

Laudanosins aus Papaverin. Seine Beobachtungen, über welche er am anderen Orte¹⁾ bereits ausführlich berichtet hat, bezogen sich bis jetzt nur auf die racemische Verbindung. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, festzustellen, ob und in welcher Weise die physiologischen Eigenschaften bei den activen Modificationen eine Veränderung erleiden.

Aus der Abhandlung von Hrn. Babel entnehmen wir nur folgende Schlussfolgerungen:

Das inactive Laudanosin ist weit giftiger als das Papaverin. In Bezug auf die toxische Wirkung kann es unter den Opiumalkaloïden nur dem Thebain an die Seite gestellt werden. Der toxische Coëfficient für 1 kg Kaninchen ist 0.021 g.

Das Laudanosin nähert sich ebenfalls dem Thebain insofern, als es tetanische Krämpfe bewirkt, die denjenigen an Intensität kaum nachstehen, welche durch letztgenanntes Alkaloïd und Strychnin hervorgerufen werden.

Dagegen sind die narcotischen Eigenschaften, welche das Papaverin obgleich in wenig hohem Grade besitzt, beim Laudanosin völlig verschwunden.

Die anderen Erscheinungen der physiologischen Action sind bei den beiden Alkaloïden sehr ähnlich.

Genf, Universitätslaboratorium.

378. Amé Pictet und A. Rotschy: Ueber inactives Nicotin.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Es ist bekanntlich gelungen, eine Anzahl optisch activer Körper durch anhaltendes Erhitzen ihrer Lösungen in die inactiven Formen umzuwandeln. Eine solche Erscheinung haben wir auch beim Nicotin beobachtet; erhitzt man wässrige Lösungen des Monochlorhydrats oder Sulfats in zugeschmolzenen Röhren bei zwischen 180° und 250° liegenden Temperaturen, so wird ihr Drehungsvermögen allmählich kleiner und schliesslich gleich Null.

Die Lösungen, die zu unseren Versuchen dienten, wurden bereitet, indem wir je 10 g Nicotin mit wenig Wasser vermischten, die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure oder Schwefelsäure genau neutralisirten und auf 100 ccm verdünnten. Sie zeigten im 2-Decimeterrohr durchschnittlich folgende Drehung:

für das Chlorhydrat . . . $\alpha = + 3.19^{\circ}$,
für das Sulfat $\alpha = + 3.38^{\circ}$.

¹⁾ Babel, *Revue médicale de la Suisse romande* 19, 657.

Die Inactivität wurde nach einer Zeit erreicht, die von der Erhitzungstemperatur abhing und beim Sulfat beträchtlich kürzer war als beim Chlorhydrat.

	Temperatur	Stunden	α ($l = 200$)
Chlorhydrat	180—200 ^o	113	0.00
»	200—210 ^o	55	+ 0.08
Sulfat	180—200 ^o	67	+ 0.01
»	180—225 ^o	43	0.00
»	200—242 ^o	21	+ 0.04

Bei den zwei letzten Versuchen war aber partielle Zersetzung, unter Bildung harziger, unlöslicher Producte eingetreten, was bei den Ersteren nicht oder kaum der Fall war. Die geeignetste Temperatur für die Umwandlung scheint also zwischen 200^o und 210^o zu liegen.

Zur Isolirung der Base wurden die vereinigten Lösungen auf dem Wasserbade stark eingeeengt, mit festem Kali versetzt, die sich ausscheidende, ölige Schicht abgetrennt, über Kali getrocknet und destillirt. Bei 242^o (uncorr.), d. h. genau beim Siedepunkt des activen Nicotins, ging sie als farblose Flüssigkeit über. Wie nicht anders zu erwarten war, zeigte dieselbe noch eine sehr schwache Drehung, nämlich $[\alpha]_D = -3.95^o$. Aus dieser Zahl berechnet sich ein Gehalt von 97.7 pCt. an inactiver Base. Das specifische Drehungsvermögen des ganz reinen, zu unseren Versuchen angewandten Nicotins beobachteten wir nämlich bei 20^o gleich -166.33^o , einen Werth, der etwas grösser ist, als der von Landolt¹⁾ angegebene $[\alpha]_D^o = -161.55^o$, der aber mit dem von Pribram und Glücksmann²⁾ $[\alpha]_D^o = -166.15^o$ bis -166.64^o übereinstimmt.

Die Analyse unseres Productes ergab:

$C_{10}H_{14}N_2$. Ber. C 74.08, H 8.64, N 17.28.
Gef. » 74.21, » 8.66, » 17.40.

In Bezug auf Dichtigkeit und Brechungsvermögen fanden wir zwischen der inactiven und der activen Base vollkommene Uebereinstimmung:

	Actives Nicotin	Inactives Nicotin
Spec. Gew.	bei $\frac{19.4^o}{4^o}$ 1.0095	bei $\frac{20.4^o}{4^o}$ 1.0109
	(nach Landolt	
	bei $\frac{20^o}{4^o}$ 1.01101)	
Brechungs- exponent bei 20 ^o	1.5281 (nach Landolt 1.52828)	1.5289

¹⁾ Landolt, Ann. d. Chem. 189, 323.

²⁾ Pribram und Glücksmann, Monatsh. für Chem. 18, 317.

Geruch sowie Löslichkeitsverhältnisse sind bei den beiden Basen dieselben. Auch bei den Salzen konnten wir keinen Unterschied finden. Folgende charakteristische Salze wurden zur Vergleichung dargestellt; sie zeigten absolut gleiche Eigenschaften und, zusammen an demselben Thermometer erhitzt, dieselben Schmelz- resp. Zersetzungs-Punkte:

Dijodhydrat. Lange Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 195°.

Pikrat. Lange, gelbe Nadeln (aus heissem Wasser), Schmp. 218° unter Zersetzung.

Platinsalz. Rothgelbe, kleine Nadeln. Zersetzt sich bei 250—255°, indem es sich in eine schwarze, harzige Masse verwandelt, die sich bei 280° unter partiellem Schmelzen aufbläht.

Dijodmethylat. Grosse, farblose Krystalle, Schmp. 220°.

Aus der Identität, welche das inactive Nicotin in allen diesen Eigenschaften mit dem natürlichen, linksdrehenden Alkaloid aufweist, folgt, dass Ersteres als ein blosses Gemenge der beiden activen Antipoden und nicht als eine racemische Verbindung zu betrachten ist.

Interessant war es, zu erforschen, ob bei niederer Temperatur eine Verbindung der beiden Antipoden zu einem festen Racemkörper eintreten würde. In einem Gemisch von Eis und Kochsalz war keine Veränderung wahrzunehmen, sowohl bei der inactiven, als bei der activen Base. Wir trugen alsdann Proben der beiden Körper in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether ein, wo sie zwei Stunden lang einer Temperatur von -79° ausgesetzt blieben. Nach dieser Zeit waren beide so dickflüssig geworden, dass die Gefässe umgekehrt werden konnten, ohne dass etwas herausfloss. Beide verhielten sich aber ganz ähnlich, und bei keinem war irgend eine Neigung zur Krystallisation zu bemerken.

Versuche zur Trennung des inactiven Gemisches in seine activen Componenten sind im Gang, und möchten wir uns weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorbehalten.

Genf. Universitätslaboratorium.

379. Amé Pictet: Ueber die Reduction des Nicotyrins zu inactivem Nicotin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Vor nahezu zwei Jahren¹⁾ berichtete ich in Gemeinschaft mit P. Crépieux über Versuche, die den Zweck hatten, das Nicotyrin durch partielle Hydrirung in (inactives) Nicotin überzuführen. Durch Einführung eines Atoms Jod in das Nicotyrin und darauffolgende

¹⁾ Diese Berichte 31, 2018.