

Ebenso hat Hr. stud. Oldach das Cyanäthyl durch Natrium und Alkohol in Propylamin verwandelt, welches sich so leicht gewinnen lässt.

Schliesslich sei hier noch erwähnt, dass ich wiederholt versucht habe, aus dem Aethylendiamin das Aethylenimin, C_2H_4NH , das doch ein grösseres Interesse verdient, darzustellen, dass es mir zwar noch nicht gelungen ist, den Körper zu fassen, dass ich aber diese Versuche noch fortsetze.

Bei dieser Untersuchung erfreute ich mich wieder der dankenswerthen Unterstützung des Hrn. Dr. Laun.

167. A. Ladenburg: Ueber das Hopein.

(Eingegangen am 26. März.)

Das jüngst von Dr. W. Williamson aus dem wilden amerikanischen Hopfen isolirte Alkaloïd, das Hopein, welches der Entdecker in der Chemikerzeitung¹⁾ näher charakterisirt hat, wurde mir von der Firma E. Merck in Darmstadt, so wie sie es von der London Concentrated Produce Company erhalten hatte, mit der Bitte zur Verfügung gestellt, eine nähere Vergleichung dieses Alkaloïds mit dem Morphin auszuführen.

Schon Williamson hat auf die Aehnlichkeit seines Hopeins mit dem Morphin hingewiesen, indem er erkannte, dass es die bekannten, charakteristischen Morphinreactionen zeige, andererseits aber hat er für dasselbe eine andere Zusammensetzung, der Formel $C_{18}H_{20}NO_4 \cdot H_2O$ entsprechend, und auch im sonstigen chemischen und physiologischen Verhalten Unterschiede derart gefunden, dass er dasselbe als von dem Morphin bestimmt verschieden ansieht.

Das mir zur Untersuchung übergebene Alkaloïd war nur undeutlich krystallinisch und wurde deshalb zunächst aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wodurch es in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Das so gewonnene Präparat zeigte die bekannten Morphinreactionen 1) mit Schwefelsäure und Salpetersäure, 2) mit molybdänsaurem Ammoniak, 3) mit Eisenchlorid, 4) mit Jodsäure, genau wie Morphin, das ich stets zu einem Parallelversuch benutzte. Es verhielt sich aber auch gegen Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, bichrom-

¹⁾ Chem. Ztg. 1886, 10, 20, 38, 147.

saures Kali und Tannin genau wie Morphin, während gerade durch diese Reactionen Williamson glaubte, wesentliche Unterscheidungen gewonnen zu haben.

Durch Gerbsäure werden weder die neutralen Lösungen des Hopeinchlorhydrats, noch die des Morphinchlorhydrats gefällt, während nach Williamson im ersteren Falle selbst bei starker Verdünnung eine Trübung entsteht. Durch Pikrinsäure werden Hopein- und Morphinlösungen krystallinisch gefällt, während nach Williamson die letzteren nicht gefällt werden sollen. Durch Quecksilberchlorid werden beide Alkaloïdsalzlösungen krystallinisch gefällt, und bichromsaures Kali erzeugt ebenso bei beiden Lösungen einen grünlichbraunen Niederschlag, während Williamson irrthümlich angiebt, dass beide Reagentien in Morphinlösungen keine Fällung hervorrufen.

Was nun die Zusammensetzung des Alkaloïds aus dem Hopfen betrifft, so wurde diese durchaus der Morphinformel entsprechend gefunden und stimmt gar nicht auf die von Williamson angegebene Formel $C_{18}H_{20}NO_4 \cdot H_2O$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot H_2O$	Berechnet für $C_{18}H_{20}NO_4 \cdot H_2O$
C	67.19	67.33	65.06 pCt.
H	7.11	6.93	6.62 >
N	4.17	4.62	4.21 >

Um jeden Zweifel an der Identität des Hopeïns mit dem Morphin zu lösen, wurde schliesslich der Drehungswinkel des Hopeinchlorhydrats für das polarisirte Licht beobachtet und hier bei einer Concentration $C = 2.924$ im Mittel beobachtet $6^\circ 15'$; daraus berechnet sich $(\alpha_D) = 97.3$, während die Formel von Hesse verlangt $(\alpha_D) = 97.33$.¹⁾

Was die antiseptische Wirkung des Hopeïns betrifft, auf welche kürzlich von Smith²⁾ hingewiesen wurde, so ist eine solche auch für das Morphin von Buchheim schon constatirt worden, und ich stehe deshalb nicht an, das mir übergebene, als Hopein bezeichnete Präparat für identisch mit dem Morphin zu erklären.

Ich habe dann weiter auch Hopein untersucht, welches von Herrn Dr. Williamson selbst aus dem Hopfen isolirt wurde, und von welchem er mir 0.47 g zur Verfügung stellte.

Das Präparat, welches ein mikrokrystallinisches Pulver darstellte, ward zunächst aus heissem Amylalkohol umkrystallisirt. Dabei wurde

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 190.

²⁾ Chem. Ztg. Repert. 1886, 10, 34.

nur 0.1 g krystallinisches Product wiedergewonnen, während der Rest in der sehr geringen Menge Mutterlauge gelöst blieb und beim Eindampfen der letzteren als Oel erhalten wurde. Dieses Oel löste sich leicht selbst in Alkohol und bleibt beim Verdunsten krystallisiert zurück. Es stellt ein auch in kaltem Alkohol leicht lösliches, bestimmt von Morphin verschiedenes Alkaloid dar.

Das schwer lösliche, aus Amylalkohol krystallisirte Alkaloid wurde zur weiteren Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und dabei genau in den für Morphin charakteristischen Formen erhalten.

Herr Dr. Hussak hat dieselben einer näheren krystallographischen und optischen Untersuchung und Vergleichung mit Morphin unterzogen, wofür ich ihm hier noch bestens danke. Ich führe davon das Folgende an:

Die Krystalle gehören bei beiden Präparaten dem rhombischen System an. Beobachtet wurden die Flächen ∞P . $\infty \check{P}$. ∞P . \check{P} . Zwischen gekreuzten Nicols zeigen alle Längsschnitte gerade Auslöschung und ziemlich starke Doppelbrechung. Die Auslöschungsrichtungen liegen im Querschnitt parallel und senkrecht zu dem Brachypinakoid $\infty \check{P}$. Die Interferenzfarben sind sehr lebhaft. Die optische Axenebene liegt parallel mit ∞P und die erste Mittellinie steht senkrecht auf $\infty \check{P}$. Beide Präparate verhalten sich optisch und krystallographisch vollständig gleich.

Auch die Reactionen des aus Hopein gewonnenen schwer löslichen Alkaloids stimmen genau mit den bekannten Morphinreactionen (s. oben).

Demnach muss ich das Hopein von W. Williamson als ein Gemenge von Morphin mit einer leichter löslichen Base ansehen, deren nähere Untersuchung ich selbstverständlich Herrn Williamson überlasse. Ich kann von derselben hier nur noch angeben, dass sie weder mit Eisenchlorid noch mit molybdänsaurem Natron und Schwefelsäure Färbungen liefert, dass sie im Ueberschuss von Natron nicht löslich ist und von wasserhaltigem Aether leicht aufgenommen wird, also von Morphin leicht zu trennen ist.

Bei diesen Versuchen wurde ich von stud. E. Merck unterstützt, wofür ich ihm hier bestens danke.