

lieferten, als die entstandenen Eiskrusten, nachdem sie vom flüssigen Schwefelkohlenstoff durch Abgiessen und Abblasen befreit waren, beim Schmelzen nebst viel Wasser auch Tropfen von Schwefelkohlenstoff lieferten. Unter so ungünstigen Umständen kann freilich ein besseres Resultat nicht erwartet werden, dennoch bemerke ich ausdrücklich, dass aus dem letzten Versuch nur eine Vermuthung geschöpft wurde.
Pest, Ende Januar 1871.

36. E. L. Mayer: Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Zinkchlorid, der salpetrigen Säure, des Chlorkalks und der Chlorwasserstoffsäure auf Morphin, sowie von Zinkchlorid auf Papaverin.

(Eingegangen am 6. Februar.)

Einwirkung von Zinkchlorid auf Morphin.

Nachdem eine Reihe von Versuchen, das Morphin durch Behandlung mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln zu zersetzen, missglückt war, und da nach andern Angaben zugeschmelzene, Morphin und Wasser enthaltende, einer höhern Temperatur ausgesetzte Röhren regelmässig springen sollen, was auf Entwicklung eines permanenten Gases schliessen liesse, kam ich auf den Gedanken Morphin mit gesättigten Salzlösungen in höherer Temperatur zu behandeln, in der Hoffnung, hierdurch entweder eine Spaltung desselben herbeizuführen, oder demselben wenigstens die Elemente des Wassers zu entziehen.

Zu dem Zweck wählte ich erst Chlorcalcium in bei circa 150° C. gesättigter Lösung, jedoch ohne Erfolg. Ein besseres Resultat erhielt ich mit Chlorzink, und verfuhr ich dabei folgendermaassen:

Eine bei circa 200° C. siedende Chlorzinklösung wurde nach dem Abkühlen auf 110° C. mit einer heiss gesättigten Lösung von chlorwasserstoffsäurem Morphin vermischt. Nach 1½stündigem Erhitzen auf 120° C. wurde die Mischung in Wasser gegossen und nach dem Erkalten mit kohlen-säurem Natron übersättigt. Die röthliche Farbe des Aetherauszugs (übrigens ein Zeichen weitergegangener Zersetzung), liess gleich auf Vorhandensein von Apomorphin schliessen, welche Base denn auch durch Schütteln des Aethers mit Chlorwasserstoffsäure in ziemlich reichlicher Menge erhalten wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser, gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei:

0,4110 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz, 1,0115 Gr. Kohlen-säure und 0,2310 Gr. Wasser.

	berechnet:		gefunden:
C ₁₇	204,0	67,22	67,12
H ₁₈	18,0	5,93	6,24
N	14,0		
O ₃	32,0		
Cl	35,5		
	<hr/>		
	303,5		

Was mit der Formel übereinstimmt: C₁₇H₁₇NO₂, HCl.

Da dem erhaltenen Körper noch ausserdem alle Reactionen des Apomorphin's sowie dessen physiologische Effecte zukamen, so wurden weitere Versuche als überflüssig erachtet.

Wie ich erst kürzlich bemerkte, geht der Bildung des Apomorphin's noch die eines andern Körpers voraus, der unlöslich in Aether ist und sich höchst wahrscheinlich nur durch $\text{HO}\frac{1}{2}$ von Morphin unterscheidet. Diesem schön krystallisirenden Körper kommt nach vorläufigen Versuchen die Eigenschaft Erbrechen zu bewirken ebenso zu, wie dem Apomorphin.

Auch machte ich die Beobachtung, dass bei oben beschriebener Darstellung des Apomorphin's gleichzeitig noch eine weitergehende Zersetzung stattgefunden hatte, und in der That wird durch Steigerung der Temperatur auf circa 170° C. gar kein Apomorphin mehr erhalten; Aether löst alsdann ein braunes, zähflüssiges, basisches Product. Mit der Untersuchung beider Körper bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Morphin.

Für die folgenden Versuche stellte ich die salpetrige Säure dar aus Salpetersäure mittelst arseniger Säure.

Leitet man die so erhaltene, etwas mit Wasser gewaschene Säure in sehr starkem Strom in Wasser, das reines Morphin, am besten im Verhältniss von 30:1 suspendirt enthält, so löst sich in kurzer Zeit alles Morphin auf, mit dem Wasser eine dunkle Flüssigkeit bildend. Wenn nur noch wenige Flocken Morphin sichtbar sind, wird rasch filtrirt, wobei gewöhnlich schon auf dem Filter die Ausscheidung eines gelben Körpers beginnt, der sich im Filtrat rasch vermehrt. Schon nach 24 Stunden hat sich circa 50 pCt. des verwendeten Morphin's in Form erkennbarer, gelber bis rothgelber Krystalle ausgeschieden, worauf die Flüssigkeit ein helleres Ansehen hat und die Bildung dieses Körpers nur langsam von statten geht. Bewegen oder Erwärmen hat wieder vermehrte Ausscheidung zur Folge; es wurde jedoch bei der Darstellung des zu den folgenden Versuchen verwendeten Körpers absichtlich jedes Erwärmen vermieden.

Diese Krystalle wurden erst mit Wasser und hierauf mit einer grossen Menge von kaltem Alkohol gewaschen und sodann über Schwefelsäure getrocknet.

Ich bezeichne hier diesen Körper mit A.

Es gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff, bei vorgelegtem Kupfer, von der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

- I. 0,5720 Gr. Subst. 1,2970 Gr. Kohlensäure u. 0,3305 Gr. Wasser,
- II. 0,3992 „ „ 0,9031 „ „ „ 0,2263 „ „
- III. 0,3530 Gr. derselben Substanz gaben 24,6 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760^{mm} Barometerdruck.

berechnet:		gefunden:		
		I.	II.	III.
C ₁₇	204 61,44 pCt.	61,86 pCt.	61,69 pCt.	
H ₂₀	20 6,02 "	6,42 "	6,29 "	
N ₂	28 8,43 "			8,74 pCt.
O ₃	80			
	<hr/> 332			

Bei 125° C. färbt sich der Körper braun, ohne Zersetzung zu erleiden.

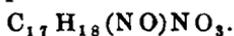
0,3416 Gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 125° C. 0,0185 Gr Wasser.

berechnet:		gefunden:	
C ₁₇	204		
H ₁₈	18		
N ₂	28		
O ₄	64		
H ₂ O	18	5,42 pCt.	5,40 pCt.
	<hr/> 332		

Ich fasse demnach den Körper als eine Nitroverbindung auf, und gebe ihm vorläufig die Formel: C₁₇H₁₈(NO)NO₃ + H₂O.

Damit stimmt auch folgende Verbrennung des bei 125° C. getrockneten Körpers überein: 0,3145 Gr. bei 125° C. getrocknete Substanz gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff bei vorgelegtem Silber verbrannt: 0,7490 Gr. Kohlensäure und 0,1625 Gr. Wasser.

berechnet:		gefunden:	
C ₁₇	204 65,00 pCt.	64,95 pCt.	
H ₁₈	18 5,73 "	5,74 "	
N ₂	28		
O ₄	64		
	<hr/> 314		



Körper A bringt mit Eisenchlorid, auch nach gehörigem Auswaschen, eine schwarze Färbung hervor.

B. Nachfolgende mit III. und IV. bezeichneten Analysen wurden mit Substanz ausgeführt, die durch allmähliches Lösen des Körpers A in bedeutenden Mengen Alkohol und Abdestilliren desselben. erhalten war. Substanz von I. und II. unterscheidet sich von der bei A angeführten Behandlung dadurch, dass anstatt mit kaltem Alkohol zu waschen, mit Alkohol gekocht wurde.

Es gaben von der bei 110° C. getrockneten Substanz:

I. 0,5584 Gr. 1,2915 Gr. Kohlensäure und 0,3132 Gr. Wasser.

II. 0,4160 Gr. 0,9615 Gr. Kohlensäure und 0,2320 Gr. Wasser.

Bei 106° getrocknet:

III. 0,4360 Gr. 1,0100 Gr. Kohlensäure und 0,2350 Gr. Wasser.

IV. 0,4647 Gr. 1,0772 Gr. Kohlensäure und 0,2655 Gr. Wasser.

berechnet:		gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C ₁₇	204 63,15 pCt.	63,04 pCt.	63,04 pCt.	63,18 pCt.	63,22 pCt.
H ₁₉	19 5,88 "	6,23 "	6,19 "	5,99 "	6,34 "
N ₂	28				
O _{4½}	72				
	323				

Die nächstliegende Formel ist demnach: $(C_{17}H_{18}[NO]NO_3) 2H_2O$, die ich beim jetzigen Stand meiner Untersuchung annehmen muss.

C., D. Wird Körper A mit Wasser gekocht, so findet eine Zersetzung, oder vielleicht Spaltung statt. Schon vor dem Kochen entwickelt sich ein geruchloses Gas, weiter ist aber keine Veränderung wahrzunehmen. Nach dem Filtriren durch einen Dampfrichter scheidet das Filtrat sehr bald einen feinen Niederschlag ab, während auch nach oft wiederholtem Kochen ein Rückstand bleibt. Ersterer Körper, C, ist entweder in dem Zustande, wie ich ihn direct aus Wasser erhielt, nicht ganz rein, oder ein Gemenge. Der zurückbleibende Antheil, Körper D, ist nach dem gehörigen Auskochen unlöslich in Wasser oder Aether, fast ganz unlöslich in Alkohol und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Da ich denselben mit Papierfasern gemengt vor mir hatte, so suchte ich dennoch eine zur Verbrennung I. und II. und zur Stickstoffbestimmung ausreichende Menge durch Kochen mit sehr grossen Mengen von Alkohol und Abdestilliren des letzteren rein zu erhalten. Substanz zur Verbrennung III. stammt aus einer andern, gehörig rein gehaltenen Darstellung.

Mit Kupferoxyd und Sauerstoff bei vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben von der bei 110° C. getrockneten Substanz:

- I. 0,4582 Gr. 1,1377 Gr. Kohlensäure und 0,2643 Gr. Wasser.
- II. 0,4120 Gr. 1,0215 Gr. Kohlensäure und 0,2340 Gr. Wasser.
- III. 0,3395 Gr. 0,8440 Gr. Kohlensäure und 0,2030 Gr. Wasser.
- IV. 0,3345 Gr. gaben 13,52 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760^{mm} Barometerdruck.

Weil ich mich noch nicht bestimmt für eine der folgenden Formeln entscheiden kann, so führe ich beide nebeneinander an.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C ₁₇	204 67,77 §	C ₁₇ 204 68,00 §	67,72 §	67,62 §	67,80 §
H ₁₉	19 6,31 "	H ₁₈ 18 6,00 "	6,40 "	6,31 "	6,66 "
N	14 4,65 "	N 14 4,66 "			
O ₄	64	O ₄ 64			5,07 §.
	301	300			

Eisenchlorid giebt keine Reaction, mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich Chlor und wie es scheint noch ein anderes Gas, mit verdünnter Schwefelsäure entweicht ein geruchloses Gas.

E. F. Indem voraussichtlich aus dem Körper A durch Schwefelsäure ganz der nämliche Körper entstehen musste, wie aus D, so führte ich vergleichende Versuche aus, welche diese Voraussetzung bestätigten.

Körper A mit einer Mischung von $\frac{1}{3}$ concentrirter Schwefelsäure und $\frac{2}{3}$ Wasser kalt übergossen, entwickelt stürmisch rothe Dämpfe; in einer oben verschlossenen Glasröhre über Quecksilber jedoch ein farbloses, erst bei Luftzutritt rothe Dämpfe bildendes Gas. Das organische Zersetzungsproduct löst sich hierauf, auch beim Erwärmen, nicht auf, so lange diese, die überschüssige Schwefelsäure enthaltende, röthliche Flüssigkeit nicht entfernt ist. Ganz ähnlich verhält sich Körper D, es entweicht hierbei ein geruchloses Gas. Das Auswaschen dieser Niederschläge auf einem Filter gelingt nicht, indem deren Oberfläche bald undurchlassend wird, man muss sie daher durch öfteres Aufgiessen von Wasser und Decantiren reinigen und schliesslich aus Wasser umkrystallisiren. Bei 100° C. verändern die Krystalle ihr Aussehen nicht.

Eisenchlorid giebt bei beiden Körpern keine Reaction. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich gelb, mit einem Stich in Roth.

Folgende Verbrennungen wurden ausgeführt mit chromsaurem Blei und Sauerstoff, bei vorgelegtem Silber.

E, erhalten aus D, 0,2482 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,5272 Gr. Kohlensäure und 0,1422 Gr. Wasser.

Berechnet:				Gefunden:			
C ₃₄	408	57,95 pCt.	C ₃₄	408	58,1 pCt.	57,93 pCt.	
H ₄₄	44	6,25 "	H ₄₃	42	5,98 "	6,36 "	
N ₂	28		N ₂	28			
S	32		S	32			
O ₁₂	192		O ₁₂	192			
	<u>704</u>			<u>702</u>			

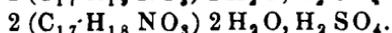
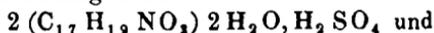
Beide Körper lassen sich bei 125° C. ohne weitere Veränderung als Zerfallen der Krystalle trocknen. Es verloren Körper E und F von 100—125° C.:

E 0,4000 Gr. Substanz 0,0205 Gr. Wasser.

F 0,7285 Gr. Substanz 0,0375 Gr. Wasser.

Berechnet:				Gefunden:			
				E.		F.	
C ₃₄	408		C ₃₄	408			
H ₄₀	40		H ₃₈	38			
N ₂	28		N ₂	28			
S	32		S	32			
C ₁₀	160		O ₁₀	160			
2(H ₂ O)	36	5,11 pCt.	2(H ₂ O)	36	5,13 pCt.	5,13 pCt.	5,14 pCt.
	<u>704</u>			<u>702</u>			

Wie bei den vorübergehenden Körpern, so kann ich auch hier noch keine Entscheidung treffen zwischen den Formeln:



Die Verbrennung der bei 125° C. getrockneten Körper ergab folgende Resultate:

E. 0,3060 Gr. Subst. gaben 0,6855 Gr. Kohlensäure u. 0,1688 Gr. Wasser.

F.I. 0,2264 " " " 0,5080 " " " 0,1265 " "

F.II. 0,3107 " " " 0,6996 " " " 0,1685 " "

Berechnet:

Gefunden:

						E.		F.	
						I.		II.	
C ₃₄	408	61,08 %	C ₃₄	408	61,26 %	61,09 %	61,19 %	61,39 %	
H ₄₀	40	5,98 "	H ₃₈	38	5,70 "	6,12 "	6,20 "	6,02 "	
N ₂	28		N ₂	28					
S	32		S	32					
O ₁₀	160		O ₁₀	160					
	<u>668</u>			<u>666</u>					

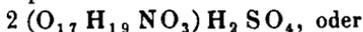
F 0,3111 Gr. bei 125° C. getrockneter Substanz gaben 0,1090 Gr. schwefelsaures Barium.

Berechnet:

Gefunden:

C ₃₄	408		C ₃₄	408			
H ₃₈	38		H ₃₆	36			
N ₂	28		N ₂	28			
O ₆	96		O ₆	96			
H ₂ SO ₄	98	14,69 pCt.	H ₂ SO ₄	98	14,71 pCt.	14,73 pCt.	
	<u>668</u>			<u>666</u>			

Diese Analysen, zusammen mit dem sonstigen Verhalten, beweisen zur Genüge, dass diese Körper identisch sind, wonach beiden eine der 2 Formeln entspricht:



Durch Ammoniak wird die Base selbst in feinsten Zerteilung gefällt, sie giebt mit Eisenchlorid schwarz; ich habe sie aber noch nicht für sich untersucht.

Die Analysen vom Körper A und das ganze Verhalten der chlorwasserstoffsäuren und schwefelsäuren Verbindungen, namentlich auch deren physiologische Unwirksamkeit, beweisen zur Genüge, dass ich es nicht mit salpetrigsaurem Morphin zu thun habe. Eine Vergleichung des letzteren und des von Schützenberger daraus dargestellten Oxymorphin's*) mit meinen Körpern, war mir bisher noch nicht möglich. Dass Schützenberger ein chlorwasserstoffsäures und schwefelsäures Oxymorphin beschreibt, spricht gegen Identität letzteren Kör-

*) Jahresber. 1865, S. 446.

pers mit meinem Körper D. Ob ich darin H_{18} oder H_{19} anzunehmen habe, darüber wird, hoffe ich, die Untersuchung vom Körper C, sowie die Bestimmung der bei den verschiedenen Zersetzungen auftretenden Gase entscheiden. In dieser Richtung angestellte Experimente haben bis jetzt, hauptsächlich aus Mangel an Substanz, noch keine Resultate geliefert. Körper A scheint mit Wasser zusammen schon im Vacuum Zersetzung zu erleiden. Ich werde darauf hinzielende Versuche fortsetzen, und unterlasse daher vorerst, meinen Körpern Namen zu geben.

Einwirkung von Chlorkalk und Chlorwasserstoffsäure auf Morphin.

Morphin in überschüssiger verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit einer grössern Menge Chlorkalklösung versetzt, scheidet grünlich weisse Flocken ab, die bei weiterem Chlorwasserstoffsäurezusatz nicht verschwinden. Ganz die nämliche Erscheinung tritt ein mit der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Mutterlauge von dem oben beschriebenen Körper A, die ich dann auch hier zum Ausgangspunkt wählte.

Die wie angegeben erhaltenen Flocken wurden auf einem Trichter gesammelt und der Flüssigkeit, welche ebenfalls eine grössere Menge desselben Körpers enthält, mit Aether entzogen. Beide Antheile wurden hierauf zweimal in einer geringen Menge kochenden Alkohols gelöst, mit Wasser ausgefällt, nochmals in Aether gelöst, und dieser abdestillirt, worauf das in der Retorte zurückbleibende Oel über Schwefelsäure nach etwa zehn Tagen krystallinisch erstarrt. Gleichzeitig ist ein Geruch nach Chlorpikrin wahrzunehmen.

Dieser Körper löst sich nicht in Säuren, sehr leicht in Ammoniak oder Alkohol, auch in Aether. Leider reichte mein Vorrath nicht weiter als zu folgender, mit chromsaurem Blei und Sauerstoff ausgeführten Verbrennung und zu einer Chlorbestimmung nach der Methode von Carids:

- I. 0,4510 Gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben:
0,6701 Gr. Kohlensäure und 0,1707 Gr. Wasser.
II. 0,2610 Gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben:
0,2196 Gr. Chlorsilber.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{17}	204,0 — 40,75 pCt.		40,52 pCt.	
H_{16}	16,0 — 3,19 "		3,37 "	
Cl_3	106,5 — 21,27 "			20,85 pCt.
N	14,0			
O_{10}	160,0			
	<u>500,5</u>			
$C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$				

Weitere Untersuchungen behalte ich mir vor.

Einwirkung von Zinkchlorid auf Papaverin.

Zu einer bei 196° C. gesättigten, auf 115° C. abgekühlten Lösung von Chlorzink wurde eine concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Papaverin gegeben. Nach kurzem Erwärmen stand die Temperatur auf 125° C., worauf ich die Operation unterbrach, die Mischung in Wasser goss und mit kohlensaurem Natron absättigte. Aether extrahirte daraus eine bedeutende Quantität einer Base, die diesem durch Schütteln mit Chlorwasserstoffsäure entzogen wurde. Schon einmaliges Umkrystallisiren genügt, den Körper rein zu erhalten; dabei muss die Lösung sehr stark concentrirt werden, che sie Krystalle — wahrscheinlich rhombische — absetzt, und auch dann erfolgt dies sehr langsam.

Mit chromsaurem Blei und Sauerstoff verbrannt gaben von der bei 100° C. getrockneten Substanz:

I. 0,2861 Gr. C, 6821 Gr. Kohlensäure und 0,1623 Gr. Wasser.

II. 0,4522 Gr. O, 1737 Gr. Chlorsilber.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C ₂₀	240,0 — 65,30 pCt.	65,01 pCt.	
H ₂₂	22,0 — 5,98 „	6,30 „	
N	14,0		
O _{3½}	56,0		
Cl	35,5 — 9,65 „		9,49 pCt.
	<u>367,5</u>		

Ich gebe diesem Körper die Formel C₄₀H₄₂N₂O₇, 2 HCl, entstanden wie folgt: 2(C₂₀H₂₂NO₄) — H₂O = C₄₀H₄₂N₂O₇.

Bei weiterem Erhitzen von Papaverin mit Chlorzink, sowie bei der Behandlung mit Chlorkalk und Chlorwasserstoff entstehen ähnliche Produkte wie beim Morphin unter Einwirkung genannter Agentien, und beschäftige ich mich soeben weiter mit diesem Gegenstand.

Sämmtliches Material zu dieser Arbeit wurde mir von den HH. Mac Farlan in Edinburgh zur Verfügung gestellt, wofür ich denselben hier meinen besten Dank ausspreche.

Glasgow, im Januar 1871.

Correspondenzen.

37. R. Gerstl, aus London am 28. Januar.

Die folgenden Mittheilungen sind in der jüngsten Sitzung der „Chemical Society“ zum Vortrage gekommen: „Einwirkung von Schwefelsäure auf die natürlichen Alkaloïde.“ Von H. E. Armstrong.