und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Natriumsalz krystallisiert dann in kleinen, silberglänzenden, dünnen Blättchen aus, welche auf einer Tonplatte an der Luft getrocknet werden. Die Krystalle verlieren an der Luft, wohl unter Wasserabgabe, allmählich ihren Glanz; sie wurden daher, sobald sie lufttrocken waren, analysiert. Das Natriumsalz krystallisiert mit ca. 6 Molekülen Wasser.

a) Wasser-Bestimmung.

0.3264 g lufttrockne Sbst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0823 g. — 0.1608 g lufttrockne Sbst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0382 g.



b) Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1277 g Sbst.: 0.3274 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.1124 g Sbst.: 0.2879 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 0.0232 g Na₂SO₄.

(Bei den Verbrennungsanalysen wurde die Sbst. mit K₂Cr₂O₇ vermengt.)

C₂₀H₁₅O₄Na. Ber. C 70.17, H 4.38, Na 6.73.

Gef. » 69.92, 69.86, » 4.46, 4.74, » 6.30.

4. Pyridiniumsalz der Estersäure. Man löst die bei 100° getrocknete, wasserfreie Säure in frisch destilliertem, wasserfreiem Pyridin auf, filtriert von etwas Ungelöstem ab und läßt nun das klare Filtrat im Vakuum-exsiccator eindunsten. Es scheidet sich dann allmählich das Pyridiniumsalz in glänzenden, quadratischen Tafeln vom Schmp. 150—152° ab. Das Pyridiniumsalz hat normale Zusammensetzung; beim Erhitzen verliert es seinen Pyridingehalt völlig und geht wieder in die wasserfreie Säure über.

0.2367 g Sbst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0475 g; eine Stickstoff-Bestimmung des Rückstandes zeigte, daß derselbe fast ganz stickstofffrei war.

C₂₀H₁₅O₄(HN:C₅H₅). Ber. NC₅H₅ 19.80. Gef. NC₅H₅ 20.06.

5. Calciumsalz der Estersäure. Die Estersäure wird mit Calciumcarbonat und Wasser einige Zeit lang gekocht und dann das Ganze heiß filtriert. Den Rückstand kocht man noch mehrere Male mit Wasser aus und filtriert jedesmal möglichst heiß das noch ungelöst Gebliebene ab. Beim Erkalten der Filtrate krystallisiert das Calciumsalz in feinen, glänzenden, kleinen Nadeln aus. Die Mutterlaugen werden auf dem Wasserbade eingedampft, wodurch noch mehr von dem Salz gewonnen wird. Die Gesamtausbeute ist fast quantitativ. Das Calciumsalz ist wasserfrei: es findet bei 100° keine Gewichtsabnahme statt.

0.0970 g Sbst.: 0.0086 g CaO.

(C₂₀H₁₅O₄)₂Ca. Ber. Ca 5.92. Gef. Ca 6.33.

Abbau des Calciumsalzes.

Das Calciumsalz wurde mit 2 Teilen, vorher bei 350° getrocknetem Calciumhydroxyd innig gemischt und dann das Gemenge in einer kleinen Retorte im Luftbade einige Stunden lang auf 270—280° erhitzt. Da aber bei dieser Temperatur nur kleine Mengen eines bräunlichen Öls und einer wäßrigen Flüssigkeit übergingen, so wurde die Retorte mit einer Lehmschicht umgeben und längere Zeit auf eine Temperatur von 325° erwärmt. Es entstanden auf diese Weise größere Destillatmengen, die einen starken, naphthalinähnlichen Geruch aufwiesen. Aus der ölichen Schicht des Destillats schieden sich bald kleine, rotgelbe, glänzende Krystallchen ab, die auf einer Tonplatte abgepreßt wurden. Der Rest des Öls gab beim Behandeln

mit mittelsiedendem Ligroin noch mehr von diesem Körper. Er ließ sich gut aus Methylalkohol umkrystallisieren; es entstanden so bräunlichgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 157°, die in durchfallendem Licht goldgelb aussahen. Die Ausbeute an dem Abbauprodukt war ziemlich gering, so daß auf eine Analyse vorläufig verzichtet wurde. Berücksichtigt man nun die Konstitution des Calciumsalzes, ferner die Bildungsweise und die intensive Farbe des neuen Körpers, so erscheint es höchstwahrscheinlich, daß hier ein Naphthofluorenon vorliegt.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, im August 1907.

550. Ludwig Knorr, Heinrich Hörlein und Clemens Grimme: Über das Allopseudokodein, ein neues Isomeres des Kodeins.

XIV. Mitteilung zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. August 1907)

Von den beiden in der Literatur aufgeführten Kodein-Isomeren Pseudokodein¹) und Isokodein²), ist das Pseudokodein kürzlich von Knorr und Hörlein³) als strukturisomer mit Kodein erkannt worden. Es entsteht aus dem Kodein⁴) durch Wanderung des Alkoholhydroxyls von 6 nach 8 und liefert dementsprechend ein besonderes, mit Kodeinon isomeres Keton, das Pseudokodeinon⁵).

Während somit die Beziehung des wohlcharakterisierten Pseudokodeins zum Kodein klargestellt ist, herrscht bezüglich des von Schryver und Lees entdeckten Isokodeins noch völlige Unklarheit.

¹) Literaturnachweise siehe diese Berichte **39**, 4409 [1906].

²) Schryver und Lees, Journ. Chem. Soc. **79**, 576 [1901].

³) Diese Berichte **40**, 2032, 3341 [1907].

⁴) Bisher erhalten aus Kodein mit Schwefelsäure, Zinkchlorid und Oxalsäure (diese Berichte **40**, 3355 [1907]), sowie durch Hydrolyse von Chloro- und Bromokodid (diese Berichte **39**, 4409 [1906]; **40**, 3342 [1907]).

⁵) Diese Berichte **40**, 2032, 3341 [1907].