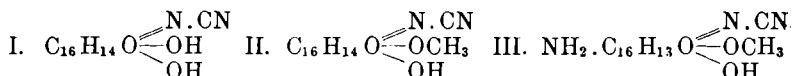


283. J. v. Braun und K. Kindler. Untersuchungen über Morphium-Alkaloide. (IV.)

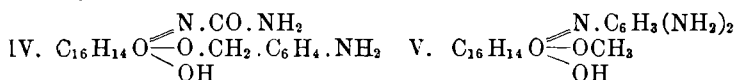
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau und dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1916.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, welche das in der I. Mitteilung¹⁾ beschriebene Cyan-normorphin (I.) und Cyan-norkodein (II.)



zum Ausgangspunkt haben, sind von pharmakologischen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen worden und schließen sich zunächst an ein in der II. Abhandlung²⁾ mitgeteiltes Resultat an: nachdem sich gezeigt hatte, daß die Beseitigung der basischen Eigenschaften am Ringstickstoff im Kodein und die Erzeugung einer neuen basischen Gruppe im aromatischen Kern des Alkaloids, wie das beim Amino-cyan-norkodein (III.) der Fall ist, ein Verschwinden der physiologischen Wirksamkeit des Kodeins zur Folge hat, versuchten wir den Gedanken des Umtausches der funktionellen Gruppen noch auf anderen Wegen zu realisieren. Zu diesem Zweck führten wir erstens in das Phenol-Hydroxyl des Cyan-normorphins den *p*-Nitro-benzyl-Rest ein und reduzierten darin die Nitrogruppe; leider zeigte sich, daß das unter gleichzeitiger Wasseraufnahme durch den Cyan-Komplex resultierende *p*-Aminobenzyl-carbamino-normorphin (IV.) zu schwach basisch ist, um in einer neutralen

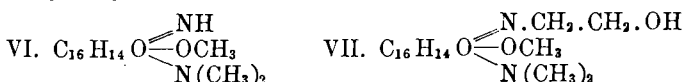
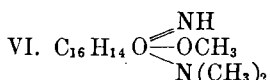


Lösung, wie sie bei physiologischen Versuchen notwendig ist, angewendet werden zu können. Wir gliederten zweitens an den sekundären Stickstoff im Norkodein den *o,p*-Dinitro-phenyl-Rest an und reduzierten die Nitroverbindung zum Diaminophenyl-norkodein (V.), in welchem die basischen Eigenschaften sich auf den primären Aminogruppen konzentrieren: auch diese Verbindung — die, gleich allen anderen aus dieser Reihe, Herr Geh. Rat Pohl die Freundlichkeit hatte zu untersuchen — erwies sich im Einklang mit den Erfahrungen am Amino-cyan-norkodein als physiologisch indifferent. Wir gingen drittens aus vom Cyan-chlorokodid, und zwar von der leichter zugänglichen α -Modifikation, ersetzten darin das Chlor durch die Di-

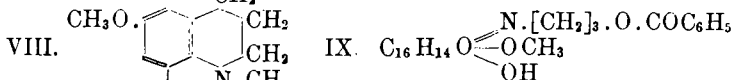
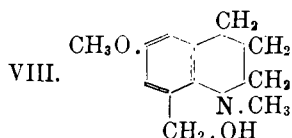
¹⁾ B. 47, 2312 [1914].

²⁾ B. 49, 750 [1916].

methyaminogruppe und ließen auf das Verseifungsprodukt der Cyanverbindung, auf die Base (VI.) Äthylenoxyd einwirken: das resultierende Oxyäthylderivat (VII.), welches nicht mehr das alkoholische Hydroxyl des Kodeins, wohl aber ein neues an einer ganz



anderen Stelle des Moleküls besitzt, erwies sich zwar nicht als unwirksam, aber doch als wesentlich schwächer wirksam im Vergleich zum Kodein¹⁾. Um nun weiterhin festzustellen, ob die mit den heutigen Mitteln synthetisch reproduzierbaren Elemente des Kodeins, der aromatische Ring mit der methoxylierten Phenolgruppe, der stickstoffhaltige Ring mit dem methylierten Stickstoff und das alkoholisch gebundene Hydroxyl eine irgendwie noch an das Kodein erinnernde physiologische Wirkung hervorbringen, wenn sie sich zu einem einfacheren Molekül vereinigen, benutzten wir den von dem einen von uns kürzlich angegebenen Weg zur Einführung von Oxymethylgruppen in hydrierte tertiäre Chinolinbasen²⁾ und bauten aus dem Methylthallin das *N*-Methyl-8-oxymethyl-thallin (VIII.) auf: dieses



erwies sich als ein zwar nicht indifferenter Stoff (es bewirkt im Gegensatz zu Methylthallin Blutdrucksenkung und Zunahme des Respirationsvolums), zeigt aber mit dem Kodein gar keine Verwandtschaft. Man darf daraus wohl schließen, daß die Gegenwart des reduzierten Benzolringes, oder, nach der Auffassung des einen von uns³⁾, des überbrückten Hexamethylenringes im Kodein (natürlich auch im Morphin) und die Stellung des Stickstoffs diesem Ring gegenüber von ausschlaggebender Bedeutung für das Zustandekommen der physiologischen Wirkungen der beiden Alkaloide ist, und daß eine etwas weniger wichtige Rolle die Stellung des alkoholischen Hydroxyls spielt.

Überraschend war für uns das Ergebnis der Angliederung des γ -Benzoyloxy-propyl-Restes, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3$ — an den Stick-

¹⁾ Daß dem Auftreten der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe an Stelle des aliphatischen Kodein-Hydroxyls keine besondere Bedeutung im pharmakologischen Sinne zukommt, kann aus Wirkungslosigkeit der Base $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}(\text{N} \cdot \text{CH}_3)(\text{OCH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ im Vergleich zum Kodein geschlossen werden.

²⁾ B. 49, 1101 [1916]. ³⁾ B. 47, 2312 [1914].

stoff im Norkodein: Während die zum N γ -ständige benzylierte Hydroxylgruppe im Cocain, Tropacocain, Eucaïn, und wie wir demnächst zeigen werden, in vielen ganz einfachen Fällen Anästhesie bedingt, erwies sich das [Benzoyloxy-propyl]-norkodein (IX.) als ganz frei von solchen Eigenschaften — ein Zeichen dafür, wie wenig sicher leider noch heute vielfach Analogieschlüsse pharmakologischer Art sind.

p-Aminobenzyl-carbamino-normorphin (Formel IV).

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Cyan-normorphin, 1 Atom Natrium und 1 Mol. *p*-Nitro-benzylchlorid findet sehr bald Braunfärbung und Kochsalz-Abscheidung statt. Kühlt man nach etwa 4 Stunden ab, so scheidet sich das *p*-Nitrobenzylcyan-normorphin, $C_{16}H_{14}O(:N.CN)(O.CH_2.C_6H_4.NO_2)(OH)$, fest ab und kann durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol, der es nur in der Wärme leicht löst, farblos vom Schmp. 229° gewonnen werden. Ausbeute 85%.

0.1521 g Sbst.: 12.9 ccm N (18° , 757 mm).

$C_{24}H_{21}N_3O_5$. Ber. N 9.75. Gef. N 9.75.

Die Verseifung der Cyangruppe erfolgt nur schwer: bei 24-stündigem Erwärmen mit der dreißigfachen Menge 5-prozentiger Salzsäure wird nur wenig mehr als der zehnte Teil gelöst. Die gelblich gefärbte vom unveränderten Ausgangsmaterial filtrierte saure Lösung scheidet beim Erkalten das Chlorhydrat des *p*-Nitrobenzyl-normorphins, $C_{16}H_{14}O(:NH)(O.CH_2.C_6H_4.NO_2)(OH)$, fest und gut krystallisiert ab; aus absolutem Alkohol krystallisiert es wasserfrei in fast farblosen Krystallen vom Zersetzungspunkt 297° .

0.1105 g Sbst.: 0.2513 g CO_2 , 0.0543 g H_2O , 0.0087 g Cl (nach Dennstedt).

$C_{23}H_{23}O_5N_2Cl$. Ber. C 62.35, H 5.24, Cl 8.01.

Gef. » 62.02, » 5.50, » 7.87.

Die durch Schütteln des fein zerriebenen Salzes mit Sodalösung und Chloroform und Abdunsten des Chloroforms zu gewinnende Base ist fest; sie krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten Krystallen vom Schmp. 180° .

0.2064 g Sbst.: 12.8 ccm N (21° , 756 mm).

$C_{23}H_{22}O_5N_2$. Ber. N 6.88. Gef. N 7.02.

Beim Eintragen in eine Lösung von Zinnsalz (doppelte Gewichtsmenge) und Salzsäure (vierfache Gewichtsmenge) löst sich Nitrobenzylcyan-normorphin unter Wärmeentwicklung schnell auf. Man erwärmt noch 3—4 Minuten auf dem Wasserbade und scheidet durch Zusatz der vierfachen Menge Wasser kleine Mengen des unveränderten Aus-

gangskörpers ab; verdünnt man weiter reichlich mit Wasser, so scheidet sie die in der Überschrift genannte, in verdünnten Säuren schwer lösliche Harnstoffverbindung fest ab; aus absolutem Alkohol krystallisiert sie in farblosen, bei 297° schmelzenden Blättchen.

0.0961 g Sbst.: 0.2417 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1457 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 753 mm).

C₇₄H₂₃N₂O₃. Ber. C 71.72, H 5.78, N 10.48.

C₇₄H₂₅N₂O₄. » » 68.70, » 6.01, » 10.03.

Gef. » 68.60, » 6.47, » 9.84.

o,p-Diaminophenyl-norkodein (Formel V).

1.2.4-Brom-dinitro-benzol setzt sich mit Norkodein — im Gegensatz zum Brom-mononitro-benzol¹⁾ — leicht um: am besten verfährt man in der Weise, daß man die in möglichst wenig Chloroform gelösten Komponenten (1:1) zusammengibt, die sofort unter Erwärmung einsetzende Reaktion, die zur Bildung einer rötlich-gelben Krystallmasse führt, durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, dann das Chloroform abdunstet, nacheinander mit verdünnter Säure, heißem Wasser wäscht, trocknet und mit etwas Äther digeriert. Man erhält so in einer rund 80% betragenden Ausbeute ein nur Spuren von Brom enthaltendes, für weitere Umsetzungen genügend reines Produkt. Zur Analyse wurde eine Probe, bis sie frei von Halogen war, mit warmem Alkohol gewaschen.

0.1020 g Sbst.: 9.0 ccm N (29°, 750 mm).

C₂₃H₂₁O₇N₃. Ber. N 9.31. Gef. N 9.45.

Die Verbindung, die bei 265° schmilzt, tief-gelb gefärbt ist und sich in allen organischen Lösungsmitteln schwer löst, wird mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Entfärbung glatt reduziert: der alkalisch gemachten Lösung entzieht Chloroform das in der Überschrift genannte Diamin als festen, farblosen Körper, der sich schwer in Alkohol löst und nach dem Reinigen mit Alkohol bei 233° schmilzt.

0.1033 g Sbst.: 10.2 ccm N (30°, 748 mm).

C₂₃H₂₅O₃N₃. Ber. N 10.7. Gef. N 10.5.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nimmt es drei Acetylgruppen auf: die Acetylverbindung scheidet sich beim Eingießen in Wasser als feste, in verdünnten Säuren schwer, in Alkohol und Äther leicht lösliche, in Petroläther sehr schwer lösliche Masse ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 144—146° schmilzt.

0.1048 g Sbst.: 0.2577 g CO₂, 0.0601 g H₂O.

C₂₉H₃₁O₆N₃. Ber. C 67.31, H 6.00.

Gef. » 67.06, » 6.37.

¹⁾ Vergl. weiter unten.

Die Acetylverbindung wird, wie wir bei dieser Gelegenheit in Anschluß an die in der III. Mitteilung beschriebenen Versuche feststellten, durch Bromcyan im Stickstoffring aufgespalten; man erhält aber nicht ein gebromtes Cyanamid, sondern unter gleichzeitigem Austritt von Bromwasserstoff ein ungesättigtes Cyanamid — wie dies ja schon in manchen Fällen beobachtet wurde. Es genügt, um zu der Verbindung zu gelangen, die Komponenten in wenig Chloroform 1 Stunde auf dem Wasserbad zu erwärmen, einzudunsten und den Rückstand mit etwas Äther zu waschen. Er ist farblos, schmilzt bei 148—149° (Mischprobe mit Ausgangssubstanz 105—110°) und ändert seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol nicht.

0.1186 g Subst.: 0.2877 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₃₀H₃₀O₆N₄. Ber. C 66.42, H 5.54.

Gef. » 66.16, » 5.94.

Bei 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure werden die Acetylgruppen abgespalten: man erhält eine erst mit konzentriertem Alkali fällbare, ungesättigte

Base, C₁₆H₁₃O $\begin{matrix} \diagup \text{CN} \\ \text{N} \diagdown \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$, die in Alkohol spielend leicht, in

Äther sehr schwer löslich ist, bei 168—169° schmilzt:

0.1398 g Subst.: 0.3529 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₂₄H₂₄O₃N₄. Ber. C 69.21, H 5.76.

Gef. » 68.85, » 5.65,

und die aller Wahrscheinlichkeit nach dem α -Morphimethin-Typus angehört: bei ihrer leichten Zugänglichkeit wird sie für die Fortführung unserer Versuche über die Bromcyan-Morphinring-Sprengung voraussichtlich gute Dienste leisten.

Im Gegensatz zum Brom-dinitrobenzol wirkt *p*-Brom-nitrobenzol, das z. B. mit Piperidin noch sehr ergiebig reagiert ¹⁾, auf Norkodein so träge ein, daß bei Wasserbad-Temperatur (bei Gegenwart von etwas Chloroform) eine Umsetzung überhaupt nicht wahrgenommen werden kann. Bei 130° im Schwefelsäurebad ohne Lösungsmittel erfolgt zwar eine Einwirkung, sie ist aber noch so minimal, daß wir eine nähere Untersuchung des durch Behandlung mit verdünnter Säure, dann mit Alkohol und Äther isolierten, bei 212° schmelzenden, gelb gefärbten *p*-Nitrophenyl-norkodeins einstweilen unterlassen haben.

¹⁾ Lellmann und Geller, B. 21, 2281 [1888].

Dimethylamino-*N*-oxyäthyl-norkodid (Formel VII).Erwärmt man α -Chloro-cyan-norkodid,

mit etwas überschüssigem Dimethylamin (4 Mol.) in 30-prozentiger Benzollösung auf 65–70°, so findet sehr bald Braunfärbung und Abscheidung von salzsaurem Dimethylamin statt. Nach 14 Stunden bringt man zur Trockne, löst in verdünnter Salzsäure, filtriert, wenn nötig, und fällt mit Soda das Dimethylamino-cyan-norkodid, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}(:\text{N}.\text{CN})(\text{OCH}_3).\text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus. Es ist in Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich und krystallisiert sehr schön aus verdünntem Alkohol. Schmp. 192°.

0.1124 g Subst.: 0.2927 g CO_2 , 0.0697 g H_2O . — 0.0695 g Subst.: 7.65 ccm N (19°, 761 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 71.17, H 6.87, N 12.46.

Gef. » 71.02, » 6.94, » 12.66.

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Erkalten einer warmen Lösung der Base in Salzsäure in farblosen, bei 266° schmelzenden Krystallen ab.

0.1008 g Subst.: 0.2357 g CO_2 , 0.0584 g H_2O , 0.0094 g Cl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. C 64.22, H 6.47, Cl 9.49.

Gef. » 63.77, » 6.48, » 9.33.

Das Pikrat ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 190°; das sich leicht mit etwas überschüssigem Jodmethyl bildende Jodmethylat wird von Alkohol leicht aufgenommen und schmilzt bei 203°.

0.1670 g Subst.: 0.3250 g CO_2 , 0.0886 g H_2O , 0.0466 g J.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}$. Ber. C 52.60, H 5.47, J 26.49.

Gef. » 53.07, » 5.94, » 26.71.

Die durch Verseifung der Cyangruppe hervorgehende sekundär-tertiäre Base, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}(:\text{NH})(\text{OCH}_3).\text{N}(\text{CH}_3)_2$, erhält man, wenn man 7 Stunden lang mit 6-prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, Soda zusetzt und das dunkel gefärbte Produkt zur Reinigung nochmals in wenig Säure löst und fraktioniert mit Soda fällt: erst scheiden sich dunkle Verunreinigungen ab, dann folgt die reinweiße neue Base. Analysenrein vom Schmp. 128° gewinnt man sie durch Lösen in Äther, Ausfällen geringer Verunreinigungen mit Petroläther und Eindunsten.

0.1421 g Subst.: 0.3796 g CO_2 , 0.0960 g H_2O . — 0.1223 g Subst.: 11.1 ccm N (19°, 758 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 73.03, H 7.75, N 8.98.

Gef. » 72.86, » 7.56, » 8.94.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 218°, das orangegelbe Platinsalz bei 275–276°.

0.1848 g Subst.: 0.0499 g Pt.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 27.03. Gef. Pt 27.00.

Das zum Vergleich mit dem Dimethylamino-norkodid dargestellte Dimethylamino-kodid, $C_{16}H_{14}(:N.CH_3)(OCH_3).N(CH_3)_2$ (aus α -Chlorokodid und benzolischem Dimethylamin), stellt eine in allen Lösungsmitteln leicht lösliche Krystallmasse vom Schmp. 118° dar.

0.1158 g Sbst.: 8.74 ccm N (20° , 757 mm).

$C_{20}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.00.

Sein Chlorhydrat ist hygroskopisch, sein Platinsalz in Wasser wenig löslich und schmilzt bei 250° (ber. Pt 26.52, gef. Pt 26.20). Ganz ähnliche Eigenschaften besitzt auch das bei 102° schmelzende Diäthylamino-

kodid, $C_{16}H_{14}O \begin{array}{l} \nearrow N.CH_3 \\ \searrow OCH_3 \\ \nearrow N(C_2H_5)_2 \end{array}$,

0.1352 g Sbst.: 9.5 ccm N (17° , 741 mm).

$C_{22}H_{30}O_2N_2$. Ber. N 7.91. Gef. N 7.94,

dessen Chlorhydrat auch hygroskopisch ist und dessen Platinsalz sich bei 240° zersetzt.

Wenn man Dimethylamino-norkodid in ganz wenig Chloroform löst, dann etwas überschüssiges Äthylenoxyd in wenig Chloroform und einige Tropfen Wasser zusetzt, und im zugeschmolzenen Rohr 5 Stdn auf 55 – 60° erwärmt, so ist die Umsetzung beendet: dunstet man ein, löst in Salzsäure und setzt Soda zu, so scheidet sich kaum noch etwas ab. Die neue Base wird der sodaalkalischen Lösung mit Chloroform entzogen, nach Abdunsten des Chloroforms in Äther aufgenommen, mit Petroläther von einigen Verunreinigungen befreit und die Lösung eingedampft: man erhält das Dimethylamino-N-oxyäthyl-norkodid als festen, farblosen Rückstand, der sich aber sehr hygroskopisch erweist (Schmp. 85°), und es wurde, da sich auch das Chlorhydrat als hygroskopisch erwies, in Form des gelben, bei 255° schmelzenden Platinsalzes analysiert.

0.1031 g Sbst.: 0.1245 g CO_2 , 0.0372 g H_2O . — 0.1396 g Sbst.: 0.0353 g Pt.

$C_{21}H_{30}O_3N_2Cl_6Pt$. Ber. C 32.89, H 3.95, Pt 25.48.

Gef. » 32.93, » 4.04, » 25.29.

N-Methyl-8-oxymethyl-thallin (Formel VIII).

Das Methyl-thallin, das von Skraup¹⁾ durch Behandlung des Thallins mit Jodmethyl und sehr umständliche Trennung der Sulfate der sekundären und tertiären Base gewonnen wurde, kann einfacher erhalten werden, wenn man das Methylierungsprodukt mit Alkali und Benzoylchlorid behandelt und die tertiäre Base mit verdünnter Säure herauslöst. Die Ausbeute an dem reinen unter 10 mm bei 150 – 151°

¹⁾ M. 6, 774 [1885].

siedenden Produkt beträgt 80%. Zu seiner Charakteristik eignet sich gut das noch nicht beschriebene Pikrat, welches gelbe bei 164° schmelzende Blättchen darstellt.

0.1450 g Sbst.: 17.6 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_4$. Ber. N 13.80. Gef. N 13.97.

Bei 24-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit ca. 10 Mol. Formaldehyd findet — ganz wie beim *p*-Methyl-kairolin¹⁾ — eine sehr weitgehende Aufnahme der Elemente des Formaldehyds statt. Das Reaktionsprodukt liefert beim Fraktionieren nach einem Vorlauf von Methyl-thallin das 8-Oxymethyl-*N*-methyl-thallin als ein unter 10 mm bei 203—207° siedendes, nicht krystallisierendes dickes Öl, das die allen tertiären Amino-benzylalkoholen eigene gelbe Farbe besitzt.

0.1262 g Sbst.: 0.3188 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1223 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{12}H_{17}NO_2$. Ber. C 68.9, H 8.27, N 6.76.

Gef. » 69.5, » 8.71, » 6.72.

Das Chlorhydrat und das Sulfat sind ölig, das Pikrat schmilzt bei 130°.

[γ -Benzoyloxy-propyl]-norkodein (Formel IX).

Die Einführung des benzylierten γ -Oxy-propyl-Restes in das Norkodein läßt sich mit Hilfe des γ -Brompropyl-benzoesäure-esters²⁾ gleich den kürzlich³⁾ beschriebenen Alkylierungen des Norkodeins in Chloroformlösung bewerkstelligen; auch die Entfernung der unverbrauchten sekundären Base mit salpetriger Säure ist die gleiche. Die neue tertiäre Base ist zunächst ölig, erstarrt aber allmählich zu einer Krystallmasse, die bei 47° schmilzt, nachdem sie etwas vorher erweicht. Von organischen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen.

0.0975 g Sbst.: 0.2597 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1953 g Sbst.: 5.8 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{27}H_{29}O_3N$. Ber. C 72.45, H 6.54, N 3.13.

Gef. » 72.74, » 6.92, » 3.37.

Das Chlorhydrat ist ölig und in Wasser ziemlich schwer löslich; das Pikrat sintert bei 99° und schmilzt bei 118—119°.

0.1207 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{23}H_{31}O_{17}N_4$. Ber. N 8.29. Gef. N 8.54.

Das Jodmethylat bildet sich leicht beim Stehen der Komponenten. Durch Eindunsten der wäßrigen Lösung erhält man es farblos vom Schmp. 169—170°, nachdem bei ca. 160° Sinterung beginnt.

¹⁾ B. 49, 1101 [1916].

²⁾ J. v. Braun, B. 46, 1782 [1913]. ³⁾ B. 49, 977 [1916].

0.1866 g Sbst.: 0.0404 g J.

$C_{28}H_{32}O_5N_2$. Ber. J 21.54. Gef. J 21.66.

Durch 3-stündiges Erwärmen der Base auf dem Wasserbade mit der 20-fachen Menge 10-prozentiger Salzsäure wird der Benzoylrest fast quantitativ abgespalten. Man äthert die Benzoesäure aus, setzt Soda zu, filtriert von Spuren unveränderter Benzoylbase ab und entzieht die Oxybase der Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform. Durch Eindunsten des Chloroforms und Zerreiben des Rückstandes mit etwas Äther erhält man das γ -Oxypropyl-norkodein, $C_{16}H_{14}O[N:N.[CH_2]_3.OH](OCH_3)(OH)$, das Homologe des kürzlich¹⁾ beschriebenen Oxyäthyl-norkodeins farblos und rein. Es schmilzt bei 133°, ist leicht löslich in Chloroform, Äthyl- und Methylalkohol, etwas weniger in Wasser und Benzol, noch weniger in Äther, Ligroin und Petroläther.

0.1656 g Sbst.: 0.4268 g CO_2 , 0.1090 g H_2O . — 0.1762 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{20}H_{25}O_4N$. Ber. C 69.93, H 7.34, N 4.08.

Gef. » 70.29, » 7.37, » 4.32.

Das Chlorhydrat und Sulfat sind ölig, das Pikrat stellt schöne, gelbe, bei 120–121° schmelzende Blättchen dar.

0.1158 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{26}H_{28}O_{11}N_4$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.89.

284. Karl Lederer: Über α -Naphthyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

Das Di- α -naphthyltellurid wurde bereits vor mehreren Jahren von Lyons und Bush durch Erhitzen von Tellur mit Di- α -naphthylquecksilber erhalten, die auch das Dichlorid und Dibromid dieser Verbindung darstellten²⁾. Ich habe dieselbe Verbindung durch Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid auf Tellurdibromid gewonnen. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung in das Dibromid verwandelt und letzteres dann mittels Methylmagnesiumjodids wieder zum Tellurid reduziert. Di- α -naphthyltellurid vereinigt sich, wie ich gefunden habe, auch leicht mit Jod, und das Dibromid geht mit Natronlauge in das Oxyd über. Ich habe diese hochmolekulare Verbindung hauptsächlich darauf untersucht, ob sie sich mit Jodmethyl vereinigt. Diese Vereinigung erfolgt tatsächlich, wenn auch langsam, und die Ausbeute an

¹⁾ l. c.

²⁾ Am. Soc. 30, 834 [1908].