V. Untersuchungen über das Narcotin;

von *Demselben*.

Zweite Abhandlung.

In der ersten Mittheilung*), welche das Narcotin betrifft, äußerte ich die Vermuthung: diejenige Atomgruppe, welche an der eigenthümlichen Zersetzung des Tarconinmethylhydroxyds in Methyltarconinsäure und Formaldehyd entsprechend der Gleichung:

zunächst sich betheiligt oder sie bedingt, ist schon in dem Molecul des Narcotins enthalten, weil aus diesem das genannte Tarconinmethylhydroxyd durch Kochen mit Jod in alkoholischer Lösung, also unter Reactionsbedingungen entsteht, welche wohl keine tiefgehenden Aenderungen im Molecul veranlassen. War diese Vermuthung richtig, so durfte man erwarten, daß das Narcotin in eine Ammoniumbase verwandelt, sich ähnlich dem Tarconinmethylhydroxyd verhalten werde.

Diesem Gedankengang folgend wandte ich mich zu den Additionsproducten der Alkylhalogene an Narcotin und zwar zunächst an das Methylderivat, da das Aethylderivat sich abweichend verhalten konnte, und Beckett und Wright**) auch einen Zerfall des Narcotinäthylhydroxyds in Narcotin und Aethylalkohol beobachtet zu haben glauben.

Narcotinmethylhydroxyd und Salze desselben.

Mit Methyljodid vereinigt sich das Narcotin schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch mehrstündiges Erwärmen mit einem Ueberschuß an Jodmethyl kann die Umwandlung

*) Diese Annalen **245**, 311.

**) Journ. of chem. Soc. 1876, 168.

auch im offenen Gefäß zu Ende geführt werden; das entstehende *Narcotinmethyljodid* wurde als ein in kaltem Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches dickflüssiges Oel erhalten.

Beim Digeriren des in Wasser gelösten Jodids mit Chlorsilber beobachtet man die Ausscheidung einer Verbindung, in welcher ohne Zweifel ein Analogon zu dem von Zincke und Lawson*) beschriebenen Dimethyltoluolazammoniumsilberjodid $C_7H_8N_3(CH_3)_2J \cdot 2 AgJ$ vorliegt. Das als Endproduct entstehende *Narcotinmethylchlorid* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; eine concentrirte Lösung desselben erstarrt bei langem Stehen zu einem Magma von Büscheln langer weißer Nadeln.

Die Lösung des Chlorids giebt mit Platinchlorid eine anfangs flockige Fällung, welche in der Wärme schnell krystallinisch wird; das *Platindoppelsalz* $(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ ist in Wasser beinahe unlöslich, aus heißer verdünnt-alkoholischer Lösung krystallisirt es in kleinen gelben Nadeln. Die Analyse bestätigt die erwartete Zusammensetzung.

0,2468 g gaben 0,0385 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$	
Pt	15,38	15,59.

Das *Golddoppelsalz* des Narcotinmethylchlorids ist auch in heißem Wasser unlöslich und beständig; aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in gelben Nadelchen.

Mit *Quecksilberchlorid* entsteht eine krystallinische, unter Wasser schmelzende, in heißem Wasser und in Alkohol lösliche Fällung.

Die Lösung des Narcotinmethylchlorids giebt mit Natriumcarbonat und Ammoniak keinen Niederschlag, auf Zusatz von Natronlauge aber fällt eine schwere sich zusammenballende Verbindung, welche in gelinder Wärme unter Wasser zu

*) Diese Annalen **210**, 128.

einem klaren Oel zusammenschmilzt. Sie ist in Alkohol leicht, in Aether nur wenig löslich.

In derselben liegt sehr wahrscheinlich das *Narcotinmethylhydroxyd* vor; besondere Versuche zu einer Reingewinnung und zum Zweck einer Analyse wurden nicht gemacht, da dieselben wegen der leichten Veränderlichkeit der Base wenig Aussicht auf Erfolg boten.

Läfst man nämlich das Narcotinmethylhydroxyd mit Wasser stehen, so ist nach einiger Zeit die ganze Masse in feine weisse Nadelchen umgewandelt, in welchen eine *neue Base* vorliegt, das

Pseudonarceïn,

Die Umwandlung des Narcotinmethylhydroxyds in Pseudonarceïn wird schneller und vollständig erzielt, indem man jenes mit Wasser kocht, oder besser mit Wasser überschichtet und Wasserdampf zuleitet. Noch einfacher verwandelt man Narcotinmethylchlorid in Pseudonarceïn, indem man die äquivalente Menge Natronlauge zusetzt und mit Wasserdampf behandelt.

Das Pseudonarceïn ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich; es krystallisirt in feinen glänzenden weissen Nadeln, welche sich auf dem Filter zu einem dichten Filz zusammenlegen. Der Schmelzpunkt derselben liegt gegen 175° , indessen hängt die beobachtete Temperatur von der Art des Erhitzens ab; bei 100° verliert die Verbindung 3 Mol. Wasser (theilweis geht dasselbe auch schon beim Liegen über Schwefelsäure weg) und bei längerem Erwärmen auf 140 bis 150° sintert sie zusammen unter gleichzeitiger Zersetzung; es entstehen dabei flüchtige, nach Methylamin riechende Basen.

0,2446 g verloren bei 100° 0,0283 H_2O .

0,4307 g verloren bei 100° 0,0440 H₂O.

0,1716 g (lufttrocken) gaben 0,3447 CO₂ und 0,1054 H₂O.

0,2096 g " " 0,4269 " " 0,1253 "

Berechnet für C ₂₃ H ₃₃ NO ₁₁		Gefunden			
3H ₂ O	10,82	11,57	10,21	—	—
H	6,61	—	—	6,82	6,64
C	55,31	—	—	54,78	55,55.

0,2074 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,4698 CO₂ und 0,1203 H₂O.

0,2544 g " " " " 0,5718 " " 0,1452 "

Berechnet für C ₂₃ H ₃₇ NO ₈		Gefunden	
H	6,06	6,44	6,34
C	62,02	61,77	61,29.

Das Pseudonarcein zeigt charakteristische Farbreactionen : durch Jod wird es blau gefärbt; mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es eine rothe Färbung; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braungelber Farbe, welche beim Erwärmen schmutzig violett wird. — Die Jodreaction ist sehr empfindlich; wird das Pseudonarcein direct aus dem Narcotinmethyljodid dargestellt, so haftet ihm stets noch etwas Jodwasserstoff an, welcher beim Aufbewahren des anfangs schneeweissen Präparats Blaufärbung veranlaßt.

In essigsaurer Lösung erweist sich das Pseudonarcein optisch inactiv.

In Alkalien und Ammoniak ist das Pseudonarcein löslich, in Natriumcarbonat ist es unlöslich, durch Kohlensäure wird es aus den alkalischen Lösungen gefällt; aus Essigsäure krystallisirt es unverändert aus; mit den Mineralsäuren dagegen bildet es gut charakterisirte Salze. Beim Kochen mit Eisenchlorid ist es beständig, beim Erhitzen mit Wasser auf 150° findet weitgehende Zersetzung statt.

Essigsäureanhydrid wirkt beim Kochen auf Pseudonarcein ein; durch Kaliumpermanganat wird dasselbe in alkalischer Lösung schon in der Kälte oxydirt.

Sulfat des Pseudonarceïns, $(C_{23}H_{27}NO_8)_2H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. — Aus der heißen Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure krystallisirt beim Erkalten das Sulfat in feinen centriscb gruppirten Nadeln, deren Zusammensetzung obiger Formel entspricht. Das Salz verliert bei 110^0 sein Krystallwasser.

0,3668 g gaben 0,0146 H_2O und 0,0813 $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{23}H_{27}NO_8)_2H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	
2 H_2O	3,51	3,96
H_2SO_4	9,57	9,31.

Chlorhydrat des Pseudonarceïns, $C_{23}H_{27}NO_8 \cdot HCl \cdot 3H_2O$. — Uebergießt man die Base mit Chlorwasserstoffsäure, so quillt sie auf, geht in Lösung und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Salz klein krystallinisch aus; um die Base zu lösen bedarf es eines Ueberschusses an Säure. Aus heißer Lösung scheiden sich beim Erkalten meist feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, oft aber kommen zuerst wenige prismatische Krystalle, dann erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit den Nadelbüscheln; beim Stehen der Lösung verschwinden diese allmählich, es bleiben schließlicb nur die prismatischen Krystalle zurück.

0,4221 g gaben 0,1151 $AgCl$.

0,4214 g „ bei 120^0 0,0406 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{23}H_{27}NO_8 \cdot HCl \cdot 3H_2O$	
3 H_2O	10,08	9,63
HCl	6,59	6,74.

Die concentrirte salzsaure Lösung des Pseudonarceïns giebt mit Platinchlorid eine gelbe amorphe, in der Wärme krystallinisch werdende Fällung; aus warmer verdünnter Lösung scheiden sich beim Erkalten feine Nadelchen des *Platindoppelsalzes* ab. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, aus Salzsäure krystallisirt es in mikroskopisch kleinen monoklinen, flach-prismatischen Kryställchen, welche oft, parallel an ein Individuum verwachsen, zu kammartigen Formen zusammen-

treten; es schmilzt bei 196 bis 198°. Das Salz ist wasserfrei, es erleidet auch bei 120° keinen Gewichtsverlust.

0,2060 g gaben 0,0802 Pt.

0,6429 g " 0,0926 "

0,2981 g " 0,4544 CO₂ und 0,1226 H₂O.

	Berechnet für (C ₂₃ H ₂₇ NO ₈ · HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden	
Pt	14,91	14,66	14,40
H	4,30	4,83	—
C	42,42	41,57	—

Das *Golddoppelsalz* des Pseudonarceins fällt flockig aus, beim Erwärmen der Lösung schmilzt es zu einem rothen Oel. Aus Alkohol krystallisirt es auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in gelbrothen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 130° liegt.

Das *Quecksilberdoppelsalz* krystallisirt beim Erkalten einer erwärmten mit Quecksilberchlorid versetzten Lösung des Pseudonarceins in kleinen zu Drusen vereinigten Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 120 bis 123° liegt.

Beim Verdunsten einer mit Jodwasserstoff und Jod versetzten alkoholischen Lösung des Pseudonarceins erscheinen seideglänzende braune Nadelchen, welche zu Warzen zusammentreten; dieselben geben in Berührung mit Wasser eine blaue Lösung.

Nachdem die vorstehenden Beobachtungen gezeigt hatten, dafs das Narcotinmethylhydroxyd so leicht in eine neue Base, das Pseudonarcein, übergeht, verdiente das abweichende Verhalten des Narcotinäthylhydroxyds Interesse, da jenes unter Rückbildung des Narcotins zerfallen sollte; die bezügliche Angabe von Beckett und Wright beruht indessen auf einem Irrthum. Die Aethylverbindung verhält sich ganz analog dem Narcotinmethylhydroxyd, man gelangt durch jene zu einem Pseudohomonarcein.

Narcotinäthylhydroxyd und Salze desselben.

Das Jodid und Bromid dieser Ammoniumbase erhält man durch die Einwirkung von Jodäthyl und Bromäthyl auf Narcotin; die Einwirkung des letzteren muß im geschlossenen Gefäß stattfinden. Das Jodid ist in kaltem Wasser wenig löslich; es bildet ein dickes Oel; das Bromid ist leicht löslich, sowohl in Wasser als in Alkohol.

Das aus jenen gewonnene *Chlorid* ist in Wasser leicht löslich, es wurde nicht krystallisirt erhalten; seine Lösung giebt mit Platinchlorid ein schwerlösliches Platindoppelsalz. Mit Quecksilberchlorid vereinigt es sich zu einem in heißem Wasser löslichen Salz.

Das Verhalten des Narcotinäthylchlorids gegen Alkalien entspricht vollkommen dem der Methylverbindung; durch Natronlauge wird die Ammoniumbase als sich zusammenballende Masse, welche unter warmem Wasser schmilzt, gefällt. Beim Stehen, schneller beim Kochen mit Wasser verwandelt sie sich in

Pseudohomonarceïn $C_{24}H_{29}NO_8 \cdot 3H_2O$.

Dieses gleicht in seinen Eigenschaften sehr der homologen Verbindung; es ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als diese, in Aether ist es unlöslich. In Alkalien ist es löslich, durch Kohlensäure wird es gefällt. Es krystallisirt in feinen Nadeln, deren Schmelz- und Zersetzungstemperatur gegen 173° liegt. Bei 100° verliert die Verbindung ihre 3 Molecule Krystallwasser.

0,3838 g gaben 0,0398 H_2O .

0,1764 „ „ 0,3646 CO_2 und 0,1100 H_2O .

	Berechnet für $C_{24}H_{29}NO_8 \cdot 3H_2O$	Gefunden
C	56,14	56,36
H	6,82	6,93
$3H_2O$	10,52	10,29.

Gleich dem Pseudonarcein giebt auch das Pseudohomonarcein mit Jod eine charakteristische blaue Färbung.

Die Salze des Pseudohomonarceins mit Salzsäure und Schwefelsäure sind in Wasser leicht löslich. Das Quecksilberdoppelsalz bildet Nadeln, welche in heissem Wasser löslich sind.

Mit Platinchlorid giebt die Lösung des Chlorhydrats eine Fällung, welche in Wasser unlöslich ist; aus verdünnter Salzsäure krystallisirt das *Platindoppelsalz* in kleinen gelben Nadelchen. Die Analyse desselben ergab die für die Formel $(C_{24}H_{29}NO_8 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2 H_2O$ stimmenden Zahlen; das Krystallwasser entweicht bei 130° noch nicht.

0,3910 g gaben 0,0562 Pt.

0,2816 g „ 0,4374 CO_2 und 0,1224 H_2O .

0,3461 g „ 0,5345 „ „ 0,1520 „

	Berechnet für $(C_{24}H_{29}NO_8 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2 H_2O$	Gefunden	
H	4,54	4,83	4,88
C	42,26	42,36	42,11
Pt	14,25	14,37.	

Das *Pseudonarcein* zeigt in seinen Eigenschaften solche Aehnlichkeit mit dem *Narcein*, daſs ich glaubte, die beiden Basen für identisch halten zu müssen. Die Zusammensetzung der krystallisirten Basen ist die gleiche: $C_{23}H_{33}NO_{11}$; die Analyse der Salze lieſs übersehen, daſs das Pseudonarcein mit dem Molecul $C_{23}H_{27}NO_8$ in jene statt wie das Narcein mit $C_{23}H_{29}NO_9$ eintritt. Erst die Analyse des bei 100° getrockneten Pseudonarceins lieſs erkennen, daſs dieses krystallwasserfrei die Zusammensetzung $C_{23}H_{27}NO_8$ besitzt.

Uebrigens beziehen sich die vorhandenen Angaben in der Litteratur auf ein mehr oder weniger unreines Narcein; in der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften des *Pseudonarceins* mit denen eines von Merck bezogenen Narceins zusammengestellt:

Pseudonarcotin $C_{23}H_{27}NO_8 \cdot 3H_2O$

Schmelzpunkt gegen 175° .

Narcotin $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot 2H_2O$

Schmelzpunkt gegen 165° .

Optisch inactiv.

In kaltem Wasser wenig, in Aether nicht löslich; aus Wasser oder Alkohol in feinsten Nadeln krystallisirend.

Wird durch Jod blau gefärbt.

Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak eine rothe Färbung. In concentrirter Schwefelsäure mit braungelber resp. braunrother Farbe löslich, welche beim Erwärmen schmutzig violett wird.

Beim Kochen mit Eisenchlorid beständig.

In Alkalien und Ammoniak löslich.

Das *Chlorhydrat* ist nur bei Gegenwart von Salzsäure in wässriger Lösung beständig; beim Uebergießen der Basen mit HCl beobachtet man Quellung, Lösung, dann Ausscheidung des betreffenden Salzes; es krystallisirt aus heißer Lösung in Nadeln, welche sich in der Lösung in prismatische Krystalle verwandeln.

Das *Sulfat* bildet feine Nadeln.

Das *Platindoppelsalz* krystallisirt aus Salzsäure in mikroskopisch kleinen flachprismatischen Kryställchen, dieselben treten bisweilen parallel orientirt zu kammartigen Formen zusammen.

Schmelzpunkt 196 bis 198° .

Schmelzpunkt 195 bis 196° .

Das *Quecksilberdoppelsalz* krystallisirt in kleinen zu Drusen vereinten Nadelchen.

Schmelzpunkt 120 bis 123° .

Schmelzpunkt 118 bis 122° .

Das *Goldchloriddoppelsalz* fällt flockig und schmilzt unter Wasser.

Die fast durchgängige Uebereinstimmung der beiden Basen in ihren Eigenschaften erklärt deren Verwechslung; die Abweichung in den Schmelzpunkten der beiden Verbindungen und ihren Doppelsalzen durfte man in einer Verunreinigung des natürlichen Narceins suchen.

Die beiden in der Tabelle erwähnten Formen des Chlorhydrats wurden schon früher beschrieben *); Petit glaubt die Entstehung der in Nadeln krystallisirenden Form durch die Anwesenheit größerer Menge von Salzsäure bedingt. Unter gleichen Bedingungen hergestellt schied die Lösung des

*) Bulletin soc. chim. **18**, 514.

Narceinchlorhydrats später Krystalle aus als die des Pseudonarceinsalzes; die längere Zeit stabilen Nadeln des Narceinsalzes wurden in Berührung mit einem prismatischen Krystall des Pseudonarceinsalzes bald in ebensolche prismatische umgewandelt. Die lasurblaue von Hesse beschriebene Färbung tritt bei Zusatz von 2 Mol. Salzsäure zu dem Merck'schen Narcein nicht auf.

Uebereinstimmend mit Claus und Meixner *) beobachtete ich das Platindoppelsalz des Narceins wasserfrei (es scheint leichter löslich zu sein als dasjenige des Pseudonarceins). Ebenso fand ich dieses beständig beim Kochen mit Eisenchlorid.

Die frühere Angabe 145° bezüglich der Schmelztemperatur des Narceins hat Hesse **) später berichtigt, nach ihm verliert dasselbe bei 100° das Krystallwasser und schmilzt endlich bei 140° unter Zersetzung. Claus und Meixner beobachteten den Schmelzpunkt 162°. Oben gab ich den Schmelzpunkt 165°, bei andauerndem Erhitzen zersetzt sich das Narcein indessen und schmilzt schon gegen 140°.

Die Entstehung des Pseudonarceins aus Narcotinmethoxyd :

die Umwandlung der Ammoniumbase in die tertiäre Base ist ein neues Analogon zu der bei den Piperidinbasen beobachteten Reaction, deren Aufklärung die Untersuchungen von A. W. Hofmann und von Ladenburg ***) brachten; es findet bei derselben die Lösung eines Pyridinrings statt.

Die Vermuthung, welche zu der Untersuchung der Alkyl-

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 1.

**) Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. IV, 676.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2059.

halogenadditionsproducte des *Narcotins* veranlafste, hat in den Beobachtungen Bestätigung gefunden, denn ohne Zweifel ist die mehrfach erwähnte Spaltung des *Tarconinmethylhydroxyds* durch die Atomgruppe bedingt, welche auch bei der Umwandlung des *Narcotins* in *Pseudonarcein* eine Rolle spielt. Das in jenem Fall als Formaldehyd abgespaltene Kohlenstoffatom tritt vermuthlich aus dem Pyridinring aus, auch dafür haben wir in der von Hantzsch *) beobachteten und erklärten Spaltung des *Methyldicarbocollidiniumhydrats* in *Methylpseudolutidostyryl*, *Essigsäure* und *Kohlensäure* schon einen Analogiefall. Auf Grund dieser Interpretation lassen sich die Beziehungen des *Bromtarconins* zu der *Methylbromtarconinsäure* einerseits, der *Apophyllensäure* andererseits eher verstehen.

Ich muß es mir indessen versagen die Speculationen auszudehnen, welche schon in der ersten Abhandlung zu weit führten, da die dort geäußerten Ansichten mehrfacher Berichtigung bedürfen, nur ein Punkt sei erwähnt: die Bildung des quaternären *Tarconinmethyljodids* aus dem *Narcotintriiodid* findet die einfachste Deutung in der Annahme, daß die Atomgruppe:

Die beobachtete Umwandlung des *Narcotins* in *Pseudonarcein* fordert direct zu parallelen Versuchen mit *Hydrocotarnin* und *Cotarnin* auf, welche schon in Angriff genommen sind und entscheidende Resultate versprechen.

Marburg, 1. Juli 1888.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1019 und 2903.