

dessen hat letzteres durch die neueren Untersuchungen von Laurent, die durch Herrn Hon im hiesigen Laboratorium bestätigt wurden, die Formel $C_{34}H_{19}NO_6$ erhalten und obgleich die Resultate von M. und T. auch auf diese Formel einigermaßen passen, so ist doch die Uebereinstimmung nicht eine solche, daß sie zur Behauptung gleicher Zusammensetzung berechtigen könnte. In der That wäre es, wenn schon nicht unmöglich, so doch höchst auffallend, daß zwei, in ihren Eigenschaften so verschiedene Körper, wie Morphin und Bebeerin, gleich zusammengesetzt seyn sollten.

Ueber die Constitution des Codeïns und seine
Zersetzungsproducte ;
von *Th. Anderson*.

Es sind in den letzten Jahren große Fortschritte in dem Studium der organischen Basen gemacht worden, und die Entdeckung von Methoden, durch welche wir im Stande sind, dieselben künstlich zu erzeugen, so wie die große Reihe der dadurch veranlaßten Untersuchungen, hat unsere Kenntniß bedeutend erweitert und uns in Betreff ihrer Constitution bestimmte Vorstellungen gegeben. Diese Fortschritte beschränken sich indefs gänzlich auf die auf künstlichem Wege hervorgebrachten flüchtigen Basen und unsere Kenntniß der natürlich vorkommenden steht noch ziemlich auf demselben Punkt, wo sie seit mehreren Jahren stand. Sie ist noch sehr mangelhaft und fragmentarisch, so sehr zwar, daß vielleicht von keinem Dutzend von allen organischen Basen die Zusammensetzung als vollkom-

men festgestellt betrachtet werden kann, und von keinem halben Dutzend die Zersetzungsproducte bekannt sind. Die Ursache hiervon war, daß die künstlichen Basen das Interesse der Chemiker von den natürlich vorkommenden organischen Basen abgewendet haben und letztere bisher kein sehr lohnendes Untersuchungsfeld boten; wenigstens haben die Untersuchungen, welchen viele derselben seit 10 oder 15 Jahren unterworfen worden sind, verhältnißmäßig wenig ergiebige Resultate geliefert. Der Grund hiervon lag theils in der mangelhaften Methode der Analyse solcher Verbindungen, theils in der Unkenntniß der Constitution von stickstoffhaltigen Verbindungen im Allgemeinen. Keine dieser Schwierigkeiten existirt eben mehr und die Untersuchung der flüchtigen organischen Basen hat die Constitution dieser Verbindungen so weit aufgedeckt, daß wir jetzt mit einiger Aussicht auf Erfolg an die Untersuchung der zusammengesetzteren organischen Basen gehen können. Die Chemiker beginnen demgemäß auch ihre Aufmerksamkeit diesem Feld der Untersuchung zuzuwenden und in den letzten paar Monaten sind bereits mehrere Arbeiten veröffentlicht worden, welche die Constitution und die Zersetzungsproducte von mehreren wichtigen organischen Basen festgestellt haben. In der vorliegenden Abhandlung übergebe ich eine Reihe von Versuchen über Codein und dessen Zersetzungsproducte, die mich in den Stand setzen, diese Base unter diejenigen einzureihen, deren Constitution als ausgemacht betrachtet werden kann.

Es wird unnöthig seyn, Bemerkungen über die Geschichte und Entdeckung des Codeins voranzuschicken, indem dieselben jedermann bekannt sind. Das Codein wurde zuerst von dem Entdecker desselben, Robiquet, später von Couërbe, Regnault, Will, Gregory und Gerhardt analysirt. Sämmtliche Analysen sind in Folgendem zusammengestellt. Die für den Kohlenstoff gefundenen Zahlen sind, entsprechend dem jetzt angenommenen Äquivalentgewicht desselben, berichtigt.

Wasserfreies Codein.

	Robiquet	Couërbe		Regnault		Gregory	Will
Kohlenst.	70,36	71,59	72,10	73,31	72,93	73,18	73,27
Wasserst.	7,59	7,12	7,17	7,19	7,23	7,23	7,25
Stickst.	5,35	5,23	—	4,89	4,89	4,82	—
Sauerst.	16,70	16,06	—	14,61	14,95	14,77	—
	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00.	

Krystallisirtes Codein.

	Gerhardt	
Kohlenstoff	67,77	67,87
Wasserstoff	7,59	7,33
Stickstoff	—	—
Sauerstoff	—	—

Aus diesen Analysen sind vier verschiedene Formeln berechnet worden. Zwei derselben, die von Robiquet und Couërbe, brauchen wir nicht weiter zu berücksichtigen, indem sich dieselben auf keine genaue Bestimmung des Atomgewichts der Substanz stützen und, wie wir jetzt wissen, keinenfalls die wahre Zusammensetzung derselben ausdrücken. Die von den meisten Chemikern angenommene Formel ist die von Regnault aufgestellte, nach der es im wasserfreien Zustande die Formel $C_{35} H_{20} NO_5$, im krystallisirten $C_{35} H_{20} NO_5 + 2 HO$ besitzt. Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	wasserfrei	krystallisirt
Kohlenstoff	73,94	69,53
Wasserstoff	7,04	7,28
Stickstoff	4,92	4,63
Sauerstoff	14,10	18,50
	100,00	100,00.

Die Analysen von Will und Gregory werden gewöhnlich als Bestätigungen dieser Formeln angeführt. Offenbar ist aber die Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Resultat weder bei diesen, noch bei Regnault's Analysen befriedigend, indem

der gefundene Kohlenstoffgehalt 0,63 bis 1 pC. unter dem berechneten bleibt.

Theils diese Differenz, theils seine Ansichten über die Theilbarkeit der Formeln veranlafsten Gerhardt, die Richtigkeit von Regnault's Formel zu bezweifeln. Dieselbe enthält drei Abweichungen von seinem Gesetze. Die Zahl der Aequivalente von Kohlenstoff und von Sauerstoff ist ungrade und die Summe der Stickstoff- und Wasserstoffäquivalente ist ebenfalls untheilbar durch zwei. Er wiederholte daher die Analyse mit dem krystallisirten Codeïn und erhielt die oben angeführten Resultate, aus welchen er für das wasserfreie Codeïn die Formel $C_{36}H_{21}NO_6$ ableitete. Aus letzterer berechnen sich folgende, mit seiner Analyse sehr gut stimmende Zahlen :

	wasserfrei	krystallisirt
Kohlenstoff	72,24	68,13
Wasserstoff	7,02	7,25
Stickstoff	4,68	4,41
Sauerstoff	16,06	20,11
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Formel wurde indefs wieder von Dollfus in Zweifel gezogen. Derselbe suchte die Zusammensetzung und das Aequivalentgewicht der organischen Basen durch die Analyse ihrer Schwefelcyanverbindungen festzustellen, und erhielt von dem Codeïnsalz Zahlen, die zu der Formel $C_{34}H_{19}NO_5$ führten. In Betracht der bekannten Genauigkeit Regnault's, sowie der Chemiker, die seine Formel bestätigt haben, hielt ich es für eine wichtige Vorarbeit, die Analyse des Codeïns mit aller möglichen Sorgfalt zu wiederholen und seine Zusammensetzung festzustellen.

I. Darstellung und Analyse des Codeïns.

Ich habe dem, was wir über die Darstellung des Codeïns besitzen, nur wenig hinzuzufügen. Ich habe es wie gewöhnlich

aus den Mutterlaugen erhalten, aus denen das Morphin mittelst Ammoniak gefällt worden war. Da das Codeïn bloß $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{6}$ des Morphins ausmacht, so ist den Mutterlaugen natürlich immer eine entsprechende Menge Salmiak beigemischt, die durch Kochen mit kaustischem Kali vorher zersetzt werden muß. Es ist sehr vortheilhaft, die Flüssigkeit vorher zur Krystallisation abzdampfen und die ausgeschiedenen Krystalle durch Pressen von der Mutterlauge zu trennen, indem auf diese Weise der größte Theil des Salmiaks, der das löslichere der beiden Salze ist, entfernt wird. Durch wiederholte Krystallisation kann man ihn ganz entfernen und Krystalle von reinem salzsauren Codeïn erhalten. Es würde für die Darstellung von Codeïn nutzlos seyn, die Reinigung auf diese Weise so weit zu treiben, da die Löslichkeit der beiden Salze doch nicht so sehr verschieden ist. Indefs kann man, ohne erheblichen Verlust an Codeïn, den größten Theil des Salmiaks entfernen und dadurch die nachherige Reinigung sehr erleichtern. Nachdem man die so erhaltenen Krystalle in heißem Wasser gelöst hat, fügt man eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali hinzu, wodurch das Codeïn zum Theil sogleich als eine ölige, nach und nach erhärtende Masse gefällt wird, während ein anderer Theil beim Erkalten der Lösung sich in Krystallen abscheidet. Durch Abdampfen der Mutterlauge erhält man eine weitere Krystallisation; zuletzt, nachdem dieselbe auf ein sehr kleines Volum gebracht worden ist, scheiden sich beim Erkalten eine Masse seidenglänzender Nadeln von Morphin aus, das durch die überschüssige Kalilauge in Lösung gehalten wurde. Eine gewisse Quantität von Morphin scheint stets mit dem Codeïn in Lösung zu bleiben; wenigstens habe ich es in wechselnder Menge in allen Mutterlaugen gefunden. Dieses Verhalten wurde früher bereits beobachtet und man glaubte, daß das Morphin in Form einer Doppelverbindung mit dem Codeïn in den Mutterlaugen vorhanden sey. Letztere Annahme widerspricht indefs meinen

Erfahrungen, indem, wie schon bemerkt, das Salz, das ich durch Krystallisation vom Salmiak getrennt hatte, reines salzsaures Codeïn war und keine Spur von Morphin enthielt.

Die Krystalle von Codeïn, die man auf beschriebene Weise erhält, sind stets mehr oder weniger gefärbt. Man reinigt sie durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Fällen mit kaustischem Kali. Zuletzt löst man sie zur Trennung von jeder Spur von Morphin in Aether. Zu diesem Zweck ist wässeriger Aether am geeignetsten. Er muß frei von Alkohol seyn, indem bei Gegenwart desselben nach dem Verdunsten des Aethers eine syrupartige Flüssigkeit bleibt, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Nimmt man wasserfreien Aether, so löst sich das Codeïn bedeutend schwieriger und man erhält beim Verdunsten kleine Krystalle von wasserfreiem Codeïn.

Das zur Analyse verwandte Codeïn war bei 100° C. getrocknet worden. Die drei ersten Bestimmungen sind von Codeïn, das aus wässerigem Aether krystallisirt war und bei 100° C. 2 Aeq. Wasser verlor; zu der letzten wurde wasserfreies Codeïn, in kleinen farblosen Krystallen, genommen.

- I. 6,120 Grs. Codeïn gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 16,135 Kohlensäure und 3,888 Wasser.
- II. 5,896 Grs. gaben 15,616 Kohlensäure und 3,737 Wasser.
- III. 4,688 Grs. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 12,392 Kohlensäure und 3,015 Wasser.
- IV. 5,858 Grs. gaben 15,485 Kohlensäure und 3,780 Wasser.
- 5,395 Grs. gaben nach der Methode von Varrentrapp und Will 3,79 Platinsalmiak.
- 5,898 Grs. gaben 4,32 Platinsalmiak.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	71,91	72,02	72,09	72,09
Wasserstoff	7,05	7,04	7,14	7,16
Stickstoff	4,41	4,60	4,50	—
Sauerstoff	16,63	16,34	16,27	—
	100,00	100,00	100,00.	

Diese Zahlen bestätigen in jeder Beziehung die Formel $C_{36} H_{21} NO_6$, deren berechnete Werthe auf einer vorhergehenden Seite gegeben worden sind.

Die Bestimmung des Aequivalentgewichts des Codeïns durch die Analyse des Platindoppelsalzes bot bedeutende Schwierigkeiten und gab anfangs sehr abweichende Resultate, indem der Platingehalt von 18,51 bis 20,30 pC. variierte. Ich fand indefs, dafs durch Fällung in der Kälte ein später zu beschreibendes Salz erhalten wird, das hinreichend übereinstimmende Zahlen giebt. Dieses Salz enthält, bei 100° getrocknet, 1 Aeq. Wasser. Es gab im Mittel von 7 Bestimmungen, deren Daten weiter unten angegeben werden sollen, 19,25 pC. Platin, während die Berechnung nach obiger Formel 19,19 pC. erfordert. Diese Bestimmungen lassen über die Formel des Codeïns keinen Zweifel; dieselbe wird auferdem noch durch die Resultate der Analyse der in Folgendem beschriebenen Verbindungen vollkommen bestätigt.

Die aus Wasser oder wässerigem Aether erhaltenen Codeïnkristalle sind oft von beträchtlicher Gröfse, gehören dem grad-rhombischen Systeme an und zeigen eine grofse Menge von Modificationen. Sie enthalten 2 Aeq. Krystallwasser, wie die folgende Bestimmung zeigt :

7,126 Grs. krystallisirtes Codeïn verloren bei 100° 0,454 = 5,66 pC. Wasser. Die Berechnung verlangt 5,67 pC.

Das Codeïn ist eine sehr starke Base; es färbt das geröthete Lackmuspapier schnell blau und fällt die Oxyde des Bleis, Kupfers, Eisens, Kobalts, Nickels und anderer Metalle aus ihren

Lösungen. Durch Kali wird es aus seinen Salzen abgeschieden. Man giebt gewöhnlich an, dafs es in jenem Alkali unlöslich sey, doch diefs ist gewifs nur für sehr concentrirte Lösungen wahr, indem eine bedeutende Menge starker Kalilauge zu einer gesättigten Lösung von Codeïn in Wasser gesetzt werden kann, ohne dafs ein Niederschlag entsteht; selbst bei einem grosen Ueberschufs von Kali bleibt eine gewisse Quantität der Base in Lösung. In Ammoniak löst es sich in demselben Mafse, wie in Wasser. 100 Theile mäfsig starkes Ammoniak lösen bei 15°,5 C. 1,46 Thle. Codeïn; nach Robiquet lösen 100 Thle. Wasser bei 15° 1,26 Thle. Codeïn. Im Widerspruch mit den gewöhnlichen Angaben fand ich, dafs das Codeïn aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt wird; es fällt indess nicht augenblicklich, sondern wird nach und nach in kleinen durchsichtigen Krystallen abgesetzt.

II. Salze des Codeïns.

Salzsaures Codeïn. — Dasselbe wird mit Leichtigkeit erhalten, indem man heifse verdünnte Salzsäure mit Codeïn sättigt. Wenn die Lösung hinreichend concentrirt wird, so erstarrt sie beim Erkalten beinahe vollständig; aus verdünnteren Lösungen setzt sich das Salz in sternförmig gruppirtten kurzen Nadeln ab, welche sich unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung zu erkennen geben. Man erhält es nie in grosen Krystallen, selbst wenn bedeutende Mengen des Salzes krystallisirt werden. Die Krystalle brauchen 20 Theile Wasser von 15°,5 zur Lösung, und weniger, als ihr gleiches Gewicht bei Siedhitze. Das Codeïn wird aus der kalten gesättigten Lösung durch Kali sogleich gefällt; Ammoniak giebt keinen Niederschlag, aber nach einiger Zeit scheiden sich farblose Krystalle aus. Das krystallisirte salzsaure Codeïn enthält Krystallwasser. An der Luft getrocknet hält es 4 Aeq. Wasser zurück, von denen 1 Aeq. bei 100° entweicht, während die

übrigen 3 erst bei 121° fortgehen. Hierbei verliert das Salz zugleich Säure und nimmt eine alkalische Reaction an. Es scheint, als wenn das Salz unter gewissen Umständen in wasserfreien Krystallen abgesetzt würde, da die Analyse von einer bei 100° getrockneten Portion Zahlen gab, die dem wasserfreien Salz entsprechen. Ich konnte das Salz indefs in diesem Zustande nicht wieder erhalten. Viele Analysen zwar gaben Resultate, die zwischen denen des krystallisirten und wasserfreien Salzes liegen, was sich nicht anders erklären läßt, als dadurch, daß die zwei verschiedenen Arten von Krystallen in wechselnder Menge zusammen abgesetzt worden sind.

Das bei 100° getrocknete Salz gab folgende Resultate :

6,035 Grs. gaben 13,208 Kohlensäure und 3,830 Wasser.

	berechnet		gefunden
C ₃₆	216,0	59,58	59,68
H ₂₅	25,0	6,89	7,08
N	14,0	3,86	—
O ₉	72,0	19,88	—
Cl	35,5	9,79	—
	<hr/>		
	362,5	100,00.	

Das lufttrockne Salz verlor bei 100° 2,88 pC. Wasser. Die Berechnung für 1 Aeq. Wasser verlangt 2,42 pC. Die Formel des lufttrocknen Salzes ist demnach C₃₆ H₂₁ NO₆, H Cl + 4 HO.

Das wasserfreie Salz gab folgende Resultate : Nro. I. ist direct aus den Mutterlaugen des Morphins erhalten worden. Nro. II. ist das bei 100° wasserfrei erhaltene Salz. Nro. III war bei 121° getrocknet worden und hatte eine stark ammoniakalische Reaction angenommen, was den Ueberschuß an Kohlenstoff erklärt.

I. 6,171 Grs., bei 121° getrocknet, gaben 14,565 Kohlensäure und 3,795 Wasser.

II. 4,286 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 10,014 Kohlensäure und 2,603 Wasser.

III. 5,740 Grs., bei 121° getrocknet, gaben 13,667 Kohlensäure und 3,467 Wasser.

	berechnet		gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₃₆	216,0	64,38	64,37	64,56	64,93
H ₂₂	22,0	6,55	6,83	6,74	6,71
N	14,0	4,17	—	—	—
O ₆	48,0	14,32	—	—	—
Cl	35,5	10,58	—	—	—
	<hr/>	<hr/>			
	335,5	100,00.			

Diese Zahlen führen zu der Formel C₃₆ H₂₁ NO₆, H Cl.

Jodwasserstoffsäures Codein. — Man erhält dasselbe durch Auflösen von Codein in heißer Jodwasserstoffsäure und Erkaltenlassen. Es wird in langen glänzenden Nadeln abgesetzt, die die ganze Flüssigkeit erfüllen, wenn dieselbe hinreichend concentrirt war. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, indem es ungefähr das 60fache seines Gewichts erfordert, dagegen viel leichter in kochendem. Die concentrirte Lösung wird durch Ammoniak nach einiger Zeit gefällt. Die Analyse bot keine Schwierigkeiten :

I. 6,336 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 11,190 Kohlensäure und 3,247 Wasser.

II. 5,801 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 10,347 Kohlensäure und 2,977 Wasser.

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₃₆	216,0	48,60	48,16	48,64
H ₂₄	24,0	5,40	5,69	5,70
N	14,0	3,15	—	—
O ₆	64,0	14,45	—	—
J	126,3	28,40	—	28,22.
	<hr/>	<hr/>		
	444,3	100,00.		

Die Formel des bei 100° getrockneten Salzes ist demnach C₃₆ H₂₁ NO₆, H J + 2 HO.

Schwefelsaures Codein. — Krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, oder beim freiwilligen Verdunsten in glatten vierseitigen Prismen. Es löst sich in 30 Theilen kaltem Wasser und sehr leicht in der Wärme. In reinem Zustande reagirt es neutral; es hält indefs leicht eine geringe Menge von Säure zurück, die durch wiederholte Krystallisation entfernt werden kann. Zur Analyse I. diente ein Salz, das blofs einmal unkry- stallisirt worden war und daher einen Ueberschufs von Säure gegeben hat.

Das bei 100° getrocknete Salz gab folgende Resultate :

- I. 5,564 Grs. gaben 12,536 Kohlensäure und 3,270 Wasser;
 9,540 Grs. gaben 3,265 schwefelsauren Baryt.
- II. 5,677 Grs. gaben 12,831 Kohlensäure und 3,324 Wasser;
 10,826 Grs. gaben 3,650 schwefelsauren Baryt.

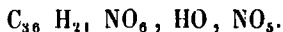
	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₃₆	216	62,07	61,44	61,64
H ₂₂	22	6,39	6,52	6,50
N	14	4,03	—	—
O ₇	56	16,03	—	—
SO ₃	40	11,49	11,75	11,54.
	348	100,00.		

Das krystallisirte Salz verlor bei 100° 11,30 pC. Wasser. Diefs entspricht 5 Aeq., wonach 11,45 pC. hätten gefunden werden sollen. Die Formel des krystallisirten Salzes ist daher C₃₆ H₂₁ NO₆, HO, SO₃ + 5 HO.

Salpetersaures Codein. — Man erhält dasselbe, indem man zu gepulvertem Codein einen Ueberschufs von Salpetersäure von 1,060 spec. Gew. setzt. Hierbei ist ein Ueberschufs sorgfältig zu vermeiden, indem die Base dadurch mit Leichtigkeit unter Bildung eines Substitutionsproductes zersetzt wird. Das salpetersaure Salz löst sich leicht in kochendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in kleinen prismatischen Krystallen

ab. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es und giebt beim Erkalten eine braune harzartige Masse; bei einer höheren Temperatur wird es schnell zersetzt und hinterläßt eine compacte, schwer-verbrennliche Kohle.

Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel



6,360 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 13,854 Kohlensäure und 3,746 Wasser.

	berechnet		gefunden
C ₃₆	216	59,66	59,40
H ₂₁	22	6,07	6,54
N ₂	28	7,73	—
O ₁₂	96	26,54	—
	<hr/>		
	362 100,00.		

Phosphorsaures Codeïn. — Es scheinen verschiedene Verbindungen des Codeïns mit Phosphorsäure zu existiren; ich habe blofs diejenige näher untersucht, die durch Sättigung von dreibasischer Phosphorsäure mit Codeïn erhalten wird. Man bekommt auf diese Weise eine Flüssigkeit, die nach dem Eindampfen zu einem geringen Volum für sich nicht krystallisirt, aber sogleich Krystalle ausscheidet, wenn man starken Alkohol hinzufügt. Man erhält das Salz auf diese Weise in schönen Schuppen oder in kurzen dicken Prismen. Es löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und kann daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Die Analyse gab folgende, mit der Formel C₃₆ H₂₁ N O₆, HO, 2 HO, PO₅ übereinstimmende Zahlen.

6,343 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 12,618 Kohlensäure und 3,708 Wasser.

	berechnet		gefunden
C ₃₆	216	54,27	54,25
H ₂₄	24	6,03	6,49
N	14	3,52	—
O ₆	72	18,09	—
PO ₅	72	18,09	—
	<hr/>		
	398 100,00.		

6,911 Grs. des krystallisirten Salzes verloren bei 100° 0,434 Wasser = 6,27 pC. Drei Aeq. Wasser entsprechen 6,35 pC. Die Formel des krystallisirten Salzes ist demnach $C_{36} H_{21} NO_6, HO, 2 HO, PO_5 + 3 HO$.

Oxalsaures Codein. — Dasselbe setzt sich beim Erkalten der heifsgesättigten Lösung in kurzen Prismen und zuweilen in Schuppen ab. Es erfordert bei 15°, 30 Theile Wasser zur Lösung, und ungefähr die Hälfte seines Gewichts bei 100°. Bei 100° verliert es Krystallwasser, bei 121° wird es braun und bei noch höherer Temperatur gänzlich zersetzt.

6,073 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 14,739 Kohlensäure und 3,608 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{36}	228	66,28	66,19
H_{22}	22	6,39	6,60
N	14	4,07	—
O_{10}	80	23,26	—
	<hr/>		
	344	100,00.	

10,050 Grs. des krystallisirten Salzes verloren bei 100° 0,704 Grs. Wasser = 7,00 pC., entsprechend 3 Aeq. Wasser, die 7,27 pC. verlangen. Die Formel des krystallisirten Salzes ist demnach $C_{36} H_{21} NO_6, HO, C_2 O_3 + 3 HO$.

Schwefelcyanwasserstoffsäures Codein. — Dieses Salz ist bereits von Dollfus analysirt worden; ich habe die Analyse wiederholt und Resultate erhalten, die von den seinigen etwas abweichen. Man erhält es mit Leichtigkeit, indem man eine Lösung von salzsaurem Codein mit einer Lösung von Schwefelcyankalium mischt; es setzt sich in schönen sternförmig gruppirten Nadeln ab.

6,164 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 14,285 Kohlensäure und 3,543 Wasser.

7,444 Grs. gaben, mit Salpeter und kohlen-saurem Natron verbrannt, 4,899 Grs. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{36}H_{21}NO_6, HC_2NS_2$, wie die folgende Berechnung, der ich die Resultate von Dollfus beigefügt habe, zeigt.

	berechnet		gefunden	
			Dollfus	
C_{36}	228	63,68	62,30	63,20
H_{21}	22	6,14	6,13	6,38
N_2	28	7,82	—	—
O_6	48	13,43	—	—
S_2	32	8,93	—	9,04.

11,613 Grs. des krystallisirten Salzes verloren bei 100° 0,288 Wasser = 2,47 pC., entsprechend 1 Aeq. Wasser, was 2,45 pC. der Berechnung nach verlangt.

In der Analyse von Dollfus ist offenbar ein Verlust an Kohlenstoff, da die Resultate sowohl mit der Zusammensetzung der Base, als ihrer übrigen Salze unvereinbar sind. In derselben Abhandlung giebt Dollfus eine Bestimmung der Schwefelcyanwasserstoffsäure durch Fällung mittelst Silberoxydlösung, deren Resultate besser mit der oben angeführten Formel, als mit der seinigen stimmen.

Codeïnplatinchlorid. — Setzt man zu einer mäsig concentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn eine Lösung von Platinchlorid, so erhält man einen blafsgelben, pulverförmigen Niederschlag. Läßt man denselben einige Zeit in der Flüssigkeit stehen, oder sammelt ihn, besser noch, auf einem Filter und erhält ihn feucht, so verändert er sehr bald sein Ansehen; es bilden sich dunklere Flecken und nach und nach wird er in eine Masse krystallinischer Körner von orangegelber Farbe verwandelt. Die abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Stehen eine geringe Quantität größerer Krystallkörner. Die erwähnte Veränderung ist nicht immer vollständig. Versetzt man eine verdünntere Codeïnlösung mit Platinchlorid, so tritt nicht sogleich eine Fällung ein, aber nach kurzer Zeit setzt sich das Salz in

büschelförmig gruppirten, feinen, seidenglänzenden Nadeln ab. Das Salz löst sich in heißem Wasser und setzt sich beim Erkalten zum Theil in Körnern, zum Theil als Pulver ab. Bei diesem Vorgang erleidet es indess eine theilweise Zersetzung und ich habe beobachtet, dafs es beim längeren Kochen mit einem Ueberschufs von Platinchlorid gänzlich zersetzt wird. Ich habe dieses Verhalten noch nicht weiter verfolgt. Ich versuchte anfangs das Salz durch Lösen in Wasser und in Weingeist, in welchem es ebenfalls löslich ist, zu reinigen. Das so gereinigte Salz gab sehr abweichende Resultate; dagegen erhielt ich durch Fällung in der Kälte bei Vermeidung eines Ueberschusses von Platinchlorid ein Salz, das sehr übereinstimmende Zahlen gab.

Das Salz hält nach dem Trocknen bei 100° 1 Aeq. Wasser zurück. Es verliert dasselbe bei 121°, wobei es zum Theil zersetzt wird, Säure entläßt und eine braune Farbe annimmt. Folgendes sind die Resultate der Analyse :

I.	7,240 Grs.,	bei 100° getrocknet,	gaben 11,072 Kohlensäure	und 2,925 Wasser.
II.	9,394 Grs.	gaben 14,593 Kohlensäure	und 3,912 Wasser.	
III.	7,648	„ „	11,694	„ „ 3,450
IV.	6,665	„ „	10,230	„ „ 2,835
V.	7,383	„ „	11,372	„ „ 3,304
I.	7,247	„ „	1,400 Platin =	19,31 pC.
II.	10,030	„ „	1,920	„ = 19,14
III.	9,775	„ „	1,850	„ = 18,92
IV.	10,471	„ „	2,020	„ = 19,32
V.	8,428	„ „	1,600	„ = 18,98
VI.	6,790	„ „	1,296	„ = 19,08
VII.	5,052	„ „	0,960	„ = 19,00

	berechnet		gefunden						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C ₃₆	216	42,70	41,70	42,36	41,70	41,80	42,00	—	—
H ₂₃	23	4,47	4,49	4,62	5,01	4,72	4,97	—	—
N	14	2,72	—	—	—	—	—	—	—
O ₇	56	10,94	—	—	—	—	—	—	—
Cl ₃	106,5	20,61	—	—	—	—	—	—	—
Pt	98,7	19,19	19,31	19,14	18,92	19,32	18,98	19,08	19,00.

Das lufttrockne Salz gab beim Trocknen bei 100° folgende Resultate :

14,845 Grs. verloren 0,770 Wasser = 5,11 pC.

14,546 „ „ 0,758 „ = 5,20 „

Dieses entspricht 3 Aeq. Wasser, die der Berechnung nach 4,99 pC. verlangen. Das krystallisirte Salz wird daher durch die Formel C₃₆ H₂₁ NO₆, H Cl + Pt Cl₂ + 4 HO ausgedrückt.

Das Codein liefert noch eine Menge krystallisirbarer Salze, die ich nicht weiter untersucht habe. Das chromsaure Salz wird mit Leichtigkeit in schönen gelben Nadeln erhalten. Mit Quecksilberchlorid bildet das Codein einen weissen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol löslich ist und sich aus der heissen Lösung beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen abscheidet. Mit Palladiumchlorür erhält man einen gelben Niederschlag, der beim Kochen unter Abscheidung von Palladium zersetzt wird. Weinsaures und cyanwasserstoffsäures Codein sind unkrystallisirbar.

Zersetzungsproducte des Codeins.

III. Einwirkung von Schwefelsäure.

Amorphes Codein. — Löst man Codein in einem Ueberschuss von mäfsig concentrirter Schwefelsäure und digerirt die Lösung auf dem Sandbade, so nimmt dieselbe nach und nach eine dunkle Farbe an, und giebt nun mit kohlen-saurem Natron einen Niederschlag, was die Codeinsalze nicht thun.

Der so erhaltene Niederschlag ist modificirtes oder amorphes Codein, ähnlich dem amorphen Chinin, das durch eine gleiche Behandlung erhalten wird. Durch vorsichtige Regulirung der Temperatur kann das amorphe Codein rein erhalten werden, doch ist es weder so beständig, noch eine so bestimmt ausgesprochene Verbindung, als das Chinoïdin. Nachdem die Behandlung einige Zeit fortgesetzt worden ist, fällt man mit kohlen-saurem Natron. Der erhaltene graue Niederschlag wird gewaschen, in Alkohol gelöst und aus der Lösung mittelst Wasser wieder gefällt. So gereinigt bildet das amorphe Codein ein graues Pulver mit mehr oder weniger grünem Schein; es löst sich nicht in Wasser, mit Leichtigkeit in Alkohol und wird aus letzterer Lösung durch Aether gefällt. Bei 100° schmilzt es zu einer schwarzen harzigen Masse. In Säuren löst es sich mit Leichtigkeit und bildet mit denselben amorphe Salze, die beim Verdunsten zu braunen Harzen eintrocknen.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

- I. 5,400 Grs. gaben 14,240 Kohlensäure und 3,663 Wasser.
 II. 4,532 „ „ 12,054 „ „ 2,781 „

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C ₃₆	72,24	71,92	72,53
H ₁₁	7,02	7,53	6,84
N	4,68	—	—
O ₆	16,06	—	—
	<hr/> 100,00.		

Diese Zahlen stimmen hinlänglich genau mit denen für Codein gefundenen überein, um zu zeigen, daß diese Substanz durch dieselbe Formel dargestellt wird. Es muß zugleich bemerkt werden, daß die Veränderung beim amorphen Codein nicht stehen bleibt, wie der Ueberschuß von Kohlenstoff und der Ausfall an Wasserstoff in der zweiten Analyse zeigt. In der That wird durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure ein

tiefgrünes Pulver erhalten, das Schwefel enthält und in seinen Haupteigenschaften mit dem Sulphomorphid Arppe's und dem entsprechenden Sulphonarcotid von Laurent und Gerhardt übereinkommt.

IV. Einwirkung von Salpetersäure.

Nitrocodeïn. — Setzt man zu gepulvertem Codeïn starke Salpetersäure, so tritt beim Erwärmen eine heftige Reaction ein; salpetrige Säure wird in großer Menge entwickelt und die Lösung nimmt eine rothe Farbe an. Dampft man die Lösung im Wasserbade ein, so bleibt eine gelbe harzige Masse, die sich in Ammoniak und Kali mit rother Farbe löst *). Wird die Salpetersäure von hinreichender Verdünnung genommen, so erhält man ein anderes Resultat. Es bildet sich eine Nitrobase, der ich den Namen *Nitrocodeïn* gebe.

Die Darstellung dieser Substanz ist nicht leicht, da dieselbe bei fortgesetzter Behandlung mit selbst sehr verdünnter Salpetersäure schnell zerstört wird. Sie gelingt am besten bei Anwendung einer Säure von 1,060 spec. Gew. Letztere wird in einem Kolben schwach, nicht bis zum Sieden erhitzt und feingepulvertes Codeïn zugefügt, während man das Gemisch bei gelinder Temperatur erhält. Nach einigen Minuten gießt man eine kleine Menge der Lösung in ein Glas und setzt einen Ueberschufs von Ammoniak hinzu; entsteht kein Niederschlag, so fährt man fort zu erwärmen. Nach einiger Zeit nimmt man wieder eine Quantität heraus, prüft wie vorher und setzt diese Prüfungen fort, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr an Menge zunimmt. Die Flüssigkeit wird dann sogleich mit Ammoniak gesättigt und schnell bewegt, worauf ein dicker Niederschlag von Nitrocodeïn entsteht. Die Einwirkung geht sehr

*) Die Constitution und Eigenschaften dieser Substanz sollen in einer später folgenden Abhandlung beschrieben werden.

schnell vor sich und ist in wenigen Minuten beendigt, so daß der Experimentator sehr Acht auf die Zeit haben muß, um den Punkt richtig zu treffen, wo die Flüssigkeit mit Ammoniak zu sättigen ist. Es entwickeln sich keine rothen Dämpfe; letztere sind immer ein Zeichen, daß die Einwirkung zu weit gegangen und daß ein Theil des Codeïns in die bereits erwähnte rothe Substanz übergegangen ist. Man thut daher wohl, die Operation zu unterbrechen, ehe die ganze Menge des Codeïns zersetzt ist; doch selbst bei der größten Sorgfalt kann die Bildung einer geringen Menge der harzartigen Substanz nicht vermieden werden, deren Gegenwart sich durch die dunkle Farbe zu erkennen giebt, welche die Flüssigkeit beim Sättigen mit Ammoniak annimmt.

Beim Zusatz von Ammoniak fällt das Nitrocodeïn in kleinen silberglänzenden Blättchen, die einen Stich in's Gelbe haben, nieder. Man reinigt es durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Fällen mit Ammoniak, wodurch aller Farbstoff und das etwa vorhandene unveränderte Codeïn entfernt wird. Hierauf wird es aus verdünntem Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirt.

Das Nitrocodeïn krystallisirt aus Alkohol in Form von dünnen seidenglänzenden, hellrothfarbenen Nadeln, die sich beim Trocknen zu einer seidenglänzenden Masse verfilzen. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether erhält man es durch freiwillige Verdunstung in gelben seidenglänzenden Krystallen, die sich unter dem Mikroskop als 4seitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung erkennen lassen. Das Nitrocodeïn löst sich in geringer Menge in heißem Wasser und wird daraus beim Erkalten in kleinen Krystallen abgesetzt. Es löst sich reichlich in heißem Alkohol und nur wenig in Aether. Mit Säuren bildet es lösliche, neutral reagirende Salze, aus denen Ammoniak oder Kali die Basis als krystallinisches Pulver abscheiden. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei höherer Temperatur

wird es plötzlich ohne Flamme zersetzt und hinterläßt eine dichte Kohle.

Die Analyse lieferte folgende Resultate : Nro. I ist von einer Portion der Basis, die ich mittelst Ammoniak gefällt, ehe ich die Neigung derselben kannte, Codein mit sich nieder zu reifen, und hat deshalb einen geringen Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff gegeben; die übrigen Analysen sind mit reiner Basis ausgeführt. Das krystallisirte Nitrocodein enthält kein Wasser.

I. 5,748 Grs. Nitrocodein, bei 100° getrocknet, gaben 13,301 Kohlensäure und 3,128 Wasser.

II. 5,523 Grs. gaben 12,724 Kohlensäure und 2,887 Wasser.

III. 4,463 „ „ 10,226 „ „ 2,377 „

	berechnet		gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₃₆	216	62,79	63,10	62,83	62,49
H ₂₀	20	5,81	6,04	5,80	5,91
N ₂	28	8,11	—	—	—
O ₁₀	80	23,29	—	—	—
	344	100,00.			

Diese Resultate entsprechen der Formel C₃₆ H₂₀ (NO₄) NO₆, die sich von der des Codeins durch Substitution von 1 Aeq. H durch NO₄ ableiten läßt. Sie wurde noch bestätigt durch die Analyse des Platindoppelsalzes, die 17,88 pC. Platin ergab, was einem Atomgewicht von 345,8 entspricht. Das berechnete Atomgewicht ist 344.

Salzsaures Nitrocodein. — Das Nitrocodein löst sich mit Leichtigkeit in Salzsäure und die Lösung liefert beim Eindampfen salzsaures Salz in der Form einer harzigen, nicht krystallisirbaren Masse.

Schwefelsaures Nitrocodein. — Wird in concentrisch gruppirten Nadeln erhalten, die vollkommen neutral reagiren und in heissem Wasser sehr löslich sind.

4,687 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 1,383 schwefelsauren Baryt.

Dies entspricht der Formel $C_{36} H_{20} (NO_4) NO_6, HO, SO_3$.

	berechnet		gefunden
Nitrocodein	344	—	—
Wasser	9	—	—
Schwefelsäure	40	10,17	10,13
	<hr/> 393.		

Oxalsaures Nitrocodein. — Krystallisirt in schönen gelben kurzen Prismen, die sich mit Leichtigkeit in Wasser lösen.

Nitrocodeinplatinchlorid. — Dasselbe fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid in Form eines gelben, in Wasser und Alkohol unlöslichen Pulvers. Die Analyse gab folgende Resultate :

8,113 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 11,635 Kohlensäure und 2,987 Wasser.

9,392 Grs. gaben 1,68 Platin.

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	39,25	39,11
H_{21}	21	3,81	4,09
N_2	28	5,08	—
O_{10}	80	14,58	—
Cl_3	106,5	19,35	—
Pt	98,7	17,93	17,88
	<hr/> 550,2 100,00.		

8,670 Grs. des gefällten Salzes, das durch längeres Liegen an der Luft getrocknet worden war, verloren bei 100° 0,569 Grs. Wasser, entsprechend 6,56 pC.

Vier Aequivalente Wasser erfordern 6,14 pC. Die Formel des Salzes ist daher $C_{36} H_{20} (NO_4) NO_6, H Cl, Pt Cl_2 + 4 HO$.

Wird Nitrocodein im Wasserbade mit Schwefelammonium behandelt, so nimmt die Lösung unter Abscheidung von Schwefel nach und nach eine dunkle Farbe an. Wenn die Einwirkung

beendigt ist, giebt Ammoniak mit der filtrirten Flüssigkeit einen braunen amorphen Niederschlag, der nach Auflösung in Salzsäure und Kochen mit Thierkohle durch Fällung mit Ammoniak eine hellgelbe Basis liefert. Die so erhaltene Substanz ist sehr verschieden von Nitrocodeïn, sie ist außerordentlich löslich in Alkohol und wird daraus als amorphes Pulver abgesetzt. Nur ein einziges Mal erhielt ich deutliche braune Krystalle; doch war die Menge zu klein, um eine genauere Untersuchung zu gestatten. Die amorphe Substanz gab keine befriedigende Resultate, und da ihre Darstellung sehr mühsam ist, so habe ich sie nicht weiter untersucht. Nach dem, was wir von den übrigen, auf gleiche Weise entstandenen Basen wissen, müßte sie die Formel $C_{36} H_{22} N_2 O_6$ besitzen und den Namen *Azocodeïn* erhalten.

V. Einwirkung von Brom auf Codeïn.

Bromcodeïn. — Um dasselbe zu erhalten, setzt man zu feingepulvertem Codeïn nach und nach in kleinen Mengen Bromwasser. Die Basis wird rasch gelöst; die Mischung verliert die Farbe des Broms und nimmt eine eigenthümliche charakteristisch rothe Farbe an. Nachdem eine gewisse Menge Brom zugesetzt worden ist, erscheinen kleine Krystalle von bromwasserstoffsaurem Bromcodeïn; man bemerkt dieselben indefs bloß, wenn die wässerige Lösung des Broms vollkommen gesättigt war, und sie werden auch dann nur in geringer Menge abgesetzt, während der größte Theil in Lösung bleibt. Sobald sich die ganze Menge des Codeïns gelöst hat, setzt man Ammoniak hinzu, wodurch das Bromcodeïn augenblicklich in Form eines silberweißen Pulvers gefällt wird. In diesem Zustand enthält es eine geringe Menge unverändertes Codeïn. Es wird auf einem Filter gesammelt, verschiedene Mal mit kaltem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und zuletzt aus Alkohol krystallisirt. Das Bromcodeïn ist in kaltem Wasser kaum löslich,

etwas mehr in heifsem, und wird aus letzterem beim Erkalten in kleinen zflächig zugeschärften Prismen abgesetzt. Es löst sich leicht in Alkohol, namentlich in heifsem, und läfst sich am besten aus einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser krystallisirt erhalten. Die Krystalle desselben sind stets nur klein, aber blendend weifs. In Aether ist es kaum löslich. Der Hitze ausgesetzt schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die etwas über ihrem Schmelzpunkt zerstört wird. Es löst sich in kalter Schwefelsäure und wird beim Erhitzen mit derselben dunkel gefärbt. Von Salpetersäure wird es angegriffen, doch weniger schnell, als Codein selbst.

Es hat grofse Schwierigkeit, das Bromcodein vollständig vom nicht veränderten Codein zu trennen. Die erste Analyse hat defhalb einen Ueberschufs von Kohlenstoff gegeben.

I. 6,119 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 12,941 Kohlensäure und 3,000 Wasser.

II. 5,940 Grs. gaben 12,461 Kohlensäure und 2,910 Wasser.
5,268 Grs. gaben 2,663 Bromsilber.

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₃₆	216	57,14	57,67	57,21
H ₂₀	20	5,29	5,44	5,44
Br	80	21,16	—	21,50
N	14	3,70	—	—
O ₆	48	12,71	—	—
	<hr/>			
	378	100,00.		

Die Formel ist daher C₃₆ H₂₀ Br NO₆. Das Bromcodein verbindet sich mit Wasser in zwei verschiedenen Verhältnissen, wie die folgenden Bestimmungen zeigen :

11,784 Grs. krystallisirtes Bromcodein verloren bei 100°
0,273 = 2,32 pC.

9,308 Grs. krystallisirtes Bromcodein verloren bei 100°
0,623 = 6,69 pC.

7,707 Grs. krystallisirtes Bromcodeïn verloren bei 100°
0,512 Wasser = 6,64 pC.

Die erste dieser Zahlen entspricht genau 1 Aeq. Wasser, wonach die Berechnung 2,32 pC. verlangt. Die andern geben 3 Aeq., wofür die Berechnung 6,66 pC. verlangt. Ich weiß mich nicht mehr zu erinnern, wie das zur ersten Bestimmung verwandte Bromcodeïn erhalten worden ist, doch meine ich, dafs es genau in derselben Weise, wie das übrige dargestellt sey.

Salzsaures Bromcodeïn wird in sternförmig gruppirten Nadeln erhalten, die denen des salzsauren Codeïns sehr ähnlich sehen.

Bromwasserstoffsäures Bromcodeïn. — Dieses Salz sind die bei der Bereitung des Bromcodeïns erwähnten Krystalle. Es löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser und wird aus letzterem in Form von kleinen prismatischen Krystallen abgesetzt. Es enthält 2 Aeq. Wasser, die bei 100° nicht ausgetrieben werden.

8,424 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 13,956 Kohlensäure und 3,985 Wasser.

	berechnet		gefunden
C ₃₆	216	45,28	45,18
H ₂₃	23	4,84	5,25
Br ₂	160	33,54	—
N	14	2,93	—
O ₈	64	13,41	—
	<hr/> 477 100,00.		

Die Formel des Salzes ist daher C₃₆ H₂₀ Br NO₆, H Br + 2 HO.

Bromcodeïnplatinchlorid wird als hellgelber, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag erhalten.

8,126 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 1,380 Grs. Platin = 16,98 pC. Die Formel C₃₆ H₂₀ Br NO₆, H Cl, Pt Cl₂ verlangt 16,89 pC.

Tribromcodeïn. — Führt man, nachdem das Codeïn in Bromcodeïn übergegangen ist, mit dem Zusatz von Bromlösung fort, so findet eine weitere Einwirkung statt und es entsteht ein glänzend gelber Niederschlag, der sich anfangs in der Flüssigkeit wieder auflöst, nach einiger Zeit aber bleibend wird und langsam zunimmt, bis endlich auf Zusatz von Brom kein Niederschlag mehr entsteht. Läßt man die Flüssigkeit hierauf einen Tag lang stehen, so bringt Brom von Neuem einen Niederschlag hervor. Die Fällung kann mehrere Tage lang wiederholt werden; der entstehende Niederschlag ist in jeder Beziehung dem vorhergehenden gleich. Der auf diese Weise erhaltene gelbe Niederschlag ist bromwasserstoffsäures Tribromcodeïn. Es wird auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, in dem es nur wenig löslich ist. Um die Basis zu erhalten, löst man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure und versetzt mit Ammoniak, wodurch das Tribromcodeïn sogleich als ein flockiges Pulver gefällt wird, das zuerst mit Wasser gewaschen und hierauf durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird.

Das so erhaltene Tribromcodeïn bildet einen schweren weissen Niederschlag, der vollkommen amorph ist und nach dem Trocknen eine mehr oder weniger graue Farbe besitzt. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, aber leicht löslich in Alkohol. In Salzsäure löst es sich in der Kälte nur wenig, mehr beim Erwärmen. Hierbei wird es indess zum Theil zersetzt, indem eine geringe Quantität stets unlöslich zurückbleibt. Beim Erhitzen auf Platinblech wird es braun. Bei seinem Schmelzpunkt zersetzt es sich vollkommen, wobei eine sehr schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt.

Das zur Analyse verwandte Tribromcodeïn war durch wiederholte Lösung in Alkohol und Fällung mit Aether gereinigt worden. Es gab folgende Resultate :

8,014 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 11,665 Kohlensäure und 2,645 Wasser.

3,55 Grs. gaben 3,727 Bromsilber.

	berechnet		gefunden
C ₃₆	216	40,27	39,69
H ₁₈	18	3,35	3,66
Br ₃	240	44,77	44,68
N	14	2,61	—
O ₆	48	9,00	—
	536 100,00.		

Diese Resultate stimmen hinlänglich gut mit der Formel C₃₆ H₁₈ Br₃ NO₆, wonach das Tribromcodein aus dem Codein durch Vertretung von 3 Aeq. Wasserstoff durch Brom entstanden ist. Diese Formel wird noch durch die weiter unten folgende Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt.

In allen bis jetzt bekannten Fällen sind durch die Substitution von 3 Aequivalenten Wasserstoff durch Brom in einer Basis die basischen Eigenschaften derselben verloren gegangen; das Tribromcodein ist aber noch eine Basis, obschon eine sehr schwache. Die Salze derselben sind in Wasser sämmtlich nur wenig löslich und amorph, und da es unmöglich ist, sich von der Reinheit derselben zu überzeugen, so habe ich die Untersuchung derselben nicht weiter fortgesetzt.

Salzsaures Tribromcodein. — Wird durch Lösen der Basis in heifser verdünnter Salzsäure erhalten und setzt sich beim Erkalten als ein amorphes Pulver ab.

Bromwasserstoffsäures Tribromcodein. — Dieses Salz setzt sich bei der Bereitung des Tribromcodeins ab. Es ist ein glänzend gelbes Pulver, vollkommen amorph und in kaltem Wasser nur wenig löslich. Beim Erwärmen löst sich eine größere Menge und setzt sich beim Erkalten wieder unverändert ab.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 7,501 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 8,868 Kohlensäure und 1,915 Wasser.

II. 6,840 Grs. von einer anderen Darstellung gaben 8,072 Kohlensäure und 1,767 Wasser.

3,762 Grs. gaben 4,865 Bromsilber.

	berechnet		gefunden	
C _{7,2}	432	32,84	32,24	32,18
H _{3,9}	39	2,96	2,83	2,86
Br ₆	720	54,75	—	55,03
N ₂	28	2,12	—	—
O ₁₂	96	7,33	—	—
	<hr/>			
	1315	100,00.		

Diese Zahlen stimmen am nächsten mit der Formel 2 (C₃₆ H₁₈ Br₃ NO₆) + 3 H Br. Sie zeigen zwar einen geringen Ausfall sowohl an Kohlenstoff als an Wasserstoff und einen Ueberschufs von Brom; es kann indess keine andere vollkommen stimmende Formel gefunden werden und die Uebereinstimmung der Resultate der Analyse von mehreren, zu verschiedenen Zeiten bereiteten Portionen lassen keinen Zweifel daran, dafs obiges die wahre Zusammensetzung ist, und aller Wahrscheinlichkeit nach liegt die Ursache der Abweichung in einem geringen Ueberschufs von Bromwasserstoffsäure, den das Salz zurückhält. Die Zusammensetzung ist sehr bemerkenswerth und es ist mir nicht bekannt, dafs ein ähnliches Salz früher beobachtet worden ist.

Tribromcodeïnplatinchlorid. — Dasselbe wird aus der salzsauren Lösung von Tribromcodeïn durch Platinchlorid in Form eines braungelben, in Wasser und Alkohol löslichen Pulvers erhalten.

5,142 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 0,669 Platin = 13,07 pC. Die Formel C₃₆ H₁₈ Br₃ NO₆, H Cl, Pt Cl₂ verlangt 13,29 pC. Platin.

Ich habe Grund zu glauben, dafs die Wirkung des Broms auf Codeïn nicht mit der Bildung der oben beschriebenen Basis

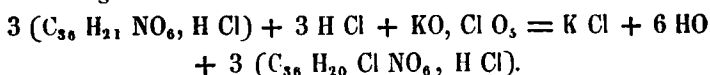
beendet ist; indess boten die weiteren Producte kein hinreichendes Interesse, um mich zur Fortsetzung meiner Untersuchung in dieser Richtung zu veranlassen. Ohne Zweifel existirt auch ein Dibromcodein $C_{36} H_{10} Br_2 NO_4$, doch bin ich demselben nie begegnet und habe auch keine besonderen Versuche gemacht, es zu erhalten.

Einwirkung des Chlors auf Codein.

Man sollte vermuthen, dafs das Verhalten des Chlors gegen Codein ganz dasselbe, wie das des Broms sey; diefs ist indess nicht der Fall, da anstatt einer einfachen Einwirkung sogleich verschiedene Producte erhalten werden. Leitet man einen Strom von Chlorgas durch eine wässerige Lösung von Codein, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine braune Farbe an, die bald sehr dunkel und fast schwarz wird. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak eine amorphe, harzartige Basis. Mit Chlorwasser wird die Lösung ebenfalls schnell braun, und Ammoniak fällt aus derselben einen gleichen Niederschlag. Da es keine Methode giebt, zu bestimmen, wann die Einwirkung vollendet ist, so habe ich die Producte nicht untersucht. Ich erhielt ein besseres Resultat mit chlorsaurem Kali, das mir eine dem Bromcodein entsprechende Basis lieferte.

Chlorcodein. — Zur Darstellung desselben löst man eine hinreichende Menge Codein in überschüssiger verdünnter Salzsäure und setzt zu der bis 65 oder 70° erwärmten Lösung unter Umrühren feingepulvertes chlorsaures Kali. Von Zeit zu Zeit wird eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt und die Einwirkung so lange fortgesetzt, bis ein Niederschlag entsteht, worauf die ganze Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschufs von Ammoniak gefällt wird. Das gute Gelingen dieser Darstellung erfordert dieselbe Vorsicht, wie die Bereitung von Nitrocodein. Wird die Einwirkung nicht zur rechten Zeit unterbrochen, so erhält man weitere Zersetzungs-

producte. Die stattfindende Reaction läßt sich durch folgende Gleichung darstellen :



Das Chlorcodeïn wird in der Form eines silberglänzenden, krystallinischen Pulvers gefällt, das dem Bromcodeïn sehr ähnlich sieht; gewöhnlich besitzt es eine gelbliche Farbe und die Flüssigkeit, aus der es sich abgesetzt hat, ist durch die Gegenwart einer geringen Menge weiterer Zersetzungsproducte dunkel roth gefarbt. Es hält auch eine geringe Menge Codeïn zurück, von der es durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle und Fällen mit Ammoniak gereinigt wird; zuletzt wird es aus einer heissen weingeistigen Lösung krystallisirt.

In seinen allgemeinen Eigenschaften hat das Chlorcodeïn grofse Aehnlichkeit mit dem Bromcodeïn, und zwar so sehr, dafs man beide leicht mit einander verwechseln kann. Es ist in heifsem Wasser nur wenig löslich, und wird beim Erkalten daraus in kleinen Prismen abgesetzt, die scheinbar mit den Krystallen des Bromcodeïns isomorph sind. Es löst sich mit Leichtigkeit in starkem Alkohol, namentlich in der Wärme; dagegen nur wenig in Aether. Es löst sich in Schwefelsäure in der Kälte ohne Veränderung; beim Erhitzen tritt Schwärzung ein. Salpetersäure löst es auf und zersetzt es beim Kochen, doch widersteht es der Zersetzung viel länger, als das Codeïn. Es entwickeln sich rothe Dämpfe neben eigenthümlichen, sehr stechend riechenden Gasen.

Die Analyse gab folgende Resultate :

- I. 6,425 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 15,315 Kohlensäure und 3,601 Wasser.
- II. 6,162 Grs. gaben 14,597 Kohlensäure und 3,372 Wasser.
5,030 Grs. gaben 2,100 Chlorsilber.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₃₆	216	64,76	65,00	64,62
H ₂₀	20	5,99	6,22	6,08
Cl	35,5	10,64	—	10,32
N	14	4,19	—	—
O ₆	48	14,42	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	333,5	100,00.		

Die krystallisirte Basis enthält Wasser, das bei 100° fortgeht.

7,67 Grs. verloren 0,551 Wasser = 7,18 pC.

9,52 „ „ 0,740 „ = 7,53 „

Drei Aequivalente Wasser erfordern der Rechnung nach 7,48 pC.; die Formel der krystallisirten Basis ist daher



Die Salze des Chlorcodeins sind denen des Bromcodeins so ähnlich, dass ich es nicht für nöthig gehalten habe, mehr als eins oder zwei derselben zu untersuchen.

Salzsaures Chlorcodein. — Krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, die sich mit Leichtigkeit in Wasser lösen.

Schwefelsaures Chlorcodein. — Dasselbe setzt sich aus der heiss gesättigten Lösung in sternförmig gruppirten kurzen Prismen ab, die sich sehr leicht in heifsem Alkohol und Wasser lösen.

10,874 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 0,953 Wasser und 3,078 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
Chlorcodein	333,5	79,63	79,34
Schwefelsäure	49,0	11,75	11,90
Wasser	36,0	8,62	8,76
	<hr/>	<hr/>	
	418,5	100,00	100,00.

Chlorcodein-Platinchlorid. — Wird auf gewöhnliche Weise als ein hellgelber, in Wasser kaum löslicher Niederschlag erhalten. Die Analyse gab folgende Resultate :

7,212 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 10,658 Kohlensäure und 2,655 Wasser.

8,793 Grs. gaben 1,608 Platin.

	berechnet		gefunden
	216	40,02	
C ₃₀	216	40,02	40,30
H ₂₁	21	3,89	4,09
N	14	2,59	—
O ₆	48	8,91	—
Cl ₄	142	26,31	—
Pt	98,7	18,28	18,29
	539,7 100,00.		

Wirkung des Cyans auf Codeïn.

Dicyanocodeïn. — Leitet man in eine möglichst concentrirte alkoholische Lösung von Codeïn Cyangas, so wird dasselbe mit Schnelligkeit absorbirt, und die Flüssigkeit nimmt anfangs eine gelbe, bei fortgesetzter Einwirkung eine braune Farbe an. Wird die Lösung hierauf einige Zeit sich selbst überlassen, so verschwindet der Geruch nach Cyangas und wird durch den der Blausäure ersetzt, während sich allmählig Krystalle absetzen. Um die neue Verbindung in hinreichender Menge zu erhalten, ist es am besten, dafs man einen langsamen Strom von Cyangas unterhält. Wird die Operation auf diese Weise geleitet, so setzen sich während derselben reichliche Mengen von Krystallen ab. Dieselben werden auf ein Filter geworfen und mit einer geringen Menge Alkohol gewaschen. Setzt man das Filtrat von Neuem der Einwirkung des Cyangases aus, so erhält man eine weitere Ausscheidung von Krystallen, die indess weniger rein, als die vorhergehenden sind. Zur Reinigung des so erhaltenen Productes wird es in der Wärme in einem Gemisch von Alkohol und Aether gelöst, woraus es sich beim Erkalten in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Krystallen absetzt. Auf diese Weise erhalten ist es indess gewöhnlich durch eine geringe

Menge Codeïn verunreinigt. Es ist daher vorthailhaft, durch die zur Lösung anzuwendende Mischung von Alkohol und Aether einige Zeit einen Strom von Cyangas gehen zu lassen. Auf solche Weise werden die letzten Spuren von Codeïn in die neue Verbindung übergeführt.

Die sò erhaltene Substanz ist eine neue Basis, der ich den Namen *Dicyancodeïn* gebe. Dasselbe löst sich in heifsem absoluten Alkohol oder in einer Mischung von Alkohol und Aether, und wird beim Erkalten in dünnen, sechsseitigen Blättchen von lebhaftem Glanz abgesetzt. Es löst sich nur schwierig in Wasser, leichter auf Zusatz von Alkohol; es setzt sich nichts beim Stehen der Lösung ab. Beim Abdampfen wird das Dicyancodeïn zersetzt und Krystalle von Codeïn bleiben zurück. Durch Salzsäure wird es in ein krystallinisches Salz verwandelt. Es tritt indess sehr bald Zersetzung ein; denn auf Zusatz von Kali zur Flüssigkeit entweicht Ammoniak und wenn das Salz 24 Stunden sich selbst überlassen bleibt, so entwickelt es Blausäure. Mit Schwefelsäure und Oxalsäure giebt das Dicyancodeïn ebenfalls schwerlösliche Verbindungen, die sich unter Entwicklung von Ammoniak und Blausäure schnell zersetzen.

Die aus Alkohol und Aether abgesetzten Krystalle sind wasserfrei. Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 4,552 Grs., im luftleeren Raum getrocknet, gaben 11,388 Kohlensäure und 2,431 Wasser.

II. 4,325 Grs. gaben 10,790 Kohlensäure und 2,405 Wasser.
4,954 Grs. gaben, nach der Methode von Varrentrapp und Will, 9,320 Platinsalmiak.

5,310 Grs. gaben 9,890 Platinsalmiak.

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₄₀	240	68,37	68,22	68,04
H ₂₁	21	5,97	5,93	6,17
N ₃	42	11,68	11,81	11,50
O ₆	48	13,97	14,04	14,27
	351	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate entsprechen genau der empirischen Formel $C_{40} H_{21} N_3 O_4$. Die Bildung des Dicyancodeïns zeigt indefs unzweideutig, dafs die rationelle Formel $C_{36} H_{21} NO_6$, $2 C_2 N$ ist, wonach es aus zwei Aequivalenten Cyan und einem Aequivalent Codeïn entstanden ist und zu derselben Klasse von Verbindungen wie das Cyananilin gehört. Es weicht indefs von jener Substanz darin ab, dafs es 2 Aequivalente Cyan enthält, wofshalb ich anfangs geneigt war, eine andere Constitution als die obige anzunehmen und es als ein blausaures Salz von Cyanocodeïn (durch Substitution von einem Aequivalent Wasserstoff durch Cyan gebildet) zu betrachten, das die Formel $C_{36} H_{20} Cy NO_6 + H Cy$ besitze. Mit dieser Annahme liefs sich der Vorgang seiner Bildung mit Leichtigkeit erklären, und ich betrachtete die Entwicklung von Blausäure als dieser Annahme günstig. Eine aufmerksamere Beobachtung überzeugte mich indefs, dafs, obgleich bei Behandlung mit starken Säuren sich stets Blausäure entwickelt, solches doch nie sogleich stattfindet, wie es nothwendig der Fall seyn müfste, wenn Blausäure als solche in der Verbindung enthalten wäre. Die Entwicklung tritt erst nach einiger Zeit offenbar in Folge einer Zersetzung ein; denn lange vorher, ehe man den Geruch nach Blausäure wahrnimmt, bewirkt der Zusatz von Kali zu der sauren Lösung eine reichliche Entwicklung von Ammoniak.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Dicyancodeïn zersetzt wird, verhinderte mich, irgend eine Verbindung desselben zu untersuchen. Ich versuchte, ein Platindoppelsalz darzustellen, indem ich die salzsaure Lösung mit Platinchlorid fällte; indefs erfolgte auf Zusatz des letzteren sogleich eine Entwicklung von Blausäure und die erhaltenen Resultate waren, wie sich nicht anders erwarten liefs, sehr abweichend und unbefriedigend. Die Zersetzung des Dicyancodeïns liefert offenbar verschiedene Substanzen; ich habe dieselbe indefs nicht weiter verfolgt, da die Untersuchung verschiedene Schwierigkeiten zu

bieten schien, unter welchen diejenige, hinreichende Mengen von der Basis selbst zu erhalten, nicht die geringste war.

Einwirkung von Alkalien auf Codeïn.

Behandelt man Codeïn bei einer mäfsigen Wärme mit Kalilauge, so erhält man, je nach den Umständen, unter welchen letztere einwirkte, mehrere flüchtige Basen. Kalihydrat, Kalikalk und Natronkalk geben, wie ich fand, dieselben Resultate. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Codeïn wurde mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Kalikalk oder Natronkalk in eine Retorte mit tubulirter Vorlage gebracht, aus deren Tubulus ein doppeltgebogenes Glasrohr in ein Gefäfs mit Salzsäure führte. Letzteres hatte den Zweck, jede Spur der flüchtigen Basis zurückzuhalten, die in der Vorlage nicht condensirt worden war. Die Retorte wurde in einem Oelbade bei 120° erhalten. Sobald diese Temperatur erreicht wird, entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch, der bald stärker wird, während sich eine geringe Menge Wasser, welche die Basen in Auflösung hält, in der Vorlage ansammelt. Die Zersetzung geht bei 120° äufserst langsam von statten, und selbst nach mehreren Tagen werden die Basen in unveränderter Menge entwickelt. Ich hielt die Mischung bei dieser Temperatur, in der Hoffnung, auf solche Weise das Product frei von Ammoniak zu bekommen, das sich, wie ich bei einem Vorversuch gesehen hatte, bei höherer Temperatur bildet. Wie ich später fand, wird aber selbst bei dieser niederen Temperatur immer eine wahrnehmbare Menge Ammoniak gebildet, in einigen Versuchen eine bedeutende Menge. Ich steigerte defshalb die Temperatur nach und nach bis 175°, wo eine gröfsere Menge Basis überging. Nachdem die Temperatur einige Zeit bei diesem Punkt erhalten worden war, zeigten sich Krystalle, die sich etwas über der Oberfläche des Oelbades in der Retorte ringförmig absetzten und später in dem Hals derselben ansammelten.

Die Krystalle gleichen im äußeren Ansehen der Benzoë-säure sehr und sind anfangs vollkommen farblos, nehmen aber bald durch Wirkung von Luft und Licht eine braune Farbe an. Sie sind eine Basis und bläuen geröthetes Lackmuspapier schnell. Sie lösen sich nur wenig in Wasser, dagegen mit Leichtigkeit in Säuren, und geben mit Platinchlorid einen Niederschlag. Die von dieser Substanz erhaltene Menge war sehr gering und obgleich mit ziemlich bedeutenden Mengen Codeïn gearbeitet wurde, so reichte das erhaltene Product doch blofs hin, die vorhergehenden qualitativen Versuche zu machen.

Die in der Vorlage condensirte wässrige Flüssigkeit besafs einen stechenden, eigenthümlichen Geruch, bläute geröthetes Lackmuspapier sehr rasch und gab reichliche Nebel mit Salzsäure. Auf Zusatz von festem Kalihydrat schied sich eine sehr flüchtige und stechend riechende ölige Basis ab, während zugleich eine gasförmige Basis mit dem Ammoniak entwich. Es war mir bei der erhaltenen geringen Menge von Substanz nicht möglich, eine der beiden Basen in reinem Zustand zu erhalten. Ich war daher genöthigt, ihre Zusammensetzung durch die Analyse ihrer Platinsalze zu ermitteln, die, obgleich nicht ohne Schwierigkeit, von einander getrennt werden können. Zur Darstellung dieser Salze wurde die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt und im Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei eine hübsch krystallisirte Masse zurück blieb, die sich mit Leichtigkeit in Wasser löste und an feuchter Luft zerfloß. Dieselbe wurde zur Trennung vom Salmiak in absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzt, worauf die Platindoppelsalze sogleich als hellgelbes Pulver niederfielen. Dieselben sind in Alkohol nur unbedeutend löslich, dagegen leicht in Wasser. Die Trennung der beiden Basen wird am besten auf die Weise bewirkt, das man den gewaschenen Niederschlag mit absolutem Alkohol kocht und so lange nach und nach Wasser zusetzt, bis sich das Ganze

gelöst hat. Die beim Erkalten sich absetzenden Krystalle sind das Salz der einen Basis und ziemlich rein, wenn die Operation gut geleitet wurde; bei Wiederholung derselben erhält man sie vollkommen rein. Das so erhaltene Salz ist in absolutem Alkohol oder Aether kaum löslich; löst sich dagegen leicht in Wasser und verdünntem Weingeist und wird aus der letzteren Lösung durch Aether in schönen gelben Schüppchen gefällt. Die Analyse gab folgende Resultate :

8,723 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 1,753 Kohlensäure und 2,090 Wasser.

9,880 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 4,100 Platin.

7,734 „ „ 100° „ „ 3,196 „

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₂	12	5,06	5,48	—
H ₆	6	2,52	2,66	—
N	14	5,90	—	—
Cl ₃	106,5	44,91	—	—
Pt	98,7	41,61	41,49	41,32
	<hr/> 237,2 100,00.			

Die Formel des Salzes ist demnach C₂ H₅ N, H Cl, Pt Cl₂, und die Basis ist das Methylamin von Wurtz, mit dessen Beschreibung ihre Eigenschaften vollkommen übereinstimmen.

Die Darstellung des Platinsalzes der anderen Basis war mit größeren Schwierigkeiten verknüpft, und es ist mir nicht gelungen, es vollkommen frei von Methylamin zu erhalten. Zur Gewinnung desselben wurde die Flüssigkeit, aus der sich das Methylaminsalz abgesetzt hatte, zu einem geringen Volum eingedampft, das sich ausscheidende Salz abfiltrirt, und zu der Mutterlauge Aether gesetzt. Auf Zusatz des letzteren entsteht augenblicklich ein Niederschlag, gewöhnlich in Form von kleinen gelben Nadeln, aber zuweilen in Schüppchen. Dasselbe löst sich nur wenig in Alkohol und Aether, sehr leicht in Wasser

und krystallisirt daraus in langen Nadeln, und zwar mit solcher Leichtigkeit, dafs einige Tropfen der wässerigen Lösung, auf einem Uhrglas eingedampft, das darin enthaltene Salz in Form von 5 bis 6 Nadeln zurücklassen. Die Quantität des Salzes, die ich zu meiner Verfügung hatte, erlaubte keine weitere Reinigung durch Umkrystallisation, wie zu wünschen gewesen wäre; es blieb daher eine geringe Menge von Methylaminsalz bei der Analyse unterworfenen Substanz.

5,521 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 2,485 Kohlensäure und 1,800 Wasser.

10,475 Grs. gaben 3,951 Platin.

6,475 „ „ 2,432 „

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₆	36	13,57	12,27	—
H ₁₀	10	3,77	3,62	—
N	14	5,27	—	—
Cl ₂	106,5	40,18	—	—
Pt	98,7	37,21	37,71	37,56
	265,2	100,00.		

Diese Resultate entsprechen sehr nahe der Formel



und obgleich der Kohlenstoffgehalt zu niedrig und der Platingehalt zu hoch ausgefallen ist, so ist doch nicht zu bezweifeln, dafs es die richtige Formel sey. Die nicht vollkommene Uebereinstimmung der gefundenen Werthe mit der Berechnung rührt offenbar von der nicht gänzlichen Trennung vom Methylamin her. Die Base selbst erhält demnach die Formel C₆ H₁₀ N und gehört zur selben Reihe, wie das Methylamin; sie entspricht dem Metacetonsäurealkohol. Gemäfs der Wurtz'schen Bezeichnungsweise erhält sie den Namen *Metacetamin*. Ich habe die Salze der Basis nicht näher untersucht, weil es mir hierzu an Substanz mangelte. Ich ergreife indess diese Gelegenheit, um

anzuführen, dafs ich die Basis, ehe ich sie aus dem Codein erhielt, unter den Zersetzungsproducten von Thiersubstanzen durch trockne Destillation nachgewiesen habe und dafs ich in einer späteren Abhandlung die Eigenschaften ihrer Verbindungen beschreiben werde *).

Der Destillationsrückstand in der Retorte ist dunkel zimtbraun und wenig zusammenhängend; er löst sich in Wasser mit dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe und giebt mit Säuren einen flockigen, braunen Niederschlag von einer humusähnlichen, vollkommen amorphen Substanz, die ich nicht weiter untersucht habe. Dieselbe enthält noch Stickstoff und giebt durch allmähliges Erhitzen bis zum Rothglühen eine weitere Quantität flüchtiger Basen, unter welchen das Ammoniak mit Steigerung der Temperatur immer mehr zunimmt. Ein nicht basisches Oel tritt ebenfalls, aber nur in sehr geringer Menge, auf.

Nachdem diese Versuche gemacht worden waren, las ich in dem Februarheft (1850) dieser Annalen **) eine vorläufige Notiz einer Untersuchung Wertheim's über die Einwirkung von Natronkalk auf gewisse organische Basen. Derselbe erhielt Metacetamin aus dem Narcotin und Methylamin aus dem Morphin, und indem er annimmt, dafs diese Substanzen einfach aus den Basen eliminirt werden, hofft er die übrigen Atome in der Form einer bestimmten Verbindung zu erhalten. Ich hatte eine ähnliche

*) Ich will hier zugleich hinzufügen, dafs ich mich überzeugt habe, dafs das von mir vor 2 Jahren beschriebene, aus dem Knochenöl erhaltene Petinin nicht die ihm damals von mir gegebene Formel $C_8 H_{10} N$ besitzt, sondern durch die Formel $C_8 H_{11} N$ dargestellt wird. In der That stimmt meine Analyse des Platinsalzes, auf die am meisten Gewicht zu legen ist, mit beiden Formeln gleich gut. Ich habe auch die Gegenwart von Methylamin und Aethylamin im Knochenöl nachgewiesen. Die Einzelheiten dieser Versuche werden in dem zweiten Theil meiner Abhandlung über die Producte der trocknen Destillation von Thiersubstanzen gegeben werden.

**) Bd. LXXIII, S. 208.

Ansicht in Betreff des Codeïns, bis ich die Bildung von zwei verschiedenen Basen wahrnahm, was mir zu beweisen scheint, dafs die Substanzen als das Resultat einer wahren zerstörenden Destillation zu betrachten sind und dafs möglicherweise durch Aenderung der Umstände andere Basen erhalten werden.

Ich habe noch eine andere bemerkenswerthe Zersetzung des Codeïns beobachtet, in deren Folge organische Basen erhalten werden. Ich erwähnte bereits der Bildung einer harzartigen Säure durch Einwirkung von Salpetersäure, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Diese Säure, die in Wasser unlöslich ist, löst sich mit Leichtigkeit in verdünnter Kalilauge mit rother Farbe auf, und die Lösung liefert beim Erhitzen eine flüchtige Basis in reichlicher Menge. Ich habe noch nicht alle Umstände bestimmt festgestellt, unter welchen diese Veränderung eintritt und behalte dies einer späteren Mittheilung vor *).

Ich habe auch die Einwirkung des Jods auf Codeïn studirt, das eine prächtig krystallisirte Verbindung liefert, welche die Erscheinung des Pleochroismus in hohem Grade zeigt. Schwierigkeiten, die mit der Analyse verknüpft sind, haben mich indess bis jetzt verhindert, die Untersuchung derselben weiter fortzusetzen.

Ich gebe in Folgendem eine tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung der in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen :

*) Die Einwirkung von Salpetersäure auf organische Basen ist aus diesem Gesichtspunkt bereits in meinem Laboratorium in Untersuchung genommen. Narcotin erleidet, wie sich gezeigt hat, eine ganz ähnliche Veränderung und liefert eine Verbindung, die beim Kochen mit Kali eine flüchtige Base giebt, sowie eine ganze Reihe anderer Substanzen, deren Zusammensetzung mitgetheilt werden soll, sobald die Untersuchung vollendet ist.

Codein, wasserfrei . . .	$C_{36}H_{21}NO_6$
„ krystallisirt . . .	$C_{36}H_{21}NO_6 + 2 HO$
Salzsaures Codein . . .	$C_{36}H_{21}NO_6, H Cl + 4 HO$
Jodwasserstoffs. Codein . . .	$C_{36}H_{21}NO_6, H J + 2 HO$
Schwefelsaures „ . . .	$C_{36}H_{21}NO_6, HO, SO_3 + 5 HO$
Salpetersaures „ . . .	$C_{36}H_{21}NO_6, HO, NO_3$
Phosphorsaures „ . . .	$C_{36}H_{21}NO_6, HO, 2HO, PO_5 + 3HO$
Oxalsaures „ . . .	$C_{36}H_{21}NO_6, HO, C_2O_3 + 3 HO$
Schwefelcyanwasserst. „ . . .	$C_{36}H_{21}NO_6, H C_2 NS_2 + HO$
Platinsalz, bei 100° getr. . .	$C_{36}H_{21}NO_6, H Cl, Pt Cl_2 + HO$
„ krystallisirt . . .	$C_{36}H_{21}NO_6, H Cl, Pt Cl_2 + 3 HO$
Amorphes Codein . . .	$C_{36}H_{21}NO_6$
Nitrocodein	$C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$
Schwefelsaures Salz . . .	$C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6, HO, SO_3$
Platinsalz	$C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6, H Cl, Pt Cl_2 + 4HO$
Bromcodein	$C_{36}H_{20} Br NO_6$
„ -hydrat	$C_{36}H_{20} Br NO_6 + HO$
„ -terhydrat	$C_{36}H_{20} Br NO_6 + 3 HO$
Bromwasserstoffs. Salz . . .	$C_{36}H_{20} Br NO_6 + H Br$
Platinsalz	$C_{36}H_{20} Br NO_6, H Cl, Pt Cl_2$
Tribromcodein	$C_{36}H_{18}Br_3NO_6$
Bromwasserstoffs. Salz . . .	$2(C_{36}H_{18}Br_3NO_6), 3 H Br$
Platinsalz	$C_{36}H_{18}Br_3NO_6, H Cl, Pt Cl_2$
Chlorcodein	$C_{36}H_{20} Cl NO_6$
„ -terhydrat	$C_{36}H_{20} Cl NO_6 + 3 HO$
Schwefelsaures Salz . . .	$C_{36}H_{20} Cl NO_6, HO, SO_3 + 4 HO$
Platinsalz	$C_{36}H_{20} Cl NO_6, H Cl, Pt Cl_2$
Dicyancodein	$C_{36}H_{21}NO_6, 2 C_2N$
Metacetamin	C_6H_9N .

Während ich noch mit der vorhergehenden Untersuchung beschäftigt war, sandte ich dem Hrn. Prof. Miller zu Cambridge einige Krystalle von der Basis und dem schwefelsauren

Salze zur krystallographischen Messung. Hr. Prof. Miller war durch Geschäfte verhindert, mir die Resultate früh genug zu schicken, um sie der Abhandlung einverleiben zu können. Ich gebe dieselben als einen schätzenswerthen Beitrag zu den vorhergehenden Beobachtungen nachträglich.

Codein. — Krystallisirt im rhombischen System. Es bildet rhombische Prismen ∞P mit verschiedener Begränzung an den Enden. Bei der aus Alkohol krystallisirten Basis wird dieselbe durch die Endfläche OP , das Makrodoma $\bar{P}\infty$ und das Brachydoma $\check{P}\infty$, bei der aus Wasser krystallisirten blofs durch letzteres und ein zweites Brachydoma $\frac{1}{2}\check{P}\infty$ gebildet. Die Prismenflächen ∞P sind gewöhnlich von sehr ungleicher Ausbildung. Von dem Makrodoma $\bar{P}\infty$ wurden nur die beiden entgegengesetzten Flächen an demselben Krystall beobachtet, so dafs diese Form hemiëdrisch aufzutreten scheint. Spaltbarkeit nach OP .

Die Messung ergab :

Winkel in den Kanten des makrodiagonalen Hauptschnittes des Prismas ∞P	=	87° 40'
Winkel zwischen den Flächen ∞P und OP	=	90°
" " " " $\bar{P}\infty$ " OP	=	141° 37'
" " " " $\check{P}\infty$ " OP	=	140° 23'
" " " " $\frac{1}{2}\check{P}\infty$ " OP	=	157° 25'
" " " " $\check{P}\infty$ " ∞P	=	116° 18'
" " " " $\bar{P}\infty$ " ∞P	=	116° 45'
" " " " $\check{P}\infty$ " $\bar{P}\infty$	=	126° 57'.

Die Uebereinstimmung der verschiedenen Beobachtungen ist nicht sehr gut, so dafs die obigen Messungen blofs als annähernde zu betrachten sind.

Schwefelsaures Codein. — Rhombische Prismen ∞P mit dem Brachydoma $\check{P}\infty$ und dem Brachypinakoid $\infty\check{P}\infty$. Spaltbarkeit nach letzterem.

Es wurden durch Messung bestimmt :

Winkel in den Kanten des brachydiagonalen Hauptschnittes vom					
Prisma ∞P	$= 151^\circ 12'$
Winkel zwischen den Flächen	$\infty \overset{\vee}{P} \infty$	und	$\overset{\vee}{P} \infty$		$= 113^\circ 45'$
"	"	"	$\overset{\vee}{P} \infty$	"	$\overset{\vee}{P} \infty = 133^\circ 30'$
"	"	"	$\infty \overset{\vee}{P} \infty$	"	$\infty P = 104^\circ 24'$



Ueber die Löslichkeit des reinen Chlornatriums; von H. Fehling.

Die Angaben über die Löslichkeit von Chlornatrium sind abweichend, besonders finden sich Widersprüche darüber, ob dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur sich weniger löst, als bei Siedhitze. Behufs einer Arbeit über das spec. Gewicht von Salzsoolen von verschiedener Stärke, fand ich es für nöthig, hierüber Versuche anzustellen. Diese überzeugten mich bald, daß das Chlornatrium sich in der That bei Siedhitze in größerer Menge löst, als bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Lösung ward zuerst reines trocknes Steinsalz verwendet, welches etwa 0,0001 Unreinigkeiten enthält, später nahm ich trocknes Chlornatrium, welches aus reinem kohlensaurem Natron und reiner Salzsäure dargestellt war; mit beiden wurden gleiche Resultate erhalten.

Das *reine* Chlornatrium trocknet bei 100° langsam, aber vollständig aus; bei dieser Temperatur getrocknet, erleidet es auch bei 250° keinen Gewichtsverlust mehr.

Die Resultate sind nun folgende :

Eine concentrirte Steinsalzlösung ward etwas abgedampft, so daß ein Theil Salz sich abschied, nach dem vollständigen Erkalten ward die Lösung filtrirt und in einem verschlossenen Glase aufbewahrt, da sie in der Kälte Wasser aus der Luft anzog, in einer feuchten Nacht im October bis zu 8 Procenten.