Es ist diese Bildung ätherischer Oele oder diesen ähnlicher Stoffe durch die Gährung so höchst interessant, dass man mit Recht von ihrer Verfolgung wichtige Aufschlüsse über das organische Leben und die Bildung geruchvoller Stoffe der Pflanzenwelt erwarten darf.

Ueber die Wirkungen des Jods auf die organischen Salzbasen;

von
Pelletier.

Die Wirkung, welche die Salzbilder auf die organischen Salzbasen ausüben, ist noch nicht bekannt. Man weiss nicht, ob diese Körper sich mit den vegetabilischen Alkalien verbinden können, oder ob sie deren Zusammensetzung ändern. Bilden Jod, Brom, Chlor mit den Salzbasen Jodate und Jodüre, Bromate und Bromure, Chlorate und Chlorüre? Existiren Jodite, Bromite und Chlorite, oder wird die organische Base zersetzt, und wird in diesem Falle Chlor, Brom und Jod dem Wasserstoff substituirt? Ueber diese Hauptpunkte sollte diese Arbeit einiges Licht geben.

Wirkung des Jods auf Strychnin.

Das Strychnin erhielt durch Reiben mit der Hälfte seines Gewichts Jod eine bräunlichrothe Farbe; es wurde destillirtes Wasser zugegeben und das Reiben fortgesetzt; die darauf abfiltrirte Flüssigkeit war farblos, weder sauer noch alkalisch und enthielt nur Spuren von Jod und Strychnin.

Die auf dem Filter ungelöst gebliebene Materie wurde mit kochendem Wasser behandelt; die abfiltrirte leicht rosenroth gefärbte Flüssigkeit hinterliess nach dem Abrauchen

einen sehr geringen Rückstand, worauf wir bald zurückkommen werden.

Die im Wasser ungelöst gebliebene Substanz löste sich in kochendem Alkohol völlig auf. Aus der orangegelben Auflösung bildete sich durch Erkalten eine grosse Menge kleiner schuppiger Krystalle von orangegelber Farbe, wie Musivgold. Durch Abrauchen wurden aufs Neue dieselben Krystalle erhalten nur gegen Ende der Operation bildeten sich weisse nadelförmige Krystalle von hydrojodsaurem Strychnin.

Die gefärbte schuppige Substanz ist in kaltem Wasser nicht, in kochendem Wasser sehr wenig löslich ihr bestes Lösungsmittel ist kochender Alkohol von 36° Cartier, aus welcher Lösung sie aber beim Erkalten grösstentheils in glimmerartigen Blättchen sich wieder ausscheidet; Schwefeläther löst sie nicht auf.

Ihr Geschmack ist anfangs wenig merklich, nach einiger Zeit bitter und etwas adstringirend.

Bei der Temperatur des kochenden Wassers schmilzt sie nicht; auf einem Platinblech erhitzt erweicht sie, blähet sich auf, lässt Jod entweichen und wird verkohlt fast, sogleich, wenn der Geruch, welcher dem organischen Salzbasen beim Zersetzen durch Feuer eigenthümlich ist, sich entwickelt.

Die Säuren üben auf diese Substanz eine nach ihrer Natur und nach dem Grade ihrer Concentration verschiedene Wirkung aus. Im Allgemeinen wirken sie im sehr verdünnten Zustande bei der Kälte nicht merklich; durch ein langes Kochen scheiden sie Jod aus und nehmen Strychnin auf, welches durch Ammoniak wieder gefällt werden kann.

Concentrirte Salpetersäure scheidet, selbst in der Kälte, Jod aus und zersetzt die organische Substanz; concentrirte

Schwefelsäure wirkt ebenso, nur schwächer. Concentrirte Salzsäure zeigt in der Kälte keine Wirkung auf die glimmerartige Substanz, in der Wärme sondert sie Jod ab und nimmt Strychnin auf.

Ammoniak zeigt weder in der Kälte noch in der Wärme eine Wirkung, Kali und Natron wirken nur in der Wärme, es wird wenig Strychnin abgeschieden und in der Flüssigkeit findet man Kalium- oder Natriumjodür.

Zur Bestimmung der Verhältnisse, in welchen das Jod und Strychnin sich verbinden, habe ich das salpetersaure Silber benutzt, welches, selbst in der Kälte, rasch auf das Strychninjodür wirkt; es scheidet sich Jodsilber aus und das veränderte Strychnin (wie später gezeigt wird) bleibt in der Flüssigkeit, mit Salpetersäure verbunden, zurück.

0,74 Gram. Strychninjodür, im luftleeren Raume getrocknet, gaben, mit salpetersaurem Silber behandelt, 0,497 Jodsilber = 0,262 Jod, wornach 100 Strychninjodür 35,50 Jod enthalten.

Bei einem zweiten Versuche ergaben sich 34,30 Jod in 100 Strychninjodür.

Die Menge des Strychnins wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt.

0,512 Strychninjodür gaben 0,93 Kohlensäure = 0,257 Kohlenstoff, d. i. 54,101 Kohlenstoff in 100 Strychninjodür. Da nun 100 Strychnin 77,20 Kohlenstoff enthalten, so entsprechen die 54,101 Kohlenstoff 67,48 *) Strychnin. Hiernach ist das Strychninodür zusammengesetzt aus:

*) So steht im Original (*Annales de Chem. et de Phys.* LXIII. 168.) Diese Zahl kann aber nicht richtig seyn, wie die Nachrechnung ergibt. Vergl. auch *Annal. der Pharmac.* XXII. 116.

2 At. Jod . . .	1579,50	. . .	34,70
1 — Strychnin . .	2969,80	. . .	65,30
	<u>4549,30</u>		<u>100,00.</u>

Da im Allgemeinen das Jod mit den Metallen im Verhältniss von 2 Atomen gegen ein Atom Metall sich verbindet, so wird man das Strychninjodür als ein Protojodür, mit der Formel St J^2 , betrachten können, und würde bei dieser Annahme, nach Umbildung des Jods in Jodsäure ein Jodat entstehen, mit folgender Formel: $\text{J}^2 \text{O}^5 + \text{St}$.

1 At. Jodsäure . .	2079,50	. . .	41,18
1 — Strychnin . .	2969,50	. . .	58,82.

Es wurde daher jodsaures Strychnin dargestellt, indem man auf gepulvertes in warmen Wasser vertheiltes Strychnin Jodsäure wirken liess, mit Vermeidung eines Ueberschusses der letztern. Das Salz erscheint in perlmutterglänzenden nadelförmigen Krystallen.

Die Analyse desselben mit salpetersaurem Silber ergab 42,72 Jodsäure und durch Verbrennung mit Kupferoxyd 59,89 Strychnin, auf 100 Theilen Strychninjodat mithin:

Jodsäure	42,72	. . .	41,64
Strychnin	59,89	. . .	58,36
	<u>102,61</u>		<u>100,00.</u>

Dieses stimmt mit der theoretischen Berechnung überein und zeigt, dass das Strychninjodat ein neutrales Salz ist, gebildet aus einem Atome Jodsäure und einem Atome Strychnin.

Zur Analyse des Strychninjodats, welche im Allgemeinen bei den organischen Jodaten überhaupt mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist, wurde dasselbe in der hinreichenden Menge Wasser gelöst, durch einen Ueberschuss von Kali zersetzt und die Flüssigkeit ohne Filtriren, in derselben Schale abgeraucht, wobei ein Rückstand von Kalijodat, von überschüssigem Kali und dem abgeschiedenen

Strychnin blieb. Das Strychnin wurde durch Calciniren zerstört, wobei etwas Salpeter zugesetzt wurde, damit die Kohle verbrenne; das Kaliumjodür wurde in Wasser gelöst, durch salpetersaures Silber gefällt, der Niederschlag, stets in derselben Schale, mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, um das Silberoxyd zu entfernen und metallisches Jodür zu erhalten. Man muss sich hüten, den Kaliüberschuss vor dem Zusatz von salpetersaurem Silber durch Salpetersäure zu sättigen, weil dadurch etwas Jod abgeschieden und ein Verlust in der Analyse hervorgebracht würde. Die Salpetersäure wirkt so auf das Kaliumjodür, dass selbst vor dem völligen Sättigen des Kali überschüssiges Jod abgeschieden wird.

Hydriodsaures Strychnin.

Das hydriodsaure Strychnin und die übrigen Salze der Hydriodsäure mit den Alkaliden sind, soviel ich weiss, noch nicht beschrieben und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht untersucht worden. Die Hydriodsäure bildet mit dem Strychnin ein wenig lösliches Salz, welches man erhält durch directe Verbindung der Säure mit dem Strychnin, oder durch Zersetzung eines löslichen Strychninsalzes durch ein Alkali Hydriodat. Dieses Salz ist weiss, besteht aus aneinanderhangenden kleinen Blättchen oder platten Nadeln; ungeachtet der geringen Löslichkeit in kaltem Wasser ist der Geschmack sehr bitter. Es löst sich mehr in Alkohol als im Wasser und zeigt keine Reaction auf das Lackmuspapier. Es efflorescirt nicht, verliert im luftleeren Raume fast nichts von seinem Gewichte; es kann deshalb als frei vom Krystallisationswasser angesehen werden.

Die Analyse ergab in 100 Theilen des Salzes, mittelst salpetersaurem Silber, 26,31 Hydriodsäure und durch Verbrennen mit Kupferoxyd 72,30 Strychnin.

Das hydriodsaure Strychnin kann demnach als ein sesquibasisches Salz angesehen werden, zusammengesetzt aus:

Hydriodsaure 1 At.	1591,98	.	.	26,33
Strychnin, 1½ At.	4454,70	.	.	73,67
	<u>6046,68</u>	.	.	<u>100,00</u>

Das neutrale Hydriodat habe ich nicht darstellen können. Sollte es in der Auflösung existiren, so müsste im Augenblick der Krystallisation etwas Säure sich abscheiden, wodurch es in einen basischen, für die Krystallisation günstigeren Zustand überginge. Das neutrale Hydriodat würde zusammengesetzt seyn aus:

Hydriodsaure 1 At.	1591,98	.	.	34,85
Strychnin 1 At.	2969,80	.	.	65,15
	<u>4561,78</u>	.	.	<u>100,00</u>

Diese hypothetische Betrachtung führt uns zu einer merkwürdigen Reaction, welche für die Theorie der organischen Jodüre wichtig ist.

Wenn man zu einer Auflösung von hydriodsaurem Strychnin eine Lösung von neutralem Jodat derselben Base giebt, so findet keine scheinbare Zersetzung statt; wenn man aber statt des neutralen Jodats ein saures Jodat oder Jodsäure nimmt, so entsteht sogleich ein brauner Niederschlag von Strychninjodür und freiem Jod. Beim Maceriren in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kali löst sich der Jodüberschuss auf, das Jodür erhält seine eigenthümliche orangegelbe Farbe und wird nicht weiter vom doppeltkohlensaurem Kali angegriffen.

Diese Reaction lässt sich leicht erklären, wenn man das neutrale hydriodsaure Strychnin ansieht als eine Zusammensetzung von 1½ At. Strychnin und 1 At. Hydriodsäure und diese selbst aus 2 At. Jod und 2 At. Wasserstoff. Zur Zersetzung von 1½ At. Jodsäure sind erforderlich 5 Atome hydriodsaures Strychnin:

Nach Abziehen von $O_5 + H_{10}$, welche Wasser bilden, wird bleiben:

nämlich Strychnin-Jodür und 2 Atome Jod von der Jodsäure.

Setzt man zu einem Gemenge von neutralem Strychnin-Jodat und neutralem oder basischem Hydriodat eine freie Säure, so bildet sich sogleich ein brauner Niederschlag aus Strychnin-Jodür und freiem Jod. Diese Reaction findet im Vorstehenden ihre Erklärung.

Ueber die Wirkung des Jods auf Brucin.

Das Brucin nimmt bei Berührung mit Jod fast augenblicklich eine bräunlichgelbe Farbe an; mit Wasser erhitzt, entweicht aus dem Gemenge anfangs etwas Jod; die Materie erweicht sich, ohne jedoch in völligen Fluss zu kommen; durch das Erkalten wird sie brüchig. Das abfiltrirte Wasser hinterlässt nach Verdunsten eine analoge braune Substanz, mit einigen Spuren von braunen Krystallen.

Alkohol von 36° löst in der Wärme die Masse völlig auf; beim Erkalten scheidet sich ein sehr leichtes braunes Pulver aus; auch durch langsames Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge erhält man anfangs noch braune Substanz, zuletzt aber durchscheinende vierseitige Prismen von hydriodsaurem Brucin.

Die Bildung des hydriodsauren Brucins scheint von der Reaction des Jods auf den Alkohol abzuhängen, denn bei Behandlung mit Wasser bildet sich ebenfalls braune Materie, aber nur Spuren von Hydriodat.

Die braune Substanz ergab sich durch die Untersuchung als ein Brucin Jodür. Es verhält sich gegen die chemischen Agentien ähnlich wie das Strychninjodür. Mit concentrirter Salpetersäure erscheint die schöne rothe Farbe, welche für das Brucin charakteristisch ist.

Merkwürdig ist, dass: dies Jodür nicht, wie das des Strychnins, ein Protojodür, sondern ein dem sauren Jodate entsprechendes Bijodür, aus 4 Atomen Jod und 1 At. Brucin, darstellt. Die Analyse mittelst salpetersaurem Silber ergab:

Jod	45,717
Brucin	54,283.

Das Atomengewicht des Brucins gleich 3447,66 gesetzt, giebt:

4 At. Jod	3159,00	47,81
1 — Brucin	3447,66	52,19
	<hr/>	
	6606,66	100,00.

Die Analyse mit salpetersaurem Silber ergab etwas weniger Jod, es entweicht aber dabei immer etwas Jod.

Bei dieser Analyse beobachtete ich, dass in dem Augenblicke, wo die völlig neutrale, verdünnte Lösung des salpetersauren Silbers das Brucinjodür berührt, sogleich eine rothe Farbe erscheint, welche das Brucin bekanntlich nur durch concentrirte Salpetersäure erhält, und im entgegengesetzten Falle ein ungefärbtes neutrales oder saures salpetersaures Brucin entsteht. Dieses Phänomen muss wahrscheinlich dem Sauerstoff des Silberoxydes zugeschrieben werden, welcher, da er nicht entweicht, im Augenblick wo das Silber zur Vereinigung mit dem Jod reducirt wird, mit dem Brucin sich verbinden muss.

Giebt man zu einer kalten alkoholischen Auflösung des Brucins Jodtinctur in einer Menge, welche zur Bildung des Bijodürs nicht hinreicht, so fällt ein orangegelbes Pulver zu Boden. Dies ist einfaches Brucinjodür, mit 2 Atomen Jod. 1,035 dieses Jodürs gaben 0,64 Jodsilber, wornach dasselbe zusammengesetzt ist aus:

Jod	33,32
Brucin	66,68,

Die Theorie würde geben:

Jod 2 At.	1579,50	31,39
Brucin 1 At.	3447,66	68,61
	5027,16	100,00

Diese Verhältnisse müssen angenommen werden, da das analysirte Jodür Spuren von Bijodür enthalten konnte.

Jodsaures Brucin.

Die Jodsäure kann sich direct mit dem Brucin verbinden. Serullas hat diese Verbindung, jedoch nur mit den wenigen Worten beschrieben: „Das Brucin verbindet sich mit der Jodsäure, man erhält aber keine bestimmte Krystalle. Die Flüssigkeit ist roth gefärbt. Wenn man kleine spiessige Krystalle bemerkt, welche sich zuerst bilden, so rühren diese von der Bittererde her, welche ein weniger lösliches Jodat bildet. Die Salpetersäure färbt das jodsaure Brucin roth.“

Meine Beobachtungen stimmen nicht völlig mit denen von Serullas überein, wesshalb ich sie mittheile.

Das Brucin kann sich ohne Reaction mit der Jodsäure verbinden. Bei einem Ueberschuss der Jodsäure erscheint die Lösung roth gefärbt, sonst aber ist sie ungefärbt. Das neutrale Jodat kann nur in Auflösung existiren; durch Abrauchen und Ruhe der Lösung des neutralen Jodats erhält man zwei Salze: das eine ist opak und seidenartig, das andere durchscheinend, hart und in vierseitigen Prismen. Das erstere enthält einen Ueberschuss der Base und macht das durch eine Säure geröthete Lackmuspapier wieder blau; das zweite ist sauer und röthet das blaue Lackmuspapier. Das basische Salz bildet sich selbst oft beim Krystallisiren einer Lösung des schwach sauren Jodats.

Hydriodsaures Brucin.

Dieses Salz, welches man durch directe Behandlung des Brucins mit Hydriodsäure darstellen kann, unterscheidet

sich im Aeussern von hydriodsauren Strychnin; es bildet durchscheinende Krystalle, vierseitige Tafeln oder sehr kurze vierseitige Prismen. Obgleich in kaltem Wasser wenig löslich, ist es doch löslicher als das hydriodsaure Strychnin. Es löst sich mehr im warmen als im kalten Wasser und krystallisirt durch Erkalten. Es ist im Alkohol löslicher als im Wasser. Man kann es auch durch doppelte Zersetzung darstellen, z. B. wenn man zu schwefelsaurem Brucin hydriodsaures Kali giebt:

1,027 hydriodsauren Brucins, im luftleeren Raume getrocknet, gaben 0,448 Jodsilber und 0,5 des Hydriodats durch Verbrennen 0,983 Kohlensäure. Hiernach besteht das hydriodsaure Brucin in 100 Theilen aus:

Hydriodsäure	23,69
Brucin	76,59
	<hr/>
	3 100,28.

und kann angesehen werden als bestehend aus:

Brucin 1 At.	5171,49	76,74
Hydriodsäure 1 At.	1591,98	23,53
	<hr/>	
	6763,47	100,00.

Die Erscheinungen, welche wir bei Behandlung des hydriodsauren Strychnins mit Jodsäure oder beim Zusatz einer Säure zu einem Gemenge von Jodat und Hydriodat beobachtet haben, finden auch mit hydriodsaurem und jodsaurem Brucin statt. Es bildet sich sogleich ein brauner Niederschlag, von Brucin-Bijodür mit einem Ueberschuss von Jod, welchen man durch doppelt kohlensaures Kali entfernen kann. Folgende Formel drückt diese Bildung aus:

Wirkung des Jods auf Cinchonin.

Wird Cinchonin mit ungefähr der Hälfte seines Gewichts Jod zusammen gerieben und darauf mit Alkohol von

36° behandelt, so löst sich alles auf und durch freiwillige Verdunstung erhält man das Cinchoninjodür in safranfarbigen Tafeln. Am Ende der Verdunstung scheidet sich hydriodsaures Cinchonin in champignonartigen Krystallen aus. Bei Behandlung mit kochendem Wasser löst sich das Hydriodat auf und das Jodür bleibt im geschmolzenen Zustande zurück.

Das hydriodsaure Cinchonin hat in Masse eine sehr dunkel safrangelbe Farbe, in Pulverform ist diese heller, der Geschmack schwach bitter. Beim Erhitzen erweicht es sich, kommt aber nur bei + 80° in vollen Fluss. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, sehr wenig in kochendem und ist löslich in Alkohol und Aether.

Durch successive Behandlung mit sauren und alkalischen Auflösungen wird es, wie auch die zuvor beschriebenen Jodüre, zersetzt.

Die Analyse mit salpetersaurem Silber ergab:

Jod	23,87
Cinchonin	71,13
	<hr/> 100,00.

Dies entspricht der Zusammensetzung:

Jod, 1 At.	789,75	28,90
Cinchonin, 1 At.	1942,05	71,10
	<hr/> 2731,80	<hr/> 100,00.

Das *neutrale jodsaure Cinchonin* würde, nach der Analyse des Jodürs berechnet, bestehen aus 1 At. Cinchonin und $\frac{1}{2}$ At. Jodsäure:

$\frac{1}{2}$ At. Jodsäure	1039,75	34,86
1 At. Cinchonin	1942,05	65,14
	<hr/> 2981,80	<hr/> 100,00.

Nach der Analyse von Serullas, welche hiermit übereinstimmt, besteht dasselbe aus:

Jodsäure	33,85
Cinchonin	65,15
	<hr/> 99,00.

Der Beschreibung, welche Serullas von diesem Salze gegeben hat, haben wir nichts hinzuzufügen, als dass es im Wasser sehr löslich ist. Diese grosse Löslichkeit eines in Alkohol unlöslichen Salzes ist merkwürdig.

Die Hydiiodsäure verbindet sich sehr leicht mit dem Cinchonin. Dieses Salz krystallisirt in durchscheinenden feinen, perlmutterartig glänzenden Nadeln, ist im kalten Wasser wenig, mehr in heissem löslich und krystallisirt durch Erkalten. Der anfangs wenig merkliche Geschmack ist nach einigen Augenblicken bitter und wie metallisch. Das hydiiodsaure und das jodsaure Cinchonin können einige Zeit neben einander bestehen, ohne dass sie sich zersetzen. Auf die Dauer aber, vorzüglich wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind, entsteht ein Niederschlag von Jodür; beim Einfluss einer Säure geht die Zersetzung sehr rasch vor sich; das Jodür enthält einen Ueberschuss von freiem Jod, wie in den erwähnten analogen Fällen.

Wirkung des Jods auf Chinin.

Das Jod verbindet sich mit dem Chinin ebenso wie mit dem Cinchonin. Es ist schwer, diese beiden Jodüre zu unterscheiden: dasselbe Ansehn, dieselbe Farbe, gleichen Geschmack und gleiche Schmelzbarkeit; oder es sind diese Verschiedenheiten so gering, dass man zur Unterscheidung beider Jodüre, zur Abscheidung der Base seine Zuflucht nehmen muss.

Das Chininjodür ist, nach der Analyse, zusammengesetzt aus:

Jod	30,31
Chinin	69,69
	<hr/>
	100,00.

Wahrscheinlich enthielt aber das analysirte Jodür etwas

überschüssiges Jod; es sind nämlich diese Jodüre von resinoidischer Form sehr schwierig ganz frei von jedem Ueberschuss an Jod oder der Base darzustellen.

Die Zusammensetzung des Cinchoninjodürs und selbst die obige Analyse, sprechen indess für eine Zusammensetzung des Chininjodürs aus:

Jod, 1 At.	.	.	789,75	.	.	27,75
Chinin, 1 At.	.	.	2055,53	.	.	72,25
			<hr/> 2845,28	.	.	<hr/> 100,00.

Die Jodsäure verbindet sich mit dem Chinin, wie dies Serullas gezeigt hat. Ich habe gefunden, dass das Chininjodat, im neutralen Zustande, viel weniger löslich ist, als das vom Cinchonin. Nach der Zusammensetzung des Jodürs berechnet, besteht das Chininjodat aus:

Jodsäure, $\frac{1}{2}$ At.	.	.	1039,75	.	.	33,59
Chinin, 1 At.	.	.	2055,53	.	.	66,41
			<hr/> 3095,28	.	.	<hr/> 100,00.

Das *hydriodsaure Chinin*, welches durch directe Verbindung, wie durch doppelte Zersetzung dargestellt werden kann, ist weniger löslich als das hydriodsaure Cinchonin. Seine Krystalle sind zarter, weniger durchscheinend und bilden warzenförmige Gruppen.

Wirkung des Jods auf Morphin.

Auf das Morphin äussert das Jod eine viel complicirtere Wirkung, als auf die anderen Alkaloide. Wenn man Morphin mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts trocknen Jods reibt, so wird die Masse röthlich braun und der Geruch des Jods verschwindet; aber nach einigen Stunden verändert sich ihre Farbe, sie wird violett braun und selbst schwarz, zugleich entwickelt sich wieder der Geruch des Jods, als wenn das Jod aus seiner Verbindung mit dem Morphin nach einer gewissen Zeit sich wieder absonderte.

Wird das Morphin mit der Hälfte seines Gewichts Jod gerieben, so finden dieselben Erscheinungen statt, nur ist die Reaction viel schneller als im ersten Versuche. Das Jodür löst sich nicht in kaltem Wasser, aber in kochendem, wenn dasselbe in sehr grosser Menge zugesetzt wird. Die Flüssigkeiten waren sauer bei Anwendung der Hälfte Jod, bei geringerer Menge des letzteren neutral; sie enthielten aber viel hydriodsaures Morphin aufgelöst. Dieses Auftreten der Säure und diese Bildung von Hydriodsäure ist hier merkwürdig, weil bei den anderen organischen Alkaloiden die saure Reaction nicht hervorgebracht wird.

Ein Gemenge von gleichen Theilen Jod und Morphin mit Alkohol behandelt, wurde beim Kochen völlig davon aufgelöst. Die Flüssigkeit war sauer und gab durch freiwillige Verdunstung eine braunrothe Materie. Am Ende blieb eine wässrige, wenig gefärbte Flüssigkeit zurück, welche abgossen und in einem anderen Gefässe verdunstet, Krystalle von hydriodsaurem Morphin gab, die durch dieselbe Substanz stark gefärbt waren.

Welches ist die Natur der braunrothen Substanz? Ist sie Morphinjodür, wie man nach den schon bekannten Thatsachen glauben sollte? Um mich davon zu überzeugen, behandelte ich die Materie mit schwachen, sauren und alkalischen Lösungen, aber diese in der Kälte unlösliche Substanz löste sich in der Wärme, und schied sich beim Erkalten unverändert wieder aus. Die abfiltrirten Flüssigkeiten zeigten nur Spuren von Morphin.

Ich musste jetzt complicirtere Wege einschlagen, wandte nach einander Metalle, Oxyde und metallische Salze an, konnte jedoch niemals Morphin erhalten, wenn das Jod in hinreichender Menge angewandt war.

Bei einem anderen Versuche behandelte ich die fein gepulverte, in Wasser vertheilte braune Materie mit einem

Strom Schwefelwasserstoff. Ich beabsichtigte dadurch das Jod in Hydriodsäure umzubilden und ein Hydriodat zu erhalten, woraus man leicht das Morphin oder die dasselbe ersetzende Substanz abscheiden könnte. Die Substanz löste sich wirklich grösstentheils auf. Die filtrirte Flüssigkeit war farblos, klar und durchsichtig; durch Zusatz von Ammoniak wurde die Hydriodsäure darin abgeschieden, worauf sie sogleich schmutzig roth gefärbt erschien. Der entstandene sehr leichte Niederschlag entsprach keineswegs der Menge des angewendeten Morphins und zeigte nur Spuren dieser Substanz; die Flüssigkeiten enthielten jedoch eine organische Substanz.

Wenn man die Flüssigkeit, anstatt sie mit einem Alkali zu behandeln, durch Wärme concentrirt und dadurch den Schwefelwasserstoff entfernt, so bildet sich wieder eine braune Materie, ähnlich der, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt wurde. Es scheint demnach, dass die Hydriodsäure unter dem dreifachen Einfluss der Luft, der Wärme und der organischen Substanz, wieder in den Zustand des Jods zurückkehrt, um sich aufs Neue mit der Materie (verändertes Morphin) zu verbinden und mit derselben auszuscheiden.

Lässt man durch eine Auflösung von hydriodsaurem Morphin (welches man direct bereiten kann) Chlor streichen, wobei jedoch sorgfältig ein Ueberschuss vermieden werden muss, so bildet sich sogleich ein röthlichgelber, sehr leichter und sehr voluminöser Niederschlag, welcher bald schwarz wird, im Volumen beträchtlich abnimmt und Jod abscheidet, welches letztere durch seine Farbe und Geruch sich offenbart. Die filtrirten Flüssigkeiten sind ungefärbt, durch Abrauchen aber werden sie gelb und es entweicht Salzsäure. Setzt man Ammoniak zu der Flüssigkeit, so entsteht ein äusserst leichter Niederschlag, welcher nur Spuren von

Morphin enthält. Die organische Materie bleibt in der Flüssigkeit zurück; diese wird durch Aussetzen an die Luft rothbraun.

Die Wirkung des Jods auf das Morphin wird durch die Gegenwart einer Säure nicht aufgehoben. Setzt man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Morphin Jod und erwärmt, so wird die Flüssigkeit röthlichgelb, und, wenigstens wenn die Masse der Flüssigkeit nicht zu gross ist, scheidet sich beim Erkalten eine röthlichbraune Substanz aus, welche alle Eigenschaften von der durch directe Behandlung des Morphin mit Jod erhaltenen, besitzt. Bei diesem Versuche wird Schwefelsäure frei.

Vergleicht man diese Erscheinungen, so wird man zu dem Schluss geführt, dass, wenn auch das Morphin direct mit dem Jod sich verbindet, diese Verbindung doch nur eine ephemere Existenz hat. Man kann wirklich das orangegelbe Pulver, welches sich anfangs beim Reiben des Jods mit Morphin, bevor die Reaction statt gefunden hat, bildet und das durch Zusatz von Chlor zu hydriodsaurem Morphin erhaltene, als ein Morphin-Jodür ansehen. Aber dieses Jodür kann nur kurze Zeit bestehen. Die daraus entstehende röthlichbraune Substanz ist aber eine Verbindung des Jods mit einer, vom Morphin ganz verschiedenen organischen Substanz, wie die angeführten Versuche hinreichend beweisen. Aber wenn man dennoch diese Verbindung als ein Jodür des Morphins betrachten wollte, in welchem das Morphin in seiner eigenthümlichen Natur enthalten wäre, obgleich man es daraus nicht ohne Veränderung abscheiden kann, so müsste man, bei Bestimmung des Jods auf dem bekannten Wege und bei Ermittlung des Morphins, aus der Kohlensäure durch Verbrennung mit Kupferoxyd, einer rationellen Formel sich nähernde Zahlen erhalten.

Die Analysen ergeben aber

Jod (durch salpetersaures Silber erhalten)	35,34
Morphin (durch Verbrennung ermittelt) .	58,21
	<hr/> 93,55.

Hiernach findet ein Verlust von 6,45 statt, welcher einen möglichen Irrthum übersteigt. Wenn wir andererseits die Zusammensetzung eines Morphinjodürs theoretisch berechnen, so finden wir eine der folgenden Formeln:

1 At. Morphin	3600,32	.	.	82,02
1 At. Jod . . .	789,75	.	.	17,98
	<hr/> 4390,07	.	.	100,00.
1 At. Morphin . .	3600,32	.	.	69,50
2 At. Jod . . .	1579,50	.	.	30,50
	<hr/> 5179,82	.	.	100,00.
1 At. Morphin . .	3600,32	.	.	53,26
4 At. Jod . . .	3159,00	.	.	46,74
	<hr/> 6759,32	.	.	100,00.

Mit keiner dieser Formeln stimmt das Resultat der Analyse, durch welche 35,34 Jod gefunden wurden, so überein, dass man sie annehmen könne.

Da nun das Jod mit dem Morphin keine stabile Verbindung bilden kann, sondern darauf zersetzend wirkt, so blieb noch übrig, die Materie, welche sich bei dieser Reaction bildet, zu untersuchen und sie, wo möglich, zu isoliren. Ich muss aber gestehen, dass es, ungeachtet der vielen und weitläufigen Versuche, mir nicht gelungen ist, diese Frage zu lösen und desshalb das Ende der Versuche über die Wirkung des Chlors auf das Morphin abwarten werde. Doch will ich noch einen Versuch anführen, welcher sich auf diesen Gegenstand bezieht.

Wenn man das Product der Reaction des Jods auf Morphin mit Quecksilber reibt und dabei die Berührung durch etwas Alkohol befördert, so verliert die braunrothe

Materie fast augenblicklich ihre Farbe und das Quecksilber wird zu Protojodür.

Wird die Masse mit Alkohol behandelt, so zeigen die Flüssigkeiten nicht mehr die orangerothe oder selbst braune Farbe, welche die Materie dem Alkohol ertheilt, sondern ist nur leicht bernsteinfarbig, und durch Verdunstung erhält man eine gelbe Substanz, die anfangs geschmacklos, aber bald einen brennenden und anhaltenden Geschmack entwickelt. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich; kochendes Wasser nimmt merkliche Mengen davon auf; die heiss filtrirten Lösungen werden durch Erkalten trübe und milchig.

Alkohol verhält sich ebenso wie Wasser, nur ist seine lösende Kraft grösser. Leider konnte die Verbindung aus ihren Lösungen nicht krystallisirt erhalten werden.

Diese Substanz ist in alkalischen Flüssigkeiten sehr löslich, selbst in sehr verdünntem Ammoniak und es scheidet sich aus der Lösung kein Morphin ab.

Sie ist unlöslich in Säuren, erhitzt schmilzt sie und wird darauf, unter Entwicklung von Ammoniak, zersetzt, aber ohne Entwicklung von Joddämpfen. Jedoch giebt sie, mit salpetersaurem Silber behandelt, viel Jodsilber.

Da diese Materie beim Erhitzen keine Spur von Jod entwickelt, das Stärkmehl nicht blau färbt und dennoch Jod enthält, so könnte man sie als das Product der Einwirkung des Jods auf das Morphin betrachten, worin das Jod einen Bestandtheil ausmacht; als ich nun zur Elementaranalyse derselben schreiten wollte, fand ich, dass sie stets eine veränderliche Menge Jodquecksilber enthielt, wovon sie nicht zu trennen war, als durch Mittel, die die organische Materie selbst veränderten.

Es bleibt mir noch übrig, einige Worte über die Wirkung der Jodsäure auf das Morphin anzuführen.

Serullas hat gezeigt, dass die Jodsäure, welche sich

mit den anderen organischen Salzbasen verbindet, auf das Morphin und dessen Salze zersetzend wirkt; dass im Augenblick der Berührung die Materie braungelb wurde, dass Jod frei war, welches sich durch seinen Geruch und seine Wirkung auf Stärkmehl offenbarte; dass sich zwei Materien bilden: eine, rosenroth, im Wasser löslich; die andere, bräunlichgelb, wenig löslich. Die bräunlichgelbe Substanz ist nach Serullas eine Verbindung von verändertem Morphin mit Jod und Jodsäure; über die Natur der rosenrothen Materie spricht er sich nicht aus.

Die von Serullas angeführten Thatsachen sind wichtig. Die Wirkung des Jods auf das Morphin giebt ein ausgezeichnetes Mittel, die kleinsten Spuren von Morphin zu entdecken und umgekehrt, das Jod im Zustande der Jodsäure zu erkennen; ich werde einige Beobachtungen zu denen dieses gelehrten Chemikers hinzufügen.

Wenn man zu Morphin Jodsäure giebt, so besteht die erste Wirkung in der Reduction der Jodsäure. Der Sauerstoff der Jodsäure verbindet sich mit den Elementen des Morphins, wahrscheinlich mit dem Wasserstoff. Dadurch entsteht die rosenrothe Substanz, wie durch Behandlung des Morphins mit concentrirter Salpetersäure. Sobald aber Jod frei geworden und noch freies Morphin vorhanden ist, verbindet sich das Jod damit und es entsteht die von uns erwähnte orangebraune Substanz. Wenn man diese braune Materie, die durch directe Einwirkung des Jods auf Morphin erhaltene, aufs Neue mit Jodsäure behandelt, so bildet sich wieder die rosenrothe Materie.

Diese Erklärung der Phänomene, welche die Wirkung der Jodsäure auf das Morphin begleiten, wurde von Serullas nicht gegeben, weil dieser Chemiker sich nicht mit der directen Wirkung des Jods auf das Morphin beschäftigte; jedenfalls verdient die Vergleichung der rothen Materie,

durch die oxydirende Wirkung der Jodsäure auf das Morphin erhalten, mit der durch analoge Wirkung der Salpetersäure entstehenden, weiter untersucht zu werden.

Die *Hydriodsäure* verbindet sich direct mit dem Morphin zu einem weissen, seidenglänzenden Salze, welches löslicher ist als die Hydriodate der anderen Alkaloide.

Das in der Hydriodsäure schon mit Wasserstoff gesättigte Jod kann hier auf das Morphin keine zersetzende Wirkung äussern. Wenn man aber diesen Wasserstoff aus dem Hydriodate abscheidet, beginnt sogleich die Reaction des freien Jods auf das Morphin.

Wirkung des Jods auf das Codein.

Die Wirkung des Jods auf das Codein beweiset die Verschiedenheit zwischen dem Morphin und dem von Robiquet im Opium gefundenen neuen Alkaloide, und zeigt, dass das Codein weder eine Zusammensetzung mit, noch ein Product vom Morphin ist, wofür man es neuerdings angesehen hat.

Das Jod und Codein können sich direct verbinden. Das Jodür ist braun, im Wasser wenig löslich. Behandelt man Codein mit einer alkoholischen Jodauflösung, so bildet sich ebenfalls Jodür, zugleich aber auch hydriodsaures Codein. Von allen untersuchten Alkaloiden bildet das Codein mit Jod und Alkohol am meisten Hydriodat; vielleicht wegen der grössern Auflöslichkeit des Codeins.

Dieses Hydriodat findet sich in den Mutterlaugen und ist durch Jodür gefärbt. Durch directe Verbindung des Codeins mit Hydriodsäure kann man es sehr weiss erhalten.

In vielen äusseren Eigenschaften ist es dem hydriodsauren Morphin ähnlich; unterscheidet sich aber dadurch wesentlich davon, dass Ammoniak daraus die Base nicht abscheidet.

Die *Jodsäure* verbindet sich direct mit dem Codein. Ich habe dies Jodat jedoch nur bei einem Ueberschuss der Säure im krystallisirten Zustande darstellen können, in platten, sehr feinen fächerförmig zusammengehäuften Nadeln.

Diese Krystalle waren, ungeachtet das Codein bei der Bereitung in Aether gelöst war, durch eine bräunlichgelbe Substanz etwas gefärbt, die aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Jodats entfernt werden konnte. Diese Farbe schien von etwas Morphin herzurühren, welches von Codein zurückgehalten war. Vielleicht hängen auch die Verschiedenheiten in den Analysen über die Zusammensetzung des Codeins von der Gegenwart einer geringen Menge Morphins ab. Das aus weissem Jodat abgeschiedene Codein würde demnach im höchsten Grade der Reinheit seyn.

F o l g e r u n g e n .

Aus den vorstehenden Thatsachen lassen sich folgende allgemeine Schlüsse ableiten :

1) Das Jod kann sich mit den meisten organischen Salzbasen zu bestimmten Verbindungen in atomischen Verhältnissen des Jods und der Base vereinigen; so giebt das Strychnin ein krystallisirbares Jodür aus zwei Atomen Jod und einem Atome der Base; das Brucin zwei Jodüre, eins aus 2 At. Jod und 1 At. Base, das andere aus 4 At. Jod auf 1 At. Base; das Cinchonin und Chinin geben jedes ein Jodür, worin das Jod und die Base zu gleichen Atomen sich vereint finden.

2) Die organischen Salzbasen verbinden sich mit der Jodsäure zu neutralen und zu sauren Salzen, in welchen die Säure und die Base in den Verhältnissen sich finden, welche die Theorie anzeigt, und welche den respectiven Jodüren entsprechen.

3) Die Hydriodsäure verbindet sich mit allen organi-

schen Salzbasen zu Salzen, welche sich leicht mit einem Ueberschuss der Base verbinden. Das hydriodsaure Strychnin und Brucin sind, nach der Analyse, sesquibasische Salze ohne Krystallisationswasser.

4) Die organischen Hydriodate werden durch Jodsäure zersetzt; es scheidet sich Jod aus der Jodsäure ab, während das Hydriodat in Jodür sich verwandelt.

5) In seiner Wirkung auf das Morphin zeigt das Jod eine sehr merkwürdige Ausnahme; es reagirt zersetzend auf diese Base. Ein Theil des Jods verbindet sich mit Wasserstoff aus dem Morphin zu freier Hydriodsäure; während der andere Theil des Jods mit einer aus dem Morphin entstehenden organischen Substanz sich verbindet, ohne dass man eine Spur des Morphins wiederfinden kann, wenn das Jod in hinreichender Menge angewandt wurde.

6) Lässt man Jodsäure auf Morphin wirken, so verliert die Jodsäure ihren Sauerstoff, welcher sich mit den Bestandtheilen eines Theils des Morphins zu rother Substanz verbindet, wie es mit Salpetersäure statt findet; das freige-wordene Jod wirkt auf einen anderen Theil Morphin, wie bei directer Berührung, jedoch kann diese Verbindung der Einwirkung einer neuen Menge Jodsäure nicht widerstehen, welche sie völlig in Jod und rothe Materie umbildet.

7) Endlich ist das Codein von dem Morphin, hinsichtlich der Einwirkung, welche das Jod darauf ausübt, wesentlich verschieden, und nähert sich ersteres den übrigen Salzbasen, welche sich direct mit dem Jod vereinigen.

Es wäre interessant und selbst nützlich zu untersuchen, ob das Jod durch seine Verbindung mit den organischen Salzbasen auch ihre Wirkung auf die thierische Oeconomie zerstörte. Dr. Donné beschäftigt sich mit diesen Versuchen, welche noch nicht beendet sind.