

von gleichen Theilen Benzoylchlorid und Pikraminsäure sechs Stunden lang auf 150°. Die so gebildete Masse wusch man dann nach dem Erkalten und Zereiben mit Sodalösung und Wasser und krystallisirte sie aus Eisessig, Petroleum und Alkohol um.

In diesen drei Lösungsmitteln ist die Verbindung gut löslich und scheidet sich aus denselben in farblosen Blättchen ab, die bei 218 bis 219° schmelzen und in Wasser ganz unlöslich sind.

Obgleich diese Verbindung nur oberflächlich untersucht wurde, so scheint man doch annehmen zu können, dafs ihr die oben angeführte Formel eines Aethers zukommt, da sie von Carbonatlösungen nicht verändert wird, also wohl keine Säure ist, während die früher beschriebene isomere Verbindung Salze bildet.

0,1930 g der Verb. gaben bei 20° und 743 mm Druck 24,5 ccm N.

0,2635 " " " " 0,5005 CO₂ und 0,0780 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₉ O ₆ N ₃	Gefunden
C	51,47	51,8
H	2,99	3,28
N	13,86	14,13.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Zur Kenntnifs des Morphins;

von *E. v. Gerichten* und *Hugo Schrötter*.

Die Untersuchungen über die Constitution des Morphins lassen bis jetzt nur die Natur der drei in dem Morphin enthaltenen Sauerstoffatome beurtheilen*). Zwei derselben sind

*) Beckett und Wright, Journ. of the chem. Soc. [2] 13, 23; *E. v. Gerichten*, diese Annalen 210, 105.

Hydroxylsauerstoffe, das dritte entweder ein „Brücken-“ oder ein Ketonsauerstoff. Ferner wird durch eine Angabe von Wright und Mayer *), nach welcher Morphinderivate bei Destillation mit Aetzkali kleine Mengen Pyridin liefern, wahrscheinlich gemacht, daß das Morphin einen Pyridinkern enthalte, wofür auch der Umstand spricht, daß schon ein anderes Opiumalkaloid, das Narcotin, als Pyridinderivat **) eingehender charakterisirt worden ist. In neuerer Zeit hat W. Königs ***) die Vermuthung ausgesprochen, daß vielleicht das Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$, dasjenige Pyridinderivat sei, von welchem das dem Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3$, zu Grunde liegende abzuleiten sei.

In der Hoffnung, die dem Morphin zu Grunde liegende sauerstofffreie Base zu erhalten, haben wir es der Destillation mit Zinkstaub unterworfen.

Je 10 g Morphin wurden mit der zehnfachen Menge Zinkstaub gut gemischt, in einer an einem Ende geschlossenen Verbrennungsröhre im Verbrennungsofen möglichst rasch erhitzt und die Destillationsproducte in einer Vorlage gesammelt. Das Morphin sublimirt zunächst und schmilzt dann bei gesteigerter Temperatur unter rascher Zersetzung. Es entweicht viel Ammoniak und Trimethylamin. In der Vorlage sammelt sich ein braungefärbtes dickflüssiges Destillat. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, in dem es sich nach längerem Stehen fast vollständig löste. Die braun gefärbte ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure wiederholt ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und der Aether abdestillirt. Der Aetherrückstand wurde mit wenig Natronlauge alkalisch gemacht †) und mit Wasserdampf destillirt. Es geht dabei ein theilweise schon im Kühlrohr erstarrendes, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Oel über von deutlich aromatischem Geruch. Im milchigen Destillat scheidet sich der Körper rasch in glänzenden, aus Krystallblättchen bestehenden Flocken ab. Diese wurden mit Aether aufgenommen und der gelöste Körper unter Verjagung des Aethers in einem kleinen Destillirkölbchen gesammelt. Es hinterblieb ein hellbraun gefärbtes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Der Körper wurde hierauf der Destillation unterworfen; er destillirte ohne sich zu zersetzen oberhalb 300° und erstarrte sofort zu einer hellgelb gefärbten, fettig anzufühlenden Krystallmasse. Diese wurde gut zwischen Fließpapier ausgepresst

*) Wright und Mayer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 829.

) E. v. Gerichten, das. **13, 1638 und diese Annalen **210**, 79.

***) Studien über die Alkaloïde, von W. Königs, München 1880, S. 51.

†) In dem alkalischen Rückstand findet sich stets eine sehr geringe Menge eines höher constituirten Phenols, welches in alkalischer Lösung mit Diazosulfobenzolensäure eine tiefrothe Färbung giebt, ähnlich wie Naphtol.

und der harte Krystallkuchen aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der concentrirten Lösung schieden sich weifse, stark glänzende Blättchen ab, die mit Alkohol oder Aether befeuchtet an den Wandungen des Gefäßes intensiv blaue Fluorescenz zeigten. Dieselben erwiesen sich frei von Stickstoff. Ihr Schmelzpunkt lag bei 98 bis 99°, übereinstimmend mit dem Schmelzpunkt des Phenanthrens (100° Fittig); auch die Zusammensetzung des Körpers ist die des Phenanthrens.

0,1554 g Substanz gaben 0,0848 H₂O und 0,5355 CO₂.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀	Gefunden
C	93,9	94,3
H	6,0	5,6.

Der Kohlenwasserstoff löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Aether. Mit Pikrinsäure gab er eine in rothgelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Wird der Kohlenwasserstoff mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure in derselben Weise behandelt, wie es Fittig für die Oxydation des Phenanthrens zu Phenanthrenchinon angiebt, so erhält man nach dem Erkalten orangerothe harte Massen. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurden dieselben mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron ausgezogen. Auf Zusatz von kohlen-saurem Natron liefs dieser Auszug orangegelbe mikroskopische Nadeln fallen. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an diesem Körper aus dem Kohlenwasserstoff ist beträchtlich. Er löst sich nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol, leichter in Eisessig und in Aether und krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln in scharf zugespitzten Nadeln, die häufig sternförmig gruppirt sind. Mit Schwefelsäure und Toluol behandelt lieferte er jenes in Aether mit rothvioletter Farbe lösliche Condensationsproduct, dessen Bildung, wie Laubenheimer zuerst beobachtete, für das Phenanthrenchinon charakteristisch ist. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chinon leicht mit dunkelgrüner Farbe. Es sublimirt leicht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 189 bis 191° (Schmelzpunkt des Phenanthrenchinons 198° Fittig, 205° Graebe). Wird der Körper in derselben Weise, wie Fittig für die Oxydation des Phenanthrenchinons zu Diphensäure angiebt, mit der Chromsäuremischung behandelt, so verschwinden allmählig die gelben Flocken des Körpers und an ihrer Stelle treten stark glänzende Blättchen auf. Dieselben wurden auf einem kleinen Filterchen gesammelt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und mit kohlen-saurem Natron behandelt, worin sie sich leicht unter Aufbrausen lösten. Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure die gebildete Säure als weifses Pulver wieder aus. Dieses wurde in heißem Wasser gelöst und die Lösung etwas concentrirt. Es wurden so farblose Krystalle erhalten, deren

Schmelzpunkt bei 223° lag (Schmelzpunkt der Diphensäure 226° Fittig, Graebe). Beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk trat in schärfster Weise, wie bei der Diphensäure, der für das Diphenyl so charakteristische Geruch auf.

Nach Alledem unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß der aus Morphin durch Erhitzen mit Zinkstaub erhaltene Kohlenwasserstoff *Phenanthren* ist. Der etwas zu niedrig gefundene Schmelzpunkt des Chinons läßt vermuthen, daß unserem Phenanthren vielleicht eine sehr geringe Menge eines ihm nahestehenden Kohlenwasserstoffs beigemischt war.

Der ätherische Auszug des ursprünglichen Destillats von Morphin mit Zinkstaub war, wie oben bemerkt, mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt worden. Die stark grün fluorescirende Flüssigkeit wurde zunächst auf dem Wasserbad concentrirt. Es schieden sich dabei rothbraune harzige Massen aus, denen jedenfalls Pyrrolroth beigemischt war; denn Pyrrol wurde in den während der Zinkstaubdestillation auftretenden Dämpfen nachgewiesen (Fichtenspahnreaction). Die eingeeengte salzsaure Lösung wurde sodann alkalisch gemacht, wobei sich ölige Flocken abschieden, und hierauf zur Gewinnung der Basen unter Vorlegung verdünnter Salzsäure im Dampfstrom destillirt. Zunächst ging Trimethylamin und Pyridin über. Der Geruch des letzteren trat sehr scharf hervor. Sodann folgte eine Base, die verhältnißmäßig schwerer überging und in verdünnter salzsaurer Lösung intensiv grüne Fluorescenz zeigte. Sobald das Destillat nicht mehr nach Pyridin und Trimethylamin roch, was sehr bald der Fall war, wurde die Vorlage gewechselt und das von da an übergehende gesondert aufgefangen. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, als das Destillat probeweise vorgelegter verdünnter Salzsäure noch eine gelbe Färbung mit grüner Fluorescenz ertheilte. Durch Natronlauge wurde sodann aus dem pyridin- und trimethylaminfreien Theil des Destillats eine Base in öligen Flocken gefällt. Dieselbe wurde ausgeschüttelt mit Aether oder Ligroin, worin sie gleich gut löslich ist. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb die Base als gelbes, bei — 10° noch nicht erstarrendes Oel. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Aether und Ligroin u. s. w. mit prachtvoll blaugrüner Fluorescenz und ist unzersetzt destillirbar. Ihr salzsaures Salz scheint in Wasser sehr leicht löslich zu sein, und zwar mit tiefgelber Farbe und in verdünnten Lösungen intensiv grüner Fluorescenz. Die Base zeigt bezüglich dieser Farbenercheinungen die größte Aehnlichkeit mit dem Anthrachinolin aus Alizarinblau. Leider haben wir die Base nur in so geringer Menge (höchstens 0,5 pC. des angewandten Morphins) erhalten, daß wir vorerst eine eingehende Untersuchung derselben noch nicht ausführen konnten. Immerhin machten wir folgende Beobachtungen :

Die salzsaure Lösung der Base kalt mit Platinchlorid versetzt, giebt eine orangegelbe krystallinische Fällung. Durch Kochen mit Wasser wird das Platinsalz unter Braunwerden zersetzt *). Der Platingehalt stimmt mit dem eines Phenanthrenchinolinchloroplatinats überein :

0,082 g Substanz gaben	0,0185 Pt.	
Berechnet für $(C_{17}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	22,4	22,5.

Ein anderesmal wurde die Base nicht mit Wasserdampf destillirt, sondern durch Erhitzen im offenen Gefäß auf ungefähr 150° von Pyridin, Trimethylamin u. s. w. befreit. Das so erhaltene braungefärbte Oel, das übrigens deutlichen Chinolingeruch zeigte, wurde mit Salzsäure aufgenommen und in das gelbe Platindoppelsalz verwandelt. Dasselbe gab bei der Analyse 23,7 pC. Platin und für Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor Zahlen, die zu diesem Platingehalt passen. — Hierdurch wird nahegelegt, dafs unsere Base mehr Kohlenstoffatome enthalten muß, als das Phenanthren, dafs sie vielleicht ein Phenanthrenchinolin ist, mit etwas einer Base von niederem Moleculargewicht verunreinigt. Zu Oxydationsversuchen reichte das uns zu Gebote stehende, schwer zu reinigende Material bei weitem nicht aus.

Bei der Destillation des Morphins mit Zinkstaub wurden demnach neben Pyrrol, Aminbasen, Ammoniak, Pyridin, Chinolin (?) als Hauptproducte erhalten : *Phenanthren* (3 bis 4 pC. vom Gewicht des Morphins) und eine Base, in der wir *Phenanthrenchinolin* vermuthen (0,5 pC.).

Bei der Destillation des Alizarinblaus mit Zinkstaub erhielt Graebe etwa 5 pC. Anthrachinolin und geringe Mengen von Anthracen. Beim Morphin ist es gerade umgekehrt; es entsteht viel Kohlenwasserstoff und wenig Base. — Nach diesen Resultaten liegt es nahe, das Morphin vielleicht als Phenanthrenderivat **) aufzufassen, als eine Verbindung, welcher ein Phenanthrenchinolin zu Grunde liegt. Das weitere Studium der Base aus Morphin und die auf Grund unserer Beobachtungen naheliegenden synthetischen Versuche behalten wir uns vor.

*) Ueberhaupt ist die Base sehr leicht oxydirbar. Auch durch Zusatz von Bromwasser wird sie in salzsaurer Lösung sofort zerlegt.

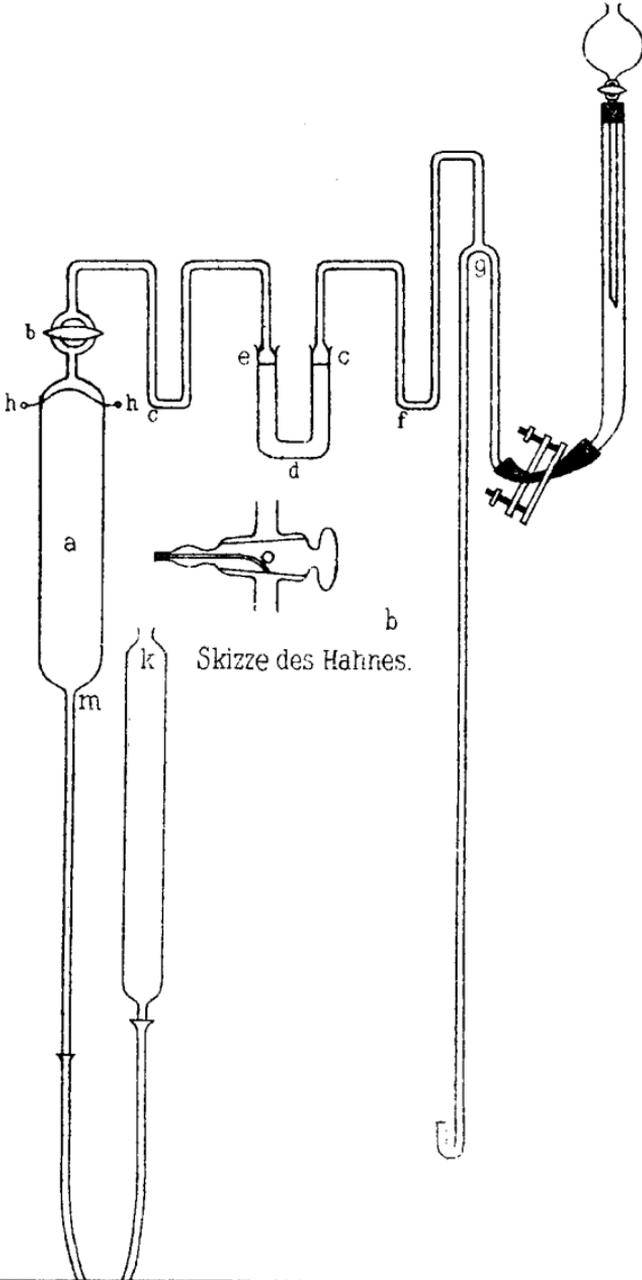
**) Dafs das Phenanthren aus zuerst entstandenen Stilben sich gebildet habe, ist wohl ziemlich unwahrscheinlich.

—♦—

Geschlossen am 14. December 1881.

Bötsch, K.,

Unvollständige Verbrennung von Gasen.



Skizze des Hahnes.