

der gallertartig steif wurde. Auch ameisensaures Isobutyl wurde sehr dickflüssig.

Nur wenig dickflüssig wurden:

essigsäures Isobutyl,  
propionsäures Methyl und Aethyl,  
n-buttersäures Aethyl.

Ganz unverändert flüssig erschienen

ameisensaures Methyl und Propyl,  
essigsäures Methyl, Aethyl und Propyl.

Gallertartig durchscheinend wurden auch:

Anisol und Phenetol.

Dagegen blieben bei  $-75^{\circ}$  unverändert:

Aethylchlorid,  $C_2H_5Cl$ .  
Aethylidenchlorid,  $C_2H_4Cl_2$ ,  
Aethylidenchlorobromid,  $C_2H_4ClBr$ ,  
Methylbromid,  $CH_3Br$ ,  
Trimethylenbromid,  $C_3H_6Br_2$ ,  
Kohlenoxychlorid,  $COCl_2$ ,  
Siliciumchlorid,  $SiCl_4$ ,  
Einfach-Chlorschwefel,  $S_2Cl_2$ .

Der Gefrierpunkt aller dieser Stoffe liegt also wahrscheinlich unter  $-75^{\circ}C$ . Doch ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass einzelne der Stoffe vielleicht Ueberschmelzung zeigten und daher, einmal erstarrt, vielleicht auch erst oberhalb  $-75^{\circ}$  schmelzen könnten.

Tübingen, 23. April 1893.

## 209. L. Spiegel: Ueber Gelseminin.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Gelseminin, das Alkaloïd oder vermuthlich richtiger eins der Alkaloïde aus *Gelsemium sempervirens*, ist bisher chemisch wenig untersucht worden. Ursprünglich war stets nur von einem Alkaloïd, Gelsemin, die Rede. Die Widersprüche, die sich in den Veröffentlichungen über dasselbe von Sonnenschein<sup>1)</sup>, Gerrard<sup>2)</sup>, Thompson<sup>3)</sup> finden, die Uebereinstimmung einzelner Angaben mit dem, was die Untersuchung des heute als Gelseminin bezeichneten Körpers ergibt, lassen aber vermuthen, dass unter dem Namen Gelsemin bald dieses, bald das zuerst von Thompson daneben auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1184.    <sup>2)</sup> Pharm. Journ. Trans. [3], 13, 641.

<sup>3)</sup> Pharm. Journ. Trans. 1887, 805.

gefundenen und auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Chlorhydrate davon getrennte Gelseminin der Prüfung unterlag. Dasselbe hat sich bisher auf die Darstellung von Salzen und die Auffindung von Farbreactionen beschränkt, Versuche, die Constitution zu ermitteln, scheinen nicht unternommen worden zu sein.

Ich habe für die vorliegende Untersuchung hauptsächlich ein von der Trommsdorff'schen Fabrik hergestelltes Präparat benutzt. Dasselbe stellt ein hellgraubraunes, sehr leichtes Pulver von intensiv bitterem Geschmack dar, in welchem ich keine krystallinische Structur zu erkennen vermochte. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in Wasser. Wird die nicht zu verdünnte alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet es sich zunächst ölig ab und erhärtet allmählich, ohne zu krystallisiren; wird nur so viel Wasser zugefügt, dass es eben noch gelöst bleibt, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so hinterbleibt es, ebenso wie beim Verdunsten der Lösung in absolutem Alkohol oder Chloroform, als klarer farbloser oder etwas gelblicher Syrup, der bald erhärtet und nur geringe Andeutungen von Krystallisation zeigt. Aus ätherischer Lösung hinterbleibt es in Form eines weissen Belages. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung auf; bringt man an den Rand einer solchen Lösung ein Kryställchen von Kaliumbichromat, so bildet sich von diesem aus ein zuerst hell rosarother bis violetter, schnell röthlichbraun und nach längerer Zeit intensiv grün werdender Streifen. In concentrirter Salpetersäure löst es sich zunächst ebenfalls farblos, die Lösung wird aber sehr bald röthlich und schliesslich, besonders beim Erwärmen, dunkelgrün.

Das aus Lösungen der gereinigten Salze gefällte Alkaloid bildet ein rein weisses, völlig amorphes Pulver, in allen sonstigen Eigenschaften mit dem obigen übereinstimmend. Nur liegt der Schmelzpunkt etwas höher. Während Trommsdorff's Präparat gegen 100° sintert und bei 110—112° schmilzt, tritt bei dem aus reinen Salzen gefällten das Sintern bei 105°, das Schmelzen gegen 120° ein. Eine gleichzeitig eintretende theilweise Zersetzung lässt den Schmelzpunkt nicht mit voller Schärfe erkennen.

Die Fällung kann durch freie oder kohlen saure Alkalien, wie auch durch Ammoniak geschehen; hierbei ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels möglichst zu vermeiden, da die Base darin löslich ist. Es empfiehlt sich, Natriumcarbonat zur Fällung zu verwenden, da auch ein Ueberschuss desselben erst bei längerer Digestion erhebliche Mengen aufzulösen vermag. Während, wie erwähnt, beim Erhitzen des Gelseminins für sich schon wenig oberhalb 100° Zersetzung eintritt, scheint es beim Schmelzen mit Aetzkali keine Veränderung zu erleiden.

Das Chlorhydrat ist leicht krystallisirt zu erhalten. Es scheidet sich nahezu quantitativ ab, wenn die concentrirte alkoholische Lösung

des Gelseminins mit concentrirter Salzsäure versetzt wird. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol in der Kälte fast gar nicht und auch bei Siedehitze erst in 125 Theilen. Das Salz wird zur Reinigung am besten in wenig Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, mit dem vierfachen Volum absoluten Alkohols versetzt, das Ganze nötigenfalls filtrirt und dann mit dem gleichen Volum Aether versetzt. Die anfangs entstehende Trübung macht, wenn das Gefäss verschlossen stehen bleibt, alsbald einer reichlichen Krystallisation Platz, wobei sich das Salz in wasserhellen mikroskopischen, vielfach concentrisch gruppirten Säulchen oder Prismen abscheidet. Grössere, stark glänzende Krystalle erhält man durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Gelseminins. Das Salz ist bei  $330^{\circ}$  noch nicht geschmolzen, bräunt sich aber bei dieser Temperatur.

Das Bromhydrat scheidet sich beim Versetzen der Chlorhydratlösung mit Bromkaliumlösung in Form kleiner weisser Krystallschuppen aus, während das Jodhydrat als dicker, wolkiger, zu Anfang oft ölig, kaum krystallinischer Niederschlag ausfällt. Beide Salze erleiden beim Versuche, sie umzukrystallisiren, Zersetzung.

Das Sulfat ist in Wasser, wie in Alkohol sehr leicht löslich und konnte auch durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether nur in Form missfarbiger Flocken erhalten werden.

Am leichtesten und schönsten krystallisirt das Nitrat. Schwemmt man Gelseminin mit Wasser auf und fügt vorsichtig Salpetersäure hinzu, bis sich alles gelöst hat, wobei eine geringe spontane Erwärmung stattfindet, so beginnt nach wenigen Minuten die Ausscheidung kleiner Krystalle. Dieselben sind in heissem Alkohol schwer löslich, scheiden sich aber nach erfolgter Lösung beim Erkalten nur langsam ab; die so erhaltenen Krystalle sind sehr schön ausgebildet, meist in Octaëder- oder Tetraëderform, stark lichtbrechend; auch aus heissem Wasser lässt sich das Salz umkrystallisiren, wobei es in Säulenform erhalten wird. Das Salz schmilzt bei  $188^{\circ}$  unter Zersetzung. Es wird auch durch Umsetzung des Chlorhydrats mit Salpeter erhalten.

Durch Platinchlorid entsteht in der concentrirten Lösung des Chlorhydrats ein hellgelber bis braungelber, amorpher Niederschlag. Derselbe ist in reinem Wasser wie in Alkohol ziemlich löslich, zersetzt sich aber auch beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösungen; bei Zufügung von Salzsäure scheint das Platinsalz aus Wasser krystallisirt erhalten werden zu können.

Goldchlorid giebt einen bräunlichen amorphen Niederschlag.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurden eine grössere Anzahl Analysen der freien Base (im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet), des Chlorhydrats und

des Nitrats ausgeführt. Es ist bisher für das Gelseminin als vom Gelsemin unterschiedenen Körper keine Formel ermittelt worden, dagegen waren Sonnenschein's und Gerrard's Formeln für »Gelsemin« in Betracht zu ziehen. Die des Ersteren,  $C_{22}H_{38}N_2O_4$ , stimmt mit den Analysen nicht überein, während sich Gerrard's Formel,  $C_{24}H_{28}N_2O_4$ , damit vereinbaren lässt, andererseits aber die Werthe ebenso gut und theilweise besser für die Formel  $C_{22}H_{26}N_2O_3$  passen. In der folgenden Zusammenstellung sind von den zahlreichen in Betracht kommenden Analysen nur die weitest auseinanderliegenden Werthe angeführt.

### I. Freie Base.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{28}N_2O_4$ .

Proc.: C 70.58, H 6.86, N 6.86.

Gef. » » 71.0 bis 71.2, » 7.2, » 7.24.

Ber. für  $C_{22}H_{26}N_2O_3$ .

Procente: C 72.13, H 7.10, N 7.6.

Gef. » » 71.0 bis 71.2, » 7.2, » 7.24.

### II. Chlorhydrat<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot ClH$ .

Procente: C 64.79, H 6.52, N 6.29, Cl 7.98.

Gef. » » 65.0 bis 66.08, » 6.7 bis 7.3, » 6.5, » 8.87.

Ber. für  $C_{22}H_{26}N_2O_3 \cdot ClH$ .

Procente: C 65.59, H 6.71, N 6.95, Cl 8.82.

Gef. » » 65.0 bis 66.08, » 6.7 bis 7.3, » 6.5, » 8.87.

### III. Nitrat.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot NO_3H$ .

Procente: C 61.14, H 6.15, N 8.92.

Gef. » » 61.5 bis 62.0, » 6.0 bis 6.7, » 9.74.

Ber. für  $C_{22}H_{26}N_2O_3 \cdot NO_3H$ .

Procente: C 61.54, H 6.29, N 9.79.

Gef. » » 61.5 bis 62.0, » 6.0 bis 6.7, » 9.74.

Die definitive Entscheidung, welche der obigen Formeln als die richtige zu bezeichnen ist, kann erst die Erforschung der Constitution bringen. Ich habe in dieser Richtung einige Versuche angestellt, welche einerseits in Folge der geringen, vorläufig zur Anwendung ge-

<sup>1)</sup> Es wurden die verschiedensten Fractionen der Krystallisation, ferner ein von der Firma Merck bezogenes krystallisiertes Präparat, das sich im Aeussern, der Analyse sowie der Beschaffenheit aller daraus dargestellten Verbindungen identisch erwies, analysirt. Bei sehr langem Trocknen zeigten alle diese Präparate einen noch etwas höheren Kohlenstoffgehalt (bis zu 67 pCt.), während der Wassergehalt kaum verändert erschien; wahrscheinlich war dann eine geringe, äusserlich nicht wahrnehmbare Zersetzung unter Verlust von Salzsäure vor sich gegangen.

langten Substanzmengen, andererseits in Folge der schwierigen Reinigung eines Theils der erhaltenen Producte noch keinen Aufschluss zu geben vermögen, immerhin aber andeuten, in welcher Richtung ein solcher zu erwarten ist; ich möchte deshalb heute schon Einiges darüber mittheilen.

#### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Gelseminin.

Dieselbe wurde behufs Prüfung auf das Vorhandensein von Methoxylgruppen nach Zeisel's Verfahren vorgenommen und ergab das vollständige Fehlen solcher Gruppen.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin auf Gelseminin.

Eine Auflösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat reagirt mit Gelseminin selbst bei mehrstündigem Erhitzen im Einschlussrohr auf 100° nur ausserordentlich schwach; es bildet sich neben unverändertem Alkaloid in geringer Menge ein unendlich krystallisirender Körper, der für die Analyse in genügender Reinheit bisher nicht erhalten wurde. Jedenfalls scheint die hier vorliegende Reaction nicht durch eine COH- oder Carbonyl-Gruppe bedingt zu sein, sondern eher durch eine Säureanhydridgruppe CO . O . CO. Hierfür spricht, dass die Reaction leichter bei Einwirkung von freiem Phenylhydrazin zu verlaufen scheint, ferner die Löslichkeit des Alkaloids in Alkalien, und, wie vorher erwähnt, auch bei längerer Digestion mit Alkalicarbonaten.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf Gelseminin.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Gelseminin etwa 1 Mol. Jodmethyl und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt fast momentan Abscheidung schöner Krystallnadeln ein. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, hinterbleiben beim Verdunsten des Lösungsmittels als amorphe, fast ölige Masse, die beim Anreiben mit wenig absolutem Alkohol krystallisirt. Sie lassen sich schwer aus Alkohol, in welchem sie auch in der Hitze wenig löslich sind, umkrystallisiren und scheiden sich am schönsten aus heissgesättigter wässriger Lösung aus. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 285°, doch tritt bei dieser Temperatur gleichzeitig Zersetzung ein.

Die Analysen der bei 110—120° getrockneten Substanz ergeben Zahlen, welche für den Eintritt von 1 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Constitutionswasser in das Molekül  $C_{24}H_{28}N_2O_4$  resp.  $C_{22}H_{26}N_2O_3$  sprechen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot CH_3J + 2 H_2O$ .

Procente: C 51.09, H 5.97.

Gef. » » 50.84 bis 51.23, » 5.8 bis 6.2.

Ber. für  $C_{22}H_{26}N_2O_3 \cdot CH_3J + 2 H_2O$ .

Procente: C 50.73, H 6.06.

Gef. » » 50.85 bis 51.23, » 5.8 bis 6.2.

Bei höherem Erhitzen, über  $135^{\circ}$  hinaus, findet weitere Gewichtsabnahme statt und stellen sich hierbei noch zwei Punkte heraus, an denen das Gewicht auch nach mehrstündigem Erhitzen constant bleibt. Der erste liegt bei  $140-145^{\circ}$ , nach Verlust von etwa 1 Mol. Wasser (gef. 3.54 pCt., ber. 3.07 resp. 3.31 pCt. Abnahme), der zweite bei  $160^{\circ}$  nach Verlust von etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol. (gef. 5.32, ber. 4.61 resp. 4.96 pCt. Verlust). Es findet dann bei höherem Erhitzen noch weitere Gewichtsabnahme statt (nach 2 Stunden bei  $175^{\circ}$  insgesamt 5.87 pCt.), doch wurde eine von  $160^{\circ}$  an sich bemerkbar machende Bräunung der Substanz so stark, dass weiteres Erhitzen nicht rathsam erschien. Dass bis  $160^{\circ}$  wenigstens keine weitergehende Zersetzung stattgefunden hatte, bewies die Analyse.

Analyse: Ber. für Jodmethylat +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O.

Procente: C 53.67 bezw. 53.38, H 5.72 bezw. 5.80.

Gef. » » 53.32, » 6.0.

Das Jodmethylat zeigt das Verhalten eines Ammoniumjodides. Es reagirt neutral und wird weder durch Alkalicarbonat noch durch freies Alkali zersetzt. Die Lösung in Natronlauge giebt zwar nach genügender Concentration eine ölige Ausscheidung, allein diese geht nach kurzem Stehen, schneller beim Reiben, in die Krystalle des unveränderten Salzes über. Dagegen wird die wässrige Lösung durch feuchtes Silberoxyd zersetzt. Aus dem durch Schwefelwasserstoff entsilberten Filtrat hinterbleibt beim vorsichtigen Verdunsten, gleichviel ob im Exsiccator über Schwefelsäure oder im Vacuum oder auch an freier Luft ein heller Syrup mit etwas Tendenz zur Krystallisation, die aber durch das vollständige Erhärten der Masse unterdrückt wird.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird das Jodmethylat gespalten in eine flüchtige ölige Base von fischartigem Geruch, welche ein in Wasser leicht lösliches, beim Verdunsten der Lösung über Aetzkali in weissen harten Krystallwarzen hinterbleibendes Chlorhydrat liefert, und in einen dunkel gefärbten, gleichfalls stickstoffhaltigen Körper. Beide sind noch näher zu untersuchen.

#### Oxydationsversuche.

Durch Kaliumpermanganat wird das Gelseminin sehr leicht angegriffen. Es wurde bisher neben einem amorphen gelbbraunen Product eine geringe Menge einer fast oder ganz farblosen Säure erhalten, deren Reindarstellung und Analyse erfolgen soll, sobald ich mit grösseren Mengen des Ausgangsmaterials vorgehen kann.

Verdünnte Salpetersäure erzeugt in der Wärme neben einer Anzahl gelber, rother und brauner Producte von wenig charakteristischen Eigenschaften stets eine hellgelbe, in heissem Alkohol, allerdings schwer, lösliche, beim Erkalten sich undeutlich krystallinisch ab-

scheidende Säure, die beim Erhitzen sich dunkler färbt, aber bei 350° noch nicht schmilzt. Ihre Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel  $C_{17}H_{20}N_3O_8$ .

Analyse: Ber. Procente: C 51.77, H 5.07, N 10.66.  
 Gef. » » 51.42, » 5.05, » 12.31.

Gegen concentrirte Salpetersäure scheint diese Säure sehr beständig zu sein.

Dagegen erleiden die dunkleren Oxydationsproducte durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure eine weitere Veränderung unter Bildung einer nahezu rein weissen, aus Alkohol krystallisirbaren Substanz.

Ich hoffe, über die hier skizzirte Arbeit bald Näheres mittheilen zu können und bitte die Herren Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

## 210. A. Ladenburg: Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen.

[III. Mittheilung.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 24. April.)

Ehe ich auf die Beschreibung der Fortsetzung meiner Versuche eingeehe, muss ich hier über eine Wiederholung der Darstellung des Hydrotropins berichten, die ich aus, durch das Quecksilbersalz gereinigtem,  $\alpha$ -Picolin ausführte, um die früher angegebenen Eigenschaften desselben zu controliren. Inzwischen hat nämlich Lipp das  $\nu$ -Methylpiperidylalkin auf einem etwas anderen Weg dargestellt, und dabei für dasselbe einen anderen Siedepunkt und wesentlich andere Schmelzpunkte der Salze gefunden und vermuthet, dass meine Base nicht rein gewesen sei.<sup>2)</sup>

Ich habe aber bei der Darstellung mit chemisch reinem Picolin meine früheren Angaben durchaus bestätigt gefunden. Den Siedepunkt des Hydrotropins fand ich wieder bei 225°—226°, also 10° höher als Lipp. Der Schmelzpunkt des Quecksilberdoppelsalzes wurde bei 207°—210° gefunden (früher bei 214°), die Analyse desselben lieferte eine neue Bestätigung der früher angegebenen Formel  $C_8H_{17}NOHCl$ , 5  $HgCl_2$

Analyse: Ber. Procente: Hg 65.21,  
 Gef. » » 65.15,

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 22, 2583 und 24, 1619.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2199.