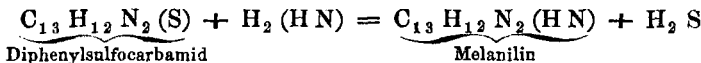


Noch ist es mir ein Vergnügen, Hrn. Reinhold Bensemann für die treffliche Hülfe zu danken, welche er mir bei Anstellung der in dieser und der vorhergehenden Note beschriebenen Versuche geleistet hat.

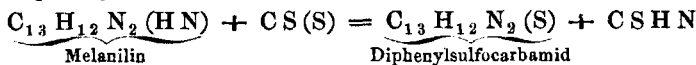
Nachschrift. Während diese Blätter durch die Presse gehen, habe ich noch einen Versuch angestellt, der Erwähnung verdient. Eine Lösung von Diphenylsulfocarbamid in alkoholischem Ammoniak wird durch Bleioxyd augenblicklich entschwefelt. Die Analyse des Platinsalzes zeigt, daß die in schönen, abgeplatteten Nadeln krystallisirende Base, welche sich in dieser Reaction bildet, durch die Formel



dargestellt wird, also mit dem Melanilin entweder isomer oder identisch ist. Die Bildung erfolgt somit genau im Sinne der bereits beobachteten Reactionen, beansprucht aber in diesem Falle ein erhöhtes Interesse, weil sich in ihr das eigentliche Wesen des Processes mit besonderer Klarheit spiegelt. In einfachster Form gefaßt, bietet die Reaction, um die es sich handelt, ein Mittel, um Schwefel aus einem Molecul abzuspalten und durch den secundären Rest des Ammoniaks zu ersetzen.



Die umgekehrte Reaction, nämlich die Substitution des Schwefels an die Stelle des secundären Ammoniakrestes ist mir bereits vor einigen Jahren gelungen, als ich das Melanilin mit Schwefelkohlenstoff behandelte und unter Austreten von Schwefelcyanwasserstoffsäure sich in Diphenylsulfocarbamid verwandeln sah.



163. S. M. Jörgensen: Ueber einige Superjodide.

(Aus dem polytechnischen Laboratorium zu Copenhagen.)

Im Nachstehenden sind die Hauptresultate einer größeren Arbeit, die im Verlauf kurzer Zeit veröffentlicht werden soll, zusammengestellt.

Von Opiumbasen habe ich das Morphin, das Codein, das Papaverin, das Narcein und das Narcotin untersucht.

Durch Fällung einer neutralen oder sauren Lösung von den salzsauren Salzen dieser Alkaloide, mit Jod in Jodkalium gelöst, werden Superjodide gebildet, die in krystallinischer Form erhalten werden können, jedoch unter Bedingungen, die fast für jedes Alkaloid verschieden sind.

Morphintetrajodid, $C_{17}H_{19}N\Theta_3HJ_4$, wird krystallinisch gefällt, wenn die wässrige Lösung des Morphinsalzes einen Ueberschufs von Jodkalium enthält. Es kann nicht aus Alkohol, sondern aus einer starken Lösung von Jodkalium umkrystallisirt werden.

Codeintrijodid, $C_{18}H_{21}N\Theta_3HJ_3$, und Papaverintrijodid, $C_{20}H_{21}N\Theta_4HJ_3$, sind schon durch Anderson beschrieben. Sie bilden sich leicht durch Fällung löslicher Salze der Alkaloide mit Jod in Jodkalium gelöst, und schiefsen aus Weingeist in schönen Krystallen an.

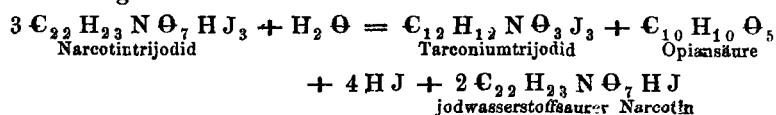
Dafs sie Jodwasserstoff enthalten, habe ich dadurch bewiesen, dafs ihre alkoholischen Lösungen, mit metallischem Quecksilber geschüttelt, Doppelsalze bilden, wobei nur zwei Aequivalente Quecksilber aufgenommen werden.*)

Narceinsesquijodid, $(C_{23}H_{29}N\Theta_9)_2H_2J_3$, wird gebildet, wenn man eine Lösung von salzsaurem Narcein, welches so stark mit Wasser verdünnt ist, dafs Kaliumsuperjodid keinen Niederschlag darin hervorbringt, mit diesem Fällungsmittel versetzt und die Mischung lose bedeckt, mehrere Wochen sich selbst überlässt. Man findet dann die Lösung mit feinen Nadeln der genannten Verbindung angefüllt.

Narceintrijodid, $C_{23}H_{29}N\Theta_9HJ_3$, wird nach langer Zeit aus der mit Jod versetzten alkoholischen Lösung des Superjodides in schönen Nadeln ausgeschieden.

Narcotintrijodid, $C_{22}H_{23}N\Theta_7HJ_3$, wird am sichersten dargestellt, indem man eine alkoholische Lösung von Narcotin mit Salzsäure versetzt, dann die berechnete Menge Kaliumsuperjodid hinzufügt und endlich Wasser, bis eine bleibende Trübung hervorkommt. Durch Umrühren scheidet sich das Trijodid in glänzenden Blättchen aus und die Flüssigkeit wird klar. Man fügt nun wieder Wasser hinzu und erhält endlich fast die berechnete Menge von Trijodid.

Diese Verbindung löst sich ziemlich leicht in Weingeist, aber durch Kochen dieser Lösung erleidet sie eine merkwürdige Veränderung. Beim Abkühlen scheidet sich nämlich ein ganz anderes Superjodid aus, das Trijodid, von einem neuen Alkaloid, das ein Spaltungsproduct des Narcotins darstellt. Das neue Alkaloid ist eine Ammoniakbase, deren Ammoniummolecul ich Tarconium nenne. Die Bildungsgleichung ist die folgende:



Ich habe die Opiansäure im reinen Zustande dargestellt und ana-

*) Wendet man bei Fällung von Codeinsalzen mit Kaliumsuperjodid einen grossen Ueberschufs von letzterem an, so wird ein krystallinisches Pentajodid $C_{18}H_{21}N\Theta_5HJ_5$, ausgeschieden, das aber schon durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Trijodid sich verwandelt.

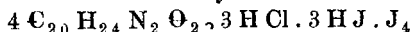
lysirt. Die Salze des neuen Alkaloids werden weder durch Natron oder Ammon, noch durch Kochen mit kohlensaurem Natron gefällt. Mit Silberoxyd erhält man aus dem Chlorid eine stark alkalische Flüssigkeit, die Aluminium-, Zink- und Kupfersalze fällt und Ammoniak aus Salmiak austreibt, durch Abdampfen im Vacuum hinterläßt sie eine gummiähnliche, unkrystallinische Masse, die mit Wasser befeuchtet, Kohlensäure aus der Luft anzieht und ein krystallinisches, kohlensaures Salz bildet. Die salzsauren sowie die alkalischen Lösungen fluoresciren stark mit grünlichblauer Farbe. Selbst die Lösung des fast unlöslichen Platinsalzes fluorescirt. Aufser dem erwähnten Trijodid, welches in langen, schönen, braunen Nadeln krystallisirt, habe ich ein Heptajodid dieser Base, $C_{12}H_{12}N\Theta_3J_7$, dargestellt, welches in prachtvollen, graugrünen, metallglänzenden Blättern krystallisirt.

Die kochende Lösung des Trijodids giebt mit Jodwismuth-Jodwasserstoff versetzt, ein sehr schönes, krystallinisches, scharlachrothes Doppelsalz, $C_{12}H_{12}N\Theta_3J.BiJ_3$. Ich habe eine Menge anderer Alkaloide, so wie ihre Ammoniumbasen in derselben Beziehung und unter gleichen Umständen untersucht, aber nur das Cotarnin und das Berberin gaben krystallinische Niederschläge.

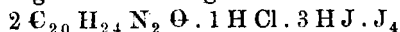
Cotarnintrijodid, $C_{12}H_{13}N\Theta_3HJ_3$, bildet sich durch Fällung eines Cotarninsalzes mit Kaliumsuperjodid und krystallisirt aus Weingeist in braunen Nadeln.

Von den Chinaalkaloiden habe ich das Chinin, das Cinchonin, das Methylchinin, das Methylcinchonin, das Methylchinidin (Pasteurs Chinidin), das Aethylchinin und das Aethylcinchonin untersucht.

Ein einfaches Trijodid läßt sich von den eigentlichen Chinabasen nur aus dem Cinchonin darstellen, indem man eine neutrale, weingeistige Lösung von jodwasserstoffsäurem Cinchonin mit der berechneten Menge Jodtinctur versetzt. Die anderen Chinabasen gaben unter gleichen Umständen nur schwarze, theerähnliche Producte. Dagegen lassen sich sowohl aus dem Chinin wie aus dem Cinchonin Superjodide darstellen, die aufser Jod auch Chlor enthalten. Man braucht nur stark verdünnte, mit ungefähr 3 Mol. Salzsäure und 3 Mol. Jodkalium versetzte Lösungen von Chinin und Cinchonin in lose bedeckten Glase längere Zeit sich selbst zu überlassen, um eine reichliche Menge dieser Producte zu erhalten. Die Formel der Chininverbindung ist nach mehreren Analysen:



Sie ist wahrscheinlich dem Herapathit vollständig analog. Letzterer Körper läßt sich auch in ganz analoger Weise darstellen. Die Cinchoninverbindung ist zusammengesetzt:



Beide Körper sind schön krystallinisch (braune Blätter und Prismen).

Von den obengenannten Ammoniumbasen der Chinaalkaloide

bilden die schönen, krystallinischen, normalen, wasserfreien Trijodide sich sehr leicht, wenn man die warmen alkoholischen Lösungen der Jodide mit der berechneten Menge Jod versetzt und die Mischungen langsam abkühlen läßt. Methylechinintrijodid und Aethylchinintrijodid krystallisiren in schwarzen Prismen. Sie sind nach Messungen von Hrn. Th. Hjortdahl in Christiania isomorph. Methylcinchonin- und Methylchinidintrijodid sind nach meinen Messungen isomorph.

Die Superjodide der Strychninbasen habe ich schon früher vorläufig beschrieben.*) Die vollständige Abhandlung wird neue Beiträge zur Kenntniß dieser Körper enthalten. Hier bemerke ich nur, daß Methylstrychnintrijodid, Aethylstrychnintrijodid und Amylstrychnintrijodid isomorph sind, ebenso wie Methyl- Amyl- und Allylbrucintrijodid eine isomorphe Gruppe bilden. Auch habe ich ein Bromäthylenstrychnintrijodid dargestellt, welches mit Aethylstrychnintrijodid vollkommen isomorph ist.

Von einzelstehenden Alkaloiden sind Piperin, Atropin, Berberin und Theobromin Gegenstand meiner Untersuchung gewesen.

Piperintrijodid, $C_{34} H_{38} N_2 O_6 H J_3$, bildet sich sehr leicht, wenn man zu einer warmen Lösung von Piperin in salzsäurehaltenden Weingeist die berechnete Menge von wässrigem Kaliumsuperjodid hinzusetzt. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung in stahlblauen, schönen Prismen aus.

Atropintrijodid, $C_{17} H_{23} N O_3 H J_3$, habe ich in derselben Weise wie Chinin- und Cinchoninchlorosuperjodid in schönen, braunen Prismen erhalten, welche nach Messungen von Hrn. Hjortdahl mit dem Cotarnintrijodid (mit dem es homolog ist) isomorph sind. Kocht man Atropintrijodid mit Weingeist von 70 $\frac{1}{2}$ oder fällt man salzsaures Atropin mit Kaliumsuperjodid und läßt aus heißen Weingeist krystallisiren, so schießt Atropinpentajodid, $C_{17} H_{23} N O_3 H J_5$, in metallglänzenden, blaugrünen Blättern an.

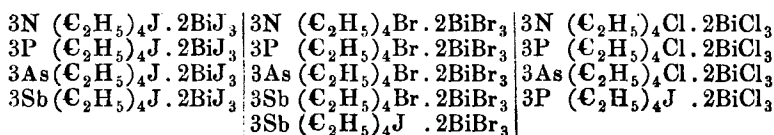
Auch Theobromintetrajodid bildet sich, wenn man eine Lösung von Theobromin in starker Salzsäure mit Jodkalium versetzt, längere Zeit im offenen Glase sich selbst überläßt, in schönen, großen, fast schwarzen Prismen. Seine Formel ist $C_7 H_8 N_4 O_2 H J_4$. Es wird schon durch kaltes Wasser und namentlich durch Erwärmen mit Weingeist zersetzt.

Von rein synthetisch gebildeten Basen habe ich das Trijodid des Teträthylphosphoniums, $P(C_2 H_5)_4 J_3$, dargestellt und das schon von Cahours erhaltene Teträthylarsoniumtrijodid genau untersucht. Beide sind völlig isomorph und kaum von einander zu unterscheiden. Ein Superjodid der analogen Antimonbase habe ich wohl in krystallinischer Form erhalten, aber es wird schon durch kaltes Wasser und Weingeist in eine theerähnliche Masse umgewandelt.

*) Ann. chim. phys. 4. Serie, XI, S. 114.

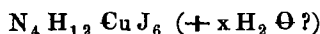
Die Quecksilberdoppelsalze, welche man durch Schütteln von den Verbindungen $N(C_2H_5)_4J_3$, $P(C_2H_5)_4J_3$ und $As(C_2H_5)_4J_3$ mit metallischem Quecksilber erhält, sind isomorph.

Die Wismuthdoppelsalze, welche sich bilden, wenn man die warmen alkoholischen Lösungen genannter Superjodide oder Jodide mit Lösungen von Wismuthoxydhydrat in starker Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, sind sämmtlich isomorph, sie krystallisiren alle in regulären sechsseitigen Tafeln. Die Jodverbindungen sind roth, die Bromverbindungen (ebensowie die Jodbrom- oder Jodchlorverbindungen) gelb, die Chlorverbindungen farblos. Ich habe die folgenden Körper dieser Gruppe dargestellt und analysirt.



Triäthylsulfinjodid bildet nur ein theerähnliches Superjodid; dagegen lassen sich leicht krystallinische Wismuthdoppelsalze darstellen, von welchen ich jedoch nur die Bromverbindung, $3S(C_2H_5)_3Br \cdot 2BiBr_3$ analysirt habe.

Von rein unorganischen Superjodiden habe ich das Tetrajodid und das Hexajodid desjenigen Ammoniums, welches in dem blauen schwefelsauren Kupferoxydammoniak enthalten ist, dargestellt und analysirt. Letzteres bildet sich leicht, wenn man eine bis 50° erwärmte Lösung von salpetersaurem Kupferoxydammoniak mit einer ebenfalls auf 50° erwärmten Lösung von Kaliumsuperjodid vermischt, und dann die Mischung möglichst schnell durch einen Plantamour-Trichter in eine Flasche filtrirt, die in einem Wasserbade von 50° steht. Nach einigen Stunden findet man im Filtrate eine Menge schöner brauner Krystalle ausgeschieden, die indessen nicht getrocknet, wohl aber mit kaltem Wasser schnell gewaschen werden können. Ich habe das Verhältniß zwischen Kupfer, Jod und Ammoniak bestimmt. Die Formel ist:



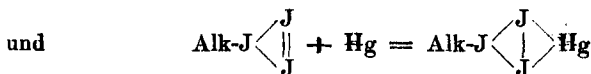
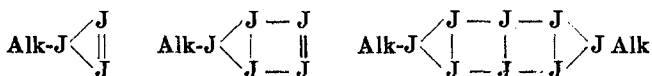
Das Tetrajodid habe ich auf ganz andere Weise erhalten. Das in Wasser und Weingeist unlösliche Kupferjodür, CuJ , löst sich, wie ich gefunden habe, mit ziemlicher Leichtigkeit in erwärmter weingeistiger Jodlösung.*) Aus dieser Lösung kann man, wenn man einige Vorsichtsmafsregeln einhält, durch weingeistiges Ammoniak ein schön krystallinisches Superjodid, $N_4H_{12}CuJ_4$, ausfällen.

*) Aus dieser Lösung schlägt weingeistiges Jodkalium das Kupferjodür nieder, ein Beweis, daß Kaliumsuperjodid in weingeistiger Lösung eine Verbindung ist; dieses letztere habe ich auch in anderer Weise dargethan; in wässriger Lösung muß es dagegen als einfache Lösung aufgefaßt werden.

Auch von Quecksilber habe ich ein schön krystallinisches Superjodid dargestellt, das indessen nicht getrocknet werden kann. Einer Analyse nach ist es Hg J_6 , aber meine Untersuchungen in dieser Beziehung sind noch nicht beendet.

Alle diese Verbindungen verhalten sich (mit zwei oder drei Ausnahmen, Methylbrucintrijodid, dessen Blätter wahrscheinlich als Schnitte senkrecht zur Axe aufzufassen sind, und ein paar andere, die völlig undurchsichtig sind) dem polarisirten Licht gegenüber wie Herapaths Verbindung oder wie der Turmalin. Woher stammt nun diese besondere Eigenschaft? Es ist zu bemerken, daß das Jod in diesen Körpern zum Theil dieselben Eigenschaften wie im freien Zustande hat. Die alkoholischen Lösungen sind braun, werden aber durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron u. s. w. entfärbt. Auch durch Schütteln mit metallischem Quecksilber entfärben sie sich, aber es wird in den meisten Fällen nicht Quecksilberjodür, sondern ein Quecksilberjodiddoppelsalz gebildet. Das Jod ist daher in chemischer Verbindung, aber zum Theil in derselben Weise verbunden wie im freien Jod. Jodatome sind mit Jodatomen verbunden. Hierfür liegt ein Beweis eben in dem Umstande, daß diese Körper künstliche Turmaline sind. Denn ich habe gefunden, daß das freie Jod selbst einen künstlichen Turmalin darstellt, wenn man sich es nur in so dünnen Blättern verschafft, daß sie durchsichtig sind. Dieses gelingt aber nicht beim Sublimiren oder Fällen, sondern sehr leicht, indem man eine Lösung von Jod in absolutem Aether durch Anblasen schnell verdampfen läßt. Man erhält auf diese Weise das Jod in farrenkrautähnlichen Krystallaggregaten, die durchsichtig sind und im durchfallenden Lichte sich blaßbraun oder schwarz zeigen, je nach der Stellung des Polarisationsplanes. In den Superjodiden ist das Jod nun, um so zu sagen, verdünnt, daher zeigen auch gröfsere und dickere Krystalle dieselbe merkwürdige Eigenschaft. Ja, ich habe Grund zu glauben, daß auch andere Elemente als das Jod, wenn sie nur ganz mit einander verbunden in Verbindungen vorkommen, dasselbe Verhalten zeigen.

Die theoretische Erklärung dieser Verbindungen ist sehr leicht, wenn man das Jod, wie es in letzterer Zeit wahrscheinlich wird, als dreiatomig betrachtet. Wenn Alk. ein Alkaloidammonium darstellt, hat man:



Aus diesen Andeutungen ergibt sich die Theorie dieser Körper von selbst.

Gegenwärtig bin ich beschäftigt, die Superjodide zweiatomiger Alkaloide zu untersuchen; besonders die von Herapath dargestellten schwefelsäurehaltenden Verbindungen.

Copenhagen, den 5. August 1869.

Preis - Ausschreibungen.

Die „Société hollandaise des sciences de Harlem“ stellt folgende chemische Preis - Aufgaben, deren Beantwortung vor dem 1. Jan. 1871 einzusenden ist:

1) La Société demande une description exacte de toutes les opérations chimiques ou physiques dans lesquelles on a obtenu, soit accidentellement, soit à la suite d'expériences directes, des combinaisons chimiques qui, par leurs caractères chimiques et physiques, s'accordent avec des composés inorganiques existant dans la nature, sous forme de minéraux.

On n'exige pas la production de nouveaux minéraux artificiels, mais simplement l'appréciation critique des résultats déjà constatés, avec l'indication exacte des ouvrages et mémoires dans lesquels les minéraux artificiels connus ont été décrits; dans la classification de ces produits, on se conformera à l'un des systèmes minéralogiques les plus répandus.

2) La Société demande une monographie des matières dites albumineuses; cette monographie devra comprendre un aperçu historique des nombreuses recherches auxquelles ces matières ont donné lieu et une appréciation critique des opinions qui ont cours actuellement, à ce sujet, dans la science.

3) Les recherches récentes semblent confirmer l'opinion que les corps, dits hydrates de carbone, sont des alcools polyatomiques; la Société demande de nouvelles recherches propres à éclairer ce point important.

4) La détermination des températures supérieures à 350 degrés du thermomètre centigrade laisse encore toujours beaucoup à désirer; la Société récompensera de sa médaille d'or la construction d'un appareil très simple donnant les températures jusqu'à 500 degrés, au moins, de l'échelle centigrade.

Dieselbe Gesellschaft erinnert an die im vorigen Jahre gestellten Preis - Aufgaben, deren Beantwortung vor dem 1. Jan. 1870 eingesandt werden muß: