

doch können wir diese Formel nicht als unbedingt sicher hinstellen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}O_5N$.

Procente: C 69.04, H 5.21, N 3.83.

Gef. » » 69.15, » 5.59. » 4.35.¹⁾

Ebenso zweifelhaft bleibt vor der Hand die Natur der Verbindung, die aus Curcumin mit Phenylhydrazin entsteht.

Wenn man diese beiden Substanzen in Eisessiglösung erwärmt, verschwindet die rothgelbe Farbe der ursprünglichen Flüssigkeit und es lässt sich aus der essigsäuren Lösung eine aus Alkohol beim längeren Stehenlassen in offenen Schalen in weissen Nadeln krystallisirende Substanz erhalten. Dieselbe lieferte jedoch bei der Analyse keine zuverlässigen Resultate.

Wir hoffen, bei Fortsetzung unserer Arbeit die Natur dieser Derivate aufzuklären und die Frage nach der Constitution des Curcumins ihrer Lösung näher zu bringen.

Bologna, 18. Januar 1897.

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

[Aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Das Sparteïn geht unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln in eine Reihe sauerstoffhaltiger Verbindungen über, von denen für die folgende Abhandlung das Oxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O^2)$, und das Di-oxysparteïn, $C_{15}H_{26}N_2O_2^3)$, von Wichtigkeit sind. Die Natur der eingetretenen Sauerstoffatome ist eine zweifellos verschiedene, und es ist in dieser Beziehung das physiologische Experiment von Interesse, nach welchem das Oxysparteïn eine Erhöhung der Herzthätigkeit bedingt, bei welchem die vom einzelnen Schläge geleistete Arbeit vermehrt und trotz Abnahme der Pulszahl in den meisten Fällen auch die Gesamtarbeit des Herzens gesteigert wird⁴⁾, während das Di-oxysparteïn eher im entgegengesetzten Sinne eine Wirkung auf das Herz äussert. Eine eingehende vergleichende Untersuchung dieser beiden Sparteïnabkömmlinge von pharmakologischer Seite würde gewiss ein hübsches Beispiel über die Abhängigkeit der physiologischen Wirkung von der chemischen Constitution liefern. Die chemische

¹⁾ Die Stickstoffbestimmung wurde mit einer bei 178° schmelzenden Substanzprobe ausgeführt und konnte aus Materialmangel nicht wiederholt werden.

²⁾ Diese Berichte 24, 1095.

³⁾ Diese Berichte 20, 2219 und 25, 3609.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3609.

Natur dieser Sauerstoffatome aufzuklären, war der erste Zweck dieser Untersuchung, und es ergab sich, dass im Oxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O$, eine Aldehydgruppe, im Dioxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O_2$, zwei Hydroxylgruppen angenommen werden müssen.

Der letztere Nachweis wurde dadurch geführt, dass Dioxysparteïn mit concentrirter Salzsäure 5 Stunden lang in Einschmelzröhren auf ca. 200° erhitzt wurde. Der dunkle Röhreninhalt wurde zur Entfernung der meisten Salzsäure abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging dabei eine ölige Base über, welche sich mit Aether leicht ausschütteln liess. Es war eine sauerstofffreie Base $C_{15}H_{24}N_2$ entstanden, also waren aus dem Dioxysparteïn zwei Hydroxylgruppen ausgetreten. Die Identificirung des so entstandenen Alkaloids geschah durch folgende Salze:

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$, wurde in schön ausgebildeten, farblos durchsichtigen, grossen Krystallen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: C 48.9, H 9.1.

Gef. » 49.2, » 9.6.

Mit Jodwasserstoffsäure entsteht das Jodhydrat, $C_{15}H_{24}N_2HJ$, bei genauer Neutralisation der in Alkohol gelösten Base in ziemlich leicht löslichen, hübschen, glänzenden Blättchen, die bei 222° sintern und bei $225 - 226^{\circ}$ schmelzen. Bei Ueberschuss von Säure entsteht das sehr leicht in Wasser lösliche Jodhydrat, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HJ$, in grossen, wasserhellen Krystallen, die bei $256 - 258^{\circ}$ schmelzen.

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

Procente: C 50.1, H 6.9

Gef. » 50.6, » 6.8.

Das Chloroplatinat, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, bildet schöne, schwer lösliche Krystalle, die oberhalb 230° sich schwärzen und bei 239° aufschäumen. 1 Mol. des Krystallwassers entweicht beim Erhitzen bis zu 110° , das zweite erst bei höherer Temperatur.

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

Procentn: C 26.63, H 4.44.

Gef. » 26.85, 5.00.

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

Procente: Pt 30.3.

Gef. » » 30.14.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, die sich beim Erhitzen verfärben, bei 168° Gasentwicklung zeigen und gleich darauf lebhaft aufschäumen.

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

Procente: Au 43.12.

Gef. » » 43.20.

Das Pikrat bildet gelbe Nadelchen (aus Wasser), die bei 200° bis 202° schmelzen.

Vergleicht man diese Daten über die Zusammensetzung und physikalischen Constanten der obigen Salze mit denen der entsprechenden Verbindungen der durch Einwirkung von Chlorkalk auf Spartein¹⁾ früher gewonnenen Base $C_{15}H_{24}N_2$, so ergibt sich völlige Uebereinstimmung. Nur der Krystallwassergehalt des Chlorhydrates differirt um $1 H_2O$, doch ist darauf in Anbetracht der zahlreichen anderen Uebereinstimmungen wohl kein Gewicht zu legen.

Dass das Sauerstoffatom des Oxysparteins, $C_{15}H_{24}N_2O$, in einer Aldehydgruppe zu suchen ist, lehrte folgender Versuch. Oxyspartein wurde in Druckflaschen mit 25 Theilen 3-procentigem Wasserstoffsperoxyd im kochendem Wasserbade ca. 4 Stunden lang erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit war darnach stark sauer. Sie wurde, da ihr durch Aether und Chloroform nichts entzogen werden konnte, eingedunstet, und der farblose, syrupöse Rückstand mit Alkohol extrahirt. Das Filtrat wurde wiederum eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Barythydrat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, worauf mit Chloroform so lange ausgeschüttelt wurde, als davon noch etwas extrahirt wurde. In die Chloroformausschüttelung ging unverändertes Oxyspartein und Trioxyspartein, $C_{15}H_{24}N_2O_3$ ²⁾. Ersteres wurde durch das Bromhydrat identificirt, welches (getrocknet) ergab:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HBr$.

Procente: C 54.7, H 7.6, Br 24.5.

Gef. » » 55.0, » 8.1, » 24.7.

Letzteres wurde als Platindoppelsalz, das in orangen Nadeln erhalten wurde, bei 105° getrocknet, analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{24}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 37.19, H 5.17 Pt 20.04.

Gef. » » 37.0, » 5.4, » 20.1.

In die ausgeschüttelte wässrige Lösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Baryts Kohlendioxyd geleitet, der Niederschlag abgesaugt, und das Filtrat eingedunstet. Es hinterblieb ein Baryumsalz als sprödes, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliches Harz. Dasselbe wurde zur Reinigung mit absolutem Alkohol ausgezogen, und das klare Filtrat einige Zeit stehen gelassen. Dabei schied sich allmählich eine weisse, pulverige Substanz ab. Als sich nichts mehr ausschied, wurde filtrirt, und das Filtrat eingedunstet. Dabei blieb ein hellbrauner, durchsichtiger, amorpher Rückstand, welcher nach dem Zerreiben ein gelbes hygroskopisches Pulver darstellte.

¹⁾ Diese Berichte 26, 3038.

²⁾ Diese Berichte 25, 3611.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{16}N_4O_8Ba$.

Procente: C 49.52, H 6.4, N 7.7.

Gef. » 49.9, » 7.2, » 7.98.

Der etwas zu hohe Befund an Wasserstoff kann bei der Hygroskopicität der Substanz nicht Wunder nehmen.

Zieht man nun in Betracht, dass durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Spartein Dihydroxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2(OH)_2$, entsteht und dass auch das Oxysparteïn in der Kälte mit Wasserstoffsuperoxyd in gleicher Weise reagirt, so ergibt sich ohne Weiteres für das obige Baryumsalz die Zusammensetzung $(C_{14}H_{23}N_2O_2 \cdot COO)_2Ba$ und für die demselben zu Grunde liegende einbasische Säure $C_{14}H_{21}(OH)_2N_2CO_2H$; dieselbe hat stark saure Eigenschaften; Platin- und Gold-Doppelsalze konnten nicht erhalten werden. Gleichzeitig ergibt sich daraus für das Oxysparteïn die Formel $C_{14}H_{23}N_2CHO$.

Spaltung des Sparteïns.

Das Verhalten des Sparteïns gegen Oxydationsmittel ist ein eigenthümliches. Behandelt man es mit milden oxydirenden Agentien, so nimmt es, wie ich in vielen Beispielen gezeigt habe, ein Sauerstoffatom nach dem andern auf und vergrössert so seine Molekel; ist das Oxydationsmittel etwas energisch, so tritt tiefgreifender Zerfall und Verbrennung bis auf Kohlendioxyd, Ameisensäure und Oxalsäure ein. Es wurde nun versucht, ob es nicht möglich wäre, die Sparteïnmolekel allmählich so mit Sauerstoff zu belasten, dass in einer gegebenen Zeit Zerfall in grössere Complexe einträte, welche zur Aufklärung der Constitution des Alkaloides sich eignen würden. Es scheint, als ob dieser Weg in der That Aussicht auf Erfolg gewährt.

Ausgegangen wurde vom Oxysparteïn; dasselbe wurde mit einem grossen Ueberschusse (auf 10 kannen 850 g) 3-procentigem Wasserstoffsuperoxyde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach ca. 6 Wochen erwies sich die Flüssigkeit als neutral und wurde dann allmählich sauer. Nach 12 Wochen wurde die stark saure Lösung in folgender Weise verarbeitet. Sie wurde zunächst — da Aether nichts aufnahm — mit Chloroform so lange ausgeschüttelt, als dasselbe nach dem Abdestilliren noch einen Rückstand hinterliess. Dadurch wurde eine syrupöse Säure gewonnen, welche allmählich krystallisirte.

Die ausgeschüttelte wässrige Lösung wurde nun eingedunstet, der Rückstand mit gereinigtem Sande vermischt, auf dem Wasserbade so gut wie möglich getrocknet und in einem Soxhlet'schen Aufsatze mit Chloroform extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb ein bräunlicher Rückstand, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Endlich wurde der Sand mit Wasser ausgezogen und nach dem Abdunsten desselben ein brauner, fester Rückstand gewonnen.

Die durch Chloroformausschüttelung gewonnene, grösstentheils krystallisirte Säure wurde mit kaltem Aceton von flüssigen Beimengungen befreit und hinterblieb nunmehr in schwach gelben Krystallen. Die abfiltrirte Acetonlösung schied beim Stehen auch noch etwas davon aus. Die Säure wurde aus kochendem Aceton umkrystallisirt und so in grossen, wasserhellen, sehr schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Dieselben sind sehr beständig; beim Erhitzen bleiben sie bis 270° unverändert, färben sich dann allmählich und schmelzen bei $287 - 289^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}NO_2 + 3H_2O$.

Procente: C 50.84, H 9.3, N 5.93, H_2O 22.8.

Gef. » » 50.28, » 9.8, » 6.11, » 22.5 (bei 105°).

Die getrocknete Säure ist sehr hygroskopisch. Sie giebt leicht lösliche Ammonium-, Calcium- und Zink-Salze, die sämmtlich krystallisiren; ferner ein ziemlich leicht lösliches, schön krystallisirtes Gold-doppelsalz $C_{10}H_{16}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ vom Schmp. 194° und ein leicht lösliches, krystallisirtes Platindoppelsalz.

Die aus der Sandmischung durch Chloroform erhaltene Substanz wurde in Wasser gelöst, mit Barythydrat stark alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres nahm einen basischen Bestandtheil auf, welcher als Platindoppelsalz zur Bestimmung kam.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{21}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$.

Procente: H_2O 7.37.

Gef. » » 7.57.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{23}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 39.82, H 5.53, Pt 21.4.

Gef. » » 39.55, » 5.8 » 21.1.

Die Base war demnach Oxysparteïn.

Aus der Barytlösung wurde durch Kohlendioxyd das Baryumhydrat entfernt und nach dem Eindampfen des Filtrats ein Baryumsalz erhalten, welches die vorhin skizzirten Eigenschaften des Salzes $(C_{14}H_{21}[OH]_2N_2CO_2)_2Ba$ besass.

Der letzte mit Wasser aus der Sandmischung ausgezogene Rückstand enthielt viel schmierige Beimengungen, die sich zum Theil durch geeignete Behandlung mit Wasser und Alkohol beseitigen liessen. Es gelang schliesslich ein Pikrat in kleinen, gelben, leichten, matten, sternförmigen Warzen zu erhalten, welche bei 224° sinterten und bei $227 - 228^{\circ}$ zur dicken Flüssigkeit schmolzen, um bald darauf unter starkem Aufschäumen sich völlig zu zersetzen. Bei der ohne besondere Vorsicht ausgeführten Elementaranalyse verpuffte das Salz, als es erhitzt wurde, explosionsartig. Es wurde daher in der Folge mit Bleichromatpulver vermischt zur Verbrennung gebracht, wobei dieselbe ziemlich ruhig verlief.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_4O_{10}$.

Procente: C 29.7, H 3.4, N 17.3.

Gef. » » 29.3, » 3.3, » 17.55.

Die aus den Analysendaten berechnete Formel löst sich, da ein Pikrat vorlag, auf in $C_2H_8NO_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$.

Ueber die Natur der Spaltungsproducte fehlt vorderhand noch jeder Anhalt. Doch weisen auch sie, wie schon frühere Ergebnisse¹⁾, darauf hin, dass nur ein Stickstoffatom im Ringe, das zweite dagegen in offener Kette zu suchen ist.

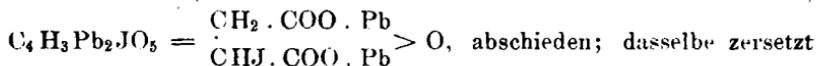
Die Aufklärung der Constitution dieser Spaltungsproducte ist zweifellos ein Weg, der für die Erkenntniss der Constitution der Sparteinmolekel von Bedeutung ist; aber er ist keineswegs bequem, da die Ausbeuten bei 12wöchentlicher Reactionszeit noch recht schlechte sind. Es sind daher Versuche im Gange, den Weg zu verkürzen und dasselbe oder ein ähnliches Resultat nach abgeänderter Methode zu erreichen und so schneller zum Ziele zu kommen. Hoffentlich kann ich der Gesellschaft darüber bald Mittheilung machen.

Breslau, im Januar 1897.

35. Heinrich Brunner und Ernest Chuard: Ueber Monojodbernsteinsäure.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Gelegentlich unserer Studien über die Absorption des Jodes durch Frucht- und Pflanzen-Säfte¹⁾ theilten wir mit, dass sich Monojodbernsteinsäure bildet, die wir in der Form eines basischen Bleisalzes,



sich in concentrirter wässriger Lösung, ebenso wie beim Erhitzen, unter Abscheidung von Jodblei und giebt beim Behandeln mit molekularem Silber und Wasser Aepfelsäure.

Da nun bisher die Monojodbernsteinsäure nicht untersucht wurde, so war es für uns von Interesse, dieselbe darzustellen und speciell zu prüfen, ob die synthetisch gewonnene Säure dasselbe Bleisalz wie die aus Pflanzensäften erhaltene giebt. Es gelang uns, geringe Mengen der Säure durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Jod und Quecksilberoxyd im geschlossenen Rohr darzustellen, leichter jedoch durch Einwirkung von Jodkalium auf Monobrombernsteinsäure, und zeigt die

¹⁾ Diese Berichte 26, 3402.

²⁾ Diese Berichte 19, 598.