

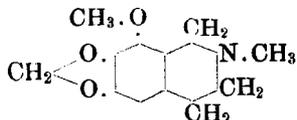
715. Martin Freund: Zur Kenntniss des Cotarnins;
Anwendung der Grignard'schen Reaction auf dasselbe.

Vierte Mittheilung über Cotarnin.

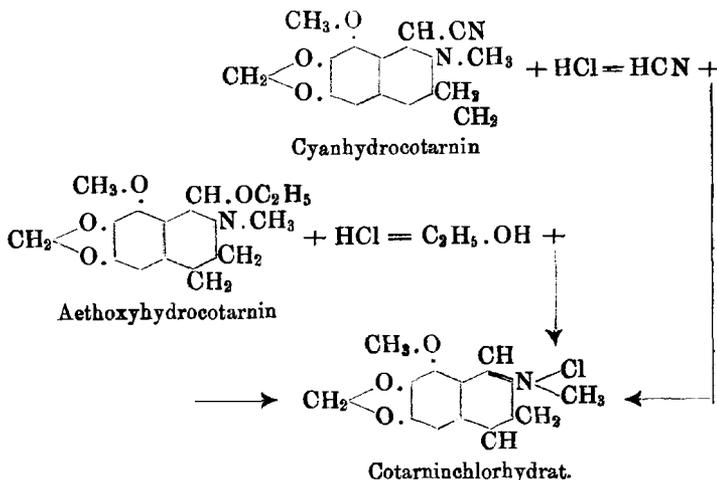
[Aus dem chemischen Laboratorium des Physik. Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 3. December 1903.)

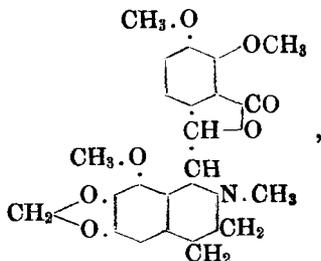
Während Hydrocotarnin:



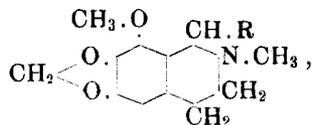
ein sehr beständiger Körper ist, gehen gewisse Derivate desselben, wie z. B. Cyanhydrocotarnin und Aethoxyhydrocotarnin unter der Einwirkung verdünnter Säuren ausserordentlich leicht in Cotarninsalze über:



Narcotin, ein an derselben Stelle substituirtes Derivat des Hydrocotarnins,



ist dagegen gegen Salzsäure beständig, und es war zu erwarten, dass ganz allgemein Basen von der Formel



worin R einen beliebigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, durch Wasserstoffionen nicht verändert werden. Derartige Verbindungen lassen sich mit Hilfe der Grignard'schen Reaction, welche schon so viele, gute Dienste geleistet hat, leicht darstellen. Ich habe bisher erst das mittels Jodmethylmagnesium erhältliche α -Methyl-hydrocotarnin näher untersucht, werde aber die Reaction nach verschiedenen Richtungen hin weiter verfolgen, da die zu erwartenden Verbindungen bei ihrer nahen Verwandtschaft zu den natürlichen Alkaloiden nicht ohne Interesse sind.

α -Methyl-hydrocotarnin, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$,

ist eine zähflüssige, in Wasser wenig, in Aether leicht lösliche Base, welche sehr gut krystallisirte Salze liefert.

Das Jodhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{HJ}$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, welche unscharf zwischen 178 — 180° schmelzen.

0.2461 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3919 g CO_2 , 0.1142 g H_2O . — 0.2328 g Sbst.: 0.1508 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{J}$. Ber. C 42.97, H 4.96, J 3.49.
Gef. » 43.43, » 5.15, » 3.50.

Das Bromhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{HBr}$, krystallisirt ebenfalls in Nadeln; es schmilzt bei 199 — 200° .

0.3162 g Sbst.: (bei 110° getrocknet) 0.1890 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{Br}$. Ber. Br 25.31. Gef. Br 25.44.

Das saure Sulfat, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, bildet Nadeln vom Schmp. 155° .

0.2158 g Sbst.: 0.1476 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NSO}_7$. Ber. H_2SO_4 29.43. Gef. H_2SO_4 28.77.

Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, fällt sofort krystallinisch aus. Es wurde einmal aus Alkohol krystallisirt und zeigte dann den Schmp. 220° .

0.2742 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0614 g Pt.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 22.16. Gef. Pt 22.39.

Jodmethylat, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Die Base vereinigt sich sehr lebhaft mit Jodmethyl zu einem festen Körper, der aus heissem

Wasser in langen, spiessigen Krystallen vom Schmp. 228—229° sich abscheidet.

0.2551 g Sbst. (bei 115° getrocknet): 0.4205 g CO₂, 0.1261 g H₂O.

C₁₄H₂₀NO₃J. Ber. C 44.56, H 5.30.

Gef. » 44.94, » 5.5.

Hr. Dr. E. Speyer hat mich bei diesen Versuchen unterstützt.

716. R. Silberberger: Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten.

(Eingegangen am 1. December 1903.)

Auf Seite 3387 dieser »Berichte« wendet sich G. Lunge gegen meine Behauptung, dass man nach seinem Verfahren bei der Bestimmung des Schwefels in Pyriten um 0.89 pCt. resp. 2.2 pCt. in Bezug auf den Schwefel zuviel finden kann. Lunge führt zur Vertheidigung seiner Methode einzig und allein die Thatsache an, dass sein Verfahren »seit mindestens zwanzig Jahren in Hunderten von Laboratorien in Europa und Amerika sozusagen täglich ausgeübt wird, und dass jährlich Millionen von Tonnen Pyrit danach verkauft werden« und dass es unerklärlich ist, »dass ein verhältnissmässig so enormer Fehler in der Schwefelbestimmung bisher unbeobachtet geblieben sein sollte«. Dass Letzteres trotzdem vorkommt, und dass die langjährige und allgemeine Ausübung einer Methode keineswegs eine genügende Bürgschaft für deren Richtigkeit ist, lehrt uns die Geschichte. Ich brauche nur darauf zu verweisen, dass die Eisentitration mittels Permanganats in salzsaurer Lösung seit Marguerite ebenso allgemein vorgenommen wurde, trotzdem sie, wie fünfzehn Jahre später Löwenthal und Lenssen nachgewiesen, vollständig unrichtige Resultate liefert.

Nun kann man andererseits ganz wohl auf Grund einer empirischen Methode — und als solche ist die Lunge'sche anzusehen, nachdem sie eingestandenermaassen auf Compensation zweier Fehler, welche noch weit innerhalb des analytisch Nachweisbaren liegen, beruht — übereinstimmende und daher brauchbare, wenn auch consequent zu niedrige Resultate erhalten. Auf keinen Fall aber ist die Aufdeckung der letzteren Thatsache, wie Lunge annimmt, geeignet, »Beunruhigung und Verwirrung im Handel zu erzeugen«, denn gesetzt den Fall, meine Methode würde in einem Laboratorium der Praxis Eingang finden, so müsste der Preis der Gewichtseinheit des Pyritschwefels dem höheren Analysenresultate entsprechend niedriger gesetzt werden.