Untersuchungen
über das
Narcotin und seine Zersetzungsproducte;

von
F. Wöhler.

Der königlichen Societät übergeben am 24. Februar 1844.

Die Frage, ob vielleicht aus den bis jetzt noch so wenig studirten Zersetzungs-Verhältnissen der vegetabilischen Salzbasen ein Schluss auf ihre eigentliche Constitution und ihre Entstehungsweise gezogen werden könne, hat zu der folgenden Arbeit Veranlassung gegeben. Dieselbe kann schon darum nicht auf Vollständigkeit und Erschöpfung des Gegenstandes Anspruch machen, weil hier die Seltenheit des Materials jeder Untersuchung viel engere Grenzen setzt, als es bei anderen, in jeder Menge zugänglichen Stoffen der Fall ist. Dieser Umstand möge es entschuldigen, dass in dem Folgenden zuweilen unerklärte Reactionen oder blosse Vermuthungen angeführt sind, wo man bestimmte entschiedene Thatsachen erwarten durfte. Wiewohl aber diese Untersuchung vorläufig nur auf eine einzige vegetabilische Base, das Narcotin, beschränkt geblieben und die eigentliche Frage nicht gelöst worden ist, so scheinen mir doch die erhaltenen Resultate an und für sich als neue Thatsachen die Aufmerksamkeit zu verdienen und geeignet zu sein, neue Ausgangspunkte zu künftigen allgemeineren Forschungen über die Natur und das Verhalten der ganzen Classe dieser merkwürdigen Körper anzudeuten. Diese Thatsachen geben uns jedenfalls wieder ein neues Bild von der ausserordentlichen Wandelbarkeit der organischen Zusammensetzung, und zeigen, welche Reihe von neuen Verbindungen aus einem einzigen vegetabilischen Alkali hervorgehen kann.

Das Narcotin, bei Gegenwart einer Säure, oxydirenden Einflüssen ausgesetzt, zerfällt in eine stickstofffreie Säure, in eine organische Base und in Kohlensäure. Diesen Zersetzungsprocess und seine Producte will ich zunächst näher beschreiben, und die letzteren sogleich mit den Namen bezeichnen, die ich dafür gewählt habe.

1. *Opiansäure.* Dieses Zersetzungsproduct ist bereits vor einigen Jahren gemeinschaftlich von Liebig und mir entdeckt und in den Göttinger Gelehrt. Anz. 1842. S. 1377. kurz charakterisirt worden. Man erhält diese Säure auf folgende Weise: Man löst reines Narcotin in verdünnter Schwefelsäure auf, so dass noch ein bedeutender Überschuss von Säure bleibt, mischt sehr fein geriebenes, reines Mangansuperoxyd hinzu und erhitzt bis zum Sieden. Die sogleich eintretende Reaction gibt sich durch eine gelbe Färbung der Flüssigkeit und durch eine, wiewohl nur schwache Entwickelung von Kohlensäuregas zu erkennen. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, als man noch Gasentwickelung bemerkt, indem man von Zeit zu Zeit neues Braunsteinpulver hinzumischt, so dass auch von diesem ein Überschuss vorhanden bleibt. Besonders aber hat man darauf zu achten, dass ein gewisser Säure-Überschuss vorhanden sei. Die Flüssigkeit wird alsdann siedendheiss filtrirt. Sie hat eine rothgelbe Farbe und setzt beim Erkalten die Opiansäure als eine gelbliche Masse von feinen Krystallen ab. Man filtrirt sie ab, presst sie auf dem Filtrum möglichst stark zusammen, lässt einige Male kaltes Wasser hindurchlaufen, presst sie dann stark aus, löst sie nun zur vollständigen Entfärbung in einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron auf, erhitzt zum Sieden und versetzt die Lösung allmälig mit einem Überschuss von Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich die Opiansäure gewöhnlich vollkommen farblos aus. Nachdem man sie mit Wasser gewaschen und stark gepresst hat, reinigt man sie durch wiederholtes Auflösen in siedendem Wasser.

Da man sich in der Menge der anzuwendenden Schwefelsäure leicht täuscht, indem man zu wenig nimmt, so ist es rathsam, die erste gelbe Flüssigkeit, aus der sich die Opiansäure abgesetzt hat, noch ein Mal mit neuem Zusatz von Säure und Braunstein zu kochen, bevor man sie zur Abscheidung der darin enthaltenen neuen Base anwendet. Durch Abdampfen concentrirt, setzt sie stets noch eine kleine Menge Opiansäure auf.

Die Opiansäure krystallisirt in sehr dünnen, schmalen, oft baumförmig verästelten Prismen, die gewöhnlich ein sehr voluminöses Netzwerk bilden. Sie ist vollkommen farblos, wiewohl es nicht immer sogleich gelingt, sie ohne einen Stich ins Gelbliche zu bekommen. Sie hat einen nur schwachen, bitterlichen Geschmack und reagirt schwach sauer. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, in heissem um so viel mehr, dass eine siedendheiss gesättigte Lösung beim Erkalten fast ganz erstarrt. Auch in Alkohol und in Äther ist sie löslich. Sie schmilzt bei 140° ohne Wasser zu verlieren. In einer Retorte erhitzt, zieht sie sich an den Wänden hinauf und destillirt über, ohne sich eigentlich verflüchtigt zu haben. An offener Luft erhitzt, raucht sie und verflüchtigt sich unter Verbreitung eines aromatischen, vanilleähnlichen Geruchs, sehr ähnlich dem, den das Narcotin bei seiner Zerstörung verbreitet. Der Dampf ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender rusender Flamme.

Durch den Einfluss der Wärme erleidet die Opiansäure eine sehr merkwürdige Veränderung, die noch ein genaueres Studium verdient. Die geschmolzene Säure bleibt nach dem Erkalten noch mehrere Stunden lang weich, durchsichtig und fadenziehend, wie Terpenthin. Dann fängt sie an von der Oberfläche aus milchweiss zu werden und zu erhärten, jedoch nur so langsam, dass man, ähnlich wie bei der arsenigen Säure, in grösseren geschmolzenen Stücken noch nach mehreren Tagen einen durchsichtigen, weichen Kern findet. Unter dem Mikroskop ist in der weiss und hart gewordenen Masse keine deutliche krystallinische Structur zu bemerken. Das Auffallendste hierbei aber ist der Umstand, dass die Säure nun in Wasser und in Alkohol, ja sogar in verdünnten Alkalien unlöslich geworden ist. Übergiesst man sie, wenn sie noch klar ist, mit Wasser und erwärmt sie damit, so wird sie augenblicklich milchweiss. Damit gekocht, verwandelt sie sich in eine weisse erdige Masse, von der sich nur höchst wenig auflöst, das sich beim Erkalten in weissen, amorph aussehenden Flocken wieder ausscheidet. Betrachtet man aber diese Flocken bei etwa 200facher Vergrösserung, so sieht man, dass sie aus zweierlei krystallinischen Körpern bestehen, aus langen fadenförmigen, oft palmzweigartig vereinigten, und aus kleinen vierseitigen Krystallen. Ganz so verhält sich die geschmolzene Opiansäure zu Alkohol. Selbst in heissem kaustischen Ammoniak ist sie unlöslich, und von Kalilauge wird sie erst bei längerem Sieden allmälig aufgelöst.

Die Analyse hat gezeigt, dass die geschmolzene unlösliche Säure dieselbe quantitative Zusammensetzung hat, wie die lösliche krystallisirte. Auf die Erklärung dieser Isomerie werde ich später zurückkommen.

Die Analysen der krystallisirten, bei 120° getrockneten Opiansäure haben folgende Zahlen gegeben (C = 75,12) [1]:

I.	0,2335	Grm.	gaben	0,4915 $\dot{C}$ und	0,105 $\dot{H}$.
II.	0,3747	—	—	0,7937 $\dot{C}$.	
III.	0,3435	—	—	0,715 $\dot{C}$ und	0,1485 $\dot{H}$.
IV.	0,781	—	—	1,640 $\dot{C}$ und	0,330 $\dot{H}$.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . . .	57,47	57,84	56,83	57,32
Wasserstoff . . .	4,99		4,80	4,64
Sauerstoff	37,54		38,37	38,14

Die Analyse IV. verdient in Betreff des Kohlenstoffs das meiste Vertrauen, sowohl weil sie mit der grössten Menge einer vollkommen reinen Säure, als auch mit der grössten Aufmerksamkeit angestellt wurde. Sie geschah mit *geschmolzener* Säure und auf die Weise, dass zuletzt ein langsamer Strom von reinem Sauerstoffgas durch das Verbrennungsrohr hindurchgeleitet wurde. Nur die erhaltene Wassermenge kann hier fehlerhaft ausgefallen sein, dadurch dass das aus einem Gasbehälter angewandte Sauerstoffgas wahrscheinlich nicht vollkommen genug getrocknet war.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das bis 180° erhitzte Silbersalz angewendet.

0,2045	Grm.	Salz	gaben	0,070	Silber =	36,76	Procent Silberoxyd.
0,445	—	—	—	0,152	— =	36,63	— —
0,518	—	—	—	0,177	— =	36,70	— —
0,6155	—	—	—	0,210	— =	36,64	— —

1) Die meisten der in dieser Abhandlung angeführten Analysen sind von Hrn. Schnedermann angestellt worden, dessen Geschicklichkeit, Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit in der Ausführung ich hier öffentlich anzuerkennen mich für verpflichtet halte.

Diese Data geben als Atomgewicht der Opiansäure : 2501 — 2511 — 2503 — 2510

0,6225 Silbersalz gaben 0,863 Kohlensäure und 0,174 Wasser, was folgender Zusammensetzung entspricht, den Silberoxydgehalt zu 36,69 als Mittel aus den obigen vier Analysen genommen:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	37,85	20	37,99
Wasserstoff . . .	3,10	16	2,52
Sauerstoff	22,36	9	22,78
Silberoxyd . . .	36,69	1	36,71

Das Atomgewicht der Opiansäure ist demnach $= 2502,23 = C^{20} H^{8} O^{9}$.

Die krystallisirte Säure enthält 1 Äquivalent basisches Wasser $= \dot{H} + C^{20} H^{8} O^{9}$, und sie enthält nach dieser Formel in 100 Theilen:

Kohlenstoff	57,84
Wasserstoff . . .	4,29
Sauerstoff	37,87

Diese Zusammensetzung bestätigte sich auch durch die Analyse des bei 100° getrockneten Bleisalzes, welches 2 Atome, bei 150° austreibbares Wasser enthält.

0,7635 Bleisalz gaben 0,349 schwefelsaures Bleioxyd = 33,62 Proc. Bleioxyd.

0,618 Bleisalz gaben 0,820 Kohlensäure und 0,816 Wasser.

	Gefunden.	Berechnet nach $\dot{Pb} + C^{20} H^{8} O^{9} + 2\dot{H}$
Kohlenstoff . . .	36,23	36,45
Wasserstoff . . .	3,34	3,03
Sauerstoff	26,81	26,69
Bleioxyd	33,62	33,83

Wegen des überall vorkommenden Überschusses an Wasserstoff in dem Resultate der Analysen war ich anfangs geneigt, 1 Äquiv. Wasserstoff mehr in der Opiansäure anzunehmen, wonach sie 2514,7 Atomgewicht haben würde. Aber abgesehen davon, dass hiermit die, gerade mit Rücksicht auf diesen Zweifel mit grosser Sorgfalt gemachten Analysen des Silbersalzes nicht stim-

men, so würde mit der Zusammensetzung = $C^{20} H^{9} O^{9}$ die weiter unten zu erwähnende Verwandlung dieser Säure durch Schwefelwasserstoff weniger gut im Einklang sein.

Eine siedendheiss gesättigte Lösung von Opiansäure in Wasser löst die kohlensauren Salze von Baryt, Kalk, Bleioxyd und Silberoxyd unter Aufbrausen auf und bildet mit diesen Basen in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze.

Das *Barytsalz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt in strahlig vereinigten Prismen. Es verwittert in der Wärme und verliert 6 Proc. oder 2 Atome Wasser.

Das *Bleisalz* bildet sehr glänzende, durchsichtige, ziemlich schwer lösliche Krystalle, wie es scheint von der Form des Sphens. Es enthält 5,45 Proc. oder 2 Atome Wasser, die es bei 130° zu verlieren anfängt. Bei ungefähr 150° schmilzt es, bei 180° fängt es an zu riechen. Bei einer gewissen Temperatur der Auflösung krystallisirt es wasserfrei in feinen, bündelförmig vereinigten, seideglänzenden Prismen. Es ist auch in Alkohol löslich.

Das *Silbersalz* krystallisirt in kurzen, durchscheinenden Prismen und zeigt stets, in Masse gesehen, einen Stich ins Gelbe, der übrigens erst durch das Licht zu entstehen scheint. Weiter verändert es sich nicht am Licht. Es enthält Wasser, das es schon unter oder bei 100° verliert, wobei es undurchsichtig wird. Bei 200° schmilzt es und bildet, indem es sich zersetzt, ein sehr schön dunkel grünes, metallisch glänzendes Liquidum, welches später eine dunkelrothe Metallfarbe annimmt, und zuletzt blankes Silber hinterlässt. Wahrscheinlich beruhen diese Farben auf der Bildung eines Oxydulsalzes.

2. *Opianäther.* Dieser Körper konnte nicht erhalten werden durch Sättigung einer Auflösung von Opiansäure in Alkohol mit Salzsäuregas. Beim Verdunsten der sauren Lösung schoss die Säure unverändert an. Aber er entsteht sehr leicht, wenn man in eine warm gesättigte Lösung von Opiansäure in Alkohol schwefligsaures Gas leitet. Selbst wenn die Säure im Alkohol bloss suspendirt ist, löst sie sich auf und bildet den Äther. Nachdem man die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt hat, krystallisirt derselbe beim Erkalten heraus. Er bildet feine, farblose, bündel- und kugelförmig vereinigte Prismen. Er ist ohne Geruch, und schmeckt nur schwach bitterlich, und diess wahrscheinlich nur in Folge einer vor sich gehenden Zersetzung.

In Wasser ist er unlöslich. Damit erhitzt, schmilzt er darin nahe bei 100° zu einem klaren farblosen Liquidum, das zu Boden sinkt. Beim Erkalten erstarrt es zu einer undurchsichtigen, weissen, krystallinischen Masse. Bei dem Erstarren zieht er sich ungewöhnlich stark zusammen, und ohne Wasser auf einer Fläche geschmolzen, erstarrt er zu weissen, wawellitähnlichen, strahligen Massen. War er bedeutend über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so wird er erst nach längerer Zeit wieder fest. Zwischen zwei Schalen lässt er sich sublimiren. In einem anderen Gefässe erhitzt, zieht er sich an den heissen Wänden hinauf und destillirt so über, ohne sich eigentlich verflüchtigt zu haben. Er verträgt überhaupt eine sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung. Sein Dampf riecht nur schwach; er brennt mit leuchtender Flamme.

Erhitzt man diesen Äther mit Wasser zum Sieden, so löst er sich nach und nach auf, indem er sich in Alkohol und Opiansäure verwandelt, welche letztere beim Erkalten heraus krystallisirt. Mit einer Lösung von Kalihydrat destillirt, bekommt man Alkohol und opiansaures Alkali. Durch kaltes kaustisches Ammoniak wird er nicht zersetzt.

Die Analysen haben es bestätigt, dass er als opiansaures Äthyloxyd betrachtet werden kann $= C^{20}H^{8}O^{9} + C^{4}H^{5}O$.

I. 0,368 Grm. Opianäther gaben 0,812 Kohlensäure und 0,190 Wasser.
II. 0,467 — — — 1,040 — — 0,246 —

	Gefunden. I.	II.	Äquival.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	60,23	60,77	24	60,80
Wasserstoff . . .	5,70	5,84	13	5,47
Sauerstoff . . .	34,07	33,39	10	33,73

3. *Opiammon.* Mit diesem Namen will ich einen Körper bezeichnen, der durch die Metamorphose des opiansauren Ammoniaks erzeugt wird. Dieses Salz erhielt ich ein Mal in grossen tafelförmigen Krystallen, als eine gesättigte Auflösung von Opiansäure in Ammoniak mit Alkohol vermischt, und der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Die Opiansäure zerfliesst augenblicklich im kaustischen Ammoniak, und Ammoniakgas wird davon unter Erhitzung absorbirt. Verdunstet man die Lösung bei selbst nur gelinder Wärme, so erhält man kein krystallisirtes Salz, sondern eine durchsichtige amorphe

Masse, die beim Übergiessen mit Wasser milchweiss wird, und sich, unter Abscheidung eines weissen Körpers, nur partiell wieder auflöst. Dieser Körper ist Opiammon. Man bewirkt die Verwandlung vollständig, wenn man die eingetrocknete Masse unter sorgfältigem Umrühren in einer Porcellanschale so lange nur wenig über 100° erhitzt, als sie noch nach Ammoniak riecht. Sie wird zuletzt blass citrongelb und ist nun nicht mehr in Wasser löslich. Um die letzten Spuren von etwa unzersetzt gebliebenem Salz zu entfernen, kocht man sie mit Wasser aus und filtrirt sie ab. Sie ist das Opiammon.

Das Opiammon ist ein blass gelbliches Pulver; in vollkommen reinem Zustande ist es wahrscheinlich farblos. Bei 200facher Vergrösserung sieht man, dass es aus durchscheinenden krystallinischen Klumpen besteht. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Bei langem Sieden damit löst sich eine geringe Menge auf, offenbar in Folge einer Zersetzung, indem das Wasser schwach saure Reaction bekommt. Erhitzt man aber das Opiammon mit Wasser bis zu 150°, in einem zugeschmolzenen Rohr, so löst es sich vollständig zu einer klaren, blassgelben Flüssigkeit auf, die beim Erkalten eine Krystallisation von Opiansäure absetzt und opiansaures Ammoniak aufgelöst enthält. — In siedendem Alkohol löst sich das Opiammon in ziemlich grosser Menge, jedoch nur sehr langsam auf, und erst beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich wieder krystallinisch ab, aber gemengt mit Opiansäure. Beim Erhitzen schmilzt es leicht und zieht sich an den Wänden des Gefässes hinauf, ohne sich zu sublimiren. An der Luft stärker erhitzt, riecht es wie schmelzende Opiansäure, und entwickelt einen gelben Dampf. Von verdünnten heissen Säuren wird es nicht verändert. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es mit orangegelber Farbe aufgelöst, die Lösung wird durch Zumischung von Wasser milchig. Erwärmt man dann, so klärt sie sich wieder, und beim Erkalten krystallisirt dann Opiansäure heraus, während zugleich ein Ammoniaksalz gebildet ist. Auf sein Verhalten zu Alkalien komme ich weiter unten zurück.

Die Analysen des Opiammon gaben folgende Zahlen. Die Stickstoff-Bestimmung geschah mit Natron-Kalk.

I. 0,3035 Grm. Opiammon, bei 100° getrocknet, gaben 0,666 Kohlensäure und 0,135 Wasser.

II. 0,3525 gaben 0,772 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

I. 0,321 gaben 0,189 Platinsalmiak.
II. 0,357 — 0,0935 Platin.

Die Entstehungsweise und Eigenschaften dieses Körpers liessen im Voraus mit Wahrscheinlichkeit seine Zusammensetzung vermuthen. Er konnte nur dadurch entstanden sein, dass sich von der Zusammensetzung des opiansauren Ammoniaks ein Theil des Ammoniaks mit einem Theil der Elemente des Wassers als solches getrennt hat. Die obigen analytischen Data, so wie das Verhalten zu Wasser bei 150°, sind mit keinem anderen Verhältniss in Einklang zu bringen, als dass von der Zusammensetzung von 2 At. opiansaurem Ammoniumoxyd $= 2(\dot{N}H^4 + C^{20}H^8O^9)$ die Elemente von 4 Atomen Wasser und 1 Äquival. Ammoniak ausgetreten sind, dem zu Folge das Opiammon die empirische Formel $C^{40}H^{17}NO^{16}$ haben würde. Die Analysen gaben:

	I.	II.	Äquiv.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	59,92	59,80	40	60,168
Wasserstoff . . .	4,94	4,82	17	4,248
Stickstoff	3,74	3,76	1	3,545
Sauerstoff	31,40	31,62	16	32,039.

Der gefundene Wasserstoffgehalt stimmt freilich schlecht. Wahrscheinlich hat diess in der hygroscopischen Eigenschaft des Opiammons und unvollständigen Austrocknung seinen Grund, zum Theil vielleicht auch darin, dass die angewandte Substanz, wie die gelbliche Farbe anzudeuten scheint, nicht vollkommen frei war von einer Einmengung des folgenden Körpers.

Wiewohl es die Eigenschaften der Körper hat, die man als Amid-Verbindungen betrachtet, so halte ich es doch nicht für wahrscheinlich, dass seine Zusammensetzung durch $NH^2 + C^{40}H^{15}O^{16}$ ausgedrückt werden kann. Ich werde auf seine Zusammensetzungsweise nachher zurückkommen.

4. *Xanthopénsäure.* Mit diesem Namen will ich eine stickstoffhaltige Säure bezeichnen, die durch Einwirkung der Alkalien auf das Opiammon entsteht, und die durch die gelbe Farbe ihrer Salze charakterisirt ist.

Übergiesst man Opiammon mit kaustischem Kali, so findet im ersten Augenblick keine Einwirkung statt, es entwickelt sich kein Ammoniak. Aber gleich darauf löst es sich mit einer schönen urangelben Farbe auf, und zugleich tritt eine starke Ammoniak-Entwickelung ein. Eben so verhält sich

kohlensaures Alkali. Kocht man die Lösung so lange, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so ändert sich ihre Farbe nicht. Sie enthält nun opiansaures und xanthopensaures Alkali. Vermischt man sie noch warm mit Salzsäure, so wird sie milchig gefällt, und es scheidet sich die Xanthopensäure in schön gelben Flocken ab. Aus der noch warm davon abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten die Opiansäure. Aber diese Trennung ist mir nur unvollständig gelungen, da auch die Xanthopensäure in Wasser, besonders in der Wärme, löslich ist. Es bleibt stets so viel davon aufgelöst, dass sie mit der nachher krystallisirenden Opiansäure wie verbunden bleibt und die Eigenschaften dieser letzteren so sehr verändert, dass ich sie anfangs für einen dritten neuen Körper zu halten geneigt war. Sie krystallisirt jetzt nicht in den feinen Prismen, sondern, wozu sie überhaupt eine grosse Neigung hat, wenn sie fremde Stoffe einschliesst, in kleinen, rundlichen, warzenförmigen Krystallgruppen von einer sehr schönen urangelben Farbe. Selbst beim wiederholten Umkrystallisiren änderte sie diese Beschaffenheit nicht. Indessen zeigte es sich bald, besonders aus dem Verhalten zu Basen, dass sie nichts Anderes war als Opiansäure, gefärbt durch eine so kleine Menge Xanthopensäure, dass sie auf die Zusammensetzung des Silber- und des Bleisalzes kaum einen Einfluss hatte. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron ist sie leicht farblos zu erhalten.

Die Xanthopensäure habe ich aus Mangel an Material nur unvollständig untersucht. Durch eine Säure gefällt, bildet sie schön gelbe Flocken, und nach dem Trocknen ein citrongelbes Pulver, das bei starker Vergrösserung ganz krystallinisch erscheint. Sie ist schmelzbar. Von den Alkalien wird sie mit schön gelber Farbe aufgelöst. Mit Natron-Kalk erhitzt, entwickelt sie Ammoniak.

Dass sie Stickstoff in ihrer Zusammensetzung enthält, ging ausserdem aus folgendem Versuch hervor: Es wurden 3,39 Gramm Opiammon mit überschüssiger concentrirter Kalilauge gekocht in einem Apparat, der eine vollständige Condensation und Aufsammlung des gebildeten Ammoniaks in Salzsäure gestattete. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis keine Spur von Ammoniak mehr kam. Die erhaltene Salmiaklösung wurde mit Platinchlorid behandelt, wodurch 1,451 Grm. Platinsalmiak erhalten wurden, entsprechend

2,72 Procent Stickstoff [1]). Diess ist sehr nahe 3/4 vom Stickstoffgehalt des Opiammons. Hieraus geht also hervor, dass dieses bei der Einwirkung der Alkalien 3/4 seines Stickstoffs als Ammoniak verliert und sich dabei in Opiansäure und Xanthopensäure verwandelt, welche letztere demnach 1/4 des Stickstoffs vom zersetzten Opiammon enthalten muss.

In kaustischem Ammoniak löst sich das Opiammon beim Erwärmen leicht auf. Durch Zumischung von Salzsäure, scheidet sich nur farblose Opiansäure aus. Es scheint also durch Ammoniak nur in Opiansäure verwandelt zu werden, ohne Bildung von Xanthopensäure.

5. *Opianschweflige Säure.* Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Opiansäure. Letztere wird von der heissen Wasserlösung der schwefligen Säure in grosser Menge aufgenommen, ohne beim Erkalten herauszukrystallisiren. Diess geschieht nur, wenn man zu viel genommen oder nicht lange genug erwärmt hat. Die Auflösung hat einen ganz eigenthümlichen bitterlichen Geschmack und hinterlässt noch lange Zeit einen eignen süssen Nachgeschmack. Die kohlensauren Salze von Bleioxyd und Baryterde lösen sich in der Flüssigkeit auf und bilden damit wohl krystallisirende Salze.

Wird die Auflösung der Opiansäure in der schwefligen Säure bei gelinder Wärme verdunstet, so bleibt die neue Verbindung als eine fein krystallinische, durchscheinende Masse zurück, gewöhnlich etwas feucht von anhängender Schwefelsäure, die nur zufällig ist, denn in der frisch bereiteten Lösung findet man sie nicht. Sie ist ganz geruchlos. Übergiesst man sie aber mit Wasser, so wird sie milchweiss und nimmt einen starken Geruch nach schwefliger Säure an. Die sich abscheidende weisse Substanz ist unveränderte Opiansäure. Im krystallisirten Zustande zerlegt sich also die Verbindung mit dem Wasser in Opiansäure und schweflige Säure. Indessen geschieht diess nur partiell und stets findet man in der Auflösung noch viel unzersetzte Säure.

Die mit dem Blei- und dem Barytsalz angestellten Analysen haben ge-

---

1) Das aus der Kalilösung gefällte Gemenge von Opian- und Xanthopensäure wog 3,15 Grm., was natürlicherweise nur eine Approximation sein kann.

zeigt, dass die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $= \dot{H} + C^{20}H^{6}O^{7}\ddot{S}^{2}$ ausgedrückt werden kann. Die Salze wurden hierzu, bei der Lufttemperatur getrocknet, mit ihrem Krystallwasser angewendet, weil sie schon bei gelinder Wärme einen Theil ihres Wassers verlieren, und andrerseits die letzten Antheile erst bei einer Temperatur weggehen, wobei die Säure selbst sich zu zersetzen anfängt. Da die Säure in diesen Salzen merkwürdigerweise durch Salpetersäure gar nicht, und durch Chlor nur langsam und unvollständig zerstört wird, so geschah die Bestimmung des Schwefelgehaltes durch Glühen des Salzes mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter in einem Glasrohr.

I. 0,666 Grm. Bleisalz, zur Bindung der schwefligen Säure mit Bleisuperoxyd vermischt, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,713 Kohlensäure und 0,180 Wasser.

II. 0,615 Bleisalz, mit Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,223 schwefelsaures Bleioxyd.

III. 0,614 Bleisalz verloren beim Erhitzen bis zu 170° = 0,084 Wasser.

IV. 0,802 Bleisalz, mit Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,084 schwefelsaures Bleioxyd und 0,406 schwefelsauren Baryt, entsprechend zusammen = 8,10 Proc. Schwefel.

A. 0,732 Barytsalz verloren bei 140° = 0,058 Wasser.

B. 0,732 Barytsalz gaben durch Oxydation der schwefligen Säure 0,480 schwefelsauren Baryt.

C. 0,583 Barytsalz, durch Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,179 schwefelsauren Baryt.

Das Bleisalz enthält hiernach:

	Gefunden.	Äquiv.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	29,23	20	29,17
Wasserstoff . . .	3,00	12	2,92
Sauerstoff	33,00	17	33,02
Schwefel	8,10	2	7,81
Bleioxyd	26,67	1	27,08

Die Berechnung entspricht der Formel $Pb + C^{20}H^{6}O^{7}\ddot{S}^{2} + 6\dot{H}$. Die 6 Atome Wasser, die bei 170° weggehen, betragen nach der Rechnung 13,10 Procent. Der Versuch III. gab 13,68.

Das Barytsalz ist $= \dot{B}a + C^{20} H^{6} O^{7} \ddot{S}^{2} + 3\dot{H}$. Nach der Rechnung enthält es 21,87 Proc. Baryterde, 9,19 Proc. Schwefel und 7,71 Proc. Krystallwasser.

Die Versuche A, B und C geben die Zahlen 20,15 Baryterde, 9,05 Schwefel und 7,90 Wasser.

Auf die Betrachtung der eigentlichen Zusammensetzungsweise und Entstehung der opianschwefligen Säure werde ich nachher zurückkommen. Hier will ich nur die Frage berühren, ob sie $\dot{H} + C^{20} H^{6} O^{7} \ddot{S}^{2}$ ist, oder $\dot{H} + C^{20} H^{6} O^{6} \dddot{S}$, ob sie also 2 Atome schweflige Säure oder 1 Atom Unterschwefelsäure enthält. Schon ihr Verhalten spricht entschieden dafür, dass sie schweflige Säure enthält. Besonders gehört dahin ihre Zersetzungsweise durch Wasser, ferner ihr Verhalten zu seleniger Säure. Für sich wird diese zwar nicht dadurch verändert, setzt man aber Salzsäure hinzu und erwärmt, so beginnt die Reduction von Selen. Vermischt man die Säure mit Goldchorid, so scheiden sich, wiewohl erst nach einiger Zeit, Opiansäure und reducirtes Gold ab, letzteres in glänzenden, kleinen, 3- und 6seitigen Tafeln.

Das Bleisalz krystallisirt in farblosen, ausgezeichnet glänzenden vierseitigen Prismen mit zwei sehr breiten Seitenflächen und zweiflächiger Zuspitzung, so dass die Krystalle gewöhnlich 6seitige Tafeln bilden. Es ist luftbeständig. Beim Erhitzen bis zu 100° wird es milchweiss, ohne zu zerfallen, worauf es am Lichte gelb wird. Bei 130° hatte es 6,5 Proc. = 3 Atome, also die Hälfte von seinem Wasser verloren. Erst bei 170° verlor es seinen ganzen Wassergehalt, wurde dabei gelb und fing an schwach zu riechen. Weiter erhitzt, schmilzt es und entwickelt viel schweflige Säure.

Das Barytsalz krystallisirt leicht in farblosen, glänzenden, rhomboëdrischen Tafeln. In Wasser löst es sich nur langsam auf. Beim Erwärmen bis zu 140° verliert es seinen ganzen Wassergehalt, wird milchweiss und fängt dann an sich zu zersetzen.

6. *Sulfopiansäure*, eine organische Schwefelverbindung, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Opiansäure. Leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in eine siedende Lösung von Opiansäure, so findet keine sichtbare Einwirkung statt; sobald man aber die Temperatur bis auf 70° sin-

ken lässt, entsteht eine allmälig zunehmende Trübung, die wie präcipitirter Schwefel aussieht. Der Körper, der sich hierbei abscheidet, und in den die ganze Opiansäure verwandelt wird, ist die neue Verbindung. Erst nach tagelangem Einleiten des Gases hört seine Bildung auf. In der Flüssigkeit findet man dann kein anderes Product. Die Sulfopiansäure scheidet sich als ein gelbliches Pulver ab. Erhitzt man dann die Flüssigkeit zum Sieden, so schmilzt der Niederschlag zu einem blassgelben, klaren Öl zusammen, das zu Boden sinkt und beim Erkalten erstarrt.

In diesem Zustande bildet die Sulfopiansäure eine amorphe durchsichtige Masse von schwefelgelber Farbe. Noch unter 100° erweicht sie, bei 100° ist sie völlig flüssig. Stärker erhitzt, zersetzt sie sich, stösst einen starken, schwefelgelben Rauch aus, der sich zu feinen, gelben Krystallnadeln condensirt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Sie verbrennt mit Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In Alkohol ist sie mit gelber Farbe vollständig löslich. Selbst beim freiwilligen Verdunsten bleibt sie, sobald sie geschmolzen war, als ganz amorphe, durchsichtige Masse zurück. War aber bei ihrer Bildung die Temperatur so getroffen, dass die Säure nicht schmelzen konnte, so krystallisirt sie aus Alkohol in feinen, durchsichtigen Prismen, die in Masse gesehen eine blassgelbliche Farbe haben. Sie erleidet also bei ihrem Schmelzpunkt eine ähnliche Veränderung wie die Opiansäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgelöst; beim Erwärmen wird die Lösung tief purpurroth. Selbst durch Chlor und unterchlorigsaures Alkali wird der Schwefelgehalt darin nur sehr langsam und unvollständig oxydirt.

Von den Alkalien wird sie mit gelber Farbe aufgelöst, und durch Säuren daraus wieder als gelbe Emulsion gefällt, und zwar ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Nach einiger Zeit jedoch enthalten diese Lösungen gebildetes Schwefelalkali.

Die Analyse der Sulfopiansäure geschah mit Zusatz von stark erhitztem Bleisuperoxyd zur Bindung der schwefligen Säure. Vorne in dem Verbrennungsrohr lag bloss Superoxyd. Bei der Analyse II. wurde statt desselben frisch ausgeglühtes Manganoxyd-Oxydul angewendet, welches, wie ein besonderer Versuch gezeigt hatte, die schweflige Säure in der Glühhitze absorbirt.

Ausserdem wurde zuletzt Sauerstoffgas durch das Rohr geleitet. Die Analyse III. zeigte übrigens, dass selbst bei Anwendung von blossem Kupferoxyd, aber in sehr grossem Überschuss genommen, keine schweflige Säure frei wurde. Einige Stückchen Bleisuperoxyd, vorne in das Chorcalciumrohr gelegt, blieben unverändert, und hinterliessen nach dem Glühen und Auflösen in verdünnter Essigsäure kein schwefelsaures Bleioxyd.

Die Bestimmung des Schwefels geschah dadurch, dass die Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron vermischt und in einem Glasrohr bis zum Glühen erhitzt wurde. Die gebildete Schwefelsäure wurde dann durch Baryt gefällt.

I. 0,2995 Grm. geschmolzene Sulfopiansäure gaben 0,583 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

II. 0,3925 gaben 0,755 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

III. 0,4425 — 0,851 — — 0,169 —

IV. 0,344 — 0,357 schwefelsauren Baryt.

Diese Data geben folgende Zusammensetzung:

	I. u. IV.	II.	III.	Äquiv.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	53,15	52,52	52,51	20	53,33
Wasserstoff . . .	4,19	4,10	4,24	9	3,95
Sauerstoff	28,30			8	28,44
Schwefel	14,32			2	14,28

Die Sulfopiansäure kann also zunächst als wasserhaltige Opiansäure betrachtet werden, worin 2 Sauerstoffatome durch 2 Schwefelatome vertreten sind, $= \dot{H} + C^{20} H^{8} O^{7} S^{2}$, ihre Bildung ist also ganz einfach. Wollte man in der Opiansäure 1 Äquiv. Wasserstoff mehr annehmen, so müsste auch in der Schwefelverbindung 1 Äquiv. Wasserstoff mehr enthalten sein. Diess würde 4,4 Procent Wasserstoff voraussetzen, während alle Analysen weniger gegeben haben.

Es ist mir nicht gelungen, das Atomgewicht dieser Säure durch die Analyse eines Salzes zu controliren, wenigstens gelang es mir nicht das Blei- und das Silbersalz unverändert und von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Der Silbergehalt variirte zwischen 28 und 37 Proc. Ist das Silbersalz analog

der wasserhaltigen Säure nach der obigen Formel zusammengesetzt, so muss es 32,5 Proc. Silber geben.

Vermischt man eine Lösung von Sulfopiansäure in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein bräunlich gelber Niederschlag, der sich nach einiger Zeit unter der Flüssigkeit in schwarzbraunes Schwefelsilber verwandelt. Rasch abfiltrirt, lässt er sich im leeren Raum trocknen, wobei er jedoch dunkler wird. Er ist dann schon auf Papier schmelzbar, ohne Gewichtsveränderung. Beim Verbrennen stösst er, wie die Säure, einen dicken schwefelgelben Dampf aus und hinterlässt schwarzes Schwefelsilber.

Mit essigsaurem Bleioxyd gibt die Lösung der Sulfopiansäure in Ammoniak einen voluminösen braungelben Niederschlag, der nach 24 Stunden unter der Flüssigkeit braunschwarz wird. Beim Sieden wird er sogleich in schwarzes Schwefelblei verwandelt.

Man erhält dieselben Niederschläge, wenn man die Sulfopiansäure im Sieden in Einfach-Schwefelammonium auflöst, den Überschuss der Base völlig verflüchtigt und dann die Metallsalze zumischt. Dieses Verhalten zeigt ebenfalls, dass die Sulfopiansäure nicht etwa ein Sulfid ist und sich nicht mit Schwefelbasen, sondern mit Oxyden verbindet.

Bei Anwendung grösserer Quantitäten, als mir zu Gebote standen, wird es wahrscheinlich gelingen, Salze von dieser Säure zur Analyse in unverändertem Zustand zu erhalten. Das nähere Studium dieses Körpers und seiner Zersetzungsproducte wird ohne Zweifel zur Entdeckung noch anderer merkwürdiger Verhältnisse führen. Besonders beachtenswerth und charakteristisch ist die gelbe Substanz, die sich in Gestalt eines gelben Dampfs bei der Zersetzung der Sulfopiansäure verflüchtigt, und deren Bildung auf einer sehr einfachen Metamorphose zu beruhen scheint.

Die Existenz und Zusammensetzung dieser aus der Opiansäure entspringenden Körper scheinen über die wahre Natur dieser Säure Aufschluss zu geben. Durch den Einfluss der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs werden offenbar aus ihrer Zusammensetzung die Elemente von 2 Atomen Wasser ausgeschieden, an deren Stelle äquivalente Mengen von schwefliger Säure oder von Schwefelwasserstoff eintreten. Es scheint mir am einfachsten anzunehmen, dass, ausser dem durch Basen vertretbaren Wasseratom, auch

diese beiden Atome Wasser als solches in der Opiansäure enthalten sind, in einer Verbindungsweise, in der sie nicht durch Basen ausgeschieden werden können, so wenig wie der in der Benzoëschwefelsäure enthaltene organische Körper sich bei ihrer Vereinigung mit Basen von der Schwefelsäure trennt. Es scheint mir die Opiansäure eine copulirte oder gepaarte Säure zu sein, welche als Paarling 2 Atome Wasser enthält, an dessen Stelle schweflige Säure und Schwefelwasserstoff als andere Paarlinge treten können. Auch das Opiammon muss dann als in diese Reihe gehörend betrachtet werden, nämlich als eine gepaarte Verbindung von 2 At. Opiansäure, $2 \times (C^{20} H^{6} O^{7})$ mit 1 Äquiv. Ammoniak und 2 Äquiv. Wasser, d. h. als eine Verbindung von 1 Atom wassergepaarter und 1 At. ammoniakgepaarter Opiansäure $= (C^{20} H^{6} O^{7} + \dot{H}^{2}) + (C^{20} H^{6} O^{7} + \dot{N}H^{3})$. Die folgenden Formeln geben ein Bild von dieser Vorstellungsweise. Das herausgestellte Wasseratom ist das durch Basen vertretbare Wasser.

Opiansäure . . . . $= \dot{H} + (C^{20} H^{6} O^{7} + \dot{H}^{2})$.
Opianschweflige Säure . $= \dot{H} + (C^{20} H^{6} O^{7} + \dot{S}^{2})$.
Sulfopiansäure . . . $= \dot{H} + (C^{20} H^{6} O^{7} + \dot{H}^{2})$.
Opiammon . . . . . $= (C^{20} H^{6} O^{7} + \dot{H}^{2}) + (C^{20} H^{6} O^{7} + \dot{N}H^{3})$.

Das Opiammon könnte, wie man leicht findet, auch als zweifach opiansaures Ammoniumoxyd $= (\dot{N}H^{4} + C^{20} H^{6} O^{7}) + (\dot{H} + C^{20} H^{6} O^{7})$ betrachtet werden, aber es ist gewiss, dass es kein Salz ist.

Ist die obige Ansicht richtig, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch das Narcotin selbst in diese Reihe gehöre, und ein dem Opiammon analog zusammengesetzter Körper sei, in welchem in dem eben angegebenen Sinn Opiansäure präexistirend angenommen werden kann. Für diese Vermuthung spricht auch einigermassen der Umstand, dass das Narcotin bei seiner Zerstörung in der Wärme einen ganz ähnlichen Geruch verbreitet, wie das Opiammon und die Opiansäure und alle ihre Verbindungen.

Die geschmolzene und dadurch unlöslich gewordene Opiansäure ist wahrscheinlich ein ganz anderer, mit der krystallisirten Opiansäure isomerischer Körper, dadurch entstanden, dass sich die Opiansäure unter dem Einfluss der Wärme die Elemente der 2 gepaarten Wasseratome assimilirt hat. Die zweier-

lei Krystalle, die man darin bei starker Vergrösserung sehr bestimmt unterscheiden kann, scheinen zu zeigen, dass er ein Gemenge von zweierlei Körpern ist, die, wie die Analyse beweist, zusammen genommen die Zusammensetzung der krystallisirten Opiansäure haben.

7. *Hemipinsäure.* Sie ist ein Product der Oxydation der Opiansäure. Ihre Darstellung gelingt nicht ganz leicht, weil diese Säure unter denselben Umständen, unter denen sie sich bildet, selbst leicht wieder zerstört wird. Am besten erhielt ich sie auf folgende Art: Opiansäure und Bleisuperoxyd werden mit Wasser zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugemischt, bis eine Entwickelung von Kohlensäure einzutreten anfängt. Dann lässt man die Flüssigkeit etwas abkühlen, und tropft noch so viel Schwefelsäure hinzu, dass alles aufgelöste Blei gefällt wird, worauf man filtrirt, und zur Krystallisation verdunstet. Oft schiesst dann noch unveränderte Opiansäure an, die man abscheidet, während die leichter lösliche Hemipinsäure noch aufgelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren aus einer siedend gesättigten Lösung ist sie leicht zu reinigen. Bleisuperoxyd allein ist ohne Wirkung auf Opiansäure.

Die Hemipinsäure krystallisirt sehr regelmässig in farblosen geschoben vierseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche. Sie schmeckt schwach sauer, etwas zusammenziehend. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, die Lösung reagirt stark sauer. In Alkohol ist sie leicht löslich. Noch unter 100° verlieren die Krystalle 13,73 Proc. oder 2 Atome Wasser, (zwei Versuche gaben 13,33 und 13,60). Die verwitterte Säure schmilzt bei 180° und erstarrt beim Erkalten sehr krystallinisch. Zwischen zwei Schaalen ist sie, wie Benzoësäure, in glänzenden Blättern sublimirbar. Sie verbrennt mit leuchtender Flamme. Mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erwärmt, scheint sie ganz in Kohlensäure und Wasser zersetzt zu werden. Ihr Ammoniaksalz ist krystallisirbar, luftbeständig und leicht löslich. Ihr Bleisalz und ihr Silbersalz sind weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge. Das Bleisalz löst sich in essigsaurem Bleioxyd auf, und scheidet sich später in durchsichtigen Krystallwarzen ab.

Die über die Zusammensetzung dieser Säure angestellten Analysen haben folgende Resultate gegeben:

0,292 Grm. bei 100° getrocknete Säure gaben 0,5665 Kohlensäure und 0,123 Wasser, entsprechend.

	Gefunden.	Äquiv.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	52,94	10	53,14
Wasserstoff . . .	4,65	5	4,41
Sauerstoff	42,41	6	42,45.

0,198 bei 150° getrocknetes Silbersalz gaben 0,0975 Silber = 52,88 Procent Silberoxyd.

0,130 Silbersalz gaben 0,064 Silber = 52,87 Proc. Silberoxyd.

Diess gibt für die an Basen gebundene Säure 1293 und 1294 Atomgewicht.

0,841 Grm. Silbersalz gaben 0,838 Kohlensäure und 0,139 Wasser. Diess gibt:

		Äquiv.	Berechnet.
Silberoxyd	52,88	1	52,73
Kohlenstoff	27,19	10	27,28
Wasserstoff . . .	1,83	4	1,81
Sauerstoff	18,10	5	18,18.

Die Hemipinsäure ist also = $C^{10}H^4O^5$ = 1301,11. Die verwitterte Säure enthält 1 Atom durch Basen vertretbares Wasser, = $H + C^{10}H^4O^5$.

Aus 1 Atom Opiansäure entstehen also ganz einfach, durch den Zutritt von 1 Atom Sauerstoff, 2 Atome Hemipinsäure. Sie enthält als Radical die Hälfte vom Opiansäure-Radical. Hierauf bezieht sich ihr Name.

Ich habe diese Säure auch unmittelbar aus Narcotin durch Einwirkung von Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erhalten. Allein diese Bereitungsweise ist unsicher. Bleisuperoxyd allein wirkt nicht auf Narcotin. Übergiesst man aber ein Gemenge von Narcotin und Bleisuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure, so erwärmt sich die Masse, es tritt eine lebhafte Kohlensäure-Entwickelung ein und es entsteht eine gelbe, sehr bitter schmeckende Lösung, die, je nach der Dauer und Art der Einwirkung, Cotarnin, Opiansäure und wahrscheinlich noch andere Producte enthält. Das sich entwickelnde Kohlensäuregas roch einige Mal ganz wie Cyangas, ohne dass sich dieses aber sonst nachweisen liess.

Ferner erhielt ich einmal die Hemipinsäure in ansehnlicher Menge, als ich ein Gemenge von Narcotin und Braunsteinpulver mit ziemlich concentrirter Salzsäure übergoss. Die Masse erhitzte sich stark unter Entwickelung einer grossen Menge von Kohlensäure, und ohne dass im Mindesten der Geruch von freiem Chlor zu bemerken war. Allein auch diese Bereitungsweise ist ganz unsicher, und zuweilen bekommt man nur Opiansäure, und selbst auch diese nicht. Erhitzt man die Flüssigkeit nachher noch zum Sieden, so haben die Wasserdämpfe einen die Augen reizenden Geruch und es condensirt sich mit ihnen ein gelblicher, ölartiger Körper, der ganz wie eine organische Chlorverbindung riecht.

7. *Cotarnin.* So will ich, durch Versetzung des Wortes Narcotin, eine neue organische Salzbase nennen, die mit der Opiansäure aus dem Narcotin gebildet wird. Sie enthält den Stickstoff des Narcotins. Sie ist in der rothgelben Flüssigkeit enthalten, aus der sich die Opiansäure abgesetzt hat. Um sie von dem vielen schwefelsauren Manganoxydul, welches zugleich in der Flüssigkeit enthalten ist, zu trennen und einen etwa noch vorhandenen Rückstand von Narcotin zu entfernen, erhitzt man sie zum Sieden, sättigt sie mit kohlensaurem Natron, filtrirt den Mangan-Niederschlag ab, neutralisirt die Lösung mit Salzsäure und vermischt sie dann mit Platinchlorid, wodurch die Base als Doppel-Platinchlorid gefällt wird, welches man mit kaltem Wasser auswäscht. War die Auflösung zu verdünnt, so muss sie vor der Fällung concentrirt werden, weil das Platinsalz nicht ganz unlöslich ist.

Eine andere, vielleicht zweckmässigere Abscheidungsweise der Base besteht darin, dass man sie mit einer warm gesättigten Auflösung von Quecksilberchlorid ausfällt, womit sie ebenfalls ein sehr schwer lösliches Doppelchlorid bildet.

Anfangs hatte ich einen Umweg eingeschlagen, wobei aber wahrscheinlich viel von der Base durch den Einfluss der Luft und des überschüssigen Natrons zersetzt wurde. Ich führe diess an, weil es vielleicht zur Erklärung der Bildung eines andern Products, von dem nachher die Rede sein wird, dienen kann. Nachdem die sehr saure Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt worden war und einen grossen Theil des Manganoxydulsalzes abgesetzt hatte, wurde sie mit überschüssigem kohlensauren Natron versetzt und damit

zur Trockne verdunstet. Diese Masse wurde nun mit Alkohol ausgekocht, die entstandene dunkelbraune, bitter schmeckende Lösung abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Der syrupförmige, dunkel rothbraune Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit etwas Salzsäure versetzt und siedendheiss mit Platinchlorid vermischt. Beim Erkalten setzte sich das Doppelsalz in rothgelben, durchsichtigen, zu Krusten vereinigten Wärzchen ab. Bei weiterer Concentration wurde noch mehr davon erhalten. Das so erhaltene Doppelsalz konnte kein Narcotin enthalten, Braunstein und Schwefelsäure waren in sehr grossem Überschuss angewandt, das Kochen damit war sehr lange fortgesetzt, und zudem war zuletzt die Flüssigkeit mit Natron behandelt worden. Auch wurde daraus durch Ammoniak kein Narcotin gefällt.

Aus dem Platindoppelsalz wurde das Cotarnin dadurch abgeschieden, dass das Salz, fein zerrieben, mit Wasser zum Sieden erhitzt und Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet wurde. Die von dem Schwefelplatin abfiltrirte gelbe Lösung von salzsaurem Cotarnin wurde mit Barythydrat versetzt, zur Trockne verdunstet und aus dem Gemenge von kohlensaurem Baryt, Chlorbarium und Cotarnin das letztere durch kochenden Alkohol ausgezogen.

Ich erhielt das Cotarnin in Gestalt einer grossstrahligen, tief gelben Masse. Es ist sowohl in Alkohol als in Wasser leicht löslich mit einer intensiv gelben Farbe. Es schmeckt sehr bitter und reagirt schwach alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich, unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs. Die Kohle war sehr schwer, aber ohne Rückstand verbrennlich.

Mit Salzsäure gesättigt, trocknet es zu einer gelben amorphen Masse ein, in der sich jedoch zuweilen Krystallsterne zu zeigen anfingen. Die salzsaure Lösung wird nicht durch Alkalien gefällt, dagegen sowohl durch Gerbsäure, als durch Quecksilber- und durch Platin-Chlorid.

Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich als ein dicker blassgelber Niederschlag ab, der sehr bald durchaus krystallinisch wird. Mit warmen, etwas verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag, beim Erkalten aber setzt sich das Doppelsalz als eine voluminöse Masse von feinen blassgelben Prismen ab. Übrigens scheint es beim wiederholten Umkrystallisiren eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden.

Das Platindoppelsalz, kalt gefällt, bildet einen citrongelben, dem Platinsalmiak sehr ähnlichen, krystallinischen Niederschlag. Aus den heiss vermischten Lösungen setzt es sich erst beim Erkalten in kleinen, runden, durchsichtigen Wärzchen von röthlichgelber Farbe ab. Auch dieses Salz scheint sich beim wiederholten Auflösen in heissem Wasser in der Zusammensetzung zu verändern und ammoniakhaltig zu werden. Mit Barytwasser gekocht, wird die Base zersetzt unter Abscheidung von schwarzem Platin.

Was die Zusammensetzung des Cotarnins betrifft, so muss ich deren genauere Ausmittelung künftigen weiteren Untersuchungen überlassen. Indessen will ich, als Beitrag dazu, die von mir erhaltenen Zahlen angeben, ohne aber grossen Werth darauf zu legen, da ich von der Reinheit der angewandten Verbindungen nicht vollkommen überzeugt seyn kann.

I. 0,111 Grm. Platinsalz gaben 0,0255 Platin = 22,97 Procent.

II. 0,5785, von einer anderen Bereitung, gaben 0,131 Platin = 22,64 Proc.

I. 0,593 Platinsalz gaben 0,761 Kohlensäure und 0,171 Wasser.

II. 0,3276 gaben 0,412 Kohlensäure und 0,102 Wasser.

I. 0,532, mit Kalk-Natron geglüht, gaben 0,283 Platinsalmiak.

II. 0,643, mit kohlensaurem Natron geglüht und das Chlor durch Silbersalz gefällt, gaben 0,628 Chlorsilber.

I. 0,623 Quecksilbersalz, in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und durch Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0,274 Schwefelquecksilber.

II. 0,433 desselben, mit kohlensaurem Natron geglüht und das Chlor durch Silbersalz gefällt, gaben 0,363 Chlorsilber.

III. 0,600, mit Kalk-Natron geglüht, gaben 0,238 Platinsalmiak.

Diese Data geben in Procenten folgende Zahlen:

Platin-Doppelsalz.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Äquiv.	Berechnet.
Platin	22,97	22,64	1	22,9
Chlor	24,09		3	24,7
Kohlenstoff . . .	35,04	34,35	26	36,3
Wasserstoff . . .	3,20	3,46	14	3,2
Stickstoff	4,44		1	3,3
Sauerstoff	10,26		5	9,6.

Quecksilber-Doppelsalz.

	Gefunden.	Äquiv.	Berechnet.
Quecksilber . . .	37,95	2	37,9
Chlor	20,68	3	19,9
Stickstoff	2,52	1	2,6
Kohlenstoff . . .		26	
Wasserstoff . . .		14	
Sauerstoff		5.	

Die Zusammensetzung des Cotarnins wäre also $= C^{26}H^{13}NO^{5}$,
die des Platinsalzes $= PtCl^{2} + HCl +$ Cotarnin,
die des Quecksilbersalzes $= 2HgCl + HCl +$ Cotarnin.

In dem letzteren wäre also 1 Atom Metallchlorid mehr enthalten, als in dem Platinsalz.

Wollte man nun auch diese Formel für den wahren Ausdruck der Zusammensetzung des Cotarnins nehmen, so herrschen doch bekanntlich auf der andern Seite noch Zweifel über die eigentliche Zusammensetzung des Narcotins; es muss also vorläufig jede Erklärung der Zersetzung des Narcotins durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure nur ein ungewisser Versuch bleiben. Nimmt man Regnault's Formel für das Narcotin an $= C^{48}H^{24}NO^{15}$, so würde dasselbe bei der hier beschriebenen Zersetzung mit 6 Atomen Sauerstoff aus dem Braunstein bilden:

1 Atom Cotarnin	$= C^{26}H^{13}NO^{5}$
1 Atom wasserhaltige Opiansäure	$= C^{20}H^{9}\ \ O^{10}$
2 Atome Kohlensäure	$= C^{2}$
2 Atome Wasser	$= H^{2}$
	$C^{48}H^{24}NO^{15}$.

9. *Humopinsäure.* Mit diesem Namen will ich eine huminartige Säure bezeichnen, die ein Product von der Zersetzung des Narcotins in der Wärme ist.

Erhitzt man Narcotin in einer Platinschaale im Ölbad nur wenige Grade über seinen Schmelzpunkt, so fängt es an sich zu färben, und wird zuletzt tief rothgelb. Bei ungefähr 220° bläht es sich dann auf einmahl ausserordentlich auf, indem sich eine grosse Menge fast reines Ammoniakgas entwickelt. Der Rückstand erstarrt dabei zu einer höchst blasigen Masse. Beim

Zerreiben gibt dieselbe ein rein braunes Pulver. Sie besteht im Wesentlichen aus Humopinsäure.

Zur Reinigung wurde sie als feines Pulver mit verdünnter Salzsäure digerirt, ausgewaschen, in kaustischem Kali gelöst und die filtrirte, tief rothgelbe Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wodurch die Humopinsäure als ein sehr voluminöser, gelatinöser, ganz wie Eisenoxydhydrat aussehender Niederschlag gefällt wurde. Sie wurde ausgewaschen, getrocknet und in siedendem Alkohol gelöst, wobei eine kleine Menge einer schwarzbraunen Substanz zurückblieb. Die filtrirte, tief gelbrothe Flüssigkeit wurde tropfenweise in Wasser fallen gelassen, wodurch eine tief fleischrothe Emulsion entstand, die beim Erhitzen, zur Abdunstung des Alkohols, die Humopinsäure als eine dunkelbraune Masse absetzte.

Die Humopinsäure ist eine dunkelbraune amorphe Substanz. Sie schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender Flamme, unter Verbreitung eines narcotinartigen Geruchs. Sie ist sowohl in verdünnten Säuren als in Wasser ganz unlöslich. Ihre Lösung in Alkohol ist tief gelbroth. Von den Alkalien wird sie mit tief safrangelber Farbe aufgelöst. Diese Lösungen geben mit Baryt- und Bleisalzen dunkelbraune, gelatinöse Niederschläge. Lässt man die Humopinsäure längere Zeit mit Wasser sieden, so wird sie in Ammoniak unlöslich, und selbst von Kali und von Alkohol wird sie dann nur schwierig und unter Zurücklassung eines schwarzbraunen Körpers aufgelöst, der ganz wie Humin aussieht und wahrscheinlich auch nichts Anderes ist.

I. 0,311 Grm. aus Alkohol gefällte und bei 120° getrocknete Säure, mit Kupferoxyd in Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,729 Kohlensäure und 0,148 Wasser.

II. 9,341 nicht mit Alkohol gereinigte Säure gaben 0,807 Kohlensäure und 0,154 Wasser.

	I.	II.
Kohlenstoff	64,00	64,62
Wasserstoff	5,28	5,01
Sauerstoff	30,72	30,37.

Nimmt man das Narcotin = $C^{48}H^{24}NO^{15}$ an und nimmt an, dass es sich in der Wärme gerade auf zersetze in 1 Aeq. Ammoniak und in den braunen Körper, welcher bei der Behandlung mit Alkali 2 Atome Wasser bindet und dadurch zu Humopinsäure wird so könnte die Zusammensetzung

derselben durch die Formel $C^{48} H^{23} O^{17}$ ausgedrückt werden. Diess gibt in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . .	64,4
Wasserstoff . . .	5,1
Sauerstoff . . .	30,5

Allein die gefundene Zusammensetzung ist auch ziemlich gut mit Liebig's Formel für das Narcotin, $= C^{40} H^{21} N O^{12}$, in Einklang zu bringen. Angenommen das Narcotin zerlege sich gerade auf in den braunen Körper und dieser assimilire sich bei der Behandlung mit Kali 2 Atome Wasser, so wäre die Humopinsäure, $= C^{40} H^{20} O^{14}$ oder

Kohlenstoff . . .	64,52
Wasserstoff . . .	5,36
Sauerstoff	31,12.

Diese Zusammensetzung würde sie in die Reihe der Huminkörper stellen, mit denen sie auch grosse Ähnlichkeit hat, wiewohl auf der andern Seite auch ihre harzähnliche Natur nicht zu verkennen ist. Ausserdem spricht dafür der gefundene Barytgehalt ihres Barytsalzes, welches 18,0 Proc. Baryterde gab. Nach der obigen Formel müsste es, in der Voraussetzung, dass 1 Atom Wasser durch 1 At. Baryt vertreten sey, 17,4 Baryt enthalten.

Übrigens muss ich noch eines Umstandes erwähnen, der es in Zweifel setzen kann, ob die Zersetzung des Narcotins wirklich so einfach ist. Behandelt man nämlich die durch Erhitzen des Narcotins gebildete braune Masse mit Wasser, so färbt sich dieses gelb und enthält, durch Salzsäure fällbare Humopinsäure, verbunden mit einem Körper, der offenbar eine in Wasser lösliche *neue organische Base* ist, bestimmt verschieden sowohl vom Narcotin als vom Cotarnin. Man kann sie auch aus der rohen Humopinsäure durch Salzsäure ausziehen. Sie lässt sich dann durch Quecksilber- oder durch Platinchlorid ausfällen, allein verunreinigt durch ein anderes, wahrscheinlich secundäres Zersetzungsproduct, welches die Flüssigkeiten und Niederschläge blau oder blaugrün färbt, und mit Eisenchlorid eine unbestimmte blaulich schwarze Farbe hervorbringt [1]). Indessen gelang es allmälig die beiden Doppelsalze

1) Narcotin, in einer zugeschmolznen Röhre mit Wasser bis zu 200° erhitzt löste

wenigstens so rein zu erhalten, um ihre Eigenthümlichkeit zu erkennen. Beide sind in heissem Wasser löslich. Das Quecksilbersalz setzt sich in kleinen weissen, das Platinsalz in rothgelben Krystallwärzchen ab. Letzteres bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf und hinterlässt ein ausserordentlich voluminöses, sehr zartes Skelet von Platin. 0,052 Grm. gaben 0,007 Platin = 13,4 Procent. Näher habe ich diese Base nicht untersucht. Es ist möglich, dass sie nur ein secundäres, zu dem eigentlichen Vorgange nicht gehörendes Zersetzungsproduct ist.

10. *Apophyllensäure.* Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper willkürlich hervorzubringen, und ich erhielt davon nur so wenig, dass eine Untersuchung seiner Zusammensetzung unmöglich war; ich würde es daher nicht wagen, ihn als einen eigenthümlichen aufzustellen und zu benennen, wenn er sich nicht durch seine Eigenschaften als einen solchen ganz unzweifelhaft ausgewiesen hätte.

Die Apophyllensäure ist eine stickstoffhaltige Säure. Sie krystallisirt, je nach dem sie wasserfrei oder wasserhaltig ist, in zweierlei Gestalten. Mit Krystallwasser bildet sie farblose, sehr scharfe Rhombenoctaëder, welche sich nach den Messungen meines Freundes Hausmann der Form eines Quadratoctaëders näheren, mit Kantenwinkeln von ungefähr 106° 28′, 103°, 24′, 119°, und mit Winkeln der Basis von etwa 92° und 88°. Die Krystalle sind zum Theil an den Endecken durch eine horizontale Fläche abgestumpft, oder auch zugleich zugeschärft, die Zuschärfungsflächen gegen die Seitenkanten von 103° 24′ gesetzt. Die Krystalle sind parallel mit der Basis sehr leicht und mit perlmutterglänzender Fläche spaltbar, ganz ähnlich den Krystallen des Apophyllits, denen sie überhaupt in ihrem ganzen Habitus sehr gleichen, was zu dem Namen Veranlassung gab. Ihren Wassergehalt verlieren sie äusserst leicht und werden dabei milchweiss, ohne ihre Form zu verlieren. Diess geschieht schon beim Erhitzen in Wasser weit unter 100°. Sie verlieren dabei ungefähr 9 Procent Wasser. In Wasser ist die Apophyllensäure nur schwer und langsam löslich. Nur aus einer nicht siedend gesättigten Lösung scheidet sie sich wieder in den

---

sich darin vollständig auf zu einer rothgelben, neutralen, bitteren Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid dieselbe schwarz blauliche Färbung gab.

octaëdrischen Krystallen ab, und zwar nur nach langem Stehen. Lässt man eine siedend gesättigte Lösung erkalten, so krystallisirt die Säure ohne Wasser heraus in vereinigten länglichen Prismen, deren Form nicht näher bestimmt werden konnte, und die in der Wärme nicht verwittern. In Alkohol und Äther ist sie unlöslich.

Sie schmeckt schwach sauer und etwas zusammenziehend. Auf Lackmus reagirt sie stark sauer. Beim Erhitzen schmilzt sie und verkohlt sich dabei unter Entwickelung eines ölartigen Körpers, der, seinem Geruch nach zu schliessen, nichts Anderes als *Chinolin* sein kann und der stark alkalisch reagirt.

Sie scheint mit allen Basen lösliche Salze zu geben. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt in Tafeln, und ist sehr leicht löslich. Seine Lösung gibt weder mit Baryt- noch mit Bleisalzen einen Niederschlag. Mit Silbersalz entsteht sogleich keine Reaction, aber nach wenigen Minuten bilden sich in der Flüssigkeit kleine Krystallsterne, die sehr rasch zu zeolithartigen Gruppen von feinen, weissen Krystallnadeln anwachsen. Dieses Silbersalz verpufft bei sehr gelinder Hitze eben so lebhaft wie oxalsaures Silber. Das Wenige, was davon zurückbleibt, ist eine sehr lockere kohlschwarze Masse, die nach dem Verbrennen einen sehr feinen Schwamm von weissem Silber hinterlässt.

Diess ist Alles, was ich über diese Säure anführen kann, was aber, wie ich glaube, hinreichen wird, sie wieder zu erkennen, wenn man ihre Bildung einmal wieder beobachtet. Ich erhielt sie bei der Darstellung des Cotarnins. Ich habe erwähnt, dass ich dasselbe auf die Weise isolirte, dass ich das aus der Mutterlauge von der Bereitung der Opiansäure gefällte rohe, unreine Platindoppelsalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte, die erhaltene Lösung des salzsauren Cotarnins mit Barythydrat im Überschuss versetzte, damit eindampfte und aus dem Rückstand das Cotarnin durch Alkohol auszog. Dieser Baryt-Rückstand, obgleich mit Alkohol ausgewaschen, verrieth beim Erhitzen einen Gehalt an organischer Materie, was veranlasste, ihn längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen. Es entstand eine tief gelbe Lösung, die nach einiger Zeit gelbe Krystalle von Apophyllensäure absetzte, die durch Umkrystalliren farblos erhalten wurden. Die Vermuthung, dass die Säure ein Zersetsungsproduct des Cotarnins sei, entstanden durch zu lange Einwirkung des Braunsteins und der Schwefelsäure bei der Darstellung der Opiansäure, hat

sich nicht durch den Versuch bestätigt. Wahrscheinlich ist sie ein Zersetzungsproduct des Cotarnin-Platindoppelsalzes.

11. *Einwirkung von Kalihydrat auf Narcotin.* Das Narcotin erleidet beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Kalilauge, ohne dabei, wie es scheint, in irgend einer Form Kohlenstoff oder Stickstoff zu verlieren, eine merkwürdige Veränderung, die offenbar darin besteht, dass es in einen elektronegativen, mit Basen verbindbaren Körper verwandelt wird, der aber mit so grosser Leichtigkeit in Narcotin zurückgeht, dass kein Versuch zu seiner Isolirung bis jetzt glücken wollte. Höchst wahrscheinlich beruht diese Verwandlung auf dem Austritt der Elemente von Wasser, durch deren Wiederaufnahme wieder Narcotin entsteht.

Eine verdünnte siedende Kalilösung ist ohne Wirkung auf Narcotin; erhitzt man dasselbe aber mit einer sehr concentrirten bis zu deren Siedepunkt, so schmilzt es zu untersinkenden ölartigen Tropfen, und hat man diese Einwirkung, unter häufigem Durchschütteln, lange genug fortgesetzt, so behält es auch nach dem Erkalten diese Form. Hierbei entwickelt sich keine Spur Ammoniak. Es bildet nun eine an Consistenz und Farbe dem Terpenthin ähnliche Masse.

Nachdem man die Lauge davon abgegossen hat, ist es nun in Wasser sehr leicht und mit gelber Farbe löslich. Die Lösung schmeckt sehr bitter. Erhitzt man sie, so trübt sie sich und beim Sieden erfüllt sie sich mit einem voluminösen Niederschlag von feinen Krystallnadeln, die, wie auch die Analyse zeigte, unverändertes Narcotin sind. Aber erst nach längerem Kochen und starker Verdünnung wird auf diese Weise alles Narcotin wieder hergestellt. In der Flüssigkeit findet man dann freies Kali und eine geringe Menge einer sie gelb färbenden Substanz, die ohne Zweifel ein unwesentliches, vielleicht durch gleichzeitige Einwirkung der Luft gebildetes Product ist. Zur Vermeidung von Umschreibungen will ich den so erhaltenen terpenthinähnlichen Körper *narcotinsaures Kali* nennen.

Lässt man das narcotinsaure Kali, von der Lauge befreit, für sich stehen, so wird es nach einigen Tagen undurchsichtig und krystallinisch, und ist dann, unter Abscheidung von Narcotinkrystallen, nur noch partiell in Wasser löslich.

In Alkohol ist das narcotinsaure Kali sehr leicht löslich, ebenfalls mit gelber Farbe. Beim Verdunsten bleibt eine weiche, amorphe, durchsichtige Masse zurück, die wieder leicht und vollständig in Wasser löslich ist. Vermischt man die Alkohollösung mit vielem Wasser, so bleibt sie anfangs klar; nach einiger Zeit fängt sie aber an, feine Krystalle von Narcotin abzusetzen. Beim Erhitzen geschieht diess sogleich. Am einfachsten erhält man diese Auflösung, wenn man Narcotin unmittelbar in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol auflöst. Mit Hülfe von Wärme wird es in sehr grosser Menge davon aufgenommen und bildet eine syrupdicke Flüssigkeit, aus der beim Erkalten nichts herauskrystallisirt.

In Aether ist das narcotinsaure Kali unlöslich. In einem Gemische von Alkohol und Äther löst es sich jedoch leicht auf. In diesen Lösungen erhielt es sich mehrere Monate lang unverändert.

Mischt man zu der Alkohollösung concentrirte Salzsäure, so scheidet sich Chlorkalium als Krystallpulver ab. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit, vermischt mit Wasser, fällt Ammoniak Narcotin. Überhaupt sobald man eine Lösung des narcotinsauren Kalis mit einer Säure vermischt hat, enthält sie sogleich ein Narcotinsalz. Wendet man dazu Essigsäure an, selbst im Überschuss, so bewirkt Ammoniak unmittelbar hernach keine Fällung von Narcotin; lässt man aber die vermischte Flüssigkeit stehen oder erhitzt sie, so scheidet sich durch Ammoniak Narcotin ab. Vermischt man die Alkohollösung des narcotinsauren Kali's vorsichtig nur mit so viel Essigsäure, dass sie noch schwach alkalisch bleibt, so fängt sie dennoch nach einiger Zeit an, sich zu trüben und Narcotin abzusetzen.

Als durch eine Lösung von narcotinsaurem Kali in Alkohol Kohlensäuregas geleitet wurde, so gestand sie allmälig zu einer durchscheinenden gallertartigen Masse, in der sich bald viele Krystallprismen bildeten. Sie wurde abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und dann mit Wasser übergossen. Dieses löste Kali-Bicarbonat auf und hinterliess eine grosse Menge Narcotinkrystalle. Die abfiltrirte Alkohollösung enthielt indessen noch viel narcotinsaures Kali, und setzte allmälig eine Krystallisation ab, die deutlich aus zweierlei Krystallen bestand. Die meisten waren Narcotinkrystalle; die feineren, zu weissen Wärzchen vereinigten, waren in Äther weniger löslich.

Aber bei den Versuchen sie zu isoliren wurde am Ende nichts Anderes erhalten, als Narcotin.

Baryt- und Kalk-Salze werden durch die Lösung des narcotinsauren Kalis nicht gefällt. Mit Salmiak vermischt wird Ammoniak frei, und nach kurzer Zeit beginnt Narcotin sich abzusetzen. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet das narcotinsaure Kali einen blassgelben (wahrscheinlich eigentlich weissen) Niederschlag. Er ist in Wasser so löslich, dass er in verdünnten Lösungen nicht zum Vorschein kommt und dass er nicht ausgewaschen werden kann. Auch in Ammoniak ist er vollständig löslich. Seine Lösung in Wasser wird bald dunkel, zuletzt schwarz. Beim Erhitzen tritt diess sogleich ein und das Glas belegt sich mit einem glänzenden Metallspiegel, der im reflectirten Licht eine schwärzliche kupferrothe Farbe hat, im Durchsehen blaugrün erscheint [1]). Zugleich hat sich ein schwarzer, krystallinischer Niederschlag gebildet. Er ist ein Gemenge von Silberoxydul (?) mit sehr viel Narcotin, das sich mit Alkohol ausziehen lässt. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist gelb. Jedenfalls muss sie Zersetzungsproducte vom Narcotin, namentlich Opiansäure enthalten, wiewohl offenbar der Silberoxydgehalt der Verbindung lange nicht hinreicht, um alles Narcotin zu zerstören.

Vermischt man eine Lösung von narcotinsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag von einer blassen gelblichen Fleischfarbe. Im reinen Zustande ist er wahrscheinlich farblos. Er ist leicht löslich in überschüssigem Bleisalz. Mit Wasser aber lässt er sich vollständig auswaschen. Übergiesst man ihn noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt das schwefelsaure Blei ab, so hat man in der Lösung schwefelsaures Narcotin, sogleich fällbar durch Ammoniak. Eben so verhält er sich mit Essigsäure. Nach dem Trocknen ist er in Alkohol löslich, jedoch nicht vollständig, der Rückstand enthält etwas kohlensaures Blei. Aus der filtrirten Alkohollösung, die ebenfalls gelb war, wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die abfiltrirte gelbe Lösung, durch Verdunsten in sehr gelinder Wärme concentrirt, setzte zwei bestimmt verschiedene Krystallisationen

1) Er ist entweder Silberoxydul oder ein Kohlenstoffsilber. Durch verdünnte Salpetersäure wird er sogleich in weisse glänzende Silberschuppen verwandelt, die sich später vollständig auflösen.

ab, wohl ausgebildete durchsichtige Prismen und undeutlichere weisse Krystallwärzchen. Die ersteren waren Narcotin, aber alle Versuche zur Trennung misslangen. Wurde die ganze Krystallisation mit einer Säure oder einem Alkali behandelt, so liess sich nachher nichts Anderes auffinden als Narcotin. Die Mutterlauge von den abgesetzten Krystallen schmeckte bitter und wurde durch Ammoniak gefällt. Wurde sie aber zuerst mit Schwefelsäure und dann mit Ammoniak versetzt, so wurde der Niederschlag doppelt so stark.

Alle diese Verhältnisse scheinen die oben angedeutete Ansicht zu rechtfertigen, dass das Narcotin durch den Einfluss des Kalis in einen elektronegativen, auf andere Basen übertragbaren Körper verwandelt worden ist, der aber, sobald man ihn von der Base zu trennen versucht, in Narcotin wieder zurückgeht.

Wiewohl die Blei-Verbindung nicht rein war, so versuchte ich doch eine approximative Bestimmung ihres Bleigehaltes. 1,755 Grm., bei 100° getrocknet und durch Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,905 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend = 37,9 Proc. Bleioxyd in der Verbindung. Diess gibt für die Narcotinsäure = 2284 Atomgewicht. Diess ist ungefähr die Hälfte vom Atomgewicht des Narcotins nach Liebig's Formel = 4673. Es wäre also denkbar, dass sich das Atom des Narcotins durch die Einwirkung der Base in 2 Atome Narcotinsäure theilte. Nimmt man an, dass dabei zugleich die Elemente von 2 Atomen Wasser austreten, so wäre das Atomgewicht der Narcotinsäure = 2224, was sich der gefundenen Zahl ziemlich nähert.

12. *Einwirkung von Chlor auf Narcotin und auf Opiansäure.* Ich will zum Schluss hier noch einige nicht näher untersuchte Erscheinungen angeben, die vielleicht bei künftigen weiteren Forschungen über das Narcotin und die vegetabilischen Salzbasen benutzt werden können.

Narcotin wird in trocknem Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur gelb, noch rascher geschieht diess bei 100°, wobei es rein pomeranzengelb wird. Eine Abscheidung von Wasser ist hierbei nicht zu bemerken, wohl aber die Bildung von Chlorwasserstoffsäuregas. Übergiesst man die gelbe Masse mit Wasser, so quillt sie darin stark auf, wie wenn sich ein Hydrat bildete. Ein Theil löst sich auf, ein anderer bleibt ungelöst. Die bräunlich gelbe, sehr bitter schmeckende Lösung wird beim Abdampfen an der Luft

immer dunkler, zuletzt grünbraun, es entweicht Salzsäure, und endlich scheidet sich in der sehr sauer gewordenen Flüssigkeit ein schwarz grüner, harzähnlicher Körper ab. In reinem Wasser ist er löslich. Ammoniak fällt aus der Lösung einen voluminösen graulichen Niederschlag, der im Wesentlichen aus Narcotin besteht. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist rothbraun.

Was von dem mit Chlor behandelten Narcotin in Wasser unlöslich war, löste sich mit dunkelrothgelber Farbe in Alkohol. Beim Verdunsten verhielt sich diese Lösung im Ganzen wie die Wasserlösung, nur war der hier sich abscheidende, schwarzbraune harzähnliche Körper in Wasser unlöslich. Ammoniak fällte aus der darüber stehenden sauren Lösung ein fleischrothes Narcotin.

Auf Opiansäure hat Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung; beim Schmelzen darin entwickelt sie unter Kochen Wasser und Chlorwasserstoffsäure, indem sie sich gelb und zuletzt tief gelbroth färbt. Es scheint, dass bei ungleichen Temperaturen auf diese Weise ungleiche Quantitäten von Wasserstoff aus der Opiansäure ausgeschieden werden, es scheint aber sehr schwer zu sein, hierbei die Grenzen zu treffen und die einzelnen Producte unvermengt zu erhalten. Die so behandelte Opiansäure erstarrte amorph, war in Wasser unlöslich, wurde aber von heissem Alkohol mit tief rothgelber Farbe aufgelöst. Beim Erkalten setzte die Lösung eine hellbraune, ganz amorphe Substanz ab. Giesst man ihre Alkohollösung in Wasser, so entsteht eine Emulsion und beim Erhitzen sammelt sich eine braune, halbgeschmolzne, harzähnliche Masse an. Zugleich bildet sich im Wasser viel freie Salzsäure. Der braune Körper schmilzt leicht, riecht dabei vollkommen wie Myrrhe, entflammt sich und verbrennt unter Entwickelung starker salzsaurer Dämpfe. In Alkalien ist er mit rothgelber Farbe löslich, durch Säuren wird er wieder milchig gefällt. Vielleicht ist er die gepaarte Chlorwasserstoff-Verbindung der Opiansäure $= C^{20} H^{6} O^{7} + 2HCl$.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Abhandlungen der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen

Jahr/Year: 1842-1844

Band/Volume: 2

Autor(en)/Author(s): Wöhler Friedrich

Artikel/Article: Untersuchungen über das Narcotin und seine Zersetzungsproducte 149-180