

Aus Obigem wird Hr. Holmberg ersehen, wie weit die Lösung dieses Phänomens — welche er, nach seiner Mitteilung zu urteilen, erst vor ganz kurzer Zeit entdeckt hat — schon fortgeschritten ist. Ich bin auf die Sache so genau eingegangen und habe die Daten usw. angeführt, weil Hr. Holmberg seine Mitteilung mit der Bitte schließt, das betreffende Arbeitsfeld möge eine Zeitlang für ihn und seine Mitarbeiter reserviert bleiben. Nach obiger Auseinandersetzung wird er natürlich das nicht mehr verlangen können. Meinerseits steht nichts im Wege, daß Hr. Holmberg die Konsequenzen der Lacton-Hypothese weiter verfolgt.

Ich hoffe, die bis jetzt gewonnenen Resultate ausführlich bald mitteilen zu können.

Diese Arbeit ist zum Teil in Gemeinschaft mit Hrn. Fritz Bulle (jetzt in Straßburg) ausgeführt worden.

London W., Chemical Department St. Marys Hospital Medical School.

---

### 286. Cesare Finzi und Martin Freund: Über die elektrolytische Reduktion des Narkotins.

[Mitteil. aus d. Chem. Inst. d. physik. Vereins u. d. Akad. zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Juli 1912.)

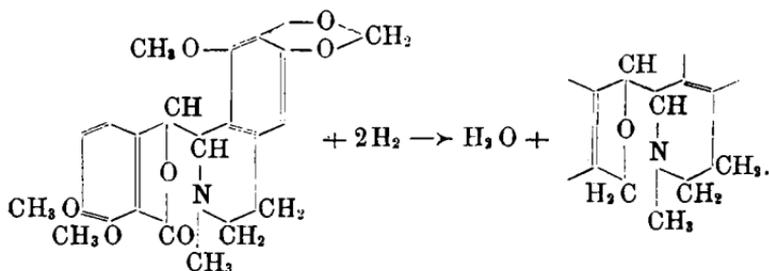
Wie M. Freund und H. Hammel<sup>1)</sup> gefunden haben, wird Narkotin, wenn man es in schwefelsaurer Lösung an präparierten Bleikathoden reduziert, in ein Gemisch von Verbindungen übergeführt, von denen nur eine in reinem Zustande mit dem Schmp. 126° erhalten werden konnte. Sie hat die Zusammensetzung



enthält keine Hydroxylgruppen und ist gegen Alkali sehr beständig, während Narkotin dadurch, auf Grund der Lactonbindung, leicht aufgespalten wird. Die Umwandlung des Narkotins in die neue, um ein Sauerstoffatom ärmere Base dürfte sich demnach in folgender Weise vollziehen:

---

<sup>1)</sup> Vergl. Harold Hammel, Inauguraldissertation, Erlangen 1910.



Sie soll demzufolge »Hydro-desoxynarkotin« benannt werden.

Freund und Hammel haben ferner beobachtet, daß bei weniger energischer Reduktion des Narkotins Fraktionen sich isolieren ließen, die in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallisationsvermögen dem bei 126° schmelzenden Hydro-desoxynarkotin sehr ähnlich waren, bei der Analyse aber Zahlen lieferten, welche auf das Vorliegen eines Di- resp. Tetrahydro-narkotins,



hinwiesen.

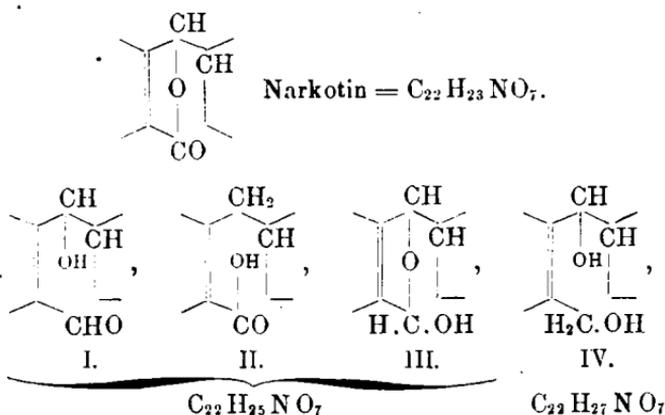
Endlich haben Freund und Hammel bei einigen Reduktionen Fraktionen erhalten, welche ca. 68% Kohlenstoff enthielten, was darauf hinweist, daß beide Sauerstoffatome der Lactongruppe eliminiert worden sind.

Um diese Fragen aufzuklären, haben wir das Studium der elektrolitischen Reduktion des Narkotins nochmals aufgenommen, sind aber dabei zu wesentlich anderen Resultaten gelangt. Obwohl wir genau nach den in der Dissertation von H. Hammel enthaltenen Angaben arbeiteten, ist es uns weder gelungen, das Hydro-desoxynarkotin, Schmp. 126°, noch die Fraktionen mit dem Kohlenstoffgehalt von 68% wiederzugewinnen.

Wir erhielten stets ein Rohprodukt, aus dessen ätherischer Lösung sich 20—25% einer krystallisierten Base abschieden, während in den Mutterlaugen Produkte von sirupöser Konsistenz verblieben, die wir noch nicht näher untersucht haben. Die krystallisierte Verbindung schmilzt glatt bei 128° und ist äußerlich dem Hydro-desoxynarkotin,  $C_{22}H_{25}NO_6$ , von Freund und Hammel sehr ähnlich. Da uns etwas von diesem Präparat zur Verfügung stand, konnten wir jedoch seine Nichtidentität mit unserer Base feststellen. Bewiesen wird die Verschiedenheit durch das Resultat der Analyse, welche für die von uns erhaltene Base auf die Formel  $C_{22}H_{25}NO_7$  resp.  $C_{22}H_{27}NO_7$  hinweisen, wonach also dem Molekül des Narkotins  $C_{22}H_{23}NO_7$ , kein Sauerstoff entzogen, sondern nur Wasserstoff addiert worden ist.

Daß bei der Reduktion zwei in Schmelzpunkt und Eigenschaften ähnliche, der Zusammensetzung nach aber verschiedene Produkte auftreten können, haben — wir bereits erwähnt — schon Freund und Hammel konstatiert. Wir hätten gern die auf das Hydro-desoxy-narkotin,  $C_{22}H_{25}NO_6$ , bezüglichen Angaben kontrolliert und ergänzt; es ist uns aber niemals gelungen, das Auftreten dieses Produkts zu beobachten. Da bei der Elektrolyse nach Tafel durch ganz geringe Spuren von Verunreinigungen die Reduktion ganz aufgehoben oder vielleicht auch in andere Bahnen gelenkt werden kann, so muß es weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, die Bedingungen wieder aufzufinden, die zu den von Freund und Hammel erhaltenen Substanzen führen.

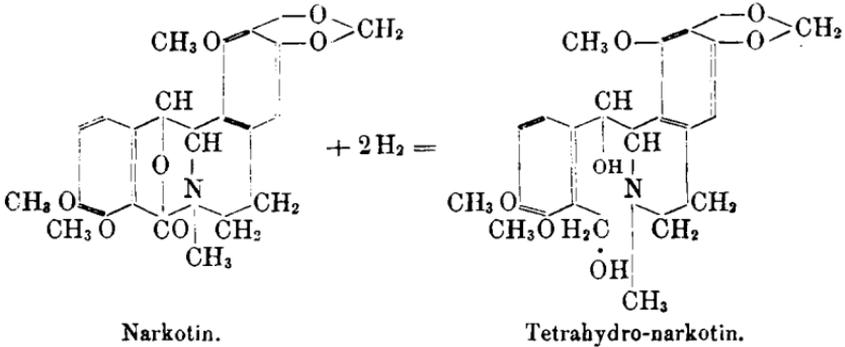
Wir haben uns auf das Studium des von uns gewonnenen Reduktionsproduktes beschränken müssen. Die Analyse gibt keine Auskunft darüber, ob es ein Di- oder Tetrahydro-narkotin ist, weil die Werte für beide zu nahe bei einander liegen. Für ein Dihydro-narkotin kämen verschiedene Formeln in Betracht, für Tetrahydro-narkotin nur eine:



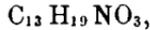
Da die Verbindung weder die Eigenschaften eines Aldehydes noch diejenigen einer Säure besitzt, so scheidet Formel I und II von vornherein aus. Die Formel III weist eine Hydroxylgruppe auf, Formel IV deren zwei. Das Verhalten gegen Benzoesäureanhydrid weist auf die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen hin. Die entstehende Benzoylverbindung ist allerdings ölig, so daß sie nicht zur Analyse gebracht werden konnte; sie liefert aber ein krystallinisches Platindoppelsalz, dessen Platingehalt auf den Eintritt von zwei Benzoylgruppen in das Molekül des Hydronarkotins hinweist. Dementsprechend wurde auch bei der Verseifung dieses Platinsalzes mit al-

kobolischer Kalilauge eine etwa 2 Mol. entsprechende Menge Benzoesäure erhalten.

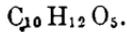
Wird hierdurch bereits die Formel IV sehr wahrscheinlich gemacht, so ist es uns des weiteren gelungen, durch Abbau der Base nach der Hofmannschen Methode der erschöpfenden Methylierung sowohl wie durch oxydative Spaltung den sicheren Beweis dafür zu erbringen, daß die Verbindung Tetrahydro-narkotin ist und die Reaktion folgendermaßen verläuft:



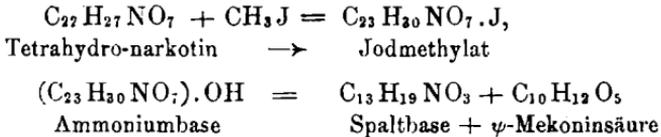
Die Base vereinigt sich nämlich mit Jodmethyl zu einem gut krystallisierenden Jodmethylat, welches mit Silberoxyd eine Ammoniumbase liefert, die durch Kochen mit konzentriertem Alkali in zwei Verbindungen zerfällt. Die eine ist eine Base von der Zusammensetzung



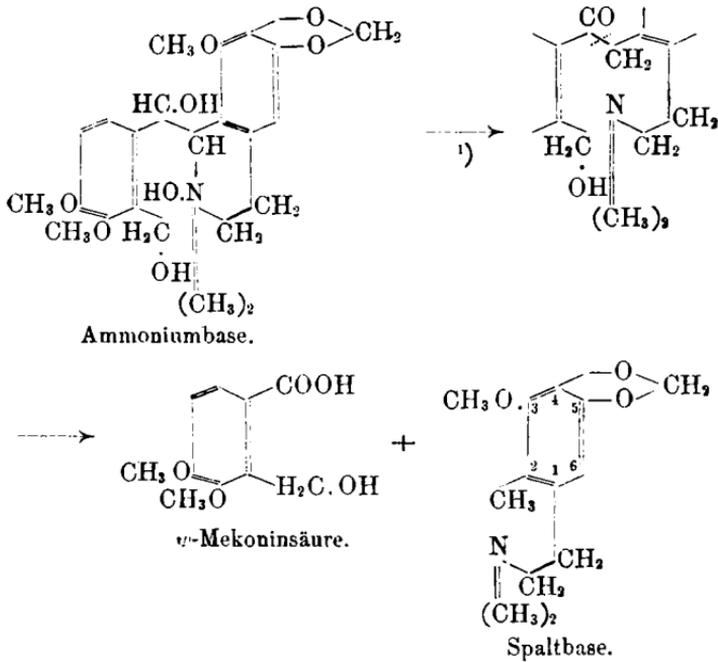
die andere erwies sich als Pseudo-mekoninsäure von der Zusammensetzung



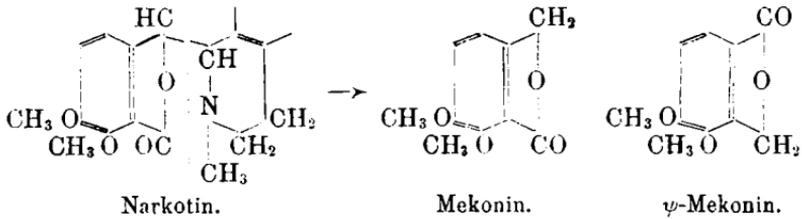
Das Auftreten dieser Spaltungsprodukte erklärt sich zwanglos, wenn man für das von uns bei der Reduktion erhaltene Produkt obige Formel annimmt. Der Reaktionsverlauf läßt sich alsdann durch folgende Gleichung wiedergeben:



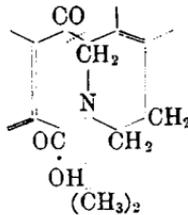
Die Bildung dieser beiden Verbindungen erfolgt jedenfalls über einige Zwischenprodukte hinweg, deren Isolierung uns aber nicht ge-  
glückt ist:



Die Bildung der *p*-Mekoninsäure resp. des *p*-Mekonins aus dem Tetrahydro-narkotin ist bemerkenswert, weil aus Narkotin bisher stets nur das isomere Mekonin abgespalten worden ist:



<sup>1)</sup> Diesem hypothetischen Zwischenprodukte würde das Narcein:



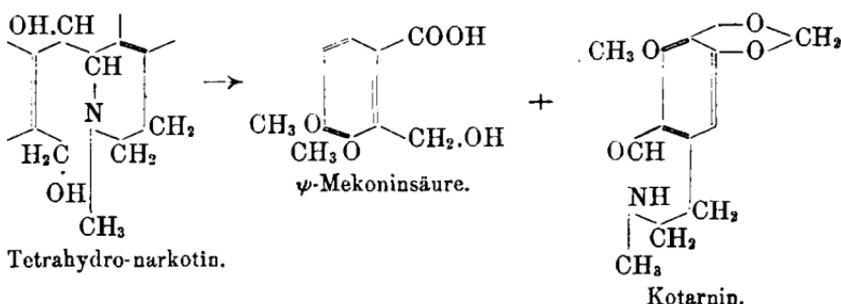
sehr nahestehen; ein analoger Zerfall, wobei die gleiche Spaltbase  $C_{13}H_{19}NO_3$  und *p*-Hemipinsäure entstehen müßten, ist hier noch nicht beobachtet worden.

Die Spaltbase ist ein Derivat des Phenyläthylamins und wäre als (2-Methyl-3-methoxyl-4.5-methylendioxy)-*N*-dimethyl-phenäthylamin zu bezeichnen. Sie ist ölig, bildet aber ein prachtvoll krystallisierendes, bei 193° schmelzendes Jodmethylat,

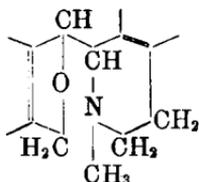


welches mit Alkali behandelt, leicht Trimethylamin abspaltet. Das dabei auftretende stickstofffreie Produkt ist ölig und wurde nicht näher untersucht.

Mit der Auffassung des von uns erhaltenen Reduktionsproduktes als Tetrahydro-narkotin harmoniert auch das Verhalten bei der Oxydation mit Natriumbichromat in essigsaurer Lösung, wobei Zerfall in Kotarnin und  $\psi$ -Mekoninsäure eintritt:



Die vorstehend für das Tetrahydro-narkotin geltend gemachte Auffassung mußte die Vermutung erwecken, daß ein Körper von derartiger Konstitution leicht 1 Mol. Wasser abspalten würde, unter Bildung einer Base von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{25}NO_6$  und der Formel



Dies ist die Konstitution, welche für den von Freund und Hammel bei der Reduktion des Narkotins erhaltenen, bei 126° schmelzenden Körper in Betracht kommt. Die Versuche, die wir angestellt haben, um unsere Verbindung  $C_{22}H_{27}NO_7$  in eine wasserärmere Base überzuführen, waren jedoch erfolglos. Insbesondere erwies sie sich gegen konzentriertes kochendes Alkali sehr resistent. Falls daher der von Freund und Hammel erhaltenen Verbindung tatsächlich die in Betracht gezogene Konstitution zukommen sollte, so dürfte sich ihre Bildung nicht über unser Tetrahydro-narkotin hinweg

vollziehen. Die Unfähigkeit des letzteren, Wasser abzuspalten, findet übrigens ein Analogon in dem Verhalten des Phthalylalkohols<sup>1)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### Tetrahydro-narkotin, $C_{23}H_{27}NO_7$ .

Als Kathode diente ein 11 cm hoher Becher aus reinem Blei, der eine lichte Weite von 7 cm hatte und dessen Boden mit einer Glasplatte bedeckt war. Auf dieser stand eine mit 25-proz. Schwefelsäure gefüllte Tonzelle von 4 cm Durchmesser, in welcher sich ein als Anode dienendes Bleirohr befand. In den nach Tafels Angaben formierten Bleibecker wurde eine Lösung von 30 g Narkotin (Schmp. 176°) in 175 ccm 30-proz. Schwefelsäure gegossen und 10 Stunden ein Strom von 8—10 Ampere durchgeleitet, wobei die Temperatur 35° nicht überstieg. Während der Reduktion wurde mehrere Male die Kathode gewechselt in der Weise, daß die Alkaloidlösung in einen frisch formierten Bleibecker von gleichen Dimensionen umgegossen und in diesem die Elektrolyse fortgesetzt wurde. Nach beendeter Reduktion wurde die schwefelsaure, mit Wasser verdünnte Lösung mit Ammoniak übersättigt, der ausfallende Niederschlag abgesogen, auf Ton getrocknet und mehrere Male mit Äther extrahiert, wobei fast alles in Lösung ging. Die filtrierte Lösung scheidet beim langsamen Verdunsten Krystalle ab, denen eine sirupöse Masse anhaftet, welche durch vorsichtige Behandlung mit wenig kaltem Alkohol entfernt werden kann. Das zunächst gelbliche Produkt wird durch Krystallisation aus wenig kochendem Alkohol rein weiß mit dem Schmp. 128° erhalten. Wenn die Reduktion nicht lange oder nicht energisch genug ausgeführt worden ist, erhält man ein Produkt, welchem Narkotin beigemischt ist, das durch Umkrystallisation nicht abgetrennt werden kann. Auch bei gut verlauener Operation beträgt die Ausbeute an Hydronarkotin immer nur 20—25%. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts besteht aus sirupösen basischen Stoffen, die sich aus der ätherischen Mutterlauge beim Verdunsten ausscheiden und bisher noch nicht näher untersucht worden sind.

Das Hydro-narkotin krystallisiert aus kochendem Alkohol in prismatischen Säulen, welche scharf bei 128° schmelzen. Die Krystalle sind von denen des von von Freund und Hammel erhaltenen, bei 126° schmelzenden Körpers ganz verschieden, scheiden sich auch aus der Lösung in wenig kochendem Alkohol langsamer ab als jene. Eine Mischprobe schmolz bei 116—120°.

<sup>1)</sup> Vergl. Hjelt, B. 19, 1538 [1886].

0.1615 g Sbst.: 0.3752 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O. — 0.1878 g Sbst.: 0.4359 g CO<sub>2</sub>, 0.1078 g H<sub>2</sub>O. — 0.1762 g Sbst.: 0.4078 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub>. Ber. C 63.33, H 6.60.

Gef. » 63.36, 63.30, 63.12, » 6.32, 6.37, 6.2.

Das Hydronarkotin ist in Wasser nicht, in Chloroform, Aceton, Benzol, heißem Ligroin leicht löslich. Durch konzentriertes, kochendes Alkali wird die Base nicht angegriffen. Auch blieb sie der Hauptmenge nach unverändert, als sie in schwefelsaurer Lösung nochmals sehr intensiv elektrolytisch reduziert wurde; dabei wurde nebenher das Auftreten sirupöser Produkte konstatiert.

Die Salze sind entweder ölig oder amorph. Das Chlorhydrat, welches zur physiologischen Untersuchung diente<sup>1)</sup>, schied sich als voluminöser, weißer Niederschlag aus, als die ätherische Lösung der Base mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt wurde. Abfiltriert und getrocknet über Kaliumhydroxyd, zersetzte es sich bei 160—165°. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

0.1920 g Sbst.: 0.4103 g CO<sub>2</sub>, 0.1005 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub>, HCl. Ber. C 58.19, H 6.22.

Gef. » 58.28, » 5.82.

Das Platindoppelsalz ist ein gelbes, amorphes, in Alkohol ziemlich leicht lösliches Pulver.

Zur Orientierung wurden einige Bestimmungen nach Tafels Methode<sup>2)</sup> ausgeführt, um festzustellen, wieviel Wasserstoff bei der Reduktion des Narkotins verbraucht wird. Aus den erhaltenen Kurven ergaben sich folgende Werte:

I.	1.3412 g Narkotin	absorbierten	97 ccm H <sub>2</sub> ,
II.	1.4239 »	»	92 »
III.	1.2450 »	»	90 »

woraus sich für 1 Mol. Narkotin 2.53, 2.26 und 2.51 Atome Wasserstoff berechnen. Da das krystallisierte Hydronarkotin durch Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff sich bildet, müßten demnach die bei der Reduktion auftretenden sirupösen Nebenprodukte weniger Wasserstoff zu ihrer Bildung erfordern. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß zwei Moleküle Narkotin unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff nach Art der Benzoin-Kondensation zusammenträten.

Tetrahydro-narkotin-Jodmethylat, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub>, CH<sub>3</sub>J.

Die Base vereinigt sich leicht beim Kochen unter Rückfluß mit Jodmethyl. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus kochendem Alkohol in langen

<sup>1)</sup> Hr. Prof. Dr. Heinz-Erlangen teilte uns darüber Folgendes mit: »Hydronarkotin-chlorhydrat besitzt geringe Reizwirkung, deutliche lokal-anästhesierende Wirkung; ist wenig giftig, erzeugt interessanterweise ausgesprochene Blutdrucksenkung infolge Gefäßerweiterung.

<sup>2)</sup> B. 33, 2216 [1900].

weißen Nadeln, die unter Zersetzung bei 224° schmelzen. In Wasser sowohl wie in Chloroform ist die Substanz löslich, unlöslich in Äther und Ligroin.

0.1530 g Sbst.: 0.2778 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.1513 g Sbst.: 0.2745 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.2160 g Sbst.: 0.0901 g AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub>, CH<sub>3</sub>J. Ber. C 49.35, H 5.4, J 22.7.  
Gef. » 49.52, 49.48, » 5.26, 5.5, » 22.54.

#### Einwirkung von Alkali auf das Jodmethylat.

Das Verhalten des Hydronarkotin-jodmethylates gegen Alkali ist ganz verschieden von demjenigen des Narkotin-methyljodids. Während letzteres schon durch verdünntes Alkali leicht in Narcein übergeführt werden kann, wird jenes unter den gleichen Umständen nicht angegriffen. Erst nach Überführung des Jodids in die freie Ammoniumbase und Verkochen der Lösung mit starkem Alkali tritt Reaktion ein, wobei das Molekül in zwei Hälften gespalten wird.

Wird das Jodmethylat (1 Tl.) in warmem Alkohol (10 Tle.) suspendiert, mit Silberoxyd etwas digeriert und das Filtrat eingedampft, so hinterbleibt die Ammoniumbase als gelbes Öl. Wird letzteres in wenig Wasser gelöst und Stangenkali eingetragen, so schwimmt zunächst die ausgesalzene Ammoniumbase ölig auf der Flüssigkeit. Beim weiteren Zusatz von KOH und Kochen bildet sich eine halb feste Masse, die beim Erkalten fest wird und von dem erstarrenden Alkali leicht getrennt werden kann. Beim wiederholten Auskochen mit Ligroin bleibt ein ungelöster Rückstand (A), in welchem  $\psi$ -Mekoninsäure enthalten ist, während in der Ligroinlösung (B) die Spaltbase sich befindet.

#### Pseudo-mekoninsäure.

Wird der Rückstand (A), in Wasser gelöst, in der Kälte mit Salzsäure angesäuert, so scheiden sich weiße Krystalle aus, die zur Reinigung in verdünnter kalter Soda gelöst und nochmals mit HCl gefällt wurden. Sie schmelzen dann bei 131.5° unter Aufschäumen und erwiesen sich als identisch mit der  $\psi$ -Mekoninsäure, welche von Perkin<sup>1)</sup> beschrieben worden ist.

0.1362 g Sbst.: 0.2824 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O. — 0.2151 g Sbst.: 0.4430 g CO<sub>2</sub>, 0.1105 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 56.56, H 5.66.  
Gef. » 56.54, 56.16, » 5.74, 5.70.

Beim Trocknen geht die Säure unter Verlust von 1 Mol. Wasser in  $\psi$ -Mekonin über.

<sup>1)</sup> Soc. 57, 1073.

0.1704 g Sbst. verloren bei 105° 0.0144 g an Gewicht.

$C_{10}H_{12}O_5$ . Ber.  $1H_2O$  8.45. Gef.  $1H_2O$  8.49.

Das  $\psi$ -Mekonin zeigte alle von Salomon<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften. Zur sicheren Identifizierung wurde es analysiert.

0.2024 g Sbst.: 0.4569 g  $CO_2$ , 0.1037 g  $H_2O$ . — 0.2244 g Sbst.: 0.5080 g  $CO_2$ , 0.1086 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{10}O_4$ . Ber. C 61.85, H 5.16.  
Gef. » 61.56, 61.74, » 5.69, 5.37.

Spaltbase  $C_{13}H_{19}NO_3$ .

Die Ligroinlösung B hinterließ beim Verdunsten ein gelbes Öl von stark alkalischer Reaktion, welches nicht erstarrte. Daß in diesem Öl das [2-Methyl-3-methoxy-4.5-methylenedioxy-phenyl-6-äthyl]-dimethylamin vorliegt, ergibt sich aus der Analyse des Jodhydrats. Dies krystallisiert sofort in langen, weißen, prismatischen Nadeln, wenn man zur Lösung der Base in Essigsäure Jodkalium hinzufügt. Aus kochendem Wasser läßt es sich gut umkrystallisieren und kommt mit 1 Mol. Wasser heraus, das bei 110° entweicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 194°. Mit Alkali behandelt, bildet es die Base zurück.

0.7693 g Sbst. verloren bei 110° 0.0367 g.

$C_{13}H_{19}NO_3, HJ + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.70. Gef.  $H_2O$  4.77.

0.2468 g trockne Sbst.: 0.3894 g  $CO_2$ , 0.1258 g  $H_2O$ . — 0.3034 g Sbst.: 0.1940 g AgJ.

$C_{13}H_{19}NO_3, HJ$ . Ber. C 42.74, H 5.48, J 34.79.  
Gef. » 43.03, » 5.66, » 34.55.

Jodmethylat der Base  $C_{13}H_{19}NO_3$ .

Das Jodmethylat scheidet sich bald ab, wenn man zu der Ligroinlösung der Base Jodmethyl zufügt. Aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 192–193°; es löst sich auch in kochendem Wasser; unlöslich ist es in Chloroform und Ligroin.

0.1693 g Sbst.: 0.2745 g  $CO_2$ , 0.0870 g  $H_2O$ . — 0.2215 g Sbst.: 0.3617 g  $CO_2$ , 0.1081 g  $H_2O$ . — 0.1558 g Sbst.: 4.9 ccm N (18°, 720 mm). — 0.1983 g Sbst.: 0.1242 g AgJ.

$C_{14}H_{22}NO_3, J$ . Ber. C 44.32, H 5.8, N 3.69, J 33.5.  
Gef. » 44.22, 44.53, » 5.71, 4.42, » 3.44, » 33.8.

Das Jodmethylat spaltet beim Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung Trimethylamin ab.

<sup>1)</sup> B. 20, 884 [1887].

## Oxydation des Tetrahydro-narkotins.

2 g Hydronarkotin wurden in 30 ccm 10-proz. Schwefelsäure gelöst und, ohne zu erwärmen, eine Lösung von 1.4 g Kaliumbichromat in 10 ccm 40-proz. Schwefelsäure portionsweise zugefügt, wobei sofort Oxydation eintritt. Man läßt das Gemisch etwas stehen, wärmt gelinde an und extrahiert dann mit Äther. Beim Verdunsten hinterbleibt ein aus heißem Wasser krystallisierbarer Rückstand. In Alkali gelöst und in der Kälte mit Salzsäure ausgefällt, wurden Nadeln vom Schmp. 131.5° erhalten, die sich als  $\psi$ -Mekoninsäure erwiesen.

Die schwefelsaure, ausgeätherte Lösung wird mit Soda im Überschuß versetzt und erwärmt, wobei sich Chromhydroxyd abscheidet. Das Filtrat wurde mit Natronlauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten krystallisierten Nadeln, die sich durch den Schmp. 132° und ihre sonstigen Eigenschaften als Kctarnin erwiesen.

Einwirkung von Benzoessäureanhydrid  
auf Tetrahydro-narkotin.

1 g Base und 2 g Benzoessäureanhydrid wurden ca. 3 Stunden in einem Kochsalzbade auf etwa 105° erhitzt. Die Schmelze verreibt man mit Äther, um den Überschuß des Anhydrids zu entfernen. Der Rückstand besteht aus dem Benzoat der benzoilylierten Base. Da letztere nicht krystallinisch erhalten werden konnte, wurde der gesamte Rückstand in sehr wenig Alkohol aufgenommen und mit wäßriger Platinchloridlösung versetzt. Der dabei entstehende Niederschlag, der zunächst halbfest ist, wird wiederholt mit Äther behandelt, wobei er durch Entziehung der beigemengten Benzoessäure fest und krystallinisch wird.

0.4376 g Sbst.: 0.0538 g Pt.

$[C_{22}H_{25}(CO.C_6H_5)_2NO_7]_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 11.8. Gef. Pt 12.29.

0.5458 g dieses Platinsalzes wurden durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift, das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, zur Vertreibung des Alkohols erwärmt, dann mit Schwefelsäure übersättigt und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten, filtrierten Extrakte ergaben 0.1397 g bis zur Konstanz getrocknete Benzoessäure.

$[C_{22}H_{25}(CO.C_6H_5)_2NO_7]_2H_2PtCl_6$ .

Ber. Benzoessäure 29.40. Gef. Benzoessäure 25.6.

Für eine Monobenzoylverbindung berechnen sich nur 16% Benzoessäure; hiernach ist nicht zu bezweifeln, daß das Hydronarkotin zwei Benzoylgruppen aufgenommen hat, mithin zwei Hydroxyle besitzt.

Hydro-desoxynarkotin,  $C_{22}H_{25}NO_6$ .

Von den vielen Versuchen, welche Freund und Hammel ausgeführt haben, sei nur der folgende beschrieben. Die Apparatur war dieselbe, wie die von uns angewendete. 40 g Narkotin, gelöst in

200 ccm 25-proz. Schwefelsäure, wurden unter zehnmalem Kathodenwechsel 24 Stunden mit einem Strom von 8 Ampere behandelt, die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak übersättigt und das ausfallende Produkt mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bis es bei 126° schmolz.

0.1940 g Sbst.: 0.4697 g CO<sub>2</sub>, 0.1132 g H<sub>2</sub>O. — 0.1978 g Sbst.: 0.4773 g CO<sub>2</sub>, 0.1211 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 66.12, H 6.32.  
Gef. » 66.03, 65.82, » 6.58, 6.85.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren dieser Base blieb der Schmelzpunkt konstant bei 126° stehen. Die nochmalige Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ergab folgende Werte:

0.1364 g Sbst.: 0.3286 g CO<sub>2</sub>, 0.0757 g H<sub>2</sub>O. — 0.1766 g Sbst.: 0.4245 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 65.7, 65.56, H 6.21, 6.94.

Aus wenig kochendem Alkohol scheidet sich die Base beim Erkalten sofort in langgestreckten, flachen Krystallsäulen ab. In Chloroform, Aceton, Benzol ist sie schon in der Kälte, in Ligroin in der Wärme leicht löslich. Nach mehrstündigem Digerieren mit Benzoesäureanhydrid bei 105° konnte sie unverändert wieder erhalten werden. Krystallisierende Salze ließen sich nicht gewinnen. Das amorphe, hellgelbe Platindoppelsalz ist in Alkohol leicht löslich. Beim Digerieren mit Jodmethyl unter Rückfluß gibt die Base ein Jodmethylat, welches nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

## 287. Hugo Kauffmann und Felix Kieser: Zur Kenntnis der Triphenyl-carbinole. IV.

(Eingegangen am 17. Juli 1912.)

Wie vor kurzem H. Kauffmann<sup>1)</sup> darlegte, haben die Resorcinderivate ein besonderes Interesse für die Frage der Halochromie, speziell für die Halochromie der Triphenyl-carbinole. Aus diesem Anlaß haben wir das 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol und das 2.4.2'.4'.2''.4''-Hexamethoxy-triphenylcarbinol dargestellt. Die beiden Körper sind eminent basisch, viel basischer als das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol. Nach der Methode von Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> untersucht, verbraucht das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol bis zum Verschwinden der Halochromie 56.5 ccm Alkohol

<sup>1)</sup> B. 45, 781 [1912]. <sup>2)</sup> B. 35, 3020 [1902].