

intensität. Bei Versuchen mit weissen Mäusen beträgt die letale Dosis, auf 1 Kilo Körpergewicht berechnet:

für Coniin . . . 0.07578 g,
für α -Stilbazolin 0.09614 g,

oder die Wirkungsintensität des α -Stilbazolins ist 78.8 pCt. von der des Coniins.«

Wenn dem α -Stilbazol wirklich die angegebene Constitutionsformel zukommt, so musste es von Oxydationsmitteln in der Weise angegriffen werden, dass eine Sprengung an Stelle der doppelten Bindung erfolgt. Bei der Einwirkung berechneter Mengen von Kaliumpermanganat in 2 procentiger Lösung ging die Reaction in der Richtung vor sich, dass Benzoësäure einerseits, Picolinsäure andererseits erhalten wurden. Erstere wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 123° ¹⁾ erhalten, letztere mit Hülfe ihres blau-violetten, in schönen Täfelchen krystallisirenden Kupfersalzes isolirt, welches für die Picolinsäure äusserst charakteristisch ist. Durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Reinigung mit Thierkohle wurde die bei 134 — 135° schmelzende Picolinsäure erhalten, von der 0.0908 g bei der Analyse ergaben: 0,0359 g Wasser und 0.1943 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_6H_5NO_2$	Gefunden
C	58.54	58.36 pCt.
H	4.06	4.39 »

Durch vorliegende Veröffentlichung möchte ich mir weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete reserviren.

137. Felix B. Ahrens²⁾: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 2. März.)

Da es nicht gelungen war, durch Reduction und Oxydation des Sparteïns³⁾ zu Verbindungen zu gelangen, die irgend welche Schlüsse auf die Structur dieses Alkaloids gestatteten, so wurde der Versuch gemacht, tiefer greifende Zersetzungen herbeizuführen und auf diesem Wege dem Ziele näher zu kommen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1972. Schmelzpunkt der Benzoësäure im Roth²⁾-schen Apparate = 123° .

²⁾ Um in Zukunft Verwechslungen mit F. Ahrens vorzubeugen, werde ich fortan meine Abhandlungen Felix B. Ahrens zeichnen.

³⁾ Cfr. Felix Ahrens, diese Berichte XX, 2218.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Spartein.

Sparteïn wurde mit dem 7—8fachen Gewichte 57 procentiger Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 5 Stunden lang auf 200° erhitzt. Der Röhreninhalt stellte darnach eine braungefärbte, zum Theil krystallinische Masse dar; beim Oeffnen zeigten die Röhren bedeutenden Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser ausgespült und durch Filtriren von geringen Mengen brauner, amorpher Flocken getrennt; alsdann wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei gingen gleich zu Anfang mit den Dämpfen schwerere Tropfen von deutlichem Halogenalkylgeruch über und sammelten sich, schwach violett gefärbt, unter dem Wasser an — freilich in nicht gerade bedeutender Menge. Dieselben wurden mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch eine Jodbestimmung identificirt.

0.12 g Substanz gaben 0.198 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für CH_3J
J	89.17	89,43 pCt.

Die Bildung von Jodmethyl konnte natürlich nur erklärt werden durch Abspaltung von Methylgruppen vom Sparteïnmolekül. Es wurde nun versucht, die entmethylirte Base zu isoliren. Zu dem Zwecke wurde die vom Jodmethyl befreite Salzlösung mit Natronlauge übersättigt und die Basen durch überhitzten Wasserdampf übergetrieben, aus dem Destillat mit Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Das so erhaltene Basengemisch zeigte — ganz im Gegensatz zum Sparteïn — einen sehr starken, eigenthümlichen Geruch. Bei der fractionirten Destillation ging eine geringe Menge bei 276° über, dann stieg das Thermometer langsam und stetig bis 310°. Die Fraction 276° wurde analysirt.

0.1734 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.4858 cem Kohlensäure und 0.177 cem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$
C	76.41	76.36 pCt.
H	11.3	10.96 »

Es war also durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Sparteïn bei höherer Temperatur unter Druck eine Methylgruppe abgespalten worden.

Von den Doppelsalzen dieser neuen Base seien gleich hier erwähnt das Chlorplatinat, das in kleinen, oberflächlich wie Platinsalmiak aussehenden Kryställchen krystallisirt. Beim Erhitzen wird es bei 230° schwarz und zersetzt sich gleich darauf vollständig.

Das Golddoppelsalz fällt ölig, erstarrt aber bald. Nicht umkrystallisirt schmilzt es bei 157°.

Quecksilberchlorid giebt mit der Lösung des salzsauren Salzes der Base sofort einen weissen Niederschlag.

Zur Entscheidung der Frage, an welcher Stelle im Sparteinmolekül die abgespaltene Methylgruppe gesessen, wurde der über 276° übergegangene Antheil in Hydrochlorat verwandelt und mit Natriumnitrit behandelt. Sehr bald erhob sich ein dunkel gelbbraunes Oel an die Oberfläche, und der charakteristische Geruch der Nitrosoverbindungen wurde bemerkt. Es war dadurch constatirt, dass das entmethyirte Spartein secundärer Natur war, dass also die abgespaltene Methylgruppe an Stickstoff gebunden gewesen.

Zur Trennung vom Spartein war dieser Weg indessen auch nicht geeignet, denn die Nitrosoverbindung liess sich sowohl durch Aether als durch Benzol nur sehr schwer und unvollkommen ausschütteln.

Die Nitrosoverbindung wurde in gewöhnlicher Weise zersetzt, die Base durch Natron in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen destillirt; das Destillat wurde mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und eingedampft; es hinterblieb ein krystallisirtes Hydrochlorat, welches an der Luft wohl feucht wurde, nicht aber zerfloss.

Die Entmethyilirung des Sparteins gelang auch, als in eine zum Kochen erhitzte Lösung von salzsaurem Spartein in concentrirter Salzsäure Chlorwasserstoff eingeleitet wurde, bis die Lösung durch ausgedehnte Kohle schwarz erschien. Die Masse wurde mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Natriumnitrit behandelt, wobei sich die Nitrosoverbindung sehr bald als ziemlich dickes, dunkles Oel an die Oberfläche hob.

Zersetzung des Sparteins durch Destillation mit Kalk.

Sparteinsulfat wurde gut gemischt mit dem 5fachen Gewichte Kalk aus Verbrennungsröhren destillirt; die Temperatur muss so gehalten werden, dass gerade eine geringe Verkohlung eintritt. Mit den Wasserdämpfen aus dem Kalk destillirte ein braungelbes Oel über, dass sich in der doppelt tubulirten Vorlage theils auf der wässrigen Flüssigkeit theils auf dem Grunde derselben ansammelte. Zur Fixirung gasförmiger Producte waren noch zwei Liebig'sche Kugelapparate vorgelegt, der erste mit verdünnter Salzsäure, der zweite mit Brom. Die Salzsäure nahm neben wenig Ammoniak eine geringe Menge von pyridinartig riechender Base auf. Vom Brom wurde eine mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas absorhirt.

Die flüssigen Destillationsproducte, welche sich in der tubulirten Vorlage angesammelt hatten, wurden vereinigt mit der vorgelegten Salzsäure und durch Zusatz von Salzsäure stark sauer gemacht und zur Befreiung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdämpfen destillirt. Der Kolbeninhalt wurde darauf mit Natronlauge übersättigt und wiederum der Destillation unterworfen. Es gingen nun mit den Wasserdämpfen Oeltropfen von starkem Pyridinbasengeruch über, die sich grösstentheils in Wasser lösten. Um ein etwaiges Gemenge

secundärer und tertiärer Basen zu trennen, wurde die salzsaure Lösung des Destillates mit Natriumnitrit behandelt. In der That entstand eine Trübung und nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich eine geringe Menge rothgelben Oeles mit dem charakteristischen Geruch einer Nitrosoverbindung ab. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Die restirende Nitrosoverbindung erwies sich nun leider als zur weiteren Bearbeitung zu gering.

Nach Isolirung dieser secundären Base als Nitrosamine wurde die mit Aether extrahirte salzsaure Lösung mit Kali destillirt. Die übergewandenen Basen waren fast völlig in Wasser löslich; diese Lösung wurde von wenigen in derselben schwimmenden gelben Tropfen durch Filtriren getrennt.

Die Basen wurden in salzsaures Salz verwandelt und ein Theil desselben mit Platinchlorid versetzt. Nach einigem Stehen über Schwefelsäure krystallisirte zuerst ein Doppelsalz in Nadeln, die bei 187° schmolzen. Aus der concentrirter gewordenen Lösung bildeten sich derbe Krystalle, die den Schmelzpunkt $126-127^{\circ}$ zeigten.

Der grössere Theil des Hydrochloratgemenges wurde mit Goldchlorid versetzt. Es fiel sofort ein reichlicher Niederschlag. Derselbe wurde mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und schliesslich der Schmelzpunkt zu 202° festgestellt.

Aus dem Filtrate von diesem Niederschlage bildeten sich beim Stehen über Schwefelsäure sehr hübsche kleine Warzen, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 168° schmolzen. Die Analyse des bei 202° schmelzenden Golddoppelsalzes ergab folgende Resultate:

0.1017 g Aurat lieferte bei der Elementaranalyse 0.0644 g Kohlensäure und 0.018 g Wasser.

0.1554 g Aurat hinterliess nach dem Glühen 0.0708 g Au.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$
C	17.2	16.74 pCt.
H	1.96	1.83 »
Au	45.56	45.1 »

Analyse und Schmelzpunkte weisen mit Sicherheit auf γ -Picolin hin. Es ist somit hier zum ersten Male eine γ -Pyridinverbindung aus einem Alkaloid erhalten worden.

Die neben γ -Picolin in weit geringerer Menge entstandene zweite tertiäre Base konnte mit Sicherheit leider nicht identificirt werden.

Es wurde bereits oben angedeutet, dass von dem vorgelegten Brom ein mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas absorbiert wurde. Das überschüssige Brom wurde nach Zusatz von Wasser mittelst eines kräftigen Luftstroms verjagt, das restirende, unter Wasser lagernde, schwach röthliche Oel mit verdünnter Natronlauge völlig

entfärbt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das so in sehr reichlicher Menge erhaltene farblose, angenehm ätherisch riechende Oel wurde fractionirt und in drei Theilen aufgefangen.

- Fraction I: 130—134° (die Hauptmenge),
 » II: 134—140°,
 » III: 140—144°.

Bei 145° trat im Fractionskölbchen Zersetzung unter stürmischer Bromwasserstoffentwicklung ein.

Analysirt wurde die erste und dritte Fraction:

0.2926 g der Fraction 130—134° lieferte bei der Brombestimmung nach Carius 0.5772 g AgBr = 84 pCt. Brom.

0.27 g der Fraction 140—144° lieferte 0.5156 g AgBr = 81.11 pCt. Brom.

Nun verlangt aber Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ 85.1 pCt. Brom und Propylenbromid 79.2 pCt. Brom; Aethylenbromid siedet bei 131.6°; das gewöhnliche Propylenbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot Br$ bei 141.6°. Vergleicht man diese Daten mit den gefundenen, so muss man wohl die Fraction 130—134° als vorzugsweise aus Aethylenbromid, und die Fraction 140—144° als grösstentheils aus gewöhnlichem Propylenbromid bestehend anerkennen.

Das Entstehen von Aethylen als Zersetzungsproduct organischer Verbindungen hat ja nichts Auffälliges; dagegen glaube ich aus dem Auftreten von Propylen das Vorhandensein einer C_3 -Gruppe im Sparteinmolekül folgern zu dürfen.

Zersetzung von Spartein durch Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr.

Um das Spartein in möglichst einfache Componenten zu zerlegen, wurde es durch Hitze zersetzt. Zu diesem Zwecke wurde ein Verbrennungsrohr, an der einen Seite etwas aufwärts gebogen, mit einem das Spartein enthaltenden Destillirkölbchen verbunden; die andere Seite des Rohres war ausgezogen und mündete in eine doppelt tubulirte Vorlage, die ihrerseits mit einem verdünnte Salzsäure und einem Brom enthaltenden Liebig'schen Kugelapparate verbunden war. Das Rohr wurde zur dunkeln Rothgluth erhitzt und dann langsam Tropfen für Tropfen überdestillirt. Das Gelingen der Operation hängt ausser von der Temperatur wesentlich auch von der Art der Destillation ab; wird dieselbe zu schnell geleitet, so erhält man ausser etwas unzersetztem Spartein von basischen Producten fast nur Ammoniak.

Das Verbrennungsrohr bedeckt sich an der innern Wandung während der Destillation mit einer glänzend schwarzen Kruste.

Nach Beendigung der Destillation zeigt der Inhalt der Vorlage starken Ammoniak- und daneben Blausäuregeruch, der namentlich nach Uebersättigung mit Salzsäure ausserordentlich stark hervortrat.

Aus der stark sauren Flüssigkeit wurden zunächst die Kohlenwasserstoffe durch Wasserdampf abgetrieben und dem Destillate durch Aether entzogen. Das restirende Wasser gab auch in geringster Menge sehr starke Blausäurereaction. Die ätherische Lösung der Kohlenwasserstoffe wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand destillirt. Bei etwa 120° begann die Destillation und ging bei stetem langsamem Steigen des Thermometers bis 225° , ohne dass irgend eine Fraction isolirt werden konnte. Es wurde daher die ganze Menge der Oxydation mit 2procentiger Chamäleonlösung auf dem Wasserbade unterworfen. Nach Beendigung derselben wurde das stark alkalische Filtrat vom Braunsteinniederschlage mit Salpetersäure neutralisirt, wobei grosse Mengen Kohlendioxid entweichen. Die neutrale Flüssigkeit wurde eingeeengt und mit Silbernitratlösung gefällt. Es wurde ein weisses, amorphes, an der Luft sich bräunendes Silbersalz erhalten, das in Wasser nicht löslich war. Nach dem Auswaschen wurde dasselbe durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelsilber eingedampft. So wurde eine bräunlich gefärbte Säure in breiten, flachen, langen, spiessigen Nadeln erhalten, die in Wasser leicht löslich war. Die nach dem Kochen mit Thierkohle durch Verdunstenlassen des Wassers erhaltene, schwach gefärbte Säure verwiterte beim Trocknen auf dem Wasserbade und zeigt dann den Schmelzpunkt $126\text{--}127^{\circ}$. Da die vorhandene Menge zur Analyse nicht ausreichte — der grösste Theil der Kohlenwasserstoffe war offenbar zu Kohlensäure verbrannt — so wurde sie zu folgendem Versuche verwandt: Wäre die Säure, was nach ihrem ganzen Verhalten nicht anzunehmen war, aromatischer Natur gewesen, so wäre beim Glühen derselben mit Kalk sicher Benzol aufgetreten und das nicht wohl zu übersehen gewesen. In der That traten aber beim Glühen mit Kalk nur unangenehme, brenzliche nicht brennbare Producte auf. Es darf somit wohl Abwesenheit eines aromatischen Kernes im Sparteinmolekül angenommen werden.

Die Verarbeitung der Basen geschah in derselben Weise, wie sie oben ausführlich angegeben ist. Die Lösung der salzsauren Salze wurde zur Zerstörung des vielen Ammoniaks und Ueberführung etwaiger secundärer Basen in die Nitrosamine mit Natriumnitrit behandelt. Nachdem stark angesäuert war, wurde mit Aether stark ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und die in der That, wenn auch in geringer Menge, entstandene Nitrosoverbindung in concentrirter Salzsäure gelöst und durch einen starken Strom Chlorwasserstoff zerlegt. Dann wurde die Base durch Natron in Freiheit gesetzt und durch Wasserdämpfe übergetrieben. Sie lieferte ein festes Hydrochlorat, das in Platin- und Golddoppelsalz übergeführt wurde. Ersteres stellte ein Krystallpulver dar, das gegen Hitze sehr beständig war. Bis 290° erhitzt, war es noch völlig intact, bei noch höherer Temperatur schmolz es.

Das Goldsalz bildete verfilzte Nadeln, die bei 172° unter Aufschäumen schmolzen, nachdem sie einige Grade vorher zusammengesintert waren.

Die tertiären Basen erwiesen sich als ein Gemenge zweier Basen, die durch ihre Goldsalze getrennt und identificirt wurden. Das eine derselben zeigte den Schmelzpunkt $205-206^{\circ}$ und war dadurch genügend als γ -Picolingold identificirt.

Das zweite Goldsalz zeigte ein sehr charakteristisches Verhalten beim Erhitzen. Bis 285° erhitzt, war es noch völlig unverändert, und erst bei noch höherer Temperatur schmolz es ohne Zersetzung. Das Platindoppelsalz schmolz bei 234° . Beide Daten, namentlich aber das eigenthümliche, seltene Verhalten des Aurats deuteten darauf hin¹⁾, dass die den Salzen zu Grunde liegende Base Pyridin war. In der That wurde das durch die Analyse bestätigt:

0.1026 g Aurat lieferte bei der Elementaranalyse 0.0528 g Kohlensäure und 0.0164 g Wasser.

0.1136 g Aurat hinterliess nach dem Glühen 0.0528 g Gold.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5NHClAuCl_3$
C	14.03	14.42 pCt.
H	1.77	1.44 >
Au	46.48	46.4 >

Der Inhalt der Bromvorlage wurde in genau derselben Weise verarbeitet, wie oben angegeben. Wiederum wurden drei Fractionen gewonnen:

Fraction I: $130-133^{\circ}$ (Hauptmenge),

Fraction II: $133-140^{\circ}$,

Fraction III: $140-144^{\circ}$.

Ueber 144° gingen nur noch wenige gefärbte Tropfen über, und es trat dann schnell Zersetzung unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Alle drei Fractionen wurden analysirt:

I. Fraction $130-133^{\circ}$: 0.2326 g ergaben bei der Brombestimmung nach Carius 0.4666 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4Br_2$
Br	85.34	85.1 pCt.

II. Fraction $133-140^{\circ}$: 0.1448 g lieferten 0.2828 g Bromsilber gleich 83.14 pCt. Brom.

III. Fraction $140-144^{\circ}$: 0.1436 g lieferten 0.277 g Bromsilber gleich 82.1 pCt. Brom.

Man sieht, die Fraction $130-133^{\circ}$ stellte reines Aethylenbromid, die höheren Fractionen Gemenge von Aethylen- und -Propylenbromid dar, wobei der Gehalt an letzterem mit der Temperatur wächst.

¹⁾ Ladenburg, Privatmittheilung.

Fassen wir die Resultate dieses letzten Versuches kurz zusammen, so ergibt sich, dass beim Hindurchleiten von Spartein durch ein dunkelrothglühendes Rohr Pyridin, γ -Picolin, sowie in geringer Menge eine hydrirte Base, Aethylen, Propylen, nicht aromatische Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und Blausäure auftreten.

Für die Constitution des Sparteins ergibt sich aus den vorliegenden Untersuchungen zunächst, dass dieses Alkaloid ebenfalls ein Pyridinabkömmling ist. Da nun bei den verschiedenartigen Zersetzungen nur ganz einfache Pyridinbasen entstanden sind, auch aromatische Verbindungen nicht aufzufinden waren, ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass dem Sparteinmolekül zwei Pyridinkerne zu Grunde liegen, die vielleicht ähnlich wie beim Nicotin verkettet sein mögen. Die Unmöglichkeit, durch Oxydation zu Pyridincarbonsäuren¹⁾ zu gelangen, sowie die Thatsache, dass es nur gelingt, noch zwei Wasserstoffatome¹⁾ an das Sparteinmolekül zu addiren, weisen weiter darauf hin, dass hydrirte Kerne vorliegen. Von Seitenketten ist ferner nachgewiesen eine an Stickstoff gebundene Methylgruppe; und eine Methylgruppe an einem Pyridinkerne in γ -Stellung. Eine Seitenkette mit drei Kohlenstoffatomen ist wahrscheinlich.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Kiel, im März 1888.

138. E. Dürkopf und M. Schlaugk: Ueber ein Parvolin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die von dem einen von uns²⁾ aufgefundenene Methode zur Darstellung von Pyridinbasen hat bisher nur zur Gewinnung des Aldehydcollidins Anwendung gefunden. Mit Leichtigkeit liessen sich grössere Mengen dieser Base durch Erhitzen von Aldehydammoniak und Paraldehyd gewinnen. Es war anzunehmen, dass durch Anwendung eines höheren oder niederen Aldehyds entsprechende Homologe des Pyridins erhalten werden könnten. Zunächst wurde nun versucht, auf diese Weise das Parvolin darzustellen; statt Acetaldehydammoniak wurde

¹⁾ Felix Ahrens, diese Berichte XX, 2219.

²⁾ Diese Berichte XX, 444.