

Die Constitution des Sparteïns.

Will man aus den bis jetzt feststehenden Thatsachen Schlüsse auf die Constitution des Sparteïnmoleküls 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.

Marchetti¹⁾ dargestellt und beschrieben wurden. Beide Pikrate hatten folgende Zusammensetzung: $C_{10}H_7(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$; die α -Verbindung schmolz bei 189—190°, die β -Verbindung — bei 155°.

Die Verbindung, welche C Willgerodt²⁾ aus dem Pikrylchlorid und Kaliumphenolat dargestellt, gehört nicht hierher, weil dieselbe ein pikrinsaurer Aether des Phenols von folgender Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ ist.

Um Wiederholungen auszuweichen, will ich die allgemeine Darstellungsmethode angeben.

Auf Abweichungen von derselben wird bei den Beschreibungen der einzelnen Pikrate aufmerksam gemacht.

Die Phenole werden in wenig 50procentigem Alkohol gelöst und mit einer heissgesättigten Lösung von Pikrinsäure in 50procentigem Alkohol vermischt. Es tritt in einigen Fällen sofort ein Farbenwechsel ein: die gelbe Lösung der Pikrinsäure wird roth oder rothbraun.

Der Alkohol wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade verdampft bis eine Trübung der Flüssigkeit eintritt. Beim Erkalten (manchmal Kühlung durch Eis nothwendig) scheidet sich das Pikrat in gelb oder orange gefärbten Nadeln ab.

Bei der mikroskopischen Untersuchung des krystallinischen Niederschlages sieht man oft, dass den gefärbten Nadeln des Pikrats noch farblose Blättchen von Pikrinsäure beigemischt sind. Um daher einer Verunreinigung des Pikrats durch Pikrinsäure vorzubeugen, ist es zweckmässig, stets einen Ueberschuss an Phenol, als das Molecularverhältniss es erfordert, zu nehmen.

Der Krystallbrei wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit kleinen Mengen wässrigen Alkohols gewaschen und zwischen Fliesspapier an der Luft bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Pikrate, wenn auch ziemlich beständig, zerlegen sich doch beim Trocknen bei 100° oder im Exsiccator über Schwefelsäure. Das gilt hauptsächlich von den Pikraten der flüchtigen Phenole.

Beim Kochen mit Ammoniak oder Soda findet eine Spaltung des Pikrats in freies Phenol und pikrinsaures Ammon resp. Natrium statt. Auf diese Weise können durch Destillation mit Wasserdampf die flüchtigen Phenole leicht rein erhalten werden.

Pikrat des Phenols, $C_6H_5OH \cdot 2 [C_6H_2(NO_2)_3OH]$ entsteht, wenn ein Ueberschuss an Phenol — 2—3 Gewichtstheile auf 1 Gewichtstheil Pikrinsäure — angewendet wird.

¹⁾ Gazzetta chim. 12, 503 und diese Berichte 16, 796.

²⁾ Diese Berichte 12, 1278.

Einige Tropfen Salzsäure begünstigen die Bildung des Pikrats. Ein Farbenwechsel tritt nicht ein.

Das Pikrat krystallisirt in hellgelben, bei 53° schmelzenden Nadeln. Nach langem Liegen im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren die Krystalle einen Theil von Phenol und entfärben sich.

Analyse: Ber. für $C_6H_5OH \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$.

Procente: C 39.13, H 2.17, N 15.22.

Gef. » » 38.66, » 2.10, » 15.48.

Pikrat des *o*-Kresols, $2[C_6H_4.CH_3.OH] \cdot 3[C_6H_2(NO_2)_3.OH]$. Von den drei isomeren Kresolen bildet nur das *o*-Kresol ein Pikrat, aus dem *m*- und *p*-Kresol ist es mir nicht gelungen, Pikrate darzustellen. Die Darstellungsmethode ist die allgemeine.

Das Pikrat krystallisirt in orange gefärbten Nadeln, welche bei 88° schmelzen.

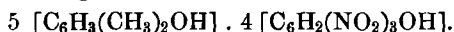
Analyse: Ber. für $2[C_6H_4.CH_3.OH] \cdot 3[C_6H_2(NO_2)_3OH]$.

Procente: C 42.53, H 2.77, N 13.95.

Gef. » » 42.84, » 3.27, » 13.87.

Pikrat des *o*-Xylenols, $5[C_6H_3(CH_3)_2OH] \cdot 4[C_6H_2(NO_2)_2OH]$. Von den drei von Kahlbaum bezogenen isomeren Xylenolen liefern *o*- und *p*-Xylenol Pikrate. Untersucht ist nur das erste.

Die Formel, auf welche die Elementaranalysen von Pikraten verschiedener Darstellungsweisen schliessen lassen, ist folgende:



Analyse: Ber. Procente: C 50.32, H 4.06, N 11.02.

Gef. » » 50.34, » 4.30, » 11.07.

Die Krystalle sind orange und schmelzen bei 82° .

Pikrate der Dioxybenzole.

Von den drei Isomeren bildet nur das Brenzcatechin ein Pikrat. Resorcin und Hydrochinon besitzen diese Eigenschaft nicht.

Das Pikrat des Brenzcatechins bildet sich leicht nach der allgemeinen Methode.

Die orange gefärbten Nadeln schmelzen bei 122° .

Analyse: Ber. für $[C_6H_4(OH)_2] \cdot [C_6H_2(NO_2)_3OH]$.

Procente: C 42.48, H 2.65, N 12.39.

Gef. » » 42.16, » 3.01, » 12.25.

Pikrat des Guajacols. Die Bildung des Pikrats, ganz abgesehen von der Unlöslichkeit des Guajacols in Wasser, geht auch in wässriger Lösung vor sich. Zu diesem Zweck schüttelt man Guajacol mit Wasser und setzt eine bei 100° gesättigte wässrige Lösung von Pikrinsäure zu.

Das Pikrat scheidet sich beim Erkalten in prachtvoll orange gefärbten Nadeln, welche bei 86° schmelzen. Analysirt wurden zwei Pikrate von Guajacolen verschiedenen Ursprunges:

1. Aus Kieferntheer gewonnenes:

Analyse: Ber. für $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$.

Procente: C 44.19, H 3.12, N 11.90.

Gef. » » 44.43, » 3.48, » 12.15.

2. Synthetisches Guajacol.

Analyse: Gef. Proc.: N 12.15.

Pikrat des Kreosols. Das Kreosol (Methylguajacol) wurde aus Kieferntheer gewonnen. Die Fraction 218—220° wurde mir von Prof. Nencki als reines Kreosol zur Darstellung des Pikrats übergeben.

Das Pikrat wird nach der allgemeinen Methode gewonnen und krystallisirt in gelbgefärbten Nadeln, welche bei 96° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$.

Procente: C 45.78, H 3.54, N 11.44.

Gef. » » 45.85, » 3.73, » 11.41.

Aus Kieferntheer sind noch Pikrate aus Guajacolen von Prof. Nencki und Dr. N. Sieber¹⁾ dargestellt.

Pikrat des Aethylguajacols.

Die Krystalle sind orangegefärbte Nadeln, welche bei 90° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$.

Procente: C 47.26, H 3.93, N 11.03.

Gef. » » 47.53, » 4.13, » 11.22.

Pikrat des Propylguajacols.

Es scheidet sich als braunrothgefärbtes Oel, welches bei Abkühlung mit Eis zu einer krystallinischen Masse erstarrt, aus. Letztere wird abfiltrirt und aus wenig wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols krystallisirt das Pikrat in rothen Nadeln, welche lufttrocken bei 59° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$.

Procente: C 48.61, H 4.30, N 10.63.

Gef. » » 48.89, » 4.44, » 10.77.

Von den Trioxybenzolen: Pyrogallol und Phloroglucin, giebt keins eine Verbindung mit Pikrinsäure, wohl aber die Homologen des Pyrogallols.

Pikrat des Dimethylpyrogallols. Das von A. W. v. Hofmann in der hochsiedenden Fraction des Buchentheers gefundene Dimethylpyrogallol bildet ein Pikrat, welches in gelben Nadeln krystallisirt und dessen Schmelzpunkt bei 53° liegt. Das Dimethylpyrogallol war von Kahlbaum bezogen, rectificirt und die Fraction 250—255° zur Darstellung des Pikrats angewendet.

¹⁾ Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie B. 33. S. 1; und Archives des sciences biologiques. Tome II, p. 384 ff.

Analyse: Ber. für $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{OH}] [\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}]$.

Procente: C 43.86, H 3.39, N 10.97.

Gef. » » 44.57, » 3.93, » 10.88.

Nicht nur Phenole, sondern auch die halogensubstituirten Derivate derselben und Ketone bilden Pikrate. So habe ich ein Pikrat von *o*-Chlorphenol dargestellt.

Es bildet hellgelbe Nadeln, welche bei $81-82^\circ$ schmelzen. Ich habe mich nur auf eine Chlorbestimmung beschränkt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$.

Procente: Cl 9.93.

Gef. » » 9.51.

Das Pikrat von Acetophenon bildet grünlichgelbe, aromatisch riechende, quadratische Krystalle, welche bei 53° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5] \cdot [\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}]$.

Procente: C 48.14, H 3.15, N 12.03.

Gef. » » 47.87, » 3.29, » 12.19.

Das Gallacetophenon bildet ebenfalls ein Pikrat. Um es zu erhalten, wird Gallacetophenon in absolutem Alkohol gelöst und mit einer heissgesättigten Lösung von Pikrinsäure in 50procentigem Alkohol gemischt. Bei langsamem Verdampfen des Alkohols krystallisirt das Pikrat in orangegefärbten Nadeln, welche bei 133° schmelzen.

Analyse: Ber. für $2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COCH}_3)(\text{OH})_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}]$.

Procente: C 46.73, H 3.36, N 7.43.

Gef. » » 47.00, » 3.67, » 7.12.

Es gelang mir nicht, Verbindungen der Pikrinsäure mit Resacetophenon darzustellen und es ist bemerkenswerth, dass es vorzugsweise die Orthoverbindungen sind, die solche Pikrate bilden. Von den Kresolen ist es nur das Orthokresol, von den Dioxybenzolen die *o*-Verbindung, das Brenzcatechin und dessen Homologe.

Das Pyrogallol, ebenso wie das Phloroglucin, giebt kein Pikrat, obgleich im ersten Falle die drei Hydroxyle benachbart sind, aber schon der Dimethyläther des Pyrogallols und dessen Keton, das Gallacetophenon, bilden mit Leichtigkeit Pikrate.

Bei Phenolen oder Ketonen von unbekannter Constitution lässt daher ein leicht erhaltbares Pikrat die Orthostellung in den Seitenketten vermuthen.

Selbstverständlich wären für solche Vermuthung auch genauere Beweise beizubringen.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Kaiserl. Instituts
f. exper. Medicin.