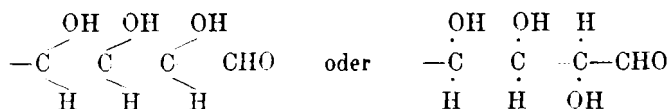
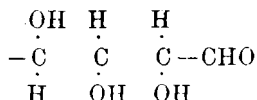


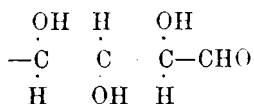
bei Mannose und Galaktose, nicht aber bei Glucose erfolgt, so sieht man, daß für ihr Eintreten das Vorhandensein der Konfiguration:



oder endlich



(resp. deren Antipoden) notwendig ist, während die Konfiguration:



(resp. deren Antipode) nicht vorkommen darf; d. h. also, damit eine Aldose mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin reagiert, müssen von den drei der Aldehydgruppe folgenden CH.OH-Komplexen mindestens zwei zu einander benachbarte dieselbe Konfiguration aufweisen.

Demzufolge ist z. B. zu erwarten, daß sich die Gulose und Talose als reaktionsfähig erweisen werden, während sich die Idose der Glucose anschließen dürfte. Es ist außerordentlich bemerkenswert, ein wie empfindliches Konfigurationsreagens das Diphenylmethan-dimethyldihydrazin darstellt: es erinnert schon stark an das Verhalten mancher Enzyme.

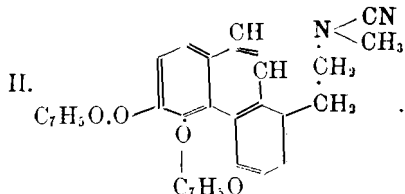
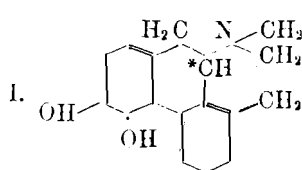
8. J. v. Braun und E. Aust:

Untersuchungen über Morphinum-Alkaloide. V.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. November 1916.)

Während die Konstitution des Morphins, soweit es sich um den stickstoffhaltigen Ring handelt, noch nicht als völlig geklärt gelten kann, steht die Konstitution des aus ihm hervorgehenden Apomorphins fest: es ist ohne Zweifel als Isochinolin-Derivat (I.) anzusehen.



Nach den bei hydrierten Isochinolin-Derivaten gesammelten Erfahrungen¹⁾ war daher mit ziemlicher Sicherheit zu erwarten, daß es — im Gegensatz zum Morphin — durch Bromcyan nicht entmethyliert, sondern im Ring gespalten werden würde. Dies ist auch tatsächlich der Fall.

Wird Dibenzoyl-apomorphin — der Schutz der OH-Gruppen bei der Reaktion mit Bromcyan ist selbstverständlich nötig — mit der gleichen Gewichtsmenge Bromcyan in wenig Chloroform $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die braun gefärbte Lösung verdunstet und der Rückstand mit Wasser verrieben, so wird er bald fest. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dem man ganz wenig Wasser zusetzt, erhält man ihn in Form eines völlig farblosen, feinen Krystallbreies vom Schmp. 157°. Die Ausbeute beträgt rund 50 %.

Die Verbindung, die mit dem bei derselben Temperatur schmelzenden Dibenzoyl-apomorphin eine Schmelzpunktserniedrigung von 20—25° gibt, erweist sich als bromfrei und gibt bei der Analyse Werte, die ebensogut auf den Ersatz von Methyl durch Cyan im Dibenzoyl-apomorphin, $C_{31}H_{22}O_4N_2$, als auch auf Ringsprengung durch Einlagerung von Bromcyan und sekundären Bromwasserstoffaustritt ($C_{32}H_{24}O_4N_2$) hinweisen.

0.1169 g Sbst.: 0.3277 g CO_2 , 0.0507 g H_2O . — 0.1036 g Sbst.: 5.4 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{31}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 76.55, H 4.53, N 5.76.

$C_{32}H_{24}O_4N_2$. » » 76.80, » 4.80, » 5.60.

Gef. » 76.45, » 4.85, » 5.90.

Eine Entscheidung kann somit auf analytischem Wege nicht getroffen werden. Wohl aber ergibt sich eine solche durch die optische Bestimmung: die Verbindung erweist sich im Gegensatz zum Dibenzoyl-apomorphin als vollkommen inaktiv, so daß das mit einem Sternchen bezeichnete aktive C-Atom des Apomorphins bei der Reaktion in Mitleidenschaft gezogen wird. Das ist aber nur durch Ringsprengung und weiteren Bromwasserstoffaustritt, wie ihn Formel II verdeutlicht, möglich. Daß das primäre Produkt der Ringsprengung sich nicht wie beim Hydro-hydrastinin und Hydro-kotarnin²⁾ fassen läßt, wird vollkommen klar, wenn man sich vergegenwärtigt, daß man es darin mit einem gebromten Dihydrobenzol-Derivat zu tun hat, das natürlich mit größter Leichtigkeit in ein rein aromatisches Gebilde übergehen wird.

¹⁾ Vergl. J. v. Braun, B. 49, 2624 [1916].

²⁾ l. c.