

308. E. Bandow: Ueber einige Abkömmlinge des Isonarcotins und eine neue Base: Das Hydrodicotarnin.

(Eingegangen am 5. Juli.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Liebermann habe ich einige Versuche zur Erweiterung der Kenntniss des von demselben entdeckten Isonarcotins angestellt.

Da Narcotin optisch activ, Isonarcotin dagegen inactiv ist, versuchte ich, letzteres mittelst Weinsäure oder Traubensäure in optische Componenten zu spalten. Die sauren Salze dieser Säuren mit Isonarcotin wurden in der Weise dargestellt, dass zu der wässrigen Lösung von 1 Mol. Weinsäure resp. Traubensäure 1 Mol. fein zertheiltes Isonarcotin unter Umrühren und Erwärmen bis zur Lösung hinzugegeben wurde.

Diese Lösungen lässt man so lange stehen und abkühlen, bis etwa die Hälfte der Base als saures Salz auskrystallisirt ist. Die Zusammensetzung der Salze wurde nach der Feststellung des Krystallwassergehaltes dadurch ermittelt, dass in einem gewogenen Theil des Salzes die Base durch Soda gefällt, getrocknet und gewogen wurde.

Die aus den auskrystallisirten Salzen frei gemachte Base erwies sich, in Chloroformlösung untersucht, in allen Fällen als inactiv. Dasselbe war natürlich auch bezüglich der anderen Hälfte der Base der Fall, welche aus den Mutterlaugen der beiden sauren weinsäuren bzw. des sauren traubensäuren Salzes durch Fällen mit Soda erhalten wurde.

Saures rechtsweinsäures Isonarcotin,



Lange farblose Nadeln, die unter vorherigem Erweichen bei ca. 180° schmelzen; in Wasser ziemlich leicht löslich.

Saures linksweinsäures Isonarcotin,



Kleine weisse Blättchen; Schmelzpunkt und Wasserlöslichkeit wie beim sauren rechtsweinsäuren Salz.

Saures Traubensäures Isonarcotin,



Kleine weisse Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind.

Wie Roser¹⁾ gezeigt hat, lässt sich das Narcotinäthylhydroxyd sehr leicht in eine andere, charakteristische, neue Base — das ψ -Homonarcotin — überführen. Um in dieser Hinsicht das Isonarcotin mit dem Narcotin zu vergleichen, wurde aus ersterem folgende Verbindungsreihe dargestellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 169.

Isonarcotinäthyljodid, $C_{22}H_{23}NO_7, C_2H_5J$.

Gleiche Theile Isonarcotin und Aethyljodid in Aethylalkohol gelöst, werden auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Stunde lang auf $80-100^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Jodid in kleinen weissen Krystallen aus, die bei 183° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$.

Procente: C 46.88, H 5.29, J 22.34.

Gef. » » 46.72, » 5.46, » 22.37.

Das Chlorid, $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl$, gewinnt man, indem man die wässrige Isonarcotinäthyljodidlösung mit frisch gefälltem Chlorsilber in der Wärme behandelt. Gummiartig eintrocknende, schwach gelblich gefärbte Masse.

Das daraus dargestellte

Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$,

ist ein amorpher, orangegelb gefärbter Niederschlag.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

Procente: Pt 15.06.

Gef. » » 15.03.

Isonarcotinäthylhydroxyd, $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5OH$.

Durch Behandlung des in Wasser gelösten Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten. Durch Eindampfen der Lösung gewinnt man die Base als syrupöse Masse, die nach einiger Zeit fest wird. Sie ist sehr zerfliesslich und giebt mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr die für das Isonarcotin so charakteristische Rothfärbung.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5OH$.

Procente: C 62.74, H 6.32.

Gef. » » 62.75, » 6.84.

Während es nun bei der entsprechenden Narcotinverbindung leicht gelang, diese durch Stehenlassen mit Wasser in das ψ -Homonarcein überzuführen, giebt Isonarcotin selbst nach tagelangem Stehen seiner concentrirten wässrigen Lösung keine Krystalle, vielmehr erhält man nach dem Eindampfen der Lösung das unveränderte Isonarcotinäthylhydroxyd zurück. Ganz ebenso wie die Aethylverbindung verhielt sich das Isonarcotinmethylhydroxyd, zu dessen Darstellung folgende Verbindungen hergestellt wurden.

Isonarcotinmethyljodid, $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$.

Analog wie die Aethylverbindung dargestellt. Kleine weisse Nadeln, die bei 212° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$.

Procente: C 49.73, H 4.73.

Gef. » » 49.64, » 4.80.

Das Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{23}NO_7 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$, ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.50.

Gef. » » 17.02.

Isonarcotinmethylhydroxyd, $C_{23}H_{23}NO_7 \cdot CH_3OH$,
hellgelbe, sehr zerfliessliche Masse.

Analyse: Ber. Procente: C 62.02, H 6.07.

Gef. » » 61.91, » 6.48.

Bei dem Versuch Nitroisonarcotin aus Nitroopiansäure und Hydrocotarnin nach Liebermann¹⁾ darzustellen, erhielt ich diese Base nicht, sondern an deren Stelle eine solche von anderer Zusammensetzung. Auch zeigte es sich, dass bei diesen Versuchen, bei denen ich offenbar die etwas diffiilen Reactionsbedingungen nicht ganz getroffen hatte, die Nitroopiansäure nicht mit in Reaction getreten, sondern unverändert geblieben war. Es war daher anzunehmen, dass die neue Base durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Hydrocotarnin allein entstanden sei, ehe die Nitroopiansäure einwirken konnte, und dass letztere Säure unter den Versuchsbedingungen auf das neue Product unwirksam geblieben sei.

Während nämlich unter den von Liebermann²⁾ für die Darstellung von Isonarcotin angewandten Versuchsbedingungen, wie ich speciell nochmals feststellte, das Hydrocotarnin für sich durch die Schwefelsäure nicht verändert wird, gab Hydrocotarnin unter den für die Nitroisonarcotindarstellung von mir eingehaltenen Bedingungen auch für sich die von mir beobachtete Base.

Am Besten verfährt man bei der Darstellung dieser neuen Base so, dass man ein Gemisch gleicher Theile 73-procentiger und concentrirter Schwefelsäure, das also ungefähr 82 pCt. H_2SO_4 enthält, auf Hydrocotarnin bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wirken lässt. Es tritt hierbei sofort eine Reaction ein, die sich dadurch bemerkbar macht, dass die Schwefelsäure sich plötzlich auf etwa 60° erwärmt und sich dunkelgelb färbt. Nach dieser Erwärmung kühlt man die Schwefelsäurelösung ab und lässt sie noch eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Reaction ist dann beendet. Das Product wird hierauf in Eiswasser eingetragen und mit Soda gefällt. Die anfangs flockige weisse Fällung nimmt an der Luft bald eine gelbe Färbung an, die noch an Intensität zunimmt, sobald man den Niederschlag auf Thon trocknet. Aus Methylalkohol oder Benzol umkrystallisirt, schmilzt die Base bei 205°, während sie aus dem bromwasserstoffsäuren Salz, analysenrein dargestellt, einen Schmelzpunkt von 211° zeigt. Statt Hydrocotarnin mit 82-procentiger Schwefelsäure in der Kälte zu behandeln, kann man noch einfacher so verfahren, dass man Hydrocotarnin mit 73-procentiger Schwefelsäure auf dem

¹⁾ Diese Berichte 29, 2042.

²⁾ Diese Berichte 29, 183.

Wasserbade eine halbe Stunde lang auf ungefähr 80° erhitzt. Bei beiden Darstellungsweisen sind die Rohausbeuten quantitativ. Die so erhaltene Base, welche als Hydrodicotarnin bezeichnet werden soll, krystallisirt in kleinen hellgelben Nadeln; sie ist in Alkohol und Chloroform leicht, schwieriger in Benzol löslich.

Im Gegensatz zu Cotarnin oder Hydrocotarnin löst sie sich nicht in Ammoniak.

Aus der Zusammensetzung der Base folgt die Formel: $C_{24}H_{28}N_2O_6$. Mit derselben stimmt auch die Zusammensetzung der Salze überein. Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_6$.

Procente:	C 65.45,	H 6.36,
Gef.	» » 65.70, 65.72,	» 7.05, 7.22.

Bromwasserstoffsäures Hydrodicotarnin,
 $C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HBr$,

erhält man durch Auflösen der Base in wässriger Bromwasserstoffsäure als kleine weisse Nadeln, die bei 218—220° schmelzen.

Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HBr$.

Procente:	Br 26.33.
Gef.	» » 26.35.

Jodwasserstoffsäures Hydrodicotarnin,
 $C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HJ$.

Durch Lösen der Base in Jodwasserstoffsäure; kleine, gelblich gefärbte Nadeln, die bei 227—229° schmelzen.

Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HJ$.

Procente:	J 36.49.
Gef.	» » 36.68.

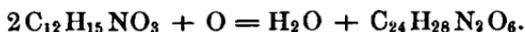
Platindoppelsalz, $(C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HCl) \cdot PtCl_4$,

durch Fällung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung als orangefarbener Niederschlag erhalten.

Ber. für $(C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HCl) \cdot PtCl_4$.

Procente:	Pt 22.83.
Gef.	» » 22.98.

Das Hydrodicotarnin kommt offenbar durch eine Oxydation zu Stande, welche Hydrocotarnin bei der angewendeten grösseren Concentration bezw. höheren Temperatur der Schwefelsäure erleidet, und wodurch 2 Hydrocotarninmoleküle verkettet werden.



Aus diesem Grunde habe ich die Base als Hydrodicotarnin bezeichnet.

Durch Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann konnte ich jedoch die Formel bisher nicht sicher bestätigen. Hydrodicotarnin gab

zwar in Chloroformlösung nach der Siedemethode mit obiger Formel übereinstimmende Zahlen:

Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_6$: M 440
Gef. • 433,

aber bei Anwendung von Alkohol oder Benzol als Lösungsmittel wurden vollkommen unbrauchbare Werte erhalten.

Zum Schluss möge hier eine Vergleichstabelle der Eigenschaften des Hydrodicotarnins mit den in der Zusammensetzung ihm sehr nahe-
stehenden Cotarnin und Hydrocotarnin Platz finden.

	Cotarnin	Hydrocotarnin	Hydrodicotarnin
Aussehen:	Farblose Nadeln	Lange weisse Prismen	Kleine, hellgelbe, verfilzte Nadeln
Schmelzpunkt:	132°	50 — 55°	211°
Löslich in:	Benzol, Alkohol, Aether	Benzol, Alkohol, Ligroin, Aether	Benzol und Alkohol (nicht löslich in: Ligroin und Aether).
Verhalten gegen Alkalien:	löslich in: Ammoniak u. Soda, nicht in Kalilauge	löslich in: Ammoniak, nicht in Soda und Kalilauge	unlöslich in: Ammoniak, Soda und Kalilauge.
Schmelzpunkt des HBr-Salzes:	206°	230°	218 — 220°
Schmelzpunkt des HJ-Salzes:	193°	196°	227 — 229°

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

309. Frank B. Kenrick: Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Erhitzt man die monosymmetrischen Krystalle des sauren äpfel-sauren Ammoniaks¹⁾, so beobachtet man zwischen 70—75° eine theilweise Schmelzerscheinung, die, unter dem Mikroskop betrachtet, auf die Bildung von rhombischen, dem activen Salz ähnelnden Krystallen hindeutet²⁾. Es konnte hier eine Umwandlung des racemischen monohydratischen Salzes in das Gemisch der beiden activen Componenten vorliegen, nach dem Symbol:



¹⁾ Pasteur, Ann. Chim. [3], 38, 441 (1853); 49, 8 (1856).

²⁾ Beobachtung von Prof. van 't Hoff.