

Das Titanesquisulfat, welches ebenfalls elektrolytisch gewonnen wird, kommt als Natriumsulfat-Doppelsalz in den Handel. Es besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Trichlorid, ist aber in Alkohol nicht löslich, was dessen Anwendung zur Reduction organischer Körper beschränkt.

Das Titanesquioxid selbst, resp. dessen Hydrat lässt sich leicht aus dem entsprechenden Trichlorid durch Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung ausfällen. Der so erhaltene schwarze Niederschlag wird am besten auf der Nutsche rasch filtrirt und gewaschen. Bekanntlich zersetzt dieses Oxyd Wasser unter Wasserstoffentwicklung und gleichzeitiger Bildung von weissem Titanoxyd. Soweit habe ich dessen reducirende Wirkung nur bei der alkalischen Reduction von Nitraten zu Ammoniak und bei der Ueberführung von Azobenzol in Hydrazobenzol geprüft; man hat aber darin ein bequemes Mittel an der Hand, Reductionen in neutraler oder in ammoniakalischer Lösung auszuführen, ohne dass nur Spuren des Reduktionsmittels in Lösung gehen.

Die Möglichkeiten der Verwendung des vorgeschlagenen Reduktionsmittels, insbesondere in der organischen Chemie, sind naturgemäss sehr zahlreich, und ich gedenke die Untersuchung darüber fortzusetzen.

Municipal School of Technology, Manchester. December 1902.

33. L. Spiegel: Die Spaltung des Yohimbins durch Alkali.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1902.)

Die Constitutionserforschung des von mir zuerst isolirten und beschriebenen Alkaloïds Yohimbin beschäftigt mich, wenn auch mit Unterbrechungen, seit einer Reihe von Jahren. Aus den vielfachen Beobachtungen, die ich dabei gemacht habe, sei jetzt ein Bruchstück veröffentlicht, das sich auf die Abspaltung der von mir früher nachgewiesenen *O*-Methylgruppe bezieht.

Wird Yohimbin in verdünntem, heissem Alkohol gelöst, die Lösung mit festem Kali versetzt und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so bleibt eine nach ca. 2 Stunden entnommene Probe auch auf Zusatz von Wasser völlig klar. Verjagt man nun den Alkohol, so hinterbleibt nach genügender Concentration der wässrigen Lösung ein auf der farblosen Lauge schwimmendes, braunes Oel, das beim Erkalten fest wird. Zu demselben Resultate gelangt man auch in kürzerer Zeit, wenn man die alkoholisch-alkalische Lösung direct der Destillation unterwirft.

Die braune Masse stellt das Kaliumsalz einer Säure vor. Sie löst sich klar in reinem Wasser und kann daraus durch Zusatz von con-

centrirter Kalilauge oder von Kochsalz wieder als anfangs zähe, später krystallinisch werdende Masse ausgeschieden werden. Eine ähnliche Fällung, die nun aber natriumfrei ist, entsteht bei vorsichtigem Zusatze von Salzsäure, löst sich aber wieder im Ueberschusse derselben.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure, so entsteht zunächst eine flockige Fällung, die beim Stehen sich in Krystallkrusten verwandelt. Aus verdünnter Lösung entsteht nach Zusatz von Essigsäure erst nach einiger Zeit eine Krystallisation.

Die so abgeschiedene freie Säure ist in Alkohol auch in Siedehitze nur schwer löslich, scheidet sich aber, einmal gelöst, nur schwer wieder aus. Viel besser lässt sie sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, wobei sie in schönen, glasglänzenden Prismen resultirt, die aber beim Trocknen zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. Sie löst sich leicht in Alkalien und Mineralsäuren. Aus der Lösung in Ammoniak krystallisirt sie nach einigem Stehen, sofort nach kurzem Erwärmen wieder aus.

Die Substanz bildet mit Basen und mit Säuren Salze, von denen das Sulfat aus Wasser in feinen, wasserhellen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann.

Sie schmilzt bei 257—260° unter Zersetzung, zeigt aber schon von etwa 230° an Sinterung und kurz vor dem Schmelzen das Auftreten bräunlicher Dämpfe.¹⁾

Da die Substanz unter Abspaltung von Methylalkohol sich bildet, also offenbar die Methoxylgruppe des Yohimbins in die Hydroxylgruppe verwandelt wird, habe ich sie provisorisch als »Noryohimbin« bezeichnet. Nach der Entstehungsweise war es unwahrscheinlich, dass die entstandene Hydroxylgruppe Phenolhydroxyl sei.²⁾ Ein Versuch, das Noryohimbin in der für Phenole gebräuchlichen Art, durch Behandlung mit Methyljodid in Methylalkohol bei Gegenwart von wenig Kalihydrat, zu methyliren, blieb ergebnisslos. Es handelte sich also allem Anscheine nach um eine echte Säure. Esterificirungsversuche wurden zunächst unterlassen, da solche mir nur dann von praktischem Interesse zu sein schienen, wenn es gelänge, das Noryohimbin aus den in reichlicher Menge vorhandenen Nebenalkaloïden des Yohimbins zu gewinnen. Die Gewinnung aus Nebenalkaloïden ist mir bisher nicht geglückt, die Versuche werden aber noch fortgesetzt.

Mein Interesse wurde zunächst mehr durch die Ergebnisse der Analysen in Anspruch genommen. Diese ergaben, von zwei Analytikern unabhängig ausgeführt, für im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz¹⁾:

¹⁾ Ich bemerke hierzu, dass die eine Analyse bereits aus dem Juni 1900, die andere aus dem Anfang dieses Jahres stammt.

0.1864 g Sbst.: 0.4567 g CO₂, 0.1257 g H₂O. — 0.1479 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.0975 g H₂O. — 0.1591 g Sbst.: 11.8 ccm N (23.4°, 763.5 mm):

C₂₀H₂₆N₂O₄. Ber. C 67.04, H 7.26, N 7.82.

Gef. » 66.83, 66.84, » 7.49, 7.32. » 8.23.

Es kommt also dem Noryohimbin höchst wahrscheinlich die Formel C₂₀H₂₆N₂O₄ zu. Durch Trocknen bei höherer Temperatur nimmt es an Kohlenstoffgehalt zu, es kann aber Gewichtsconstanz nicht erreicht werden, ohne dass sich Zersetzungserscheinungen geltend machen. Dieses Verhalten ist ganz analog dem beim Yohimbin beschriebenen.

Für Yohimbin hatte ich die Formeln C₂₃H₃₂N₂O₄ oder C₂₂H₃₀N₂O₄ als die wahrscheinlichsten bezeichnet. Ist das Noryohimbin aber durch einfache Abspaltung einer Methylgruppe daraus entstanden, so müsste dem Yohimbin die Formel C₂₁H₂₈N₂O₄ zukommen. Mit dieser lassen sich die neueren Analysen des Yohimbins selbst und seines Chlorhydrats¹⁾ wohl noch in Einklang bringen, nicht aber die einiger früher untersuchter Derivate. Es erschien mir daher eine völlige Revision des gesammten experimentellen Materiales geboten, und eine solche, bei der auch die Nebenalkaloide eingehender als bisher untersucht werden sollen, ist im hiesigen Institut im Gange. Ich hoffe darüber in einiger Zeit im Zusammenhange mit weiteren Aufschlüssen über die Constitution berichten zu können. Zur Erweiterung des Materials sind u. a. einige bisher unbekannte Salze des Yohimbins dargestellt worden²⁾. Zu der jetzigen unvollständigen Publication sehe ich mich dadurch veranlasst, dass von anderer Seite in dieses mein Arbeitsgebiet eingedrungen wurde, obwohl ich in meinen letzten Publicationen über dieses Gebiet³⁾ die Absicht, die Constitutionsforschung fortzusetzen, deutlich ausgesprochen habe.

Ich bemerke noch, dass das Noryohimbin im hiesigen Institut durch Hrn. Dr. J. Jacobson freundlichst einer physiologischen Prüfung unterzogen wurde. Derselbe wird in nächster Zeit darüber berichten. Ich will hier nur die interessante Beobachtung erwähnen, dass Noryohimbin erheblich weniger giftig ist als die Stammsubstanz

Berlin. Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.

¹⁾ Vergl. Ber. d. D. Pharm. Ges. 12, 272 [1902].

²⁾ Durch längeres Erhitzen von Yohimbin mit alkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler wird ein kleiner Theil in ein aus Wasser leicht krystallisirendes Salz umgewandelt. Die daraus abgeschiedene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, seidenartigen, verfilzten Nadeln vom Schmp. ca. 240°. Allem Anschein nach liegt hier das Yohimbäthylin vor, in dem die O-Methylgruppe des Yohimbins durch Aethyl ersetzt ist. Es müsste dann mit der aus Noryohimbin durch Veresterung mit Aethylalkohol zu erhaltenden Base identisch sein.

³⁾ Chem.-Ztg. 23, No. 7 [1899]. — Ber. d. D. Pharm. Ges. 12, 272 [1902]