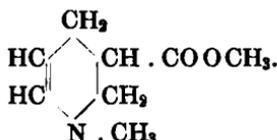


## 129. Richard Willstätter: Ueber Arecolinjodmethylat.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März).

Da die Tropinsäure, welche nach G. Merling's<sup>1)</sup> Constitutionsformel die beiden Carboxyle in  $\alpha$ - und  $\beta_1$ -Stellung zum Stickstoff enthält, sich bei der erschöpfenden Methylierung ganz verschieden von der Pipecolinsäure<sup>2)</sup> verhält, war es mir von Interesse, auch das Verhalten einer hydrirten Nicotinsäure bei der Hofmann'schen Reaction zu prüfen. Für diesen Versuch bot sich als ein erwünschtes, bequemes Ausgangsmaterial das Arecolin dar, jenes Alkaloid der Betelnusspalme, welchem nach den schönen Untersuchungen von E. Jahn's<sup>3)</sup> die Constitution eines *N*-Methyltetrahydronicotinsäuremethylesters zukommt, entsprechend der Formel:



Diese tertiäre Base verbindet sich mit Jodmethyl mit grosser Heftigkeit; es empfiehlt sich daher, das Arecolin mit der doppelten Menge Methylalkohol zu verdünnen und Jodmethyl unter Kühlung hinzuzufügen. Die Lösung erwärmt sich alsbald und erstarrt rasch zu einem neutral reagirenden, weissen Krystallbrei. Das Arecolinjodmethylat ist in Wasser und heissem Aethylalkohol sehr leicht, in kaltem Aethylalkohol, Holzgeist und Aceton schwer, in Chloroform ziemlich schwer löslich, in Aether fast unlöslich. Aus siedendem absoluten Alkohol krystallisirt es in farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 173—174°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{J}$ .

Procente: J 42.76.

Gef. » » 42.50.

Charakteristisch für das Jodmethylat ist das Golddoppelsalz des Arecolinchlormethylats, eine in kaltem Wasser lösliche, in lichtgelben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3114.

<sup>2)</sup> R. Willstätter, diese Berichte 29, 389. In dieser Mittheilung wurde erwähnt, dass Pipecolinsäure, die mittels der Nitroverbindung und des Esters gereinigt war, völlig neutral reagirt. Neuerdings bestreitet diese Beobachtung Fritz Mende in einer Arbeit über die Spaltung der Pipecolinsäure (diese Berichte 29, 2887), doch habe ich meine Angabe bei wiederholter Prüfung bestätigt gefunden, die mit einem sorgfältiger gereinigten Material, als Mende es verwendet, ausgeführt wurde.

<sup>3)</sup> Archiv der Pharmacie 229, 669 (1891).

Nadeln krystallisirende Fällung. Aus Methylalkohol, worin es in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer löslich ist, scheidet es sich in goldgelben, glänzenden, rhombenförmigen Blättern ab, die bei 134—135° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}NO_2Cl_4Au$ .

Procente: Au 38.70.

Gef. » » 38.79.

Das Jodmethylat des ungesättigten Alkaloids verhält sich genau ebenso wie dasjenige des *N*-Methylpipercolinsäureäthers; es ist in wässriger Lösung gegen kohlen saure und ätzende Alkalien auch in der Siedehitze beständig, abgesehen von der Verseifung der Estergruppe; nur in der Kalischmelze findet eine Spaltung in Dimethylamin und eine ungesättigte, ölige Fettsäure statt. Bei diesem Verhalten der ungesättigten Verbindung war natürlich eine gleiche Stabilität bei dem Jodmethylat des Dihydroarecolins zu erwarten; der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Die Jodmethylate des *N*-Methyltetra- und -hexahydronicotinsäureesters lassen demnach keine Unterschiede erkennen ähnlich denen, welche die entsprechenden Anhydroecgonin- und Hydroecgonidin-Verbindungen<sup>1)</sup> zeigen.

Dihydroarecolin wurde nach der Vorschrift von Jahns<sup>2)</sup> bereitet, durch Destillation gereinigt und (nachdem seine Reinheit durch die Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung controllirt worden, wodurch sich die gesättigte Verbindung vom Arecolin unterscheidet) in äthylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl vereinigt.

Das Dihydroarecolinjodmethylat ist in Wasser spielend leicht, in Methylalkohol und heissem Aethylalkohol recht leicht, in kaltem schwer löslich; es scheidet sich daraus in Krystallwärrchen, bei langsamem Auskrystallisiren in grossen Säulen ab; Schmp. 155—156°.

Das Golddoppelsalz des Dihydroarecolinchlormethylats krystallisirt aus verdünntem Holzgeist in glänzenden Flocken, die aus mikroskopischen Prismen bestehen; es schmilzt bei 111—112°. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}NO_2Cl_4Au$ .

Procente: Au 38.55.

Gef. » » 38.87.

<sup>1)</sup> vergl. die voranstehende Mittheilung »Ueber Hydroecgonidin«.

<sup>2)</sup> l. c. S. 686.