

## Correspondenzen.

## 38. R. Gerstl, aus London, den 15. Januar.

In der gestrigen Sitzung der Chemischen Gesellschaft theilte Hr. Wright weitere Resultate seiner mit G. H. Beckett angestellten Untersuchungen über die Einwirkung organischer Säuren und deren Anhydride auf einige natürliche Alkaloide mit. Es ist Verfassern gelungen, Dicodein krystallisirt zu erhalten; die nadelförmigen Krystalle haben die Zusammensetzung  $C_{72} H_{84} N_4 O_{12} \cdot 4H_2 O$ . Mit Essigsäureanhydrid behandelt, liefert dieses Dicodein Tetracetyldicodein  $C_{72} H_{80} (C_2 H_3 O)_4 N_4 O_{12}$ . Tetracodein wird durch dasselbe Reagens in eine Octacetylverbindung  $C_{144} H_{160} (C_2 H_3 O)_8 N_8 O_{24}$  übergeführt, die Säuren nicht neutralisirt, wohl aber ein basisches Platinsalz bildet. Während Tetracodein mit Jodäthyl eine normale Verbindung (ein Molekül Jodäthyl auf ein Atom Stickstoff) eingeht, giebt das Octacetyltetracodein eine viel weniger Jod enthaltende Verbindung. Polymerisation scheint somit den antisäuern Charakter zu beeinflussen; Acetyl in die höhere Polymeride eingeführt, macht diese minder antisauer als die niedrigeren.

Aehnliche Ergebnisse werden bei Tetramorphin gefunden.

Das  $\alpha$ -Diacetylmorphin ist wasserfrei und mit 2 aq. krystallisirt, erhalten worden. Das in einer früheren Mittheilung als  $\beta$ -Diacetylmorphin beschriebene Produkt erwies sich bei fernerer Untersuchung als ein Gemenge von einem mit  $\alpha$ -Diacetylmorphin isomeren krystallisirbaren Körper, den Hr. Wright als  $\gamma$ -Diacetylmorphin bezeichnet, und einer, bisher nur amorph erhaltenen, isomeren Modification, für welche die Benennung  $\beta$ -Diacetylmorphin reservirt ist.

Die hier und in früheren Mittheilungen angeführten Körper geben, mit Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren etwa zwanzig Minuten lang auf  $100^\circ C$ . erhitzt, zwei Moleküle Jodäthyl enthaltende, aus verdünntem Alkohol gut krystallisirbare Verbindungen.

Die bisher dargestellten Verbindungen sind:

Diacetylcodein Jodäthyl:	$C_{36} H_{40} (C_2 H_3 O)_2 N_2 O_6$ ,	$2 C_2 H_5 J$ .	$H_2 O$
Tetracetylmorphin	-	$C_{34} H_{34} (C_2 H_3 O)_4 N_2 O_6$ ,	— —
$\alpha$ -Diacetyl	-	$C_{34} H_{36} (C_2 H_3 O)_2 N_2 O_6$ ,	— —
$\gamma$ -	-	—	— $3 H_2 O$
$\beta$ -	-	—	— Amorph
Dibutyrylcodein	-	$C_{36} H_{40} (C_4 H_7 O)_2 N_2 O_6$ ,	— $H_2 O$
Tetrabutrylmorphin	-	$C_{34} H_{34} (C_4 H_7 O)_4 N_2 O_6$ ,	— Amorph
Dibutyrylmorphin	-	$C_{34} H_{36} (C_4 H_7 O)_2 N_2 O_6$ ,	— —
Dibenzoylcodein	-	$C_{36} H_{40} (C_7 H_7 O)_2 N_2 O_6$ ,	— $H_2 O$
Tetrazoylmorphin	-	$C_{34} H_{34} (C_7 H_5 O)_4 N_2 O_6$ ,	— —
$\alpha$ -Diacetyl-Dibenzoylmorphin	-	$C_{34} H_{34} (C_2 H_3 O)_2 (C_7 H_5 O)_2 N_2 O_6$ ,	— —

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf acetylirtes Morphin und Codeïn entstehen nicht äthylirte Basen, sondern werden die Alkaloïde theilweise reproducirt, theilweise polymerisirt. Behandlung von Codeïn, gelöst in Benzol, mit einer geringen Menge von Natriumäthylat ist eine bequeme Methode zur Darstellung von Tetracodeïn.

P. Carnelly gab einen kurzen Bericht über die Wirkung von rothglühendem Kupfer auf ein Gemenge von Alkohol- und Schwefelkohlenstoffdämpfen. Das Experiment wurde in der Erwartung normales Pentan zu gewinnen angestellt, allein es traten nur Aethylen, Acetylen, Methan, Wasserstoff und Oxyschwefelkohlenstoff auf.

Hr. Armstrong machte einige Bemerkungen über einige Nitrophenolabkömmlinge.

### 39. C. Blomstrand, aus Lund im December 1874.

Ich erwähne zunächst einige in hiesigem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen.

I. P. Claesson: „Ueber die Phenyl- und Aethylsulfacetsäuren und daraus erhaltene Sulfonverbindungen.“ (Lunds Univers. Årsskrift.)

Ich habe früher in diesen Berichten (IV, 712) einige vorläufige Versuche mit diesen schwefelhaltigen Derivaten der Essigsäure erwähnt und dabei das Studium ihres Verhaltens gegen Oxydationsmittel als besonders beachtenswerth hervorgehoben. Durch die Untersuchung Claessons sind diese Verhältnisse aufgeklärt, und auch in anderer Hinsicht hat der Gegenstand ein besonderes Interesse geboten.

Eine ältere Angabe von Erlenmeyer und Lisenko (Zeitschr. f. Ch. 1862, 134) über den Aethyläther der Aethylsulfacetsäure liess sich mit meiner Erfahrung über die Eigenschaften dieser Verbindung schwierig vereinigen. Um den bedeutenden Unterschied im Kochpunkte zu erklären, gab es kaum einen anderen Ausweg als einen Druckfehler, wie etwa 100 statt 200, anzunehmen. Es lässt sich aber ohne Zweifel die Richtigkeit der Angabe bei Annahme einer jedenfalls auffallenden Isomerie behaupten.

Als Ausgangspunkt bei der Darstellung der Verbindungen wurde entweder, wie ich es gethan hatte, der Aethyläther der Chloressigsäure oder auch in besonderen Fällen ein Alkalisalz derselben in Anwendung gebracht.

Phenylsulfacetsäure  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Beim Versetzen des zunächst erhaltenen Aethyläthers mit alkoholischer Kalilösung scheidet sich das Kalisalz sogleich in Krystallfittern ab. Aus der Lösung des Salzes wurde die Säure durch Salzsäure ausgefällt. Aus concentrirter Lösung scheidet sie sich anfangs in öligen, bald erstarrenden Partikelchen ab, aus warmer, verdünnter kann sie bei lang-