

## Zur Kenntniss des Pilocarpidins

von

**J. Herzig und H. Meyer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1898.)

Im Verlauf unserer diesbezüglichen Studien konnten wir nachweisen, dass im Pilocarpin entgegen der Ansicht von Hardy und Calmels nur eine Methylgruppe am Stickstoff vorhanden ist.<sup>1</sup> Weiterhin haben wir beobachtet, dass das Pilocarpidin von Merck<sup>2</sup> keine Methylgruppe am Stickstoff enthält.<sup>3</sup> Das Verhältniss beider Alkaloide zu einander war also mutatis mutandis nach unseren Bestimmungen dasselbe wie bei Hardy und Calmels und die gegentheilige Bemerkung von Merck<sup>4</sup> beruht offenbar nur auf einem Missverständniss.

Bald darauf haben Petit und Polonowsky<sup>5</sup> angegeben, dass der Übergang des Pilocarpins in Pilocarpidin ohne jeden Gewichtsverlust vor sich gehe, während Hardy und Calmels dabei die Abspaltung von Methylalkohol beobachtet haben wollen. Nach Petit und Polonowsky wäre daher das Pilocarpidin nur isomer mit dem Pilocarpin, und der Übergang wäre gleichbedeutend mit einer inneren Umlagerung. Andererseits wäre dieser Übergang ohne jeden Gewichtsverlust mit Rücksicht auf unsere früher citirten Beobachtungen höchst merkwürdig und interessant, weil ja bei dieser inneren

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVI, 606.

<sup>2</sup> Merck, Bericht für 1896.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 381.

<sup>4</sup> Merck, Bericht für 1897, S. 6.

<sup>5</sup> Bull. Soc. de ch. Paris, 1897, 554 und 702.

Umlagerung die im Pilocarpin vorhandene Methylgruppe verschwinden würde.

Wir haben in Folge dessen diese Verhältnisse weiter verfolgt, und zwar mit Rücksicht auf den von uns seinerzeit<sup>1</sup> bereits hervorgehobenen Umstand, dass die Identität des Pilocarpidins aus Pilocarpin und aus den Jaborandiblättern nicht genügend erwiesen war.

Der soeben erschienene Bericht von Merck für das Jahr 1897 enthält nun eine Abhandlung, in welcher in der That nachgewiesen wird, dass das Pilocarpidin von Merck aus Jaborandi mit dem angeblichen Pilocarpidin von Hardy und Calmels, Petit und Polonowsky aus dem Pilocarpin nicht identisch ist.

Diese Mittheilung hat uns bewogen, unsere bisher erzielten Resultate hier kurz der Öffentlichkeit zu übergeben.

Wir haben diese Frage mittelst unserer Methylbestimmung zu beantworten versucht und konnten ganz exact und sicher die Nichtidentität beider Körper nachweisen. Wir müssen uns daher dem Vorschlage von Merck anschliessen, dass man es vermeiden soll, verschiedene Alkaloide mit dem Namen Pilocarpidin zu bezeichnen.

Was nun die Überführung des Pilocarpins in das sogenannte Pilocarpidin betrifft, so geht dieselbe beim Schmelzen des Chlorhydrats in der That ohne Gewichtsverlust vor sich. Das umgewandelte Chlorhydrat hatte den Schmelzpunkt 118 bis 124°.

Eine Methylbestimmung zeigte uns aber, dass dieses Chlorhydrat noch eine Methylgruppe am Stickstoff enthält, während das Pilocarpidin nach unserer früheren Beobachtung ein rein negatives Resultat lieferte.

0·4910 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4654 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$
$CH_3-N \dots \dots$	6·04	5·86

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 382.

Zur grösseren Sicherheit haben wir von beiden Verbindungen die Golddoppelsalze dargestellt, analysirt und der Methylbestimmung unterworfen.

### Golddoppelsalz des Pilocarpidins.

Dasselbe wurde aus dem Nitrat von Merck dargestellt. Das Doppelsalz wurde aus etwa 15procentiger Salzsäure umkrystallisirt und zeigte den nicht scharfen, aber constanten Schmelzpunkt von 120—124° (Merck 125—128°).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·4166 g über Kalk im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·1531 g Gold.
- II. 0·6358 g über Kalk im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·0211 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au.....	36·75	—	36·85
CH <sub>3</sub> —N .....	—	0·19	2·81

### Golddoppelsalz des umgewandelten Pilocarpins.

Aus einem bei 124° schmelzenden Chlorhydrat dargestellt und aus Salzsäure umkrystallisirt, zeigte es den constanten Schmelzpunkt 151—156° (Merck 153—158°, Petit und Polonowsky 160°).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2900 g über Kalk im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·1040 g Gold.
- II. 0·5397 g über Kalk im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·2600 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	$C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au.....	35·85	—	35·72
CH <sub>3</sub> —N .....	—	3·07	2·74

Durch diese relativ einfachen Versuche ist die Nicht-identität beider Körper ebenso klar und exact erwiesen als mittelst der anderen ziemlich complicirten Beobachtungen von Merck. Es ist dies wieder ein schönes Beispiel von der Anwendbarkeit unserer Methode zur Aufklärung der Constitution der Alkaloide.

Der Firma Merck, welche uns die Präparate zur Verfügung zu stellen die Güte hatte, sagen wir hiemit unseren besten Dank.