

LII.

Einige neue basische Produkte von der
Zersetzung der Pflanzenalkaloide.

Von

H. How.

(Quart. Journ. VI, 2. Jul. 1853, p. 125.)

Die Untersuchungen des Verf. erstreckten sich hauptsächlich auf die Einwirkung, welche die Haloidverbindungen der Alkoholradicale auf vegetabilische Basen äussern.

Die zuerst von Laurent für das Morphin als wahre Formel des reinen Alkaloids gegebene Zusammensetzung ist $C_{34}H_{19}NO_6$, die von Anderson für das Codein aufgestellte $C_{36}H_{21}NO_6$, sie unterscheiden sich beide durch den Unterschied von C_2H_2 . Wenn sie also den flüchtigen Basen sich analog verhielten, so war zu erwarten, dass Morphin durch Einwirkung des Jodmethyls in Codein oder wenigstens in eine ihm isomere Verbindung übergehen würde. Da dem Verf. leichter Jodäthyl zur Verfügung stand, so machte er zuerst mit diesem Versuche.

Jodäthyl und Morphin. Als fein pulverisirtes Morphinium mit absolutem Alkohol übergossen und mit etwas Jodäthyl versetzt in einer fest verschlossenen Röhre in siedendem Wasser 6 Stunden lang erhalten war, so hatte sich ein weisses krystallinisches Produkt ausgeschieden, welches aus siedendem Wasser (worin Morphin sehr schwer löslich ist) umkrystallisirt in feinen weissen Nadeln sich absetzte. Diese gaben bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	
C	51,45	51,71	
H	5,74	5,44	Nach der Formel
N		3,17	$C_{38}H_{24}NO_6J$.
O		10,87	
J	28,59	28,81	

das würde sein $= C_{34} \overset{H_{18}}{C_4H_5} NO_6 + HJ = \text{jodwasserstoffsäures}$
Aethylmorphin.

Das ganze Morphin ging bei dem Versuch in die Verbindung über und es bildete sich kein Nebenprodukt weiter. Im lufttrocknen Zustande enthält die Verbindung 1 At. Wasser, welches sie bei 100° C. verliert. Sie ist schwer in absolutem Alkohol, leichter in rectificirtem Weingeist löslich, am leichtesten in heissem Wasser.

Um die Basis zu isoliren, wurde die jodwasserstoffsäure Verbindung mit Silberoxyd behandelt, wobei man eine sehr ätzende Flüssigkeit von rothbrauner Farbe erhielt. Dieselbe lieferte bei Concentration keine Krystalle, beim Abdampfen zur Trockne einen halbdurchsichtigen, festen, sehr dunkel gefärbten Rückstand, der in 90 procentigem Alkohol schwer löslich ist und aus siedender Lösung als mikroskopisch - krystallinisches Pulver, löslich in Salzsäure unter leichtem Aufbrausen, sich absetzt. Die salzsaure gelblich gefärbte Lösung giebt mit Platinchlorid einen schweren gelben Niederschlag. Die Basis löste sich leicht und völlig in Wasser und gab folgende Reactionen: mit zweifach chromsaurem Kali einen schweren gelben, in Salzsäure löslichen Niederschlag; diese Lösung färbt sich durch Wärme grün; mit Kupfervitriol einen grünen, mit Bleizucker einen weissen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag. Letzterer gab beim Erhitzen einen metallischen Spiegel und war nicht ganz in Ammoniak löslich. Aus Salmiak trieb die Basis Ammoniak aus und Eisenchlorid reducirte sie theilweis zu Eisenchlorür.

Wegen der leichten Veränderlichkeit waren die Resultate einer Analyse jenes Körpers nicht viel versprechend, indess machte sie der Verf. und erhielt in 100 Th.:

Berechnet nach $C_{38}H_{23}NO_6$.

C	68,38	72,84
H	6,88	7,34

Wahrscheinlich hatte die Base durch Berührung mit Silberoxyd schon eine theilweise Oxydation erlitten.

Jodmethyl und Morphin. Als Jodmethyl und Morphin auf dieselbe Art wie im vorigen Versuch mit Jodäthyl behandelt wurden, schied sich schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde ein schweres weisses krystallinisches Pulver aus, welches sich vollkommen leicht in heissem Wasser löste und daraus beim Erkalten in kleinen, glänzenden,

farblosen, vierseitigen Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen sich aussonderte. Die Analyse gab in 100 Th.:

	Berechnet nach der Formel		
C	50,47	50,57	$C_{36}H_{22}NO_6J$.
H	5,36	5,15	
N		3,27	
O		11,26	
J	29,66	29,75	

Das Salz verliert bei 100° C. 2 At. Wasser und ist demnach jodwasserstoffsaurer *Methylmorphin* $C_{34} \begin{smallmatrix} H_{18} \\ C_2H_3 \end{smallmatrix} NO_6 + HJ + 2H$. Dies ist aber auch genau die Zusammensetzung des jodwasserstoffsaurer Codeins, bei 100° getrocknet. Indessen sind beide nur isomer, denn nichts kann sich unähnlicher sein als Codein und die durch Silberoxyd abgeschiedene Basis des jodwasserstoffsaurer Salzes. Sie gleicht dem Aethylmorphin in allen Eigenschaften so sehr, dass Beschreibung derselben unnütz ist.

Wird die neue Base mit Alkohol und Methyljodid von neuem behandelt, so beginnt die Einwirkung schon in der Kälte, es scheiden sich hellbraune Flocken ab und die Flüssigkeit reagiert auf Jodwasserstoff. Setzt man die Einwirkung in verschlossenen Gefäßen bei 100° fort, so sondert sich eine harzige Materie aus und die überstehende klare Flüssigkeit liefert beim Verdunsten eine schwarze amorphe Masse. Es geht hierbei eine complicirte Zersetzung vor sich, die noch weiterer Untersuchung bedarf.

Amylchlorid und Morphin. Unter denselben Umständen wie in den beiden bisher angeführten Fällen erhält man auch aus Amylchlorid und Morphin ein krystallinisches Produkt, aber erst nach 5 Tagen. Dasselbe besteht, aus Wasser umkrystallisirt, aus Büscheln vierseitiger matter Prismen, die folgendermassen zusammengesetzt sind:

	Berechnet.	Gefunden.	Formel.
C	63,45	—	$C_{34}H_{20}NO_6Cl$
H	6,22	—	
N	4,35	—	
O	14,94	—	
Cl	11,04	10,83 10,92	

Es war also nichts als chlorwasserstoffsäures Morphin und die Zersetzung war so geschehen, dass Amylchlorid sich mit Wasser in Fuselöl und Chlorwasserstoffsäure zerlegt hatte. Ob dies eine Eigenschaft des Amylchlorids überhaupt sei oder nur durch die Gegenwart des Morphins jene Zersetzung veranlasst war, ist unentschieden. Der Verfasser beabsichtigt, vollkommen trocknes Morphin von neuem der Einwirkung des Chloramyls und absoluten Alkohols zu unterwerfen.

Jodäthyl und Codein. Auf die mehrfach erwähnte Art wurden auch Jodäthyl und Codein behandelt. Man erhielt in 2 Stunden ein sehr krystallinisches farbloses Produkt, welches in Wasser äusserst leicht löslich ist und im Vacuum als Büschel seidenglänzender weisser Nadeln sich ausscheidet, die in 100 Th. aus

		Berechn.	Atome.
C	52,59	52,73	40
H	5,87	5,71	26
N		3,07	1
O		10,57	6
J	27,91	27,92	1

bestehen, also $C_{40}H_{25}NO_6 + HJ = C_{36}^{H_{20}}C_4H_5NO_6 + HJ$, d. h. jodwasserstoffsäures *Aethylcodein* sind.

Durch Alkalien wird die Verbindung im Sieden zersetzt, aber es scheidet sich kein festes Produkt aus, sondern eine ölige, in Wasser lösliche Substanz, wahrscheinlich ein anderweitiges Zersetzungsprodukt, nicht Aethylcodein. Die Abscheidung der Basis gelang aber durch Silberoxyd, und beim Verdampfen der Lösung bei 100° wurde ein schwarzer Rückstand erhalten, der in Salzsäure unter Aufbrausen gelöst wird. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben, anfangs amorphen, dann krystallinischen Niederschlag, der 17,93 p. C. Platin enthält, welches der Formel $C_{40}H_{25}NO_6HCl + PtCl_2 + H$ entspricht, denn diese verlangt 18,20 p. C. Platin. Beim Kochen mit Wasser wird dies Doppelsalz auscheinend zersetzt.

Ein Versuch, durch weitere Einwirkung des Aethylcodeins auf Jodäthyl noch 1 At. Wasserstoff mehr zu verdrängen und durch Aethyl zu ersetzen, gab kein befriedigendes Resultat. Es fand zwar Einwirkung statt, aber wahrscheinlich zugleich eine tiefer eingreifende Zersetzung.

Jodmethyl wirkt ebenfalls schnell auf Codein ein und das Produkt ist ohne Zweifel dem durch Jodäthyl erhaltenen ähnlich.

Die durch Silberoxyd dargestellten Basen gleichen augenscheinlich am meisten den Hoffmann'schen Tetrabasen. Sie absorbiren schnell Kohlensäure und darin entfernen sie sich von der Aehnlichkeit mit den Alkaloiden, aus denen sie abgeleitet sind.

Nach Hoffmann's Bezeichnungsweise gehören jene Basen zu den Nitrilbasen.

Die Thatsache, dass durch Einwirkung des Jodmethyls auf Morphin ein Salz sich bildet, welches nur isomer aber nicht identisch mit Jodwasserstoff-Codein ist, lässt den Vf. wenig Hoffnung schöpfen für die Darstellung der natürlichen Alkaloide auf diesem Wege.

LIII.

Ueber das feste Destillationsprodukt der Stearinsäure mit Kalkerde.

Von

Th. H. Rowney.

(*Quart. Journ. Vol. VI. p. 97. Jul. 1853.*)

Diese Substanz ist mit abweichenden Resultaten von Bussy einerseits und Redtenbacher und Varrentrap andererseits untersucht worden. Ersterer erhielt für das Stearon die Formel $C_{63}H_{67}O$, Redtenbacher $C_{45}H_{45}O$ ($= C_{33}H_{33}O + C_{12}H_{12}$); für Margaron stimmen Redtenbacher und Varrentrap überein mit $C_{33}H_{33}O$, während Bussy $C_{34}H_{33}O$ annimmt. Die Resultate der Analysen des Vf. weichen aber von allen bisherigen ab, jedoch nur scheinbar, wie sich am Ende ergeben wird.

Um die Verbindung zu erhalten, destillirte er Stearinsäure (Produkt aus einer Stearinfabrik) mit dem halben Gewicht kautischer Kalkerde in einem eisernen Gefäss bei schnellem Feuer aus dem Sandbade. Das flüssige Destillat setzte beim Erkalten reichlich Krystalle ab, die durch Schmelzen und mehrmalige Behandlung der geschmolzenen Masse mit etwas Aether gereinigt