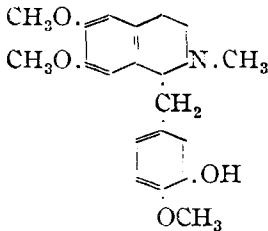


**282. Ernst Späth und Reinhard Seka:  
Die Konstitution des Tritopins.**

[Aus dem II. Chem. Laborat. d. Universität in Wien.]  
(Eingegangen am 25. April 1925.)

Bei der Anfarbung einer großen Menge Nebenbasen des Opiums, die bei der Abtrennung der Hauptalkaloide zurückgeblieben waren, erhielt vor mehr als 30 Jahren E. Kauder<sup>1)</sup> ein nur spurenweise auftretendes Opium-Alkaloid, das er Tritopin nannte. Dieser Autor hat das Tritopin als eine gut krystallisierte, bei 182° schmelzende Verbindung beschrieben und die Bruttoformel dieses Alkaloids zu  $C_{42}H_{54}O_7N_2$  ermittelt. Er fand, daß das Tritopin in Alkali löslich und daher dem Morphin und dem Laudanin an die Seite zu stellen wäre. Die Farbenreaktionen mit Schwefelsäure ließen auf einen nahen Zusammenhang zwischen Tritopin, Laudanosin und Laudanin schließen. An eine Identität des Tritopins mit einer der genannten Basen konnte aber mit Rücksicht auf die Schmelzpunkts-Differenzen nicht gedacht werden. Im Hinblick auf die Farbenreaktionen und auf die ermittelte Bruttoformel faßte E. Kauder das Tritopin als Desoxy-laudanosin in dem Sinne auf, daß durch Austritt von einem Sauerstoffatom aus 2 Mol. Laudanosin das Tritopin hervorgehe.

Vier Jahre später gelang es Hesse<sup>2)</sup>, ein neues Alkaloid des Opiums, das Laudanidin, als eine bei 177° schmelzende Base zu isolieren. Dieser Autor hat die Bruttoformel dieser Verbindung,  $C_{20}H_{25}O_4N$ , richtig bestimmt und die Vermutung ausgesprochen, daß das Laudanidin die Linksform des Laudanins vorstelle. Nun haben kürzlich Späth und Bernhauer<sup>3)</sup> festgestellt, daß bei der Methylierung des Laudanidins Hesses *l*-Laudanosin auftrete und bei der Oxydation des Laudanidin-äthyläthers 4-Methoxy-3-äthoxy-benzoesäure erhalten werde. Da bereits vor einiger Zeit Späth<sup>4)</sup>



die Konstitution des Laudanins entsprechend der nebenstehenden Formel aufgeklärt hatte, war bewiesen, daß das Laudanidin mit der Linksform des Laudanins identisch sein müsse. Gelegentlich der letzthin mitgeteilten Arbeit wurde nun ermittelt, daß der Schmelzpunkt des Laudanidins wesentlich höher liege, als Hesse angibt, und daß er sich in der Nähe des Schmelzpunktes des Tritopins befinde. Bei der Übereinstimmung einiger sonstiger Eigenschaften dieser beiden Al-

kaloide war es naheliegend, dieselben direkt zu vergleichen. Wohl sprach für die Nicht-Identität dieser beiden Verbindungen das Ergebnis der Analyse, welche Kauder mit dem Tritopin ausgeführt hatte. Dieser Autor ermittelte nämlich im Durchschnitt für C 71.87% und für H 7.90%, während man für Laudanidin  $C_{20}H_{25}O_4N$  für C 69.93% und H 7.34% berechnen kann. Die von uns durchgeführten Analysen zeigten aber die Unrichtigkeit der Angaben von Kauder und die Übereinstimmung mit den für Laudanidin berechneten Zahlen. Da auch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und die krystallographischen Eigenschaften beider Alkaloide übereinstimmten,

<sup>1)</sup> Ar. 228, 424 [1890].

<sup>2)</sup> O. Hesse, A. 282, 208 [1894].

<sup>3)</sup> B. 58, 200 [1925].

<sup>4)</sup> M. 41, 297 [1920], 42, 273 [1921].

ist erwiesen, daß Tritopin und Laudanidin identische Verbindungen vorstellen. Mit Rücksicht auf diesen Befund wird es zweckmäßig sein, einen der beiden Namen, Tritopin oder Laudanidin, fallen zu lassen. Wegen der nahen Beziehungen des Laudanidins und des Laudanins schlagen wir vor, an Stelle des Ausdruckes Tritopin die Bezeichnung Laudanidin zu gebrauchen.

### Beschreibung der Versuche.

Das uns zur Verfügung stehende Tritopin (0.1 g) wurde uns in dankenswerter Weise von der Firma E. Merck, Darmstadt, überlassen. Das erhaltene Präparat stammte wohl noch von den Arbeiten Kauders. Die Base war vollkommen rein. Im evakuierten Röhrchen schmolz dieselbe bei 184°, während Kauder den Schmp. 182° angibt. Der Misch-Schmelzpunkt mit Laudanidin vom Schmp. 184° lag bei der gleichen Temperatur.

4.637 mg Sbst.: 11.93 mg CO<sub>2</sub>, 3.01 mg H<sub>2</sub>O. — 4.812 mg Sbst.: 12.34 mg CO<sub>2</sub>, 3.18 mg H<sub>2</sub>O (nach Pregl). — 4.512 mg Sbst.: 9.10 mg AgJ (nach Pregl-Zeisel).  
 C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N (Laudanidin). Ber. C 69.93, H 7.34, CH<sub>3</sub>O 27.12.  
 Gef. „ 70.18, 69.93, „ 7.26, 7.39, „ 26.65.

C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> (Tritopin). Ber. C 72.16, H 7.79.

0.07455 g in 14.71 g Chloroform gaben im 1-dm-Rohr bei 18° α<sub>D</sub> = -0.651°. [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -85.7°. Hesse fand für das Laudanidin [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -87.8°, während Späth und Bernhauer mit Rücksicht auf die kleine zur Verfügung stehende Substanzmenge mit Vorbehalt den Wert -100.6° angaben. Eine neuerliche Bestimmung der Drehung des Laudanidins mit einem sehr empfindlichen Apparat gab einen etwas kleineren Wert, der mit den Angaben von Hesse besser übereinstimmt. 0.0671 g Laudanidin in 14.7 g Chloroform gaben im 1-dm-Rohr bei 17° α<sub>D</sub> = -0.62°. Daraus [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -90.6°. Die genauen Werte der Drehung sind auch damit nicht ermittelt und werden beim Vorliegen der synthetischen Base zugänglich sein.

Den krystallographischen Vergleich von Tritopin und Laudanidin, die aus Alkohol krystallisiert wurden, führte Hr. Prof. Leitmeier (Wien) aus, wofür wir bestens danken.

„Beide Basen erweisen sich unter dem Mikroskop als völlig identisch. Sie sind körnig ausgebildet, ziemlich flächenreich und stark verzerrt. Der Habitus der Krystalle ist teils dicksäulig mit gleichstark ausgebildeter Prismenzone und Pyramidenflächen, teils pyramidal mit zurücktretender Prismenzone. Da die Krystalle beider Substanzen optisch zweiachsig mit großem Achsenwinkel sind, ist das tetragonale System ausgeschlossen. Wahrscheinlich sind die Krystalle rhombisch oder monoklin, im letzteren Falle mit Winkeln, die dem rhombischen System sehr naheliegen. Die Krystalle zeigen einen dem Quadrat ähnlichen Querschnitt, der an das tetragonale System erinnert.