

durch seine Löslichkeit in Alkalien mit blavioletter Farbe als Phthalein erweist. Seine Konstitution ergibt sich aus der Tatsache, daß die Oximspaltung zur [3'.5'-Dichlor-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoessäure führt. Schmp. 225°.

0.1986 g Sbst.: 0.3830 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. — 0.1192 g Sbst.: 0.1512 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (456.02). Ber. C 52.65, H 2.21, Cl 31.10.

Gef. » 52.61, » 2.31, » 31.38.

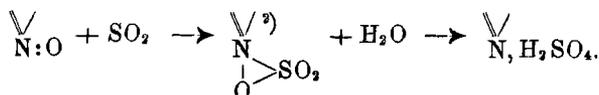
Alle Halogen-Bestimmungen wurden nach Carius ausgeführt.

### 156. Edmund Speyer und Alfred Gustav Becker: Über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf China-Alkaloide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 24. März 1922.)

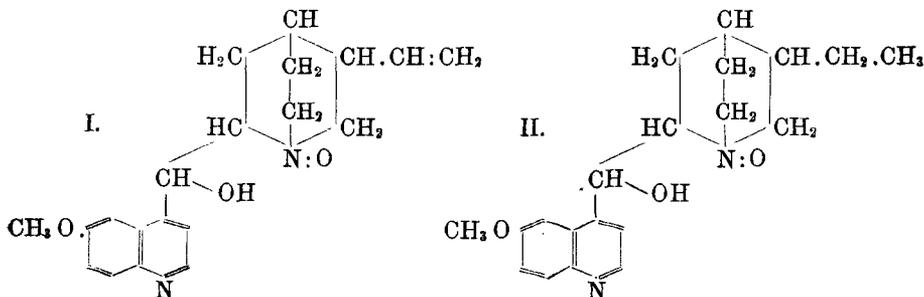
Gelegentlich der Einwirkung von 30-proz. Wasserstoffsperoxyd auf Chinin gelang es uns, eine basische Verbindung zu isolieren, deren Analysenwerte auf die Formel C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hinwiesen. Die Verbindung war optisch linksdrehend und durch gute Salzbildung ausgezeichnet. Da sie nach Zugabe einer angesäuerten Jodkalium-Lösung Jod abschied, so lag die Vermutung nahe, daß es sich hier um die Entstehung eines Amin-oxyds handelt. Im Gegensatz hierzu konnten Freund und Speyer<sup>1)</sup> bei den von ihnen hergestellten Amin-oxyden in der Morphin-Reihe die Bildung wohl definierter Jodhydrate feststellen. Auch in unserem Falle trat vorübergehend die Bildung eines Jodhydrats ein, dasselbe war jedoch so zersetzlich, daß wir von einer näheren Untersuchung desselben Abstand nehmen mußten. Für die Entstehung eines Amin-oxyds sprach auch sein Verhalten schwefliger Säure gegenüber, denn Amin-oxyde werden durch schweflige Säure in die Ausgangsbasen zurückverwandelt, ein Reaktionsvorgang, der durch folgende Formelbilder veranschaulicht wird:



Auch in unserem Falle gelang es, die Verbindung von der Formel C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch schweflige Säure in das Chinin zurückzuverwandeln.

<sup>1)</sup> B. 43, 3310 [1910].    <sup>2)</sup> B. 32, 2507 [1899].

Da sowohl das Pyridin als auch Basen, welche sich von diesem Typus ableiten, wie z. B. das Chinolin und Isochinolin, mit Wasserstoffsperoxyd keine Reaktion in diesem Sinne eingehen, so darf man annehmen, daß im Chinin-Molekül eine Addition von Sauerstoff nur an dem dreiwertigen Stickstoffatom des Piperidin-Komplexes erfolgt ist. Die Verbindung wäre somit als Chinin-oxyd zu bezeichnen, und es käme ihr Formel I zu.



Zur näheren Charakterisierung des Chinin-oxyds wurden das Chininoxyd-Dichlorhydrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , das Dinitrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , das neutrale Sulfat,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , das saure Sulfat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das Monopikrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$  und das Dipchlorat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HClO}_4$ , untersucht.

Wir studierten auch das Verhalten des Chinin-oxyds bei der katalytischen Hydrierung mittels Palladiumwasserstoffs und konnten die Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff konstatieren. Die erhaltene Verbindung erwies sich als optisch linksdrehend. Obwohl sie selbst nicht krystallisierte, lieferte sie doch eine Anzahl gut krystallisierender Salze, durch welche sie hinreichend charakterisiert werden konnte. Die Addition von 1 Mol. Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung konnte zur Folge haben, daß der am Stickstoff des Piperidin-Komplexes nur locker gebundene Sauerstoff abgespalten worden sei. In diesem Falle hätte eine Rückbildung zu Chinin erfolgen müssen. Es war eine derartige Sauerstoff-Abspaltung um so mehr zu erwarten, als durch die Untersuchungen von Auerbach und Wolfenstein<sup>1)</sup>, sowie von Freund und Speyer<sup>2)</sup> festgestellt wurde, daß die Amin-oxyde bereits durch gelinde Reduktionsmittel wieder in ihre Ausgangssubstanzen zurückverwandelt werden. Da aber die von uns durch Wasserstoff-Katalyse erhaltene Verbindung sich nicht als Chinin erwies, war die Annahme berechtigt, daß der im Chinin-oxyd vorhandene Vinylrest abgesättigt worden war. In der Tat stimmten die Analysenwerte der Salze dieser Base auf die empirische

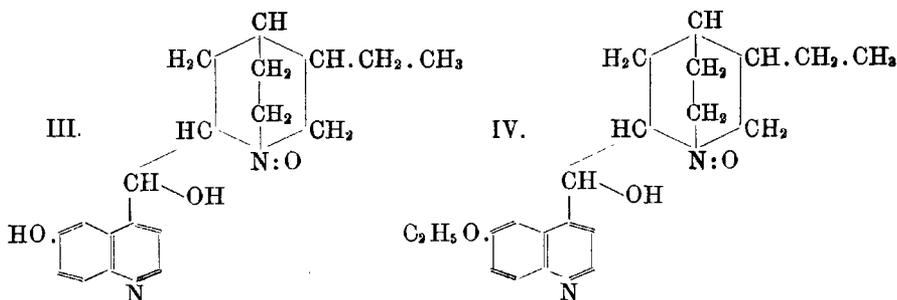
<sup>1)</sup> B. 32, 2507 [1899].    <sup>2)</sup> B. 43, 3310 [1910].

Formel  $C_{20}H_{26}N_2O_3$ , woraus hervorgeht, daß die bei der Hydrierung des Chinin-oxyds erhaltene Verbindung ein Amin-oxyd des Dihydro-chinins ist, dem Formel II zuzuschreiben wäre.

Den Beweis für diese Annahme erblickten wir in dem Verhalten des Dihydrochinin-oxyds gegen schweflige Säure, wobei wir zum Dihydro-chinin gelangten, das wir durch sein neutrales Sulfat identifizierten. Einen weiteren Beweis erbrachte die Überführung des Dihydro-chinins mit 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd in das gleiche Dihydrochinin-oxyd.

Das Dihydrochinin-oxyd zeigt angesäuertes Jodkalium-Lösung gegenüber ein dem Chinin-oxyd analoges Verhalten. Bei anfänglicher Bildung eines Jodhydrats trat sehr schnell unter Jodabscheidung Zersetzung ein. Zur näheren Charakterisierung des Dihydro-chininoxyds wurde das Dinitrat,  $C_{20}H_{26}N_2O_3, 2HNO_3$ , hergestellt.

Auch das dem Chinin isomere Chinidin, sowie das Dihydro-cuprein und das Äthyl-dihydrocuprein (Optochin) reagieren mit Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung der entsprechenden Amin-oxyde, welche beim Behandeln mit schwefliger Säure den am Stickstoff des Piperidin-Ringes befindlichen Sauerstoff abspalten und die Ausgangssubstanzen zurückliefern. Für das Dihydro-cuprein-oxyd und für das Äthyl-dihydrocuprein-oxyd kommen die Formelbilder III und IV in Betracht.



Zur näheren Charakterisierung dieser Basen wurden das Chinidin-oxyd-Monopikrat,  $C_{20}H_{24}N_2O_3, C_6H_2(NO_2)_3.OH$ , und das Äthyl-dihydrocuprein-oxyd-Dinitrat,  $C_{21}H_{28}N_2O_3, 2HNO_3$ , hergestellt.

Auffällig ist das Verhalten des Cinchonins gegen 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd; es geht beim Erwärmen mit diesem in Lösung, ohne daß die Bildung eines Amin-oxyds eintritt. Bei der Aufarbeitung wurde das Cinchonin stets unverändert zurückgewonnen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Chinin-oxyd (I).

10 g reines Chinin wurden mit 20 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach

kurzer Zeit trat heftiges Aufschäumen unter allmählicher Lösung des Chinins ein. Sobald die Reaktion beendet war, wurde die gelbliche, farnisartige Masse in Chloroform gelöst und die Chloroform-Lösung von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt. Beim Verdunsten der über Glaubersalz getrockneten Chloroform-Lösung hinterblieb ein gelbes Öl, das meistens beim Anreiben krystallinisch erstarrte. Sollte das Öl nicht erstarren, so empfiehlt es sich, dasselbe mehrfach mit trockenem Äther durchzukneten. Nach dem Abgießen des Äthers wird das feste Produkt im Vakuum über Ätzkali getrocknet und aus reinem Aceton umkrystallisiert. Nadeln, welche nach zweimaliger Reinigung bei 195—196° schmelzen. Ausbeute 96 % der Theorie.

Das Chinin-oxyd ist in Alkohol und in Chloroform leicht, in Benzol, Aceton und Essigester schwer, in Wasser, Ligroin und Äther nahezu unlöslich. Es gibt beim Versetzen mit Chlorwasser und überschüssigem Ammoniak eine smaragdgrüne Färbung.

0.1413 g Sbst.: 0.3640 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O. — 0.1417 g Sbst.: 9.80 ccm N (16°, 759 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.55, H 7.11, N 8.23.

Gef. » 70.20, » 6.85, » 8.06.

Das spez. Drehungsvermögen der Substanz in Chloroform beträgt:

$\alpha_D = -31.44^\circ$ ,  $c = 2.481$ ,  $l = 1$  dm,  $t = 20^\circ$ ,  $\alpha = -0.78^\circ$ .

$\alpha_D = -29.87^\circ$ ,  $c = 6.207$ ,  $l = 2.2$  dm,  $t = 20^\circ$ ,  $\alpha = -1.63^\circ$ .

Molekulargewichts-Bestimmung: Siedepunkts-Erhöhung in Chloroform. 35 g Chloroform. I. 0.2246 g Sbst.:  $\Delta_1 = 0.640^\circ$ . II. 0.1711 g Sbst.:  $\Delta_2 = 0.510^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 340.2. Gef. 366.9, 350.6.

Versuche, mit Wasserstoffsperoxyd zu arbeiten, welches schwächer als 30-proz. war, führten zu einer unvollkommenen Umsetzung des Chinins in sein Oxyd. Es entstanden meist harzige Massen, welche bei der Krystallisation aus Aceton nur geringe Mengen Oxyd lieferten.

Zwecks Überführung des Chinin-oxyds in Chinin wurden 1 g Oxyd in 10 ccm trockenem Chloroform gelöst und unter starker Kühlung ungefähr 15 Min. trockne, gasförmige schwellige Säure eingeleitet. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterblieb ein hellgelbes Öl, welches bald erstarrte. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, wurden farblose Nadeln erhalten, welche bei 160° sinterten und bei 185° zu einer klaren Flüssigkeit durchschmolzen. Die Substanz erwies sich als neutrales Chinin-Sulfat und ergab, mit einem reinen Präparat von neutralem Chinin-Sulfat verglichen, vollkommene Identität.

Chinin-oxyd-Dichlorhydrat: Löst man reines Chinin-oxyd in wenig Alkohol auf, fügt dann dieser Auflösung wenige ccm alkohol. Salzsäure zu, so scheidet sich auf Zusatz von Äther das Di-chlorhydrat krystallinisch aus.

Zu seiner Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und tropfenweise bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Blättchen, welche nach dem Trocknen auf 110° bei 138—140° schmolzen. Ausbeute quantitativ.

0.1762 g Sbst.: 0.3737 g CO<sub>2</sub>, 0.1020 g H<sub>2</sub>O. — 0.1502 g Sbst.: 8.8-cem N (17°, 763 mm). — 0.1872 g Sbst.: 0.1297 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2HCl. Ber. C 58.09, H 6.34, N 6.78, Cl 17.17.  
Gef. » 57.84, » 6.48, » 6.82, » 17.14.

Chinin-oxyd-Dinitrat bildet sich beim Versetzen von 1 g reinem Chinin-oxyd mit 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.2). Es wurde aus Wasser in farblosen Säulen rein erhalten. Das Dinitrat verliert zwischen 100° und 110° Krystallwasser und schmilzt dann bei 152—153° unter Zersetzung. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht, in Aceton und Chloroform schwer, in Äther und Essigester unlöslich. Sowohl die wäßrige als auch die Chloroform-Lösung zeigt blauviolette Fluorescenz.

0.1474 g Sbst. (lufttrocken): 0.2492 g CO<sub>2</sub>, 0.0819 g H<sub>2</sub>O. — 36.10 mg Sbst. (lufttrocken): 3.45 ccm N (16°, 713 mm). — 0.6988 g Sbst.: 0.0770 g Gewichtsverlust.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 HNO<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. C 46.13, H 6.20, N 10.77, H<sub>2</sub>O 10.38.  
Gef. » 46.61, » 6.22, » 10.59, » 11.02.

Neutrales Chinin-oxyd-Sulfat. 1 g reines Chinin-oxyd wurde mit 10 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit soviel verd. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.067) versetzt, daß gerade Lösung eintrat. Ein etwa vorhandener Überschuß an Schwefelsäure wurde mit Ammoniak neutralisiert. Schon nach kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei, welcher abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Das neutrale Chinin-oxyd-Sulfat wurde aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Seidenglänzende, verfilzte Nadeln, welche bei 140° sintern und bei 146° klar durchschmelzen. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1779 g Sbst.: 0.4019 g CO<sub>2</sub>, 0.1031 g H<sub>2</sub>O. — 0.4702 g Sbst.: 0.1401 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. C 61.66, H 6.47, S 4.12.  
Gef. » 61.61, » 6.49, » 4.05.

Molekulargewichts-Bestimmung: Siedepunkts-Erhöhung in Eisessig. 29.10 g Eisessig. I. 0.1026 g Sbst.:  $\Delta_1 = 0.113^\circ$ . II. 0.0788 g Sbst.:  $\Delta_2 = 0.085^\circ$ .

Ber. Mol.-Gew. 778.70. Gef. Mol.-Gew. 789.4, 806.0.

Saures Chinin-oxyd-Sulfat: Versuche, wie sie Freund und Speyer<sup>1)</sup> beim Kodein-oxyd ausführten, um die entsprechenden N-Oxyd-sulfonsäuren zu erhalten, scheiterten beim Chinin-oxyd. Es bildete sich vielmehr stets das saure Sulfat des Chinin-oxyds. Seine Darstellung erfolgte in der Weise, daß 5 g Oxyd mit einem Gemisch von 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 2 ccm konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) in Lösung gebracht wurden. Nach der Zersetzung dieser Lösung mit 20 ccm 96-proz. Alkohol auf dem Wasserbade schied sich das saure Chinin-oxyd-Sulfat krystallinisch ab,

<sup>1)</sup> B. 44, 2339 [1911].

das zu seiner Reinigung aus Wasser umkrystallisiert wurde. Verfilzte Nadeln. Eine Probe der bei 110° getrockneten Substanz färbte sich bei 130° leicht gelb, sinterte bei 140° und war bei 165–167° klar durchgeschmolzen.

0.1557 g Sbst.: 0.2920 g CO<sub>2</sub>, 0.0874 g H<sub>2</sub>O. — 0.1435 g Sbst.: 0.2671 g CO<sub>2</sub>, 0.0755 g H<sub>2</sub>O. — 0.1352 g Sbst.: 7.15 ccm N (19°, 762 mm). — 0.1827 g Sbst.: 0.0909 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0987 g Sbst. (lufttrocken): 0.0072 g Gewichtsverlust.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O.

Ber. C 50.60, H 6.37, S 6.75, N 5.91, H<sub>2</sub>O (2 Mol.) 7.59.

Gef. » 51.14, 50.78, » 6.28, 5.89, » 6.84, » 6.11, » 7.30.

Chinin-oxyd-Monopikrat entsteht beim Versetzen des Chinin-oxys mit wäßriger Pikrinsäure-Lösung in der Hitze. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, gelbe, verfilzte Nadeln, welche bei 156° sinterten und bei 158° durchschmolzen.

0.1380 g Sbst.: 14.60 ccm N (17°, 762 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.OH. Ber. N 12.30. Gef. N 12.54.

Molekulargewichts-Bestimmung: Gefrierpunkts-Erniedrigung in Eisessig. 22.80 g Eisessig. 0.0558 g Sbst.:  $d = 0.015^{\circ}$ .

Ber. Mol.-Gew. 569.40. Gef. Mol.-Gew. 636.3.

Chinin-oxyd-Diperchlorat: Löst man Chinin-oxyd in wäßriger Perchlorsäure unter Erwärmen auf, so bildet sich beim Erkalten ein krystallisiertes Perchlorat, das sich beim Umlösen aus heißem Wasser in hellbraun gefärbten Blättchen abschied, die unter vorherigem Sintern bei 193° durchgeschmolzen waren. Die wäßrige Lösung zeigte stark blauviolette Fluorescenz.

0.1712 g Sbst.: 0.2787 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.1930 g Sbst.: 0.1033 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 HClO<sub>4</sub>. Ber. C 44.35, H 4.84, Cl 13.11.

Gef. » 44.40, » 4.75, » 13.24.

### Dihydrochinin-oxyd (II).

4 g Dihydrochinin wurden mit 10 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis unter Aufschäumen Lösung eintrat. Alsdann wurde die gelbgefärbte, ölige Flüssigkeit in Chloroform geschüttelt und, nach Trennung desselben von der wäßrigen Schicht, eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches keinerlei Neigung zur Krystallisation zeigte. Von krystallisierten Salzen wurde das Dinitrat dargestellt und analysiert.

0.1230 g Sbst.: 0.2316 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O. — 0.1675 g Sbst.: 17.21 ccm N (18°, 758 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 HNO<sub>3</sub>. Ber. C 51.25, H 6.03, N 11.97.

Gef. » 51.35, » 5.89, » 11.84.

Löst man das Dihydrochinin-oxyd in Chloroform auf und leitet unter Kühlung in diese Lösung einen lebhaften Strom von trockenem Schwefeldioxyd, so erhält man nach dem Verdunsten des Chloroforms ein hellbraunes Öl, welches im Vakuum-Exsiccator zu einer gelben, amorphen Masse erstarrte. Etwa 5 g dieses Produktes wurden in verd. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.06) gelöst und dann vorsichtig Ammoniak zugegeben. Beim Eintreten der neutralen Reaktion krystallisierte das neutrale Dihydro-chinin-Sulfat in Form feiner, büschelförmig angeordneter Nadeln aus. Es schmolz nach der Krystallisation aus verd. Alkohol bei  $212^{\circ}$  und zeigte, mit einem aus Dihydro-chinin hergestellten neutralen Sulfat verglichen, vollkommene Identität.

#### Chinidin-oxyd.

5 g Chinidin (pur. praec. Zimmer & Co.) vom Schmp.  $167-170^{\circ}$  wurden mit 10—12 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd auf dem Wasserbade digeriert. Schon nach kurzer Zeit trat unter lebhaftem Aufschäumen Umsetzung ein, unter Bildung eines gelblichen Öls, das sich unterhalb der wäßrigen Schicht absetzte. Das Öl wurde mit Chloroform extrahiert und die Chloroform-Lösung von der wäßrigen Schicht getrennt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine hellgelbe, zähflüssige Masse, welche beim Durchkneten mit Äther bald erstarrte. Sie wurde aus absol. Alkohol umkrystallisiert und schied sich in Form derber Oktaeder ab, welche bei  $205^{\circ}$  schmolzen. Das auf diese Weise gereinigte Chinidin-oxyd ist in Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol und Aceton etwas schwerer löslich, unlöslich dagegen in Äther und in Wasser.

0.1594 g Sbst.: 0.4120 g  $\text{CO}_2$ , 0.1084 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1278 g Sbst.: 9.05 ccm N ( $20^{\circ}$ , 755 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 70.55, H 7.11, N 8.24.

Gef. » 70.49, » 7.55, » 8.05.

#### Chinidin-oxyd-Monopikrat.

1 g reines Chinidin-oxyd wurde mit 3—4 ccm einer kalt gesättigten, alkoholischen Pikrinsäure-Lösung erwärmt, wobei Auflösung eintrat. Beim Anreihen krystallisierte das Pikrat in Form verfilzter Nadeln aus, welches beim Umlösen aus verdünntem Alkohol bei  $152^{\circ}$  schmolz.

0.1230 g Sbst.: 0.2468 g  $\text{CO}_2$ , 0.0532 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1424 g Sbst.: 15.10 ccm N ( $20^{\circ}$ , 756 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_{10}$ . Ber. C 54.81, H 4.78, N 12.30.

Gef. » 54.72, » 4.84, » 12.07.

Löst man das Chinidin-oxyd in Chloroform auf und leitet 15 Min. lang in diese Lösung trocknes Schwefeldioxyd ein, so erhält man nach dem Verdunsten des Chloroforms ein schwach gelb gefärbtes Öl, das in Wasser aufgenommen wurde. Auf Zusatz von Ammoniak fiel aus der wäßrigen Lösung eine amorphe Base aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, sich als Chinidin vom Schmp. 167° erwies.

#### Dihydrocuprein-oxyd (III).

5 g Dihydro-cuprein vom Schmp. 185—187° (Zimmer & Co.) wurden mit 15 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis die anfangs stürmische Reaktion beendet war. Dann wurde das überschüssige Wasserstoffsperoxyd von dem entstandenen braunen Öl abgossen und dieses mehrmals mit Wasser gewaschen. Die ölige Masse wurde hierauf in Alkohol gelöst. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit wenig Wasser krystallisierte das Dihydrocuprein-oxyd in Form derber Prismen aus, welche sich bei 185° leicht gelb färbten, bei 195° sich bräunten und bei 198—202° durchschmolzen. Ausbeute nahezu quantitativ. Das Dihydrocuprein-oxyd löste sich in Alkohol und in Chloroform leicht, in Benzol schwer auf. In Wasser und in Äther war es unlöslich.

0.1498 g Sbst.: 0.3660 g CO<sub>2</sub>, 0.0888 g H<sub>2</sub>O. — 0.1214 g Sbst.: 6.25 ccm N (16°, 756 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.91, H 6.49, N 6.01.

Gef. » 66.63, » 6.63, » 6.05.

Auch das Dihydrocuprein-oxyd lieferte beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine chloroformige Lösung desselben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein hellgelbes Öl, welches beim Aufnehmen in Wasser und Ausfällen mit Ammoniak eine amorphe Base abschied, die sich nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol als Dihydro-cuprein erwies.

#### Äthyl-dihydrocuprein-oxyd (IV).

5 g reines Äthyl-dihydrocuprein (Optochin, Schmp. 86—90°, Zimmer & Co.) wurden mit 10 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit trat unter leichter Gelbfärbung und allmählicher Auflösung ein lebhaftes Schäumen ein. Nachdem die Reaktion beendet war, setzte sich am Gefäßboden ein gelbes Öl ab, das beim Anreiben zu einer festen, weißen Masse erstarrte. Dieselbe wurde zunächst mit Wasser durchgeknetet und dann aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Nadeln, welche bei 135° sintern und bei 150° durchschmelzen. Ausbeute

quantitativ. Das Äthyl-dihydrocuprein-oxyd ist in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Äther schwer und in Wasser unlöslich.

0.1543 g Sbst.: 0.4000 g CO<sub>2</sub>, 0.1095 g H<sub>2</sub>O. — 0.1412 g Sbst.: 9.75 ccm N (24°, 745 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.74, H 7.86, N 7.87.  
Gef. » 70.70, » 7.88, » 7.58.

Äthyl-dihydrocuprein-oxyd-Dinitrat entsteht beim Versetzen des Oxyds mit verd. Salpetersäure (spez. Gew. 1.2). Aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, büschelförmig angeordnete Säulen vom Zers.-Pkt. 153°.

0.1735 g Sbst.: 0.3321 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O. — 0.1520 g Sbst.: 15.6 ccm N (24°, 745 mm).

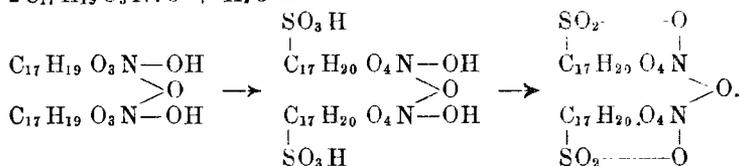
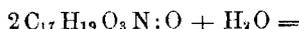
C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 52.25, H 6.27, N 11.62.  
Gef. » 52.22, » 6.22, » 11.26.

### 157. Edmund Speyer und Günther Becker: Zur Kenntnis des Morphins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 24. März 1922.)

Martin Freund und Edmund Speyer<sup>1)</sup> beobachteten, daß bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Morphin, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>, die Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> eintritt, welcher dem Typus der Amin-oxyde angehörte. Beim Behandeln dieses Amin-oxyds mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure ließ sich eine stark saure Verbindung von der empirischen Formel C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>15</sub> isolieren<sup>2)</sup>, deren Zustandekommen in der Weise erklärt wurde, daß zunächst 2 Mol. Morphin-oxyd unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser zu einer bimolekularen Verbindung zusammentreten, in analoger Weise wie dies Moßler und Tschebull<sup>3)</sup> für das bimolekulare Kodein-oxyd angenommen haben. Wenn nun in diese bimolekulare Verbindung durch den Einfluß der Schwefelsäure zwei Sulfogruppen substituierend einwirken und dabei im Kern des Morphin-Moleküls je 1 Mol. Wasser aufgenommen wird, so entstände eine neue Verbindung, die ihrerseits ein inneres Salz bilden könnte.



<sup>1)</sup> B. 43, 3310 [1910]

<sup>2)</sup> B. 44, 2342 [1911]; 48, 497 [1915].

<sup>3)</sup> B. 44, 105 [1911].