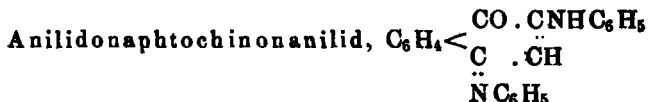


In kleiner Menge entsteht bisweilen noch das Dianilid; es scheidet sich dann beim Stehen der vom Monoanilid abfiltrirten Flüssigkeit aus, muss also ebenfalls in Form einer Hydroverbindung entstanden sein.



Diese leicht zu erkennende, von Zincke<sup>1)</sup> ausführlich beschriebene Verbindung bildet sich neben dem blauen Anilid beim Behandeln des Oxyds in essigsaurer Lösung mit Anilin. Man filtrirt die ausgeschiedenen blauen Krystallblättchen ab, fällt mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt anfangs aus Alkohol, dann aus Benzin um. Der Schmelzpunkt lag bei 189<sup>o</sup> und zeigte die Verbindung alle dem Dianilid zukommenden Eigenschaften.

### 587. Felix B. Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem chemischen Institut zu Breslau.]

(Eingegangen am 15. Dezember.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> berichtete ich über ein Oxydationsproduct des Sparteïns, welchem der Name

Oxysparteïn,  $C_{15}H_{24}N_2O$ ,

beigelegt wurde. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 84<sup>o</sup>, ist leicht löslich in kaltem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform; die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig und reducirt in der Hitze Fehling'sche Lösung.

Die einfachen Salze krystallisiren ausnahmslos sehr schön, am schwierigsten das Sulfat; die Halogensäure-Salze enthalten Krystallwasser, in welchem sie unter 100<sup>o</sup> schmelzen; etwas oberhalb 100<sup>o</sup> geben sie Wasser ab und werden wieder fest, um dann erst bei hoher Temperatur unscharf zu schmelzen.

Das Chlorhydrat krystallisirt je nach der Darstellung mit 4 oder mit 1 Mol. Krystallwasser:

Oxysparteïnchlorhydrat,  $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl + 4H_2O$ , bildet sich bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in grossen, wasserhellen Krystallen, die in trockner Luft verwittern.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl + 4H_2O$
Cl	10.056	9.96 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 482.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 1095.

Es giebt das Krystallwasser vollständig erst bei höherer Temperatur (160°) ab, erleidet dabei aber bereits partielle Zersetzung, die sich durch Färbung anzeigt:

0.1837 g verloren bei 160° 0.0406 g Wasser = 22.1 pCt. Wasser, während sich der Verlust für 4 H<sub>2</sub>O nur zu 20.2 pCt. berechnet.

Das Chlorhydrat, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O · HCl + H<sub>2</sub>O, bildet feine, weisse Nadeln, die erst oberhalb 230° schmelzen.

	Gefunden			Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O · HCl + H <sub>2</sub> O
C	59.74	59.50	—	59.52 pCt.
H	9.32	8.93	—	8.92 „
N	—	—	9.26	9.33 „

Oxysparteïn bromhydrat, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O · HBr + 2½ H<sub>2</sub>O, krystallisirt bald nach dem Zusammengeben ziemlich concentrirter Lösungen der Componenten in schön ausgebildeten, wasserhellen Prismen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O · HBr + 2½ H <sub>2</sub> O
Br	21.40	21.39 pCt.

Aus dem Filtrate scheiden sich beim Verdunsten des Wassers sehr leicht lösliche, grosse Krystalle, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O · HBr + 3½ H<sub>2</sub>O aus.

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O · HBr + 3½ H <sub>2</sub> O
Br	20.4	20.4 pCt.

Oxysparteïn jodhydrat, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O · HJ + H<sub>2</sub>O bildet farblose Nadeln (aus Wasser), die sich im feuchten Zustande an der Luft gelb färben; es ist in Wasser schwerer löslich als die vorigen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O · HJ + H <sub>2</sub> O
J	31.84	32.24 pCt.

Das Nitrat, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O · HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, bildet aus Wasser grosse, durchsichtige Tafeln, die bei 202° sintern und bei 207° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O · HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O (bei 130°)	5.95	5.47 pCt.
N	12.9	13.5 pCt.

Jodmethylat, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O · CH<sub>3</sub>J. Uebergiesst man Oxysparteïn mit Methyljodid, so löst es sich auf und erstarrt darauf wieder zu gelblichen Warzen des Jodmethylats; dasselbe bildet aus Aether-Alkohol gelbliche Nadeln vom Schmp. 191—193° und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird die wässrige Lösung desselben mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, so erhält man nach dem Verdunsten das

Chlormethylat, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O · CH<sub>3</sub>Cl,

in aus langen Nadeln radial zusammengesetzten Warzen, die sehr leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich sind.

Das Chloroplatinat,  $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ , bildet sehr leicht lösliche, rubinrothe, durchsichtige Krystalle, die beim Erhitzen verwittern und bei  $228-229^\circ$  unter Zersetzung schmelzen:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2OPtCl_6 + H_2O$
$H_2O$ (bei $110^\circ$ )	2.79	2.74
		2.76 pCt.
	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2OPtCl_6$
Pt	28.9	28.9 pCt.

Das Aurat bildet aus Wasser fettglänzende Blättchen, die bei  $190-191^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Das Oxysparteïn ist eine sehr beständige Base; es verträgt, ohne sich zu verändern, vielstündiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf  $250^\circ$ ; ebenso wird es durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung. Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf ca.  $150^\circ$  erfolgt indessen Wasserabspaltung; das Reactionsproduct wurde in Wasser eingetragen, alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt; es ging dabei eine schwer flüchtige, ölige Base über, die in Golddoppelsalz verwandelt wurde; dasselbe krystallisirte in Nadeln, die unter Zersetzung bei  $160-161^\circ$  schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$
C	20.21	19.82 pCt.
H	3.06	2.64 »

Die Ausbeute an der neuen Base war sehr schlecht und konnte weder durch längeres und höheres Erhitzen, noch durch Zusatz von Phosphorpentachlorid wesentlich erhöht werden.

Herr Dr. K. Hürthle hatte die Freundlichkeit, physiologische Versuche über die Wirkung des Oxysparteïns anzustellen, aus denen sich eine specifische Herzwirkung ergab. Hürthle fasst das Ergebniss seiner sehr eingehenden Untersuchungen dahin zusammen, dass in Dosen, welche keine sichtbare Veränderung des Allgemeinbefindens veranlassen, das Oxysparteïn beim Hunde und beim Frosch eine Wirkung auf den Kreislauf ausübt; diese besteht in einer Erhöhung der Herzthätigkeit, bei welcher die vom einzelnen Schlage geleistete Arbeit vermehrt und trotz Abnahme der Pulszahl in den meisten Fällen auch die Gesamtarbeit des Herzens gesteigert ist<sup>1)</sup>.

Ich bin Herrn Dr. Hürthle für seine mühevollen Versuche zu herzlichstem Danke verpflichtet.

#### Dioxysparteïn, $C_{15}H_{26}N_2O_2$ .

Bereits vor längerer Zeit<sup>2)</sup> habe ich die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Sparteïn studirt. Es wurde damals eine sauer-

<sup>1)</sup> Dr. K. Hürthle, Orientierungsversuche über die Wirkung des Oxysparteïns auf das Herz. Archiv für experim. Pathologie und Pharmakologie 1892, S. 141.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2220.

stoffhaltige Base erhalten, die durch Gold- und Platindoppelsalze als ein Dioxysparteïn charakterisirt wurde. Die freie Base, die sehr begierig sich mit Kohlensäure verbindet, sowie einfache Salze konnten nicht rein erhalten werden. Es musste daher die Frage offen bleiben, ob dem Dioxysparteïn die Formel  $C_{15}H_{26}N_2O_2$  oder  $C_{15}H_{24}N_2O_2$  (cf. loc. cit.) zukommt. Die Entscheidung der Frage ist nunmehr geglückt, indem die Darstellung sowohl der freien Base als auch einfacher Salze gelungen ist und als Zusammensetzung des Dioxysparteïns  $C_{15}H_{26}N_2O_2$  definitiv ergeben hat.

Die Darstellung geschah in früher geschilderter Weise; es mag hervorgehoben werden, dass das Dioxysparteïn das Endproduct der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Sparteïn ist, dass selbst bei monatelangem Stehen der Componenten keine andern Producte entstehen (cf. u.).

Die Lösung des Dioxysparteïns in überschüssigem Wasserstoffsperoxyd wird dann bei niederer Temperatur eingedunstet, so dass ein farbloser Syrup zurückbleibt; derselbe wird mit Alkohol ausgezogen und dieser Auszug mit reiner Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure neutralisirt. Beim Verdunsten der Lösungen erhält man die resp. Salze in krystallisirter Form. Man presst scharf ab, löst in wenig Alkohol und fügt bis zur Trübung Aether hinzu: dann krystallisiren die Salze ausserordentlich schön.

Das Bromhydrat,  $C_{15}H_{26}N_2O_2 \cdot HBr$ , stellt gut ausgebildete, farblose, durchsichtige Krystalle dar, die etwas hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei  $146 - 147^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O_2 \cdot HBr$
C	51.64	51.84 pCt.
H	8.26	7.8    >
Br	23.4	23.05   >

Das Jodhydrat,  $C_{15}H_{26}N_2O_2 \cdot HJ$ , bildet prachtvolle, grosse, wasserhelle Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei  $137^{\circ}$  unter Bräunung glatt schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O_2 \cdot HJ$
C	45.44	45.71	45.68 pCt.
H	7.01	—	6.86    >
J	32.38	—	32.33   >

Aus diesen Salzen wurde die freie Base in folgender Weise dargestellt: Ihre concentrirte wässrige Lösung wurde mit Chloroform durchgeschüttelt und mit carbonatfreiem Natronhydrat in concentrirter wässriger Lösung stark übersättigt und anhaltend durchgeschüttelt; nach völliger Klärung der beiden Schichten wurde die Chloroformlösung abgelassen und bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt; nach einiger Zeit begann die Ausscheidung von Krystallen; so-

bald dieselbe nicht mehr zunahm, wurde wieder bis zur Trübung Aether hinzugefügt und so fort, bis erneuter Aetherzusatz keine Trübung mehr erzeugte. Dann wurden die Krystalle abfiltrirt, mit Aether gewaschen und schnell bei mässiger Temperatur getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Dioxysparteïn stellt wasserhelle, durchsichtige Prismen dar, die bei 128—129° zu einer dunkeln, dicken Flüssigkeit schmelzen; beim Liegen an der Luft, sowie beim Erwärmen färben sich die Krystalle gelblich, sind aber trocken luftbeständig.

Von den Doppelsalzen ist das Chloroplatinat und das Aurat bereits früher (loc. cit.) beschrieben.

Mit Sublimat entstehen Salze verschiedener Zusammensetzung; analysirt wurde ein

Quecksilberchloriddoppelsalz,  $C_{15}H_{28}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$ , das in Wasser leicht löslich ist und daraus in aus langen Nadeln zusammengesetzten Warzen krystallisirt. Es schmilzt bei 193° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{28}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$
C	29.55	29.7 pCt.
H	5.08	4.6 »

#### Trioxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O_3$ .

Diese Base wird durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Oxysparteïn hergestellt. Die Darstellung entspricht vollkommen derjenigen des Dioxysparteïns aus Sparteïn. Indessen bleibt hier die Reaction bei dem Trioxysparteïn nicht stehen, vielmehr entstehen nebenbei stets starke Säuren, deren Isolirung, Trennung und Identificirung noch nicht zur Zufriedenheit gelungen ist.

Die Isolirung des Trioxysparteïns geschah als Chloroplatinat. Es wurde das Reactionsproduct eingedunstet, der farblose Rückstand mit Alkohol extrahirt, der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit salzsaurem Wasser aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt.

#### Trioxysparteïnchloroplatinat, $(C_{15}H_{24}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ ,

krystallisirt aus Wasser in glänzenden, orangenen Nadeln und Prismen, die beim Erhitzen sich gegen 200° dunkel färben und allmählich zersetzen. Es löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer.

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{24}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$
$H_2O$ (bei 105°)	6.51	6.11 pCt.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab:

	Gefunden					Berechnet für $(C_{15}H_{24}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
C	37.6	37.37	37.35	37.30	—	pCt.	37.19 pCt.
H	5.66	5.43	5.62	5.46	—	»	5.17 »
Pt	—	—	—	—	20.18	»	20.04 »

Das Platindoppelsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus der Lösung des Chlorhydrates das

Golddoppelsalz,  $C_{15}H_{24}N_2O_3 \cdot HClAuCl_3$ ,

dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, glanzlosen Spiessen, die, sehr langsam erhitzt, bei  $136-137^\circ$  zur dicken Flüssigkeit schmelzen (bei schnellerem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt höher). Es löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O_3 \cdot HClAuCl_3$
C	29.46	29.08 pCt.
H	4.57	4.04 „
Au	31.31	31.66 „

Das Trioxysparteïn ist eine krystallisirte Base, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist; sie zeigte sich bisher sehr zerfliesslich, eine Eigenschaft, welche der reinen trocknen Base möglicher Weise nicht mehr zukommt. Die Salze mit den Halogensäuren krystallisiren aus Aether-Alkohol in langen Nadeln.

Weitere Mittheilungen folgen.

Breslau, im December 1892.

### 598. Max Kaehler: Ueber einen neuen Trockenschrank.

(Eingegangen am 14. December.)

Der neue Trockenschrank, Fig. 2, von den Dimensionen 30 : 30 : 45 cm, ist aus starkem Eisenblech gefertigt und mit Asbest bekleidet; derselbe kann durch Einlegen von 4 durchlöchernten Platten in 4 Räume getheilt werden. Als Heizmittel dient jede leuchtende oder nicht leuchtende Flamme (Küchenlampe, Schnittbrenner, Bunsenbrenner), welche innerhalb einer abgestumpften, oben geschlossenen, unten offenen Pyramide aus Messingblech (Heizkörper  $AC$ ) steht. Zur Entfernung der Verbrennungsgase münden in die 4 Seiten der Metallpyramide 4 Messingröhren, welche innerhalb des Trockenraumes an den 4 Kanten des Schrankes entlang schliesslich aus diesem herausführen und dabei nur so viel Wärme behalten, um das Wasser dampfförmig zu erhalten. Eine weitere Wärmezufuhr findet durch Ausstrahlung der directen Heizfläche statt, ferner durch einen stetig aufsteigenden Luftstrom, der seine Wärme durch den Heizkörper  $AC$  und die Röhren  $D$ , seine Führung aber durch einen diese umgebenden Messingmantel erhält.

Indem die Verbrennungsgase durch diese Anordnung nicht in den Trockenraum gelangen, ist der aufsteigende heisse Luftstrom im Stande, eine ganz erhebliche Menge Wasserdampf aufzunehmen und fortzu-