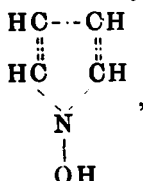
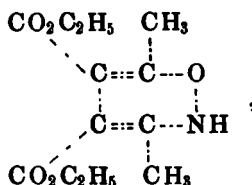


neutralen Ester von der Formel $C_{12}H_{17}NO_5$, von welchem sich eine Reihe von Derivaten ableitet, die den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Pyrrolderivaten in ihren Eigenschaften ausserordentlich ähnlich sind und sich von denselben nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms unterscheiden.

Ob diese Körper Derivate eines Oxy pyrrols,



darstellen, oder ob in denselben der Sauerstoff als Glied in den Ring eingetreten ist (ähnlich wie bei den Azoximen Tiemann's),



hoffe ich bald entscheiden und dann ausführlich über diese Körper berichten zu können.

319. Ad. Claus und C. Ritzfeld: Ueber Narceïn.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Ueber Verbindungen des Narceïns mit Halogenalkylen findet sich in unserer Literatur nur eine Angabe aus dem Jahre 1875 von Beckett u. Wright¹⁾, welche Narceïn und Jodäthyl in alkoholischer Lösung zur Einwirkung brachten. Aus der erhaltenen Verbindung erhielten sie durch Silberoxyd eine Base, die sich beim Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung als unverändertes Narceïn ergab. Nach Allem dürfte es als wahrscheinlich bezeichnet werden, dass die von ihnen erhaltene Verbindung gar nicht ein Jodäthyladditionsproduct, sondern jodwasserstoffsaurer Narceïn gewesen ist.

¹⁾ Journ. chem. soc.

Narceïnäthylbromid, $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_2H_5Br$, wird schon erhalten, wenn man die beiden Componenten in verstopften Flaschen genügend lange Zeit (je nach der Temperatur 1—3 Monate) stehen lässt; schneller geht die Vereinigung vor sich, wenn man Narceïn mit einem kleinen Ueberschuss Bromäthyl am Rückflusskühler, oder noch besser, wenn man im zugeschmolzenen Rohr im Dampfbad erhitzt; im letzteren Falle ist die Vereinigung in 4 bis 5 Stunden erfolgt. — Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung leicht rein in Form feiner, weisser Nadeln, die in heissem Wasser ebenso leicht löslich sind, wie in Alkohol, in Chloroform sich weniger lösen, und in Aether u. s. w. unlöslich sind. — Ihr Schmelzpunkt liegt bei $165^{\circ}C$ (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
C	52.28	52.45 pCt.
H	5.88	5.91 »
Br	13.96	13.99 »

Beim Zusammenbringen der concentrirten Lösung des Bromids in Wasser mit einer ebensolchen Bromcadmiumlösung krystallisirt in kleinen, zarten, farblosen Nadeln ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_2H_5Br \cdot CdBr_2$. Gefunden wurden 13.54 und 13.45 pCt. Cadmium, während die Formel 13.24 pCt. Cadmium verlangt.

Narceïnäthylchlorid, aus dem Bromid durch Umsetzung mit Chlorsilber erhalten, krystallisirt aus Wasser und Alkohol in kleinen, farblosen Nadelchen, die kein Krystallwasser enthalten, und bei $170^{\circ}C$ (uncorr.), jedoch nach vorhergehendem Gelbwerden, schmelzen. Sie lösen sich in Chloroform nur in geringer Menge, in Aether gar nicht.

	Gefunden	Berechnet
C	56.58	56.87 pCt.
H	6.72	6.44 »
Cl	6.43	6.72 »

Das Platindoppelsalz von der Zusammensetzung



fällt auf Zusatz von Platinchlorid als schön hellgelber Niederschlag auch aus der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung des Bromids. Es ist im Wasser nicht ganz unlöslich und noch etwas löslicher in verdünnter Salzsäure, so dass beim Stehen des vom Niederschlag getrennten Filtrats nach einiger Zeit noch weitere Ausscheidungen und zwar in Form gelber, glänzender Nadelchen erfolgen. Das Doppelsalz ist krystallwasserfrei und schmilzt unter Annahme einer dunkleren Farbe bei $170^{\circ}C$ (uncorr.). Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erfolgt Verkohlung unter starkem Aufblähen und dem Entwickeln von Trimethylamindämpfen. — Die Analysen liessen finden: Pt = 14.09 pCt. — 14.13 pCt., berechnet 14.29 pCt. Platin.

Ein Quecksilberdoppelsalz von der Formel



fällt aus der concentrirten Lösung des Chlorids oder der salzsauren Lösung des Bromids auf Zusatz von concentrirter Quecksilberchloridlösung als schwerer, krystallinischer, weisser Niederschlag, der sich zu körnigen Krystallkrusten zusammensetzt. Die Krystalle können aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden; sie schmelzen bei 127° C (uncorr.). Ihr Krystallwasser verlieren sie beim Trocknen auf 105 bis 110° C vollständig, und die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse 25.06 pCt. Quecksilber; berechnet 25.03 pCt. Quecksilber.

Narceïnäthylnitrat, $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_2H_5NO_3$, durch Umsetzung des Bromids mit salpetersaurem Silber dargestellt, krystallisirt aus der wässrigen Lösung beim langsamen Verdunsten in langen, seidglänzenden, farblosen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln. Dieselben enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 155° C. Sie sind in Wasser, auch in kaltem, sehr leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	52.50	52.63 pCt.
H	6.07	5.96 »

Narceïnäthyloxalat, $(C_{23}H_{29}NO_9)_2 \cdot (C_2H_5)_2C_2O_4 + 6H_2O$. Diese Verbindung wurde gleichfalls aus dem Bromid durch Umsetzen mit oxalsaurem Silber erhalten. Sie krystallisirt in äusserst zarten, glänzenden, farblosen Nadelchen, die ihr Krystallwasser schon beim Stehen über Schwefelsäure verlieren. — Gefunden wurden beim Trocknen auf 105° C 10.41 pCt. Wasser, während sich für 6 H₂O berechnen 9.9 pCt. Wasser. — Das entwässerte Salz ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	57.88	58.20 pCt.
H	6.71	6.34 »

Beim Erhitzen bleiben die Krystalle nach dem Entwässern bis zu 160° C ganz unverändert, dann färben sie sich gelb und schmelzen endlich bei etwa 174° C, jedoch unter starkem Aufblähen und vollkommener Zersetzung.

Narceïnmethyliodid, $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot CH_3J$, wird ebenfalls leicht aus seinen beiden Componenten beim Erwärmen erhalten. Der sich dabei — namentlich wenn im geschlossenen Rohr auf 100° C erhitzt wurde, in grösserer Menge — bildende Farbstoff kann leicht durch Chloroform, in dem das Jodid nur sehr wenig löslich ist, entfernt werden. — Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen, fast farblosen, nur einen ganz schwach gelblichen Tein zeigenden Nadeln. Dieselben sind wasserfrei und schmelzen bei 173° C unter lebhafter Zersetzung

und Entwicklung von Trimethylamingeruch, nachdem sie bei etwa 167° C eine dunkelbe Farbe angenommen haben.

	Gefunden		Berechnet
C	47.35		47.64 pCt.
H	5.55		5.29 »
J	21.09		20.99 »

Narceïnmethylchlorid bildet ebenfalls kleine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, aber rein weisse Nadeln. Dieselben sind ebenfalls wasserfrei und schmelzen bei 210° C (uncorr.).

	Gefunden		Berechnet
C	55.32	55.78	56.08 pCt.
H	6.50	6.48	6.23 »
Cl	7.10	—	6.91 »

Narceïnmethylnitrat, $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot CH_3NO_3$, krystallisirt aus Wasser, in dem es in der Kälte nicht so leicht löslich ist, wie das entsprechende Chlorid, in kleinen, weissen, wasserfreien Nadeln. Dieselben schmelzen bei 168° C. und bräunen sich beim Aufbewahren allmählich.

	Gefunden		Berechnet
C	52.95		53.23 pCt.
H	6.14		5.92 »

Das Platindoppelsalz des Narceïnmethylchlorids fällt aus der mit etwas Salzsäure versetzten, wässerigen Lösung des Jodides direct rein als schön hellgelbes Krystallpulver heraus. Es ist, wie die entsprechende Aethylverbindung, in Wasser, namentlich in salzsäurehaltigem nicht ganz unlöslich, enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 189° C., nachdem es sich bei 185° C. etwas dunkler gefärbt hat; beim Erhitzen auf höhere Temperatur erfolgt Zersetzung unter starkem Aufblähen und unter Abgabe von stark nach Trimethylamin riechenden Dämpfen. — Eine Platinbestimmung liess finden: 14.40 pCt. Platin, genau die Menge, die sich für die oben gegebene Formel berechnet.

Narceïnbenzylchlorid, $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_7H_7Cl$. Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Narceïn am Rückflusskühler (etwa 6stündiges Kochen ist zur Beendigung der Reaction genügend) entsteht immer eine ziemliche Menge eines rothen Farbstoffs; derselbe kann jedoch leicht durch Ausschütteln mit Aether oder Kochen mit Thierkohle entfernt werden, und beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man dann die Verbindung in feinen, weissen Krystallnadeln. Dieselben sind in kaltem Wasser nicht leicht löslich, dagegen lösen sie sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, nur wenig in Chloroform, gar nicht in Aether. Die Krystalle sind wasserfrei und schmelzen bei 162° C. (uncorr.).

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
C	60.75	60.94	61.07 pCt.
H	6.54	6.20	6.10 »
Cl	5.74	—	6.00 »

Das Platindoppelsalz des Benzylchloridadditionsproductes des Narceïns fällt als ein hellgelb gefärbtes, schweres Krystallpulver, welches wasserfrei ist und bei 165° C. schmilzt. — Dasselbe Doppelsalz haben wir auch dadurch erhalten, dass wir das Narceïnbenzylchlorid zuerst durch Silberoxyd in das Narceïnbenzyl-oxydhydrat¹⁾ überführten, dieses mit Salzsäure neutralisirten, und dann mit Platinchlorid fällten. Beide Präparate zeigten sich, selbstverständlich, vollkommen identisch²⁾. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden			Berechnet
C	47.01	47.31	47.36	47.40 pCt.
H	4.66	5.37	5.26	4.74 »
Pt	12.88	12.87	12.89	12.90 »

Die Additionsproducte des Narceïns mit Halogenalkylen werden beim Kochen mit Alkali zersetzt, und liefern bei dieser Zersetzung unter Abgabe von Halogenwasserstoff alkylierte Narceïne, die als tertiäre Basen die wesentlichen Eigenschaften des Narceïns besitzen, von den aus den Halogenadditionsproducten unter der Einwirkung von Silberoxyd entstehenden Ammoniumhydroxyden aber gänzlich und in allen ihren Derivaten wesentlich verschieden sind.

Methylnarceïn, $C_{23}H_{28}(CH_3)NO_9$. Zur Darstellung dieser Base fanden wir als die beste Vorschrift: 1 Theil Narceïnmethyliodid in 10 Theilen Wasser zu lösen und in die kochende Lösung nach und nach 2 Theile Aetzkali einzutragen. Gar bald nimmt man schwach den Geruch von Trimethylamin wahr, die Lösung färbt sich gelb, dann braun, und es beginnen sich braune Oeltröpfchen auf der Oberfläche der kochenden Flüssigkeit anzusammeln, die sich allmählich zu einer harzartigen Masse zusammenballen. Nach 4—5stündigem Kochen ist

¹⁾ Die wässrige Lösung des Narceïnbenzylhydroxyds dunstet zu einer zähen, ganz amorphen Masse ein; das kohlen-saure Salz erhielten wir aus alkoholischer Lösung in Form kleiner, weisser Nadelchen, deren Schmelzpunkt zu 135° C. gefunden wurde.

²⁾ Bei einer Darstellung des Platindoppelsalzes aus stark salzsaurer Lösung war ein Salz nach längerer Zeit ausgeschieden, bei dessen Analyse Herr Ritzefeld 20.31 pCt. Platin fand. — Es würde das auf die Formel eines saureren Platindoppelsalzes: $C_{23}H_{28}NO_9 \cdot C_7H_7Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$ stimmen, welches 20.40 pCt. Platin verlangt.

die Umsetzung beendet, und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man aus dem durch Auskochen mit Wasser zunächst gereinigten Harz die reine Base in Form von kleinen, farblosen Nadeln, die sich beim Trocknen zu einem schwachglänzenden Filz zusammendrücken. Die Krystalle des Methylnarceïns sind in kaltem Wasser kaum, auch in heissem Wasser nur wenig löslich, desgleichen in Chloroform und Benzol; leicht lösen sie sich in Alkohol, und fast unlöslich sind sie in Aether. Sie schmelzen bei 175° C. (uncorr.), also um 30° C. höher, als das Narceïn. — Die Analysen der bei 110° C. getrockneten Base ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C	59.65	59.93	60.25 pCt.
H	7.10	6.97	6.69 »

In verdünnten Säuren löst sich die Base, deren Lösungen alkalisch reagiren, leicht auf; die erhaltenen Salze trocknen zu unkrystallinischen, harzartigen Massen ein und unterscheiden sich von den isomeren Additionsproducten des Narceïns mit Methylhalogenen, resp. von den entsprechenden Salzen der aus ihnen durch Silberoxyd entstehenden, quaternären Ammoniumbase, Narceïnmethylhydroxyd, ausser durch diese Unkrystallisirbarkeit, auch wesentlich dadurch, dass aus ihren Lösungen durch Ammoniak in der Kälte sofort Methylnarceïn gefällt wird, während die Salze der Ammoniumbase auch durch anhaltendes Kochen mit Ammoniak nicht angegriffen werden.

Benzylnarceïn, $C_{23}H_{28}(C_7H_7)NO_9$, auf gleiche Weise, wie die Methylverbindung, durch Einwirkung von Kalilauge auf das Benzylchloridnarceïn dargestellt, bildet in reinem Zustand eine dem Narceïn vollkommen gleichende, lockere Krystallmasse. In Wasser und Aether ist das Benzylnarceïn kaum löslich, in Alkohol löst es sich leicht und kann bei vorsichtigem Krystallisiren aus dieser Lösung in ziemlich langen, weissen Nadeln erhalten werden. Dieselben schmelzen constant bei 169° C. (uncorr.). Die Analysen führten zu folgenden Daten:

	Gefunden			Berechnet
C	64.74	64.80	64.73	64.98 pCt.
H	6.73	6.57	6.69	6.49

Auch das Benzylnarceïn zeigt deutlich alkalische Reaction, löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet nur unkrystallisirbare Salze, aus denen Ammoniak in der Kälte sofort die Base abscheidet. Wir haben diese Unterschiede namentlich am salzsauren Benzylnarceïn und dem Narceïnbenzylchlorid eingehender verfolgt. Auch das Platindoppelsalz des Benzylnarceïns ist von dem oben beschriebenen Platinsalz ($C_{23}H_{28}NO_9 \cdot C_7H_7Cl$)₂ · PtCl₄ verschieden, wie es die Formel



markirt.

Die letztere Verbindung fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung des Benzylnarceïns mit Platinchlorid als ein prachtvoll dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag aus, der schon in seinem äusseren Aussehen von dem isomeren Platindoppelsalz sich unterscheidet. Dieses Doppelsalz enthält ausserdem 2 Moleküle Krystallwasser, die es beim Trocknen auf 110—115° C. verliert; es entspricht also der Zusammensetzung $(C_{23}H_{28}(C_7H_7)NO_9 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gefunden wurden 2.46 und 2.42 pCt. Wasser, berechnet 2.36 pCt. Wasser für die vorstehende Formel. Die Platinbestimmung der getrockneten Verbindung ergab:

	Gefunden		Berechnet
Pt	12.83	12.86	12.94 pCt.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist 128° C. (uncorr.).

Aus den im Vorstehenden kurz zusammengestellten Untersuchungen geht also hervor, dass die Halogenalkyladditionsproducte des Narceïns, ganz entsprechend den analogen Derivaten der Chinaalkaloïde und des Morphins, trotzdem sie sich durch ihr Verhalten gegen Silberoxyd als wirkliche quaternäre Ammoniumsalze documentiren, durch Kalilauge doch angegriffen und in neue, alkylirte, aber wieder tertiäre Basen übergeführt werden. Ich hätte für dieses merkwürdige Verhalten der Chinaalkaloïde gleich zuerst, als ich dasselbe entdeckt hatte, eine Erklärung in der Annahme finden zu dürfen geglaubt, dass in diesen Basen ein leicht bewegliches Wasserstoffatom vorhanden sein möchte, das sich unter dem Einfluss des Alkalis, welches Halogenwasserstoff zu entziehen bestrebt ist, gegen den addirten Alkylrest austauscht und so zur Bildung und Abspaltung von Halogenwasserstoff Veranlassung giebt, allein alle meine seit einer Reihe von Jahren in dieser Richtung gemachten Versuche, der Erkenntniss dieses Wasserstoffs näher zu treten, sind bis jetzt vergeblich gewesen. Vielleicht führt das fortgesetzte Studium des Narceïns und der ihm nahestehenden Alkaloïde in dieser Beziehung zu günstigeren Resultaten.

In der Absicht, später die gleichen Oxydationsversuche auch auf die Halogenalkylverbindungen und die daraus durch Kali erhaltenen alkylirten Narceïne auszudehnen, haben wir vor der Hand die Oxydation des Narceïns selbst unter der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel wieder aufgenommen. Ohne hier jetzt schon des Näheren auf diese noch lange nicht abgeschlossenen Untersuchungen und eine Besprechung der früher von Andern ausgeführten Oxydationsversuche einzugehen, sei nur vorläufig erwähnt, dass wir aus dem Narceïn durch beschränkte Einwirkung von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung eine neue Base, vorläufigen Analysen der Base selbst und ihres Chloroplatinates nach etwa von der Formel $C_{17}H_{25}NO_{10}$, erhalten haben. Es scheint demnach, dass das Narceïn bei be-

stimmten Oxydationen, analog dem Narcotin, in einen stickstoffhaltigen und in einen stickstofffreien Theil gespalten wird, und a priori muss es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass, während bei einer derartigen Oxydation der additionellen Alkylderivate des Narceïns der eingeführte Alkylrest in dem stickstoffhaltigen Spaltungsproduct enthalten sein wird, bei der gleichen Oxydation der oben beschriebenen alkylirten, tertiären Narceïne sich der Alkylrest vielleicht in dem stickstofffreien Spaltungsproduct wiederfinden wird, und damit vielleicht ein Einblick in die Beziehungen des bei der Verseifung mit Kali gegen den Alkylrest ausgetauschten Wasserstoffatoms gewonnen werden kann. Indem ich mir diese Untersuchungen über die Oxydationsreactionen der verschiedenen Alkylderivate des Narceïns vorbehalte, möchte ich nicht versäumen, hinzuzufügen, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Biermann in dem gleichen Sinne auch das Studium der bis jetzt noch kaum bekannten alkylirten Abkömmlinge des Narcotins in Angriff genommen habe.

Freiburg i/B., im Mai 1885.

320. Ad. Claus und E. Hüetlin: Zur Kenntniss des Papaverins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Zur Darstellung der Halogenalkyladditionsproducte des Papaverins besteht die beste Methode darin, die beiden Componenten für sich¹⁾ im geschlossenen Rohr auf Wasserbadtemperatur zu erhitzen. Am leichtesten erfolgt die Vereinigung des Bromäthyls mit dem Papaverin, insofern dieselbe schon nach 6—7 stündigem Erhitzen vollendet ist: Für die Addition von Jodmethyl und Jodäthyl ist immerhin ein 18—20 stündiges Erhitzen nöthig, und das gleiche gilt für Benzylchlorid. Die rohen Reactionsproducte sind meistens durch einen gleichzeitig gebildeten, rothen Farbstoff intensiv gefärbt; man reinigt sie am einfachsten durch Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle.

¹⁾ How (Ann. Chem. Pharm. 92, 336) erhielt bei seinen Versuchen, die Addition von Jodäthyl und Papaverin in alkoholischer Lösung zu bewirken, nur Jodwasserstoffsäures Salz.