

571. Felix B. Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem chemischen Institut zu Breslau.]

(Eingegangen am 14. December.)

In meiner letzten Mittheilung über obigen Gegenstand¹⁾ beschrieb ich ein Trioxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, als Product der Einwirkung von käuflichem Wasserstoffsperoxyd auf Oxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O$. Die Ausbeute an der neuen Base war in Folge weiter gehender Nebenreactionen recht mässig; sie zu erhöhen, wurden die Versuchsbedingungen dahin abgeändert, dass das Wasserstoffsperoxyd mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und statt der freien Base das Chlorhydrat des Oxysparteïns verwendet wurde. Bei der Verarbeitung des Reactionsproductes, die in derselben Weise wie früher¹⁾ vorgenommen wurde, ergab sich, dass kein Trioxysparteïn, sondern in ziemlich quantitativer Ausbeute ein Zwischenproduct, eine Base, $C_{15}H_{24}N_2O_2$, entstanden war.

Die Base wurde aus dem Platindoppelsalz, das durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt war, dargestellt; es gelang aber nicht, sie ganz von Oxysparteïn zu befreien; sie krystallisirt aus Aether in weissen, matten Nadeln.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O_2HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$, entsteht beim Neutralisiren der wässrigen Lösung der Base mit Salzsäure; es bildet weisse, leicht lösliche Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.77.

Gef. » » 9.66.

Bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure krystallisirt in sehr schönen, farblos-durchsichtigen Prismen das neutrale Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: C 45.12, H 9.02, Cl 17.75.

Gef. » » 45.3, » 9.28, » 17.64.

Eine Krystallwasserbestimmung schlug fehl, da ein constantes Gewicht nicht zu erhalten war.

Bromhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O_2HBr + 4H_2O$, bildet wasserhelle Krystalle.

Analyse: Ber. Procente: C 43.16, H 8. Br 19.2.

Gef. » » 43.36, » 8.54, » 19.5.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$, krystallisirt aus verdünnter Lösung in charakteristischen, orangefarbenen, fischschuppenartig über einander gelagerten Blättchen oder Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind; beim Erhitzen schäumen sie bei 236^0 auf.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3607.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$.

Procente: C 34.48, H 5.94, H_2O 10.34.

Gef. » » 34.63, » 6.45, » 10.36, 10.26.

Für das wasserfreie Salz:

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: C 38.46, H 5.34, Pt 20.72.

Gef. » » 38.62, 38.65, » 5.8, 5.73, » 20.718.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet aus Wasser glänzende Blättchen, die sich bei 186° dunkel färben und bei 194° unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 29.85, H 4.13.

Gef. » » 29.54, » 4.39.

Sparteïn und Metalloxyde.

Wie ich schon mehrfach gezeigt, ist das Sparteïn ein kräftiges Reductionsmittel, das mit grosser Leichtigkeit auf oxydirende Agentien einwirkt. Dieses Verhalten zeigt es auch gegen Metalloxyde: frisch gefälltes Silber- und Quecksilberoxyd werden schnell und glatt reducirt.

Peratoner ¹⁾ theilte vor einiger Zeit mit, dass er beim Erhitzen von Sparteïn mit Silberoxyd im Rohre bei höherer Temperatur Pyridin erhalten hat. Dies ist jedoch nicht als primäres Product anzusehen; es entstehen vielmehr zuerst sauerstoffhaltige Sparteïne, die bei höherer Temperatur zerfallen.

Sparteïn und Silberoxyd.

Sparteïn wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser gekocht; es trat bald Reduction zu Metall ein, nach deren Beendigung das unveränderte Sparteïn mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Sobald kein Oel mehr übergang, wurde die restirende Flüssigkeit filtrirt und die darin gelöste Base ins Platindoppelsalz verwandelt.

Bei dieser Reaction trat ziemlich bedeutende Verharzung ein, die die Ausbeute am Reactionsproduct stark beeinträchtigte. Dieselbe wurde auch nicht wesentlich erhöht, als statt des Wassers Alkohol zum Verdünnen verwendet wurde.

Isolirt wurde eine Base, $C_{15}H_{26}N_2O$, als dickes, sich an der Luft schnell bräunendes Oel. Ihre Identificirung geschah durch folgende Salze:

Das Jodhydrat, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot HJ$, bildet aus Wasser fettglänzende Blättchen, die nach vorherigem Erweichen bei 211° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 47.62, H 7.2.

Gef. » » 47.86, » 7.65.

Das Platindoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (bei 108°), bildet kleine, undeutliche, schwer lösliche Krystalle.

¹⁾ Gazz. chim. 22, 1, 555.

Analyse: Ber. Procente: C 27.3, H 4.3, Pt 29.4.
 Gef. » » 27.05, 27.2, » 4.91, 4.91, » 28.93.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, bildet Mikrokrystalle, die unter Zersetzung bei 175° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot AuCl_3$.
 Procente: C 19.4, H 3.02, Au 42.28.
 Gef. » » 19.64, » 3.67, » 41.9.

Sparteïn und Quecksilberoxyd.

Auch frisch gefälltes Quecksilberoxyd wird durch Sparteïn, das in Alkohol gelöst oder in Wasser suspendirt ist, beim Erwärmen schnell zu Oxydul bezw. zu Metall reducirt. Die dabei gewonnene Base erwies sich identisch mit der vorigen.

Sparteïn und Bleisuperoxyd.

Wird Sparteïn mit frisch bereitetem Bleisuperoxyd und Wasser gekocht, so tritt ebenfalls Oxydation des Alkaloids ein. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah in ähnlicher Weise wie bei der mit Silberoxyd gewonnenen Base.

Die Ausbeute war sehr schlecht.

Platindoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$: die salzsaure Lösung der Base wurde allmählich in siedender Lösung mit Platinchlorid versetzt; sobald der entstehende Niederschlag krystallinisch fiel, wurde filtrirt und das Filtrat weiter mit Platinchlorid versetzt. So wurden kleine, in salzsaurem Wasser äusserst schwer lösliche Krystalle erhalten, die sich bei ca. 230° verfärben und bei 256° unter Gasentwicklung zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.
 Procente: C 27.3, H 4.3, Pt 29.4,
 Gef. » » 27.76, 27.42, 27.31, » 4.85, 4.7, » 29.21, 29.38, 29.39.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, ist ein krystallinisches Pulver, das bei $178-180^{\circ}$ unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$.
 Procente: C 19.4, H 3.02.
 Gef. » » 19.33, » 3.08.

Die freie Base $C_{15}H_{26}N_2O$, die der aus Sparteïn und Silberoxyd erhaltenen wohl isomer ist, stellt ein über Schwefelsäure spröde werdendes, hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches Harz dar.

Sparteïn und Chlorkalk.

Wird Sparteïn mit concentrirter Chlorkalklösung geschüttelt, so zeigt die eintretende starke Erwärmung lebhaftere Reaction an. Man lässt unter jeweiligem Umschütteln einige Stunden stehen, schüttelt dann mit Aether aus, entkalkt die wässrige Lösung, macht sie stark alkalisch und gewinnt den Rest des Reactionsproductes durch erneute Aetherausschüttelung.

Die neue Base entsteht quantitativ; sie enthält zwei Wasserstoffatome weniger als das Spartein und kann daher als Dehydrospartein bezeichnet werden. Sie stellt ein dem Spartein sehr ähnliches Liquidum dar, das fast ohne Zersetzung bei $314\text{--}316^{\circ}$ (uncorr.) siedet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2$.

Procente: C 77.5, H 10.34, N 12.

Gef. » » 77.9, » 10.6, » 12.02.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet grosse wasserhelle, salmiakähnliche Krystalle beim langsamen Verdunsten der concentrirten wässrigen Lösung; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen verkohlt es, ohne bis 270° zu schmelzen: es hält hartnäckig die letzten Spuren des Krystallwassers fest.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: C 51.43, H 8.86, N 8.0, Cl 20.3.

Gef. » » 51.75, 51.36, » 9.4, 9.17, » 8.35, » 20.6.

Das Bromhydrat, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HBr + H_2O$, krystallisirt aus Wasser; es wurde zur Reinigung aus Alkoholäther umkrystallisirt und in durchsichtigen Krystallen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HBr + H_2O$.

Procente: C 43.68, H 6.8, H_2O 4.4.

Gef. » » 43.8, » 7.18, » 4.9.

Das Jodhydrat, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HJ + H_2O$, bildet aus Wasser schön ausgebildete, grosse Krystalle vom Schmp. 258° ; es ist leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HJ + H_2O$.

Procente: C 35.55, H 5.5.

Gef. » » 35.86, » 6.11.

Das Platindoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, bildet schöne, zackige Blätter, die in Wasser schwer löslich sind und bei 237° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: C 26.63, H 4.44, Pt 28.7.

Gef. » » 26.64, » 4.97, » 28.9.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, bildet schwer lösliche Nadelchen, die sich beim Erhitzen allmählich schwarz färben und bei 168° aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$.

Procente: C 19.8, H 2.86.

Gef. » » 19.44, » 3.42.

Zerlegung des Sparteins durch Zinkstaub und Zinkoxyd.

Schon mehrfach habe ich versucht, durch energische Eingriffe das Spartein in einfachere Körper zu zerlegen: das Resultat war stets dasselbe: es wurden, abgesehen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Pyridin und Picolin gewonnen.

Da das Spartein eine hydrirte Base ist, die von Oxydationsmitteln wie Kaliumpermanganat, Chromsäure etc. völlig verbrannt wird, so ist mein Bemühen seit längerer Zeit darauf gerichtet gewesen, das Spartein in eine an Wasserstoff erheblich ärmere Base überzuführen, die für Oxydationsversuche geeigneter sein dürfte. Dabei ergab sich, dass das Spartein leicht Sauerstoff aufnimmt, es wurde eine Reihe von »Oxysparteinen« gewonnen, aber das eigentlich gesteckte Ziel wurde nicht erreicht.

Ich habe nun wieder zum Zinkstaub gegriffen und, um tiefe Zersetzungen möglichst zu vermeiden, im luftverdünnten Raume gearbeitet. Der gewünschte Erfolg ist zwar wieder nicht eingetreten, aber es wurden doch neue und, wie mir scheint, nicht uninteressante Resultate gewonnen.

1 Th. Sparteinsulfat wurde mit 6 Th. Zinkstaub und 1 Th. Zinkoxyd gemischt und bei 16—20 mm Druck destillirt; die Temperatur wurde möglichst niedrig gehalten und nur allmählich verstärkt; es begannen bald wasserhelle, später gelb und dunkler gefärbte Producte überzugehen.

Die Verarbeitung des Destillates geschah in gewöhnlicher Weise: es wurde sauer gemacht, zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, mit Natriumnitrit behandelt, um secundäre Basen — die nur in minimalen Mengen vorhanden waren — in die Nitrosoverbindungen überzuführen, wieder mit Aether extrahirt, darauf alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Die so gewonnenen, leicht flüchtigen Basen wurden mit Kali abgeschieden. Aus 500 g Sparteinsulfat wurden auf diese Weise 44 g feuchte Rohbase erhalten.

Die nicht mit den Wasserdämpfen übergegangenen Basen wurden mit Aether ausgeschüttelt.

Bei der einige Male wiederholten fractionirten Destillation wurden im Wesentlichen folgende Fractionen erhalten:

- I. unter 100°.
- II. 100—120° (der weitaus bedeutendste Antheil).
- III. 120—140°.
- IV. 190—200° (das meiste 192—196°).

Dann stieg das Thermometer schnell, der Destillationsrückstand wurde mit der mit Aether ausgezogenen Base vermischt und weiter destillirt; es ging das allermeiste bei

V. 300—313°

über. Eine weitere Trennung durch Fractioniren wurde als wenig aussichtsvoll aufgegeben und durch Ueberführung der Basen in Salze erzielt.

I. Fraction unter 100°.

Die Base zeigte einen starken Ammoniakgeruch; Prüfung mit Benzolsulfochlorid charakterisirte sie als tertiär. Identificirt wurde sie mit Hilfe von Gold- und Platindoppelsalz als Diäthylmethylamin.

Das Platindoppelsalz erwies sich durch seine grosse Wasserlöslichkeit als geeignet, die Trennung von Beimengungen zu vollziehen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schöne, glänzende Nadeln erhalten, die bei 176—178°, bei schnellerem Erhitzen etwas höher, schmolzen und, einige Grade weiter erhitzt, aufschäumten.

Analyse: Ber. für $[(C_2H_5)_2(CH_3)N.HCl]_2PtCl_4$.

Procente: C 20.61, H 4.81, Pt 33.30.

Gef. » » 20.40, 20.65, » 4.36, 5.00, » 33.48, 33.07

Das Platinsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und dann das Golddoppelsalz dargestellt. Dasselbe bildete kurze Nadeln.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5)_2(CH_3)N.HClAuCl_3$.

Procente: C 14.08, H 3.28, Au 46.0.

Gef. » » 14.2, 14.0, » 3.7, 3.37, » 45.5, 45.55.

II. Fraction 100—120°.

Die in dieser Fraction enthaltenen Basen wurden durch die Golddoppelsalze leicht getrennt. Es wurde, abgesehen von etwas Oel, ein schwer lösliches, in feinen Nadelchen krystallisirendes und ein leicht lösliches Salz in salmiakähnlichen Blättern erhalten. Ersteres wurde durch sein charakteristisches Verhalten beim Erhitzen und die Analyse als Pyridingold identificirt.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N.HCl.AuCl_4$.

Procente: C 14.35, H 1.44, Au 46.88.

Gef. » » 14.4, » 1.84, » 46.51.

Das leicht lösliche Salz schmolz bei 168°; es erwies sich als α -Picolingold.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N.HCl.AuCl_3$.

Procente: C 16.68, H 1.85, Au 45.37.

Gef. » » 16.67, » 1.89, » 45.40.

III. Fraction 120—140°.

Auch hier lag ein Gemenge von Pyridin und α -Picolin vor; dasselbe enthielt noch eine Base, die sich in Wasser nicht leicht löste und sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung als milchige Trübung ausschied (Aethylpyridin?); sie konnte jedoch nicht isolirt werden.

Die α -Stellung des Methyls im Picolin wurde noch mit absoluter Sicherheit durch einen Oxydationsversuch festgestellt. Es wurde dabei Picolinsäure erhalten und durch das charakteristische Kupfersalz identificirt.

IV. Fraction 130—200°.

Dieselbe stellte eine schwach gelbliche, angenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare, leicht bewegliche Flüssigkeit dar. Eine Elementaranalyse gab auf Collidin stimmende Zahlen, doch ist der Unterschied in der procentischen Zusammensetzung zwischen Collidin und Lutidin zu gering, um daraus sichere Schlüsse ziehen zu können. Leider glückte es trotz vieler Bemühungen nicht, krystallisirte Salze zu erhalten; Gold-, Platin-, Quecksilbersalze fielen immer ölig, woran vielleicht — wie so häufig — ein geringer, nicht zu entfernender Gehalt der Base an Kohlenwasserstoffen Schuld war.

Es wurde daher eine Aufklärung über die Natur der Base durch Oxydation zu erhalten gesucht. Es wurde bei 0° mit 1procentiger Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Nach Beendigung der Reaction wurde vom Braunstein abgesaugt, das Filtrat neutralisirt, concentrirt und mit Silbernitratlösung gefällt; das gelatinöse Silbersalz wurde sorgfältig ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das saure Filtrat wurde eingedunstet und so eine syrupöse Säure erhalten, die nach langem Stehen über Schwefelsäure halbfest wurde. Sie war in Wasser sehr leicht löslich, gab mit Eisenvitriol eine rothe, bald in gelb umschlagende Färbung und lieferte, neutralisirt, mit Kupferacetat bei längerem Kochen ein grünes Salz.

Es giebt nur eine Pyridincarbonensäure, auf welche diese Eigenschaften hinweisen, und das ist die $\alpha_1\beta\alpha$ -Pyridintricarbonensäure; die α -Gruppen der Säure wurden durch Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen mit Eisessig auf 220° noch direct nachgewiesen; die Menge der dabei gewonnenen Monocarbonensäure gestattete ihre sichere Identificirung nicht.

Durch die so charakteristische Säure scheint mir der Beweis für die zu Grunde liegende Base als $\alpha\beta\alpha'$ -Trimethylpyridin erbracht zu sein.

V. Fraction 300—313°.

Diese Fraction, welche sich als wesentlich aus Spartein bestehend erwies, schied bei längerem Stehen eine leider sehr kleine Menge prachtvoller Krystalle aus, die bei ganz langsamem Erhitzen bei 99—101° schmolzen und in kaltem Wasser nicht löslich waren. Das daraus dargestellte Chlorhydrat war sehr hygroskopisch; das Golddoppelsalz krystallisirte in kleinen Nadelchen, die bei 190° unter Aufschäumen schmolzen; es konnte nur eine Elementaranalyse davon gemacht werden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: C 24.2, H 1.81.
Gef. » » 24.33, » 1.80

Die Constitution des Sparteïns.

Will man aus den bis jetzt feststehenden Thatsachen Schlüsse auf die Constitution des Sparteïn moleküls ziehen, so ergiebt sich zunächst, dass ein Stickstoffatom zweifellos in einem hydrirten und wohl auch alkylirten Pyridinringe sich befindet. Die recht erheblichen Mengen Aminbase, welche bei der vorsichtigen Destillation mit Zinkstaub entstehen, weisen aber wohl darauf hin, das zweite Stickstoffatom in einer offenen Kette zu suchen.

Es würde nicht schwer sein, aus den Spaltungsproducten des Sparteïns ein Formelbild zu construiren; doch hat ein solches keinen grossen Werth, so lange es nicht in allen Theilen als richtig erwiesen ist.

Der stets hülfsbereiten Firma E. Merck-Darmstadt bin ich für ihre freundliche Unterstützung zu lebhaftestem Danke verpflichtet, den ich auch an dieser Stelle gern zum Ausdruck bringe.

Die Arbeiten über Sparteïn werden fortgesetzt.

Breslau, den 10. December 1893.

572. R. von Goedike: Ueber Verbindungen der Pikrinsäure mit Phenolen und Ketonen.

(Eingegangen am 14. December.)

Bei der Untersuchung der Phenole aus dem Kieferntheer machte Prof. Nencki ¹⁾ die Beobachtung, dass das Guajacol und seine Homologen, ebenso wie andere Phenole, mit Pikrinsäure ausgezeichnet krystallisirende Verbindungen geben. Letztere sind gelb, orange oder roth gefärbt und ziemlich beständig. Diese Beobachtung wurde von grossem Nutzen bei der Untersuchung der Theerphenole, weil man auf diese Weise im Stande war, einige Guajacole, welche durch fractionirte Destillation von einander nicht getrennt werden konnten, zu isoliren.

Die Verbindungen der Pikrinsäure mit Phenolen und Ketonen sind Molecularverbindungen, bei welchen in den meisten Fällen das Verhältniss der beiden Bestandtheile wie: 1:1 ist. Es sind aber auch Ausnahmen, so z. B. 1 Mol. Phenol par excellence verbindet sich immer mit 2 Mol. Pikrinsäure.

Auf Veranlassung von Prof. Nencki habe ich eine Reihe dieser Verbindungen dargestellt und näher untersucht.

Vorausschicken möchte ich, dass vor ungefähr 10 Jahren ebensolche Verbindungen der α - und β -Naphtole mit Pikrinsäure von C.

¹⁾ Archiv f. exp. Pathologie u. Pharmacologie 33, 1.