

kannt sind, aber sicherlich Einfluss auf die Ablenkung des Chinins haben; denn selbst, wenn die beiden Alkaloide im reinsten Zustande optisch völlig unwirksam sein sollten, was noch nachzuweisen ist und somit die Linksdrehung des Chinins nicht beeinträchtigen würden, so bewirken sie doch anderseits, dass von den übrigen Basen, insbesondere von dem Conchinin, wenn solche mit Aether behandelt werden, ein nicht unerheblicher Theil mit in Lösung geht. Selbst aber in dem Falle, dass beide amorphe Basen fehlten, nimmt Aether vom Conchinin und Chinidin gerade so viel auf, dass sich die zweite Beobachtung, d. i. die mit dem angeblich unlöslichen Antheil, von der Wahrheit ziemlich entfernen muss. Dagegen wird sich der Chiningehalt wahrscheinlich in der Weise ermitteln lassen, dass man die neutralisirte schwefelsaure Lösung sämmtlicher Chinabasen mit einem kleinen Ueberschuss von weinsaurem Kalinatron ausfällt und den aus Chinin- und Chinidintartrat bestehenden Niederschlag nach vorheriger Auflösung in verdünnter Schwefelsäure auf seine Ablenkung prüft, da anzunehmen ist, dass die grosse Differenz, die beide Basen für sich in Betreff von $[\alpha]$ zeigen, auch bei ihren Tartraten entsprechend stattfinden wird.

206. O. Hesse: Chemische Studien über die Alkaloide des Opiums.

(Eingegangen am 22. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Von den vielen Verfahren, die zur Darstellung des Morphins in Vorschlag gebracht und zum Theil auch angewendet worden sind, wird das von Robertson-Gregory angegebene als dasjenige bezeichnet, nach welchem man die übrigen Alkaloide des Opiums am besten gewinnen könne. Es war daher für mich von besonderem Interesse zu untersuchen, ob die neuen Alkaloide, das Cryptopin, Laudanin, Codamin, Lanthopin und Mekonidin ebenfalls nach diesem Verfahren zu erhalten seien; die Lösung dieser Frage war um so eher für mich zu erzielen, als ich grade über eine grössere Menge von der fraglichen schwarzen Mutterlauge disponirte, aus welcher sich das Morphin-, Codein- und Pseudomorphinchlorhydrat abgeschieden hatte. Diese Lauge wurde zunächst mit dem gleichen Volumen kalten Wassers verdünnt, mit Ammoniak im Ueberschuss ausgefällt, die klare Lösung mit Aether extrahirt und dieser in der Weise weiter behandelt, wie ich in Annal. Chem. Pharm. CLIII, 47 angegeben habe. Es wird daselbst angeführt, dass die erhaltenen Alkaloide durch Natronlauge in zwei Theile zerlegt werden können, nämlich in eine Partie, die in der Aetzlauge unlöslich ist, und eine andere, die sich im Ueberschuss des Alkalis löst.

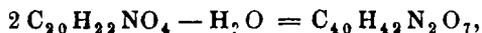
Die alkalische Lösung nun, welche im vorliegenden Falle erhalten wird, liefert nach der frühern Weise behandelt, zuerst eine geringe

Menge Lanthopin. Das Filtrat hiervon enthält weder Codein, das bekanntlich schon als Chlorhydrat gewonnen worden ist, noch Mekonidin, denn es färbt sich auf Zusatz von etwas Schwefelsäure beim Erwärmen nicht roth. Das Mekonidin wird also, wie nach seinen Eigenschaften zu urtheilen nicht anders sein kann, bei dem genannten Verfahren zersetzt. Ein gleiches Resultat stand für Codamin in Aussicht; doch ist es mir schliesslich gelungen, eine geringe Quantität dieses seltenen Alkaloides zu erhalten. Dafür lässt sich aber das Laudanin leicht gewinnen, da man nur nöthig hat, die Lösung mit Ammoniak auszufällen und den harzigen Niederschlag in möglichst wenig siedendem, verdünntem Alkohol zu lösen, worauf beim Erkalten des letzteren weisse Krystalle anschliessen, aus welchen das Laudanin mittelst HJ, womit es eine schwerlösliche Verbindung bildet, abzuscheiden ist. Das Laudanin hat dann eine der Formel $C_{20}H_{25}NO_4$ entsprechende Zusammensetzung, also nicht $C_{20}H_{25}NO_3$, wie früher auf Grund einer Analyse angegeben wurde. Schmelzpunkt 166° , statt früher 165° ; im Uebrigen fanden die frühern Angaben ihre Bestätigung. Auch beim Codamin gestattete sein Verhalten zu HJ und AgJ die völlige Reindarstellung resp. die Entfernung einer Substanz, die namhaften Einfluss auf die Zusammensetzung der Base ausübt. Das Codamin schmilzt bei 126° (statt früher 121°) und besitzt im Uebrigen die bereits bekannten Eigenschaften. Seine Formel ist noch nicht sicher ermittelt; sie würde nach einer Analyse $C_{20}H_{23}NO_4$ sein.

Der oben erwähnte in Aetzlauge unlösliche Niederschlag, welcher das Thebain und Papaverin enthalten musste, wurde in Essigsäure gelöst und die Lösung bei Gegenwart von etwas Alkohol genau neutralisirt, wobei ein aus Papaverin und Narkotin bestehender krystallinischer Niederschlag resultirte, der mittelst Oxalsäure in seine Bestandtheile zerlegt wurde. Für das Narkotin ergab sich die von Matthiessen und Foster ermittelte Formel $C_{22}H_{23}NO_7$. Es schmilzt bei 176° anstatt 170° und bildet mit Platinchlorid das Doppelsalz $(C_{22}H_{23}NO_7HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Ein Narkotin von einer andern Zusammensetzung als die angegebene habe ich bis jetzt noch nicht auffinden können.

Das Papaverin ist, wie bekannt, nach der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt. Es löst sich, wenn es absolut rein ist und nur kleine Mengen von Alkaloid angewendet werden, in reiner concentrirter Schwefelsäure farblos; meist beobachtet man aber, dass z. B. ein Krystall von Papaverin in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure in Folge der Erwärmung, die nothwendig beim Zusammentreffen von concentrirter Säure mit der festen Base stattfinden muss, eine schwach blaue Färbung zeigt, und dann erst, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, löst sich der Rest des Krystalls farblos. Daher kommt es auch, dass, wenn man grössere Mengen von Papaverin mit concentrirter

Schwefelsäure übergiesst, diese sich ausnahmslos blau färben und später eine Lösung geben, deren Farbenintensität nicht im rechten Verhältniss zur angewandten Menge Substanz steht, offenbar weil nach der anfänglichen Einwirkung nur noch eine geringe Zersetzung stattfindet. Bemerkenswerth dürfte noch sein, dass eine Auflösung von Papaverin in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser eine harzige, nach kurzer Zeit erstarrende Fällung von Papaverinsulfat giebt. Kein anderes Opiumalkaloid giebt diese Reaction, denn Pseudomorphin, das ebenfalls aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser gefällt wird, giebt ein krystallinisches Pulver, keine harzige Ausscheidung. Wenn Chlorzink nach den Angaben von Hrn. E. L. Mayer*) nur kurze Zeit auf salzsaures Papaverin, das nicht rein ist, einwirkt, so werden die Verunreinigungen desselben zerstört und es resultirt ein salzsaures Alkaloid, welches bezüglich seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften mit dem reinen Papaverinchlorhydrat übereinkommt, daher die Gleichung



Papaverin nach Mayer angebl. neues Derivat

nach welcher sich Hr. Mayer die Reaction verlaufen denkt, überflüssig ist. Verdünnte Salpetersäure führt das Papaverin sehr leicht in Nitropapaverin $C_{21}H_{20}(NO_2)O_4 + H_2O$ über, das in farblosen, äusserst dünnen, bei 163° schmelzenden Prismen erhalten werden kann, die aber auch die Eigenschaft besitzen, dass sie sich am Licht äusserst rasch gelb färben, besonders wenn sie noch feucht sind. Mit den Säuren bildet dieses neue Alkaloid sehr hübsch krystallisirende Salze z. B. mit Oxalsäure $C_{21}H_{20}(NO_2)O_4, C_2H_2O_4 + 2H_2O$, die meist an die Salze des Cryptopins erinnern. Letztere Base unterscheidet sich vom Papaverin durch H_2O , welches sie mehr enthält; es liesse sich deshalb das nitrirte Papaverin, da es sein Krystallwasser beim Erhitzen nicht abgiebt, ohne gleichzeitig Zersetzung zu erleiden, als Nitrocryptopin betrachten, entstanden nach der Gleichung $C_{21}H_{21}NO_4 + NHO_3 = C_{21}H_{20}(NO_2)O_5$. Diese Ansicht findet indess in den Salzen des Nitropapaverins nicht die erwünschte Stütze; auch besitzt das Nitrocryptopin wesentlich andere Eigenschaften als das Nitropapaverin.

Die neutralisirte essigsäure Lösung, welche bei der Abscheidung von Narkotin und Papaverin erhalten wurde, enthält noch das Thebain, welches sich auf Zusatz von pulverisirter Weinsäure als Bitartrat abscheidet. Dieses Salz löst sich leicht in concentrirter Salzsäure auf. Bringt man daher zur essigsäuren Lösung anstatt Weinsäure concentrirte Salzsäure, so ist keine Ausscheidung vom Thebainsalz zu erwarten, dagegen bestehen jetzt die in Menge sich ausscheidenden

*) Diese Berichte IV 128.

Krystalle, welche denen des Thebaintartrates ähneln, aus salzsaurem Cryptopin. Indem ich so verschiedene Mittel in Anwendung brachte, habe ich aus dieser dunkelgefärbten Lösung noch folgende drei Alkaloide abscheiden können: Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$, Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$ und Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$. Es würde zu weit führen, wollte ich hier die Details der Verfahren angeben, die mich in den Besitz dieser interessanten Substanzen brachten; ich werde darüber an einem andern Orte berichten und jetzt nur folgendes anführen:

Cryptopin besitzt die Formel $C_{21}H_{23}NO_5$, die namentlich durch die Analyse mehrerer Salze ermittelt wurde, während die Base für sich immer etwas zu wenig Kohlenstoff ergab. Vielleicht kommt dies daher, dass dem Alkaloid noch ein zweites, wahrscheinlich homologes, etwa nach der Formel $C_{20}H_{21}NO_5$ zusammengesetztes Alkaloid anhaftet. Ich würde es Deuteropin nennen. Das Cryptopin schmilzt bei 217° , löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, nicht in Aether, reagirt stark basisch, neutralisirt die Säuren und liefert damit Salze, die fast durchgehends anfangs gelatiniren, späterhin doch in Krystallen anschliessen. Mit Salzsäure bildet es zwei Salze, nämlich $C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HCl + 6 H_2O$ und $5 H_2O$, dagegen kein Salz mit $2 HCl$, wie T. und H. Smith glauben gefunden zu haben. Aus seiner neutralen Lösung wird es auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in der Kälte in gelatinösen Massen, in der Wärme in zarten Prismen gefällt, die kein saures Salz sind, denen aber Salzsäure hartnäckig anhaftet, die an trockner Luft allmählig abdunstet.

Propopin, $C_{20}H_{19}NO_5$, aus dem Rohcryptopin abgeschieden, gleicht sehr dem vorigen Alkaloid, bildet indess mit Salzsäure solide, dem Papaverinchlorhydrat ähnliche Prismen. Seine Salze gelatiniren nicht; es schmilzt bei 202° , ist ebenfalls schwer löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether.

Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$, löst sich schwer in kaltem Benzin, dagegen leicht beim Erwärmen desselben, und bildet farblose bei 89° schmelzende Prismen. Alkohol löst es äusserst leicht und scheidet es in Krystallen ab, indess nur dann, wenn es rein ist. Aus Aether, der es ebenfalls leicht löst, scheidet es sich in blumenkohlähnlichen weissen Massen ab. Reagirt basisch, neutralisirt die Säuren und bildet insbesondere mit HJ ein schwerlösliches Salz.

Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3$, krystallisirt in grossen, farblosen Prismen mit $\frac{1}{2} H_2O$ als Krystallwasser, welche bei 50° schmelzen, dann das Krystallwasser abgeben. Bei 100° verflüchtigt sich allmählig das Alkaloid, allerdings unter gleichzeitiger Zersetzung. Wenn höher erhitzt wird, erinnern die sich entwickelnden Dämpfe an den penetranten Geruch der rohen Carbolsäure. Löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol. Zu concentrirter Schwefelsäure verhält es sich gerade so wie das Narkotin. Reagirt basisch und neutralisirt verdünnte Säuren,

doch sind die Salze, wie z. B. das Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3$, $HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist und deshalb schwer zu erhalten.

Bei dieser Untersuchung, die noch im Gange ist und durch eine Untersuchung über die physiologische Wirkung mehrerer dieser Basen ergänzt wird, hat mir namentlich zur Erkennung der vielen, oft in geringer Menge zu erhaltenden Alkaloide eine unreine concentrirte Schwefelsäure vortreffliche Dienste geleistet. Man erhält eine solche Säure, wenn man reines Eisenoxydhydrat mit concentrirter reiner Schwefelsäure erhitzt, wobei offenbar Spuren von Eisenoxyd in Lösung gehen, oder einfacher, wenn man zur reinen Säure Spuren von Eisenchlorid bringt. Sie bildet sich bisweilen ganz von selbst, wenn concentrirte Säure längere Zeit in Glasgefäßen aufbewahrt bleibt, offenbar in Folge der Corrosion des Glases durch die Säure.

Als Beispiele dieser Verschiedenheit der Farbenreaction, je nachdem man die eine oder andre Säure anwendet, führe ich die folgenden auf:

	Reine Säure löst		Eisenoxydhaltige Säure löst	
	bei ca. 20°	ca. 150°	ca. 20°	ca. 150°
odein . . .	farblos	schmutzig grün	blau	schmutzig grün
odamin . .	"	schmutzig roth violett	intensiv grünlich blau	dunkelviolet
audanin.	äußerst schwach rosa	schmutzig rothviolett	braunroth, ähnlich einer Lösung von salpetersaurem Kobalt	anfangs grün, dann dunkelviolet
audanosin	schwach rosa, docketwas stärker wie bei Laudanin	"	"	"
ryptopin	anfangs gelb, dann violett, endlich dunkelviolet werdend	schmutzig grün	dunkelviolet	schmutzig grün
rotopin . .	anfangs gelb, dann roth, endlich bläulich roth	schmutzig braungrün	"	schmutzig braungrün.

207. Fr. Sintenis: Beiträge zur Kenntniss der Benzyläther.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 22. Juli, verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Zu den verhältnissmässig wenig studirten Körpergruppen gehören die Aetherarten der aromatischen Alkohole. Ueber das Verhalten IV/II/11