

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 chlorwasserstoffsäurem 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.

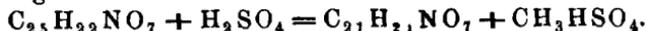
Glasgow, im Januar 1871.

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.

Durch Behandeln von Morphin mit Schwefelsäure erhielt Arppe 1845 einen Körper, dem er die Formel $4(C_{35}H_{40}N_2O_6) + 5SO_3$ gab. Laurent und Gerhardt, gestützt auf ihre Untersuchungen über die Amide und Anilide, bezweifelten die Richtigkeit dieser Formel und unternahmen neue Experimente mit Morphin sowohl als auch mit Narcotin. Aus den gewonnenen Resultaten leiteten sie die Formeln $C_{34}H_{36}N_2O_3S$ und $C_{46}H_{52}N_2O_{18}S$ ab und benannten die zwei Körper bezüglich Sulfomorphid und Sulfonarcotid, indem sie dieselben als entstanden betrachteten aus den neutralen Sulfaten der Basen durch Elimination der Elemente von zwei Moleculen Wasser. Die Verbindungen erschienen ihnen als wahre Amide, welche dieselben Beziehungen hätten zu den schwefelsauren Salzen der bezüglichen Basen, wie Sulfamid und Sulfanilid zu den schwefelsauren Verbindungen des Ammoniaks und des Anilins. In dieser Meinung wurden sie bestärkt durch den Umstand, dass durch kaustisches Kali keine Base aus der Narcotinverbindung abgeschieden werden konnte. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Codein erhielten die Experimentatoren einen Körper, dessen Zusammensetzung identisch war mit der des Codeins, und den sie modificirtes oder amorphes Codein nannten. Allein seit den Untersuchungen von Mathiessen, Foster, Wright u. A. über die organische Basen, erschienen die eben erwähnten Ansichten über die Constitution der obigen Körper nicht mehr begründet. Die Entdeckung des Apomorphins liess sogleich vermuthen, dass das Sulfomorphid eigentlich ein schwefelsaures Salz des Apomorphins wäre. Es gelang in der That Mathiessen und Wright Apomorphin abzuscheiden aus dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Morphin erhaltenen Producte. Diese Reaction liess nun ein ähnliches Verhalten bei Narcotin und Codein vermuthen, welche Vermuthung aber nicht bestätigt ward. Bei Erhitzen von Narcotin mit Schwefelsäure erhielt Hr. Armstrong Dimethylnarcotin. Das Erhitzen muss eingestellt werden, sobald das Gemenge von Narcotin und Säure, welche letztere mit gleichem Volum Wasser verdünnt ist, eine röthliche Farbe erhalten hat. Die Einwirkung verläuft somit nach der Gleichung:



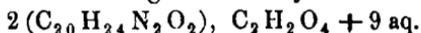
Wird das Erhitzen länger fortgesetzt, so wird ein weiteres Atom CH_3 ausgeschieden, wahrscheinlich auch ein drittes noch, aber das erhaltene Product ist unrein — schweflige Säure entweicht und theilweise Verkohlung tritt ein. Es ist wahrscheinlich, dass die von Laurent und Gerhardt analysirte Substanz ein Gemenge von schwefelsaurem Di- und Monomethylnarcotin gewesen. Was sie besonders veranlasste, den Körper für ein Amid anzusehen, war der Umstand, dass Dimethylnarcotin in Kalilauge löslich ist, und dass auf Zusatz einer Säure das bezügliche Salz gefällt und nur auf Zufügen

einer grösseren Menge Wassers wieder gelöst werden kann. Beim Behandeln von Codeïn mit Schwefelsäure, Niederschlagen des Productes mit kohlensaurem Natron, Reinigen des Niederschlages und Auflösen in Salzsäure erhielt Hr. Armstrong eine krystallinische Verbindung, deren Analyse Zahlen ergab, welche mit denen des salzsauren Codeïns vollkommen übereinstimmen. Das erste Ergebniss der Einwirkung der Schwefelsäure auf Codeïn ist daher die Bildung eines mit demselben isomeren Körpers. Die neue Base unterscheidet sich vom gewöhnlichen Codeïn durch folgende Eigenschaften: Sie wird aus löslichen Verbindungen durch kohlensaures Natron als amorphes Pulver niedergeschlagen, während Codeïn stets krystallinisch ausfällt; die Salzsäureverbindung, welche in Bündeln von hexagonalen Pyramiden erscheint, verliert bei 100° all ihr Krystallisationswasser, während aus dem salzsauren Codeïn dies erst bei 120° ausgetrieben werden kann; dieser selbe Unterschied ist auch bei den bezüglichen Platinverbindungen, von denen überdies die eine — die der isomeren Base — amorph ist. Bei fernerer Einwirkung von Schwefelsäure können noch weitere H_2O -Molecule herausgenommen werden, und endlich gar, wie Hr. Armstrong glaubt, ein CH_3 , was dann zur Bildung von Apomorphin führt; über diesen letztern Punkt übrigens fehlt noch genügende Evidenz. Andere Alkaloide, wie Strychnin und Papaverin, werden durch Schwefelsäure nicht im Geringsten angegriffen.

„Ueber den Ursprung der salpetersauren Salze in Trinkwässern.“ Von C Ekin. Die Gegenwart der Salpetersäure wird gewöhnlich auf Rechnung von nachbarlichen Canal- und Düngwässern gesetzt. Der Verfasser aber hat selbe in Quellen gefunden, die ganz und gar ausserhalb des Bereichs solcher Verunreinigungen liegen. Geeignete Untersuchungen zeigten ihm, dass jene Salze von den fossilhaltigen Erdschichten herrühren; durch welche die Wasser geflossen waren.

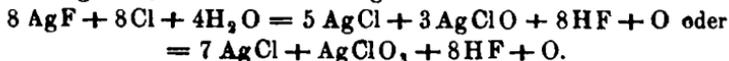
„Ueberein neues Alkaloid aus der Chinchonarinde.“ Von D. Howard. Es wird aus den Mutterlösungen einiger Chininsalze dargestellt. Man löst die gemischten und unreinen Alkaloide der Mutterlösung in Aether, verdampft diesen behandelt den Rückstand mit Oxalsäure, lässt die so gewonnenen Salze aus einer geringen Menge Wassers herauskrystallisiren, entfärbt mit Thierkohle und lässt wieder krystallisiren. Das für die Analyse geeignetste Salz ist das Platinchlorid. Die Bestimmung desselben lieferte Zahlen, welche mit denen des wasserfreien Chinin-Platinchlorids, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2HCl$, $PtCl_4$, einstimmen. Das oxalsaure Salz ist leicht zu krystallisiren, aber sehr schwer rein zu erhalten; auch ist es sehr veränderlich unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes. Es ist ungemein löslich in Wasser, mehr noch in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Es verliert sein Krystallisationswasser theilweis im Vacuum und gänzlich bei Erhitzen zu 100° , bei welcher Temperatur es auch zu schmelzen beginnt.

Seine leichte Zersetzbarkeit bei niedrigem Hitzegrade macht seine Verbrennung höchst schwierig. Die Analyse führt zur Formel:



Es unterscheidet sich daher vom oxalsauren Chinin durch drei Moleculc Krystallwasser. Das Alkaloid selbst, erhalten durch Niederschlagen mittelst Kali oder Natron aus Lösungen seiner Salze, ist ein gelbes Oel, nicht wasserfrei zu erhalten, da es bei allen Trockenversuchen sich zersetzt, leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aether. Es ist eine kräftige Base, kann durch Ammoniak nicht vollständig abgeschieden werden, welcher Umstand dasselbe als eine stärkere Base denn selbst Chinin erscheinen lässt. Seine Salze sind neutral gegen Lackmus; mit starken Säuren erleiden sie Farbenveränderungen, besonders mit Salpetersäure, welche eine gelbgrüne Farbe hervorruft, selbst in verdünnten Lösungen. Hr. Howard hat bisher nicht entscheiden können, ob dies Alkaloid in allen Chinchonaarten sich findet oder nur in einigen derselben.

In der „Royal Society“ theilte Hr. Gore die Fortsetzung seiner Arbeiten über Fluorsilber mit. Ueber den ersten Theil jener Untersuchungen ist seiner Zeit in diesen Blättern*) berichtet worden. In seiner gegenwärtigen Mittheilung besprach Hr. Gore das Verhalten von Fluorsilber gegen Chlor, Brom und Jod bei verschiedenen Temperaturen. Die in Anwendung gebrachten Gefässe waren aus Platin, Kohle und Fluoriden. In Platingefässen wurde Fluorsilber durch Chlor bei Rothglühhitze vollständig zerlegt, $4 \text{ AgF} + 4 \text{ Cl} = 4 \text{ AgCl}, \text{ PtF}_4$. Gefässe von Kryolith und von Flussspath waren nicht im Stande, geschmolzenes Fluorsilber zurückzuhalten. Andere Gefässe, bereitet aus verschiedenen erdigen Fluoriden durch Zusammenschmelzen und Giessen, oder durch Zusammenbacken, waren ebenfalls unfähig, geschmolzenes Fluorsilber aufzunehmen. Bei etwa 150° ward Fluorsilber nur oberflächlich angegriffen durch Chlor im Laufe von achtunddreissig Tagen. Erhitzt in einem Platingefässe auf 110° wurde es während fünfzehn Tagen nur wenig zerlegt. Leitet man Chlor durch eine wässrige Lösung von Silberfluorid, so wird unter Erhitzung Sauerstoff in Freiheit gesetzt, nach der Gleichung



Trockenes Salzsäuregas zerlegt Fluorsilber vollständig, wenn dieses sich in geschmolzenem Zustande befindet. Brom greift Fluorsilber in der Kälte nur sehr wenig an, eine Vermehrung der Temperatur bis auf nahe 100° scheint keinen Einfluss hierauf zu haben. Wird aber die Erhitzung in Platingefässen bis auf niedere Rothgluth gebracht, so wird das Fluorsilber gänzlich zersetzt; ein Theil des Fluors entweicht, ein

*) Diese Berichte III. S. 38.

anderer Theil greift das Platin an, und es bildet sich ein unlösliches Platinfluorid und Bromsilber. In Koblen schalen bei gleicher Temperatur wird alles Silbersalz in Bromid verwandelt, und das Fluor entweicht in Verbindung mit Kohle. Auf eine wässrige Lösung von Fluorsilber wirkte Brom in ähnlicher Weise wie Chlor. Jod greift das Fluorsilber in der Rothglühhitze in dem Brom analoger Weise an. Ein merklicher Unterschied in den Einwirkungen von Chlor, Brom und Jod besteht darin, dass die Säuren der zwei Letzteren reichliche Niederschläge in den wässrigen Lösungen von Fluorsilber hervorbringen, während Chlorsäure es nicht thut.

In der „Royal Institution“ gab Dr. Odling den ersten einer Reihe von Vorträgen über Davy's Entdeckungen. Dass diese Vorträge ein ungewöhnliches Interesse darbieten, braucht wohl nicht erst bemerkt zu werden. Auf demselben Platze, von dem aus Dr. Odling heute spricht, und theilweise mit den gleichen Apparaten, die bei diesen Vorträgen in Gebrauch kommen, hat Davy jene Entdeckungen verkündigt und demonstirt, welche seine Zeitgenossen in so hohes Erstaunen versetzt haben, und welche noch immer Grundlagen der heutigen Chemie sind.

Gelegentlich der Erwähnung von Dr. Odling's Namen möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die in Hr'n. v. Richter's jüngster Petersburger Correspondenz*) mitgetheilten Ideen von Mendelejeff über ein natürliches System der Elemente, vor einigen Jahren bereits von Dr. Odling ausgesprochen worden, wie dies aus dem Artikel *Atomic Weights* in Watt's *Dictionnary of Chemistry* zu ersehen ist.

38. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1660. R. S. Merril, Norfolk, Vereinigte Staaten. „Lichterzeugung mit schweren Kohlenwasserstoffen“ Datirt 8. Juni 1870.

Die schweren (späteren) Destillationsproducte von Kohle und Petroleum, deren Dichte nicht mehr als 38° B. beträgt, werden in einem hohlgeformten Dochte verbrannt, zu welchem in künstlicher Weise ein Strom von atmosphärischer Luft geführt wird.

1662. H. & C. Klemm, Reutlingen, Württemberg. „Lederbereitung für Maschinen-Riemen.“ Datirt 8. Juni 1870.

Die Häute werden nach erfolgter Gerbung mit Traubenzucker in Verbindung mit Leim, Stearin, Glycerin, Talg, Leinöl, Klauenfett oder sonst einer fetten Substanz behandelt.

*) Diese Berichte III. S. 990.