

Fast unlöslich in kaltem sowie in warmem Wasser; unlöslich in kaltem und warmem Ligroin. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Benzol und Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

*p*-Nitrobenzenylpiperidoxim,

(1)  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NC}_5\text{H}_{10}) : \text{NOH}$  (4).

Darstellung wie für die beiden Isomeren. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel wird mit Wasser gekocht, bis es fest ist. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in kurzen, gelben Nadeln vom Schmp. 166—167°.

Analyse: Ber. Procente: N 16.86.  
Gef. » » 17.13.

Schwer löslich in kaltem Wasser und wenig mehr in heissem; unlöslich in Ligroin. Mässig löslich in Benzol in der Kälte, sehr gut in der Wärme. Leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem; in Aether leicht löslich.

Die Untersuchungen über Hydroximsäurechloride werden im hiesigen Laboratorium in verschiedener Richtung weitergeführt.

Hrn. Dr. Napieralsky, der mich bei dieser Untersuchung unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Universität Zürich, October 1894.

## 526. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Alkaloide der Granatwurzelnrinde.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. October.)

Ueber die Derivate des Granatonins.

In unserer letzten Mittheilung über das Granatonin<sup>1)</sup> zeigten wir, wie aus diesem Körper durch schrittweise Reduction die folgenden Alkaloide, die sich mit den Abkömmlingen des Tropins völlig vergleichen lassen, entstehen:

Granatonin,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$ .

Granatolin,  $\text{C}_9\text{H}_{16}(\text{OH})\text{N}$ ,

Granatenin,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ .

Granatanin,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ .

Dieses letztere bildet sich bekanntlich aus dem Granatenin oder auch direct aus dem Granatolin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240°; gleichzeitig jedoch entsteht hierbei auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2738.

noch eine andere Base, die ein Methyl weniger enthält, das Norgranatanin, »C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N«, dessen Studium wir indessen im vorigen Jahre nicht mehr fortsetzen konnten.

#### Norgranatanin.

Die Untersuchung dieser interessanten Verbindung haben wir nun wieder neu aufgenommen und geben im Folgenden eine eingehendere Beschreibung.

Um das Norgranatanin in etwas reichlicherer Menge zu erhalten, empfiehlt es sich, das Granatolin, anstatt nur bis 240°, bis zu 260° zu erhitzen. Wir beschickten jedes Rohr mit 2.5 g Granatolin, 1 g rothen Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure und erhitzten die so gefüllten Röhren während 6—8 Stunden. Nach dem Erkalten enthalten die Röhren oft braun gefärbte Krystalle. Ohne jedoch hierauf weiter Rücksicht zu nehmen, haben wir den Inhalt mit überschüssigem Alkali versetzt und sogleich mit Wasserdampf destillirt. Ist die Operation jeweilen gut verlaufen, so erstarrt eine grosse Menge des Destillats im Kühlrohr. Das Gesamtdestillat wird unter Abkühlen mit überschüssigem Kali versetzt und die abgeschiedene Base mit Aether entzogen. Aus dieser ätherischen Lösung, die mit festem Kali getrocknet und sodann genügend eingeeugt wird, scheidet sich beim Einleiten von trockener Kohlensäure das Norgranatanin in Gestalt seines Carbamats ab. Die darüber stehende ätherische Lösung enthält immer ein Gemisch der zwei tertiären Basen, von denen indessen das Granatanin ausschliesslich überwiegt, denn dieser Rückstand geht immer zwischen 189—193° über. Der einmal destillirte ätherische Verdunstungsrückstand wird am besten behufs Darstellung von Norgranatanin von Neuem mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt. Bei Anwendung von 10 g Granatolin erhielten wir auf diese Weise etwa 6 g reiner Carbamatverbindung. Dieselbe schmilzt bei 135—136°.

Das freie Norgranatanin erhielten wir durch Zersetzung seiner Salze, des Chlorhydrats oder des Carbamats, mittels überschüssiger concentrirter Alkalilösung, in Gestalt weisser Nadelchen, die leicht in Aether sich lösen und einen durchdringenden, unangenehmen Geruch aufweisen. Wegen der grossen Begierde, mit welcher sie Kohlensäure aus der Luft anziehen, war es uns unmöglich, mit Genauigkeit den Schmelzpunkt zu bestimmen; es scheint derselbe indessen zwischen 50—60° zu liegen.

In unserer früheren Mittheilung beschrieben wir nur das Chloraurat; wir untersuchten jetzt noch weiter das Chlorhydrat; dasselbe bildet eine farblose, krystallinische Masse, die sehr löslich in Wasser, an feuchter Luft nicht eigentlich zerfliesslich ist.

Das Chloroplatinat, (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, scheidet sich nach einiger Zeit ab, wenn man Platinchlorid zu einer nicht zu verdünnten

Lösung des Chlorhydrats zugeibt. Aus sehr verdünnter Salzsäure, worin es nicht sonderlich löslich ist, umkrystallisirt, bildet es gelbe Täfelchen, die bei  $255^{\circ}$  noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{32}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 29.49.

Gef. » » 29.17.

Obschon die Bildung der Carbatatverbindung beweist, dass das Norgranatanin eine secundäre Base sein muss, haben wir noch zur weiteren Bestätigung und auch um die Zusammensetzung der neuen Base über jeden Zweifel zu erheben, das Nitrosamin und die entsprechende Benzoylverbindung dargestellt und analysirt.

Das Nitrosonorgranatanin,  $C_8H_{14}N.NO$ , erhält man leicht beim Behandeln einer concentrirten Lösung des Chlorhydrats mit einer gleichfalls concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Natron bei Gegenwart von Salzsäure. Es entsteht sogleich eine Trübung, aus der sich sehr bald Krystalle abscheiden. Wir erhitzten das Gemisch noch kurze Zeit, bis die Lösung völlig klar geworden, und liessen dann abkühlen. Das in grosser Menge auskrystallisirte Nitrosamin wurde aus Petroleumäther weiter gereinigt. Die so erhaltenen, leicht gelblich gefärbten Schuppen schmolzen bei  $148^{\circ}$  und ergaben bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}N_2O$ .

Procente: C 62.33, H 9.09, N 18.18.

Gef. » » 62.12, » 9.32, » 18.16.

Das Nitrosonorgranatanin löst sich ausserdem auch leicht in Aether, in Benzol und heissem Wasser. Die Liebermann'sche Reaction giebt es nicht; behandelt man es aber mit Zinn und Salzsäure, so erhält man leicht wieder die Base zurück, die wir, nach Entfernen des Zinns aus der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff, durch überschüssiges Kali abscheiden und, nach Aufnahme derselben in Aether und Behandlung dieser Lösung mit Kohlensäure, durch die bekannten, bei  $136^{\circ}$  schmelzenden Prismen der Carbatatverbindung charakterisiren konnten.

Das Benzoylnorgranatanin,  $C_8H_{14}N.CO C_6H_5$ , stellten wir nach der Methode von Baumann dar. Zu einem Gramm der Carbatatverbindung, die mit 10 procentiger Natronlösung versetzt war, wurde, ohne auf die krystallinisch abgeschiedene freie Base Rücksicht zu nehmen, Benzoylchlorid zugegeben und das ganze Gemisch heftig geschüttelt. Sobald die Reaction beendet, zieht man mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zuerst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann wieder mit Natronlösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdunsten des Aethers und Krystallisiren des Rückstandes aus Petroleumäther erhält man farblose, bei  $111^{\circ}$  schmelzende Nadeln, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{19}NO$ .

Procente: C 78.60, H 8.30.

Gef. » » 78.30, » 8.40.

### Umwandlung des Norgranatanins in $\alpha$ -Propylpyridin.

Das Norgranatanin ist isomer mit den Coniceïnen von A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> und von Lellmann<sup>2)</sup>, aber es scheint mit keinem identisch zu sein; ungeachtet dessen muss seine Constitution bis zu einem gewissen Grade der dieser Basen entsprechen; denn wie das  $\gamma$ -Coniceïn giebt das Norgranatanin  $\alpha$ -Propylpyridin<sup>3)</sup>. Diese Thatsache ist natürlich von grosser Wichtigkeit, da sie die tiefgehende Analogie, die zwischen Granatolin und Tropin besteht, beweist: das Ladenburgsche Norhydrotropidin lässt sich bekanntlich in  $\alpha$ -Aethylpyridin verwandeln.

Um zum  $\alpha$ -Propylpyridin zu gelangen, bedienten wir uns der Hofmann'schen Methode, die schon in so vielen Fällen sich erprobte, um additionellen Wasserstoff aus Pyridin- und Chinolinderivaten zu entfernen. Wir lösten 3 g der Carbamatverbindung in verdünnter Salzsäure und destillirten das bei 110° getrocknete Salz mit überschüssigem Zinkstaub. Die Operation ging in einem Verbrennungsrrohr, durch welches wir zu Anfang und bei Schluss des Versuchs einen Wasserstoffstrom streichen liessen, bei gelinder Wärme von Statten. Sobald die Reaction beginnt, entwickelt sich aus dem Zinkstaubgemisch in so genügender Menge Wasserstoff, dass die äussere Zufuhr desselben überflüssig wird. In der Vorlage sammelt sich ein öliges, pyridinartig riechendes Destillat an, dessen Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv röthen: es bilden sich nämlich, gleichzeitig mit dem Propylpyridin, in kleiner Menge Pyrrolverbindungen. Um diese zu entfernen, löst man den Vorlageinhalt in verdünnter Salzsäure und zieht mit Aether aus. Der nach dem Eindampfen bleibende salzsaure Rückstand ist stark gefärbt und wird zum Zweck der völligen Zerstörung der Pyrrolverbindungen mit concentrirter Salzsäure wieder aufgenommen und mehrere Stunden unter Druck bei 130° erhitzt. Um das Propylpyridin von der in geringer Menge vorhandenen unangegriffenen Base noch zu befreien, wird der salzsaure Rohrinhalt mit überschüssigem Kalihydrat destillirt, das Destillat mit Aether erschöpft und diese ätherische Lösung nach genügendem Trocknen und Concentration mit Kohlensäure behandelt. Wir zogen vor, die Pyridinbase in Form ihres Chloroplatinats zu charakterisiren und entzogen deshalb der ätherischen Lösung, die von dem in sehr geringer Menge krystallinisch abgeschiedenen Norgranata-

1) Diese Berichte 18, 7 und 112.

2) Diese Berichte 22, 1000; 23, 2141. — Ann. d. Chem. 259, 193.

3) Diese Berichte 23, 680.

nincarbamat getrennt war, die erstere durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure. Das dann durch Abdampfen erhaltene, noch schwach gefärbte salzsaure Salz wurde mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle kalt geschüttelt und die nun völlig farblose Lösung nach genügender Concentration mit Platinchlorid versetzt. Die sich abscheidenden Krystalle hatten sogleich den Schmelzpunkt  $170^{\circ}$  und veränderten denselben auch nicht, nachdem sie mehrmals noch aus Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisirt wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{24}N_2PtCl_6$ .

Procente: C 29.47, H 3.68, Pt 29.85.

Gef. » » 29.44, » 3.89, » 29.82.

Ladenburg<sup>1)</sup> giebt für das Chloroplatinat des  $\alpha$ -Propylpyridins den Schmelzpunkt  $159-160^{\circ}$  an; Lellmann und Müller<sup>2)</sup> jedoch, die diese Base aus dem  $\gamma$ -Conicein erhielten, fanden gleich uns einen höheren Schmelzpunkt für das Chloroplatinat, und zwar  $172^{\circ}$ . Diese beiden letzten Chemiker erklären nun diese verschiedenen Beobachtungen durch die Annahme zweier verschiedener  $\alpha$ -Propylpyridine, wir hingegen glauben, dass diese Verschiedenheit eine durchaus zufällige sei, denn die von Hrn. Prof. Negri mit unserm Product ausgeführten krystallographischen Messungen stimmen vollständig mit den von Wleugel und Liweh für das Ladenburg'sche Präparat gemachten, d. h. für das bei  $159-160^{\circ}$  schmelzende Chloroplatinat, überein.

Wir geben hier nachstehend die von Hrn. Prof. Negri uns freundlichst mitgetheilten Daten wieder und stellen denselben zum Vergleich die der beiden oben erwähnten Autoren gegenüber. In dem vorliegenden Fall erweist sich die krystallographische Bestimmung von besonderer Wichtigkeit, da durch einen merkwürdigen Zufall auch das  $\alpha$ -Isopropylpyridinchloroplatinat nach Ladenburg<sup>3)</sup> bei  $170^{\circ}$  schmilzt.

Winkel	Wleugel		Liweh	Negri			n	ber.
	ber.	gem.		Mittel				
001:100	—	$87^{\circ} 13'$	$87^{\circ} 01'$	$87^{\circ} 17'$	$87^{\circ} 10\frac{1}{2}'$	$87^{\circ} 23'$	8	$87^{\circ} 11'$
111:111	—	$80^{\circ} 54'$	$80^{\circ} 50'$	$80^{\circ} 58'$ *	$80^{\circ} 38'$	$81^{\circ} 09'$	14	—
001:111	—	$63^{\circ} 04'$	$63^{\circ} 01'$	$63^{\circ} 04'$ *	$62^{\circ} 49'$	$63^{\circ} 31'$	13	—
001:012	$37^{\circ} 29'$	$37^{\circ} 28'$	—	$37^{\circ} 31'$	$37^{\circ} 20'$	$37^{\circ} 37'$	15	$37^{\circ} 30'$
001:111	$66^{\circ} 11'$	$66^{\circ} 08'$	$66^{\circ} 54'$	$66^{\circ} 12'$	$66^{\circ} 02'$	$66^{\circ} 19'$	7	$66^{\circ} 13'$
111:111	$50^{\circ} 45'$	$50^{\circ} 41'$	$50^{\circ} 36'$	$50^{\circ} 38'$	$50^{\circ} 27'$	$51^{\circ} 07'$	7	$50^{\circ} 43'$
100:111	$50^{\circ} 43'$	—	$50^{\circ} 48'$	$50^{\circ} 46'$ *	$50^{\circ} 33'$	$50^{\circ} 54'$	9	—
100:111	$52^{\circ} 39'$	$52^{\circ} 44'$	$52^{\circ} 40'$	$52^{\circ} 39'$	$52^{\circ} 31'$	$52^{\circ} 54'$	9	$52^{\circ} 39'$
111:012	$41^{\circ} 01'$	$41^{\circ} 08'$	—	$40^{\circ} 59'$	$40^{\circ} 45'$	$41^{\circ} 13'$	10	$41^{\circ} 01'$
111:111	$83^{\circ} 32'$	$83^{\circ} 30'$	$83^{\circ} 45'$	$82^{\circ} 30'$	$83^{\circ} 20'$	$83^{\circ} 40\frac{1}{2}'$	4	$83^{\circ} 34'$

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 20.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 681—682.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 247, 23.

Aus den mit einem Stern versehenen Winkeln berechnete Hr. Prof. Negri die folgenden Constanten:

$$a : b : c = 1.0625 : 1 : 1.5368$$

$$\beta = 87^{\circ} 11'$$

die kaum mit den Angaben Wleugel's differiren:

$$a : b : c = 1.0622 : 1 : 1.5356$$

$$\beta = 87^{\circ} 13'$$

Hr. Prof. Negri hat überdies noch weitere 4 Winkel gemessen, für die gleichfalls eine vollständige Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung besteht. Wie Wleugel beobachtete er ferner durch (001) den Ausgang zweier optischer Axen, deren Ebene normal zu (010) ist. Die Axen erscheinen am äusseren Rand des Feldes unter Bildung eines sehr kleinen Winkels. Es besteht eine starke Dispersion mit  $\rho > v$ . Prof. Negri beobachtete auch eine ziemlich vollständige Spaltbarkeit nach (001), die sowohl Wleugel wie auch Liweh entgangen ist.

Der krystallographische Vergleich beweist also deutlich, dass die aus dem Norgranatin erhaltene Base  $\alpha$ -Propylpyridin ist.

#### Norgranatolin, $C_8H_{15}NO$ .

Beim vorsichtigen Oxydiren des Granatolins in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali geht eine Methylgruppe heraus und es entsteht eine secundäre Base. Wie man sieht, ist auch in diesem Fall die Analogie im Verhalten des Granatolins und des Tropins eine vollständige, denn bekanntlich erhielt Merling<sup>1)</sup> bei der Oxydation des Letzteren mit Chamäleonlösung eine secundäre Base, die er Tropigenin nannte, die unserer neuen Base, welche wir Norgranatolin nennen werden, entspricht.

Tropin:  $C_7H_{12}ONCH_3$ .      Granatolin:  $C_8H_{14}ONCH_3$ .

Tropigenin:  $C_7H_{12}ONH$ .      Norgranatolin:  $C_8H_{14}ONH$ .

Behufs Darstellung der neuen Verbindung lösten wir 5 g Granatolin in 200 ccm Wasser und gaben, nachdem wir noch eine Lösung von 5 g Kalihydrat in 50 ccm Wasser hinzugefügt hatten, nach und nach unter beständigem Schütteln 550 ccm einer 2 procentigen Permanganatlösung hinzu. Die Oxydation vollzieht sich leicht in der Kälte, und nach ungefähr 2 Stunden ist die rothe Farbe völlig verschwunden. Nach dem Filtriren und wiederholten Auswaschen des Manganschlammes mit kaltem Wasser wurden die mit Salzsäure versetzten Filtrate auf dem Wasserbad eingedampft. Der fast farblos hinterbleibende Salzrückstand enthält das Chlorhydrat der neuen Base, und erhält man dieselbe ohne Schwierigkeit und sogleich genügend rein, indem man den Rückstand in wenig Wasser löst, überschüssiges

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 216, 343.

festes Kali hinzugebt und sodann mit Aether auszieht. Die Base scheidet sich in Form von weissen, in Aether nur wenig löslichen Nadeln ab. Wiederholt man jedoch öfter die Behandlung der höchst concentrirten kalischen Lösung mit Aether, so gelingt es, derselben die Base, die sich beim Concentriren der ätherischen Lösungen krystallinisch an den Wänden des Kolbens ausscheidet, völlig zu entziehen.

Die weitere Reinigung der so in Aether nur wenig löslichen Base bietet nun keine Schwierigkeiten dar, denn es genügt ein einfaches Waschen der erhaltenen Krystalle mit kaltem Aether, um dieselben vollständig rein zu erhalten. Die Ausbeute ist eine sehr gute: aus 5 g Granatolin erhielten wir 4 g reinstes Product. Das Norgranatolin schmilzt bei  $134^{\circ}$  und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}ONH$ .

Procente: C 68.08, H 10.63.

Gef. » » 67.72, » 10.81.

Das Norgranatolin ist ziemlich löslich in Wasser und Alkohol; aus Aether, worin es sich in der Wärme nur schwer löst, krystallisirt es in Nadeln oder farblosen Prismen. Beim Stehen an der Luft zerfließt es langsam unter Kohlensäure-Anziehung.

Das Chlorhydrat ist ein krystallinisches, zerfliessliches Salz.

Das Chloraurat,  $C_8H_{16}NO \cdot HAuCl_4$ , erhält man sogleich als einen aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag, der, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, abgefachte, hellgelbe, bei  $215^{\circ}$  schmelzende, kleine Prismen liefert.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}NOAuCl_4$ .

Procente: Au 41.04.

Gef. » » 40.79.

Das Chloroplatinat ist sehr löslich; man erhält es nur durch Verdunsten der mit Platinchlorid versetzten concentrirten salzsauren Lösung der Base.

Das Nitrosonorgranatolin,  $C_8H_{14}ON \cdot NO$ , beweist, dass die Base secundärer Natur ist. Setzt man zu einer concentrirten Lösung der Base salpetrigsäures Natron, so entsteht sogleich eine Trübung, aus der sich dann ölige Tropfen abscheiden. Kocht man die Lösung kurz und lässt dann erkalten, so nimmt diese Abscheidung der öligen Tropfen noch zu. Dieselben werden wiederholt mit Aether, worin sie nur wenig löslich sind, ausgezogen. Der Aetherrückstand, sodann aus Wasser umkrystallisirt, liefert breite, fast farblose Blättchen, die bei  $72-73^{\circ}$  schmelzen. Dieselben enthalten Krystallwasser, das sie bei längerem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure verlieren. Die wasserfreie Verbindung zeigt den Schmp.  $125^{\circ}$ .

Die Wasserbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}N_2O_2 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.58.

Gef. » » 9.06.

Die Stickstoffbestimmung wurde mit wasserfreier Substanz ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}N_2O_2$ .

Procente: N 16.42.

Gef. » » 16.27.

Weder die wasserhaltige Verbindung, noch die über Schwefelsäure gelegene gaben die Liebermann'sche Reaction, beide verhalten sich also in dieser Hinsicht genau wie das Nitrosonorgranatin.

#### Destillation des Chlorhydrats über Zinkstaub.

Auch das Norgranatolin verliert bei der Behandlung mit Zinkstaub den additionellen Wasserstoff; an Stelle eines Pyridinderivates jedoch erhält man direct Pyridin. Die Seitenkette wird also in diesem Falle abgespalten. Wir destillirten das aus 2 g Base stammende, bei  $110^0$  getrocknete Chlorhydrat über Zinkstaub, wie wir dies oben beim Norgranatin beschrieben haben. Die Reaction geht nicht so regelmässig wie in diesem Falle von statten. Das Destillationsproduct, von intensivem Pyridingeruch, löst sich nicht vollständig in Salzsäure; auch in diesem Falle beobachteten wir die Bildung von Pyrrolderivaten. Wir erhitzen daher das basische Destillat mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf  $130^0$  und verarbeiteten dann das weiter gereinigte Chlorhydrat auf das entsprechende Chloroplatinat. Letzteres, aus wenig Wasser umkrystallisirt, lieferte uns orangerothe, bei  $236-237^0$  schmelzende Prismen von der Zusammensetzung des Pyridinchloroplatinats:  $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2PtCl_6$ .

Procente: C 21.15, H 2.11.

Gef. » » 21.20, » 2.38.

#### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Norgranatolin.

Da das Norgranatolin noch die Hydroxylgruppe enthält, so verhält es sich der Jodwasserstoffsäure gegenüber wie das Granatolin; erhitzt man es mit dieser Säure unter Druck auf  $140^0$ , so verwandelt es sich in das Jodür,  $C_8H_{14}JN \cdot HJ$ , das seinerseits unter Einwirkung von Kalilauge in die dem Granatinen entsprechende Base  $\text{>}C_8H_{13}N\text{<}$ , die wir Norgranatinen nennen werden, übergeht.

In gleicher Weise, wie wir dies seinerzeit mit dem Granatolin ausführten, erhitzen wir je 4 g der Base, während etwa 20 Stunden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp.  $127^0$ ) und 1 g rothen Phosphor in Röhren auf  $140^0$ . Da die Jodwasserstoffsäure in diesem Fall einfach verseifend wirkt, zeigen die Röhren beim Oeffnen niemals Druck.

Das Reactionsproduct stellt eine Flüssigkeit dar, in der man neben dem unverändert gebliebenen Phosphor farblose Krystalle beobachtet. Wird der ganze Röhreninhalt mit wenig Wasser versetzt und erwärmt, so lösen sich dieselben und man kann den Phosphor durch Filtration entfernen. Aus dem sauren Filtrat scheiden sich dann nach 24 stündigem Stehen farblose Prismen ab, die, für sich getrennt und aus Wasser, worin sie auch in der Wärme nicht leicht löslich sind, umkrystallisirt, bei 221° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben besitzen die Zusammensetzung des Jodürs,  $C_8H_{15}NJ_2$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}NJ_2$ .

Procente: C 25.33, H 3.96, J 67.02.

Gef. » » 25.15, » 4.15, » 67.07.

Die saure Lösung, aus der sich die eben beschriebenen Krystalle ausgeschieden haben, liefert beim Versetzen mit überschüssigem Kalihydrat eine ölige Base von wenig intensivem aber unangenehmem Geruch, die sich durch Aether erschöpfen lässt. Lässt man durch diese ätherische, vorher mit Kali getrocknete und genügend concentrirte Lösung einen trockenen Kohlensäurestrom streichen, so scheiden sich an den Wänden des Gefässes farblose, bei 104 — 106° schmelzende Prismen ab.

Aus 4 g Norgranatolin erhielten wir in oben beschriebener Weise: 0.5 g des Jodürs,  $C_8H_{15}NJ_2$  und 3.6 g der Carbatverbindung.

Die freie Base, die man so durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Norgranatolin erhält, haben wir nicht näher untersucht: es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass dieselbe das Norgranatenin von der Formel:  $\text{>}C_8H_{13}N\text{<}$  darstellt.

Wir bedienten uns vielmehr der oben erwähnten krystallinischen, bei 104—106° schmelzenden Verbindung, die wir als Norgranatencarbat auffassen müssen, als Ausgangspunkt für die Darstellung einiger Salze.

Das Chlorhydrat des Norgranatenins stellt Prismen dar, die an feuchter Luft langsam zerfließen; bei 250° sind dieselben noch nicht geschmolzen.

Das Chloraurat des Norgranatenins,  $C_8H_{13}N \cdot H AuCl_4$ , stellt eine gelbe Fällung dar, die aus verdünnter Salzsäure in gelben, glänzenden, bei 186° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}NAuCl_4$ .

Procente: C 20.78, H 3.03, Au 42.43.

Gef. » » 21.18, » 3.25, » 42.62.

Das Chloroplatinat des Norgranatenins,  $(C_8H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ , krystallisirt in gelbrothen Täfelchen, die bei 260° noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{26}N_2PtCl_6$ .

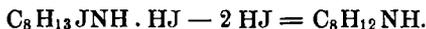
Procente: Pt 30.32.

Gef. » » 30.36.

Norgranatolin giebt also mit Jodwasserstoffsäure das Jodhydrat des entsprechenden Jodürs:



das seinerseits durch Einwirkung von Kalilauge leicht Jodwasserstoff unter Bildung von Norgranatenin abgiebt:



Die vollständige Reihe der Basen, die wir, von Granatonin ausgehend, erhalten haben, wäre also die folgende:

Granatonin,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ONCH}_3$ .

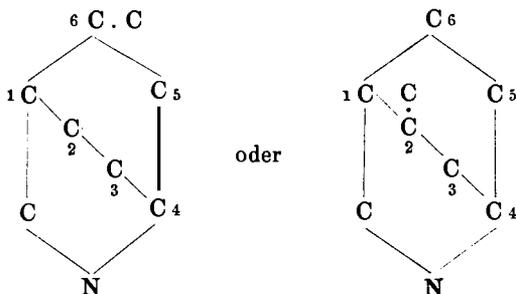
Granatolin, $\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{OH})\text{NCH}_3$	Norgranatolin, $\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{OH})\text{NH}$
Granatenin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NCH}_3$	Norgranatenin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NH}$
Granatanin, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NCH}_3$	Norgranatanin, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NH}$ .

Am Schluss unserer letzten Abhandlung sahen wir absichtlich noch von einer näheren Erörterung unserer Anschauung über die Structur der vorliegenden Alkaloide ab. Unser damaliges Zurückhalten war mehr wie angezeigt, denn es fehlte uns damals noch die Kenntniss einer Thatsache von grundlegender Wichtigkeit: der Uebergang des Norgranatanins in  $\alpha$ -Propylpyridin. Diese Umwandlung weist nun deutlich hin auf die zwischen unsern Alkaloïden und den Derivaten des Atropins bestehenden Beziehungen. Die so in ihrem ganzen chemischen Verhalten zu Tage tretenden Analogien zwischen dem Tropin und dem Granatolin, denen wir wieder in allen ihren Derivaten begegnen, liessen eine tiefe Aehnlichkeit in der Constitution dieser beiden Gruppen von Basen voraussehen, eine Aehnlichkeit, die ihren Hauptausdruck in der Thatsache findet, dass, während das Norhydrotropidin in  $\alpha$ -Aethylpyridin übergeht, unser Norgranatanin auf demselben Wege in  $\alpha$ -Propylpyridin verwandelt werden kann.

Das Granatolin ist also als das nächst höhere Homologe des Tropins aufzufassen, und auch die Stellung des Methyls, wodurch es sich von diesem letzteren unterscheidet, ist bis zu einem gewissen Punkt vorgeschrieben. Versucht man nun jedoch auf Grund dieser Aehnlichkeiten eine Structurformel für das Granatonin und seine Derivate aufzustellen, so stösst man sehr bald auf Schwierigkeiten, die eben beweisen, dass die bisher gefundenen Thatsachen noch nicht völlig genügen, diese Frage zu lösen. Wir möchten daher auch unter diesen Umständen unsere Aeusserungen über diese Frage nur mit dem grössten Vorbehalt machen.

Die bisher feststehenden und wichtigsten Thatsachen, auf die wir Rücksicht zu nehmen haben, sind zwei: die Bildung der Phenylglyoxylsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH})$ , bei der Oxydation des Granatons,





um die Bildung des  $\alpha$ -Propylpyridins aus dem Norgranatanin zu erklären; bei dieser Annahme stösst man jedoch auf die Schwierigkeit, die Bildung der Phenylglyoxylsäure aus dem Granaton zu deuten. Denn es ist klar, wen man auch von der Constitution dieses letzteren und der Lage und Function des Sauerstoffatoms im Granatonin absieht, dass, nach obigen Formeln, bei der Spaltung des Granatoninjodmethylats unter Abgabe von Dimethylamin in ungezwungener Weise die Bildung eines in Orthostellung (1—2 oder 1—6) bisubstituirtten Benzolderivates zu erwarten wäre, während man thatsächlich zu der Phenylglyoxylsäure gelangt.

Die Merling'schen Formeln erweisen sich also in unserem Falle als unzureichend, wobei allerdings zu bemerken ist, dass erst weitere Versuche zeigen müssen, ob die gegenwärtigen Schwierigkeiten nicht beseitigt werden können.

Bologna, 15. October 1894.

### 527. A. Pinner: Ueber Nicotin.

[Achte Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 23. Juli.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> habe ich mittheilen können, dass das durch Erhitzen von Nicotin mit Benzoylchlorid auf ca. 200<sup>0</sup> entstehende von Étard oberflächlich untersuchte sogen. Benzoylnicotin die Benzoylverbindung einer dem Nicotin isomeren Base ist, welche ich als Metanicotin bezeichnet habe. Es wurde damals bereits erwähnt, dass das Benzoylmetanicotin sehr wahrscheinlich seine Entstehung verdankt dem sehr leicht sich bildenden von Wolfenstein und mir vor mehreren Jahren beschriebenen<sup>2)</sup> Additionsproduct von Benzoylchlorid mit Nicotin, von welchem wir nachgewiesen hatten, dass es nicht salzsaures Benzoylnicotin ist. Eine Erörterung darüber, wie ein derartiges Additionsproduct constituirt sein könnte, haben wir

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1053.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1376.