wässerigen Opiansäurelösung aufrecht erhielt. Ich setzte während des fortwährenden Rührens der Mischung zunächst 10 ccm N.-Kalilauge, dann nach einiger Zeit der Einwirkung 10 ccm N.-Salzsäure hinzu. Erst jetzt ließ ich die Mischung sich trennen und schied die beiden Schichten von einander. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Verdunsten eine geringe Menge eines weißgelblichen Körpers, der bei 145° schmolz und sich dadurch als unveränderte Opiansäure kennzeichnete. Aus der wässerigen Lösung schieden sich nach kurzer Zeit weiße Nadeln ab, die sich ebenfalls durch ihren Schmelzpunkt = 145° als Opiansäure erwiesen.

Derselbe Versuch in derselben Anordnung, nur bei einer Temperatur von 60° gehalten, wiederholt, ergab dasselbe negative Resultat.

4e. Ueber das Tarkoninmethyljodid und seine Beziehungen zu Cotarnin und Hydrocotarnin.

Von Dr. D. Bruns.

Nachstehende Experimental-Untersuchung über das Tarkoninmethyljodid wurde ausgeführt, um an diesem verhältnismäßig leicht zugänglichen Material, das in seiner Konstitution an das Corybulbin und seine Derivate erinnert, die einschlägigen Verhältnisse zu studieren und die Methoden kennen zu lernen, die auch bei dem schwerer zugänglichen Corybulbin und Isocorybulbin zum Ziele führen könnten. Sie bedeutet daher eine Vorstudie für die bereits im Jahre 1903 in diesem Archiv niedergelegte Arbeit „Ueber Corybulbin und Isocorybulbin“¹⁾. Aber auch für unsere Kenntnisse über die Pseudoammoniumbasen ist diese Studie nicht ohne Bedeutung, denn sie zeigt uns, daß das Tarkoninmethyljodid, welches sich von dem Cotarninjodid nur durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, also eine doppelte Bindung mehr hat, kaum noch die Fähigkeit besitzt, als ein Aldehyd zu reagieren. Es findet daher die von J. Gadamer in seiner Abhandlung über die Konstitution der Pseudoammoniumbasen ausgesprochene Ansicht, daß die Beständigkeit der möglichen tautomeren Formen bei den einzelnen Basen sehr verschieden sein könne, volle Bestätigung. Wenn das Tarkoninmethylhydroxyd vielleicht noch als Aldehydbase auftreten kann, so ist dies sicher in viel geringerem

¹⁾ Band 241, 634 [1903].

Grade der-Fall als beim Berberin¹⁾, ja überhaupt scheint die Neigung zur Bildung der Pseudobasenform verhältnismäßig gering zu sein.

Noch von einem anderen Standpunkte aus war die Studie von Interesse. Sie lehrte nämlich die chromophore Gruppe im Berberin und den verwandten gelbgefärbten Verbindungen erkennen, oder bestätigt doch die auf andere Weise bereits gezogenen Schlüsse.

Bekanntlich geht das intensiv gelbe Berberin bei der Reduktion in das farblose Hydroberberin über, umgekehrt werden Canadin (farblos) Corydalin, und Corybulbin durch Oxydation in die gelb gefärbten Verbindungen Berberin, Dehydrocorydalin und Dehydrocorybulbin verwandelt. Da hierbei zwei Doppelbindungen zwischen C und C und zwischen C und N entstehen, mußten diese oder eine derselben die chromophoren Gruppen sein. Das dann von J. Gadamer dargestellte Dihydroberberin, welches nur noch die Doppelbindung zwischen C und C aufweist, ist noch intensiv gelb gefärbt. Daraus konnte geschlossen werden, daß letztere Gruppe der Chromophor ist, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Berberiniodid
gelb.

Dihydroberberin
gelb.

Tetrahydroberberin (Canadin)
farblos.

Dabei ist die chromophore Gruppe durch einen Kreis umschrieben.

¹⁾ Anm. Allerdings ist das Verhalten des Tarkoninmethylhydroxyds gegen p-Dimethylamidoanilin noch nicht untersucht. Es wird dies jedoch jetzt nachgeholt werden. Die obige Arbeit von D. Bruns wurde bereits in Marburg ausgeführt und ist ein Teil seiner Dissertation. J. Gadamer.

In einer ähnlichen Beziehung zu einander stehen Tarkoninmethyljodid, Cotarninjodid und Hydrocotarninjodid, indem der Wasserstoffgehalt von Verbindung zu Verbindung immer um zwei Atome zunimmt. Das Cotarninjodid ist also ein Dihydratarkoninmethyljodid, das Hydrocotarnin ein Tetrahydroderivat des Tarkoninmethyljodids. Jedoch besteht ein Unterschied insofern, als das Cotarnin in seinen Salzen noch die Doppelbindung zwischen C und N, nicht aber zwischen C und C aufweist. Ist also letztere Gruppe die chromophore, so muß Cotarnin farblos sein, was ja in der Tat auch der Fall ist. Die Beziehungen dieser Verbindungen zu einander illustriert die nachstehende Zusammenstellung:

Tarkoninmethyljodid
gelb.

Cotarninjodid
farblos.

Hydrocotarnin
farblos.

Experimenteller Teil.

Tarkoninmethyljodid.

Das Tarkoninmethyljodid stellte ich mir durch Oxydation des Narkotins mit Jod in alkoholischer Lösung nach der Vorschrift Roser's her:¹⁾

Zu dem Zwecke löste ich 50 g Narkotin in 1000 g 80%igem Alkohol in der Wärme auf und gab zu der Lösung in längeren Zwischenräumen 95 g Jod in drei Portionen (60, 20, 15 g) hinzu. Die Mischung wurde dann 10 Stunden lang auf dem Dampfbade am Rückflußkühler erhitzt. Die nach

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 316.

dem Erkalten ausgeschiedenen Superjodide wurden abgesogen¹⁾, mit Wasser wiederum angerieben und unter zeitweiligem Erwärmen so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Braunfärbung völlig verschwunden und die Mischung rein gelb gefärbt war. Durch Aufkochen wurden die Jodide in Lösung gebracht, und die Lösung von dem abgeschiedenen Schwefel heiß abfiltriert. Später zog ich es vor, die Superjodide durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid zu zerlegen. Dies Verfahren bot den Vorteil, daß die Reaktion rascher von statten ging, und die Abscheidung von Schwefel vermieden wurde. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus einem Gemenge von Tarkoninmethyljodid und Jodtarkoninmethyljodid. Da letzterer Körper bedeutend schwerer löslich in Wasser ist, wie das Tarkoninmethyljodid, so trennte ich die beiden Körper in der Weise, daß ich die Krystalle samt der Mutterlauge langsam erwärmte. Bei einer bestimmten Temperatur zerfallen die Krystalle, ein Teil geht in Lösung, während ein anderer Teil als schweres, etwas dunkler gelbes Pulver zu Boden fällt. Von letzterem, dem Jodtarkoninmethyljodid filtrierte ich die Lösung möglichst rasch ab und wiederholte mit den aus dieser nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystallen das Verfahren noch einmal.

Ich erhielt so das Tarkoninmethyljodid in drusenförmig angeordneten gelben Nadeln, die bei 192° scharf schmolzen. Die Ausbeute aus 50 g Narkotin betrug 20 g Tarkoninmethyljodid.

0,2887 g gaben, bei 100° getrocknet, nichts ab.

0,2887 g gaben 0,1930 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_3 \cdot J$:
J 36,8

Gefunden:
36,2.

Cotarnin.

Das für meine weiteren Versuche notwendige Cotarnin stellte ich mir aus dem Narkotin durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure her²⁾.

40 g Narkotin wurden mit 112 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 320 g Wasser unter ständigem Umrühren längere Zeit bei einer konstanten Temperatur von 49° gehalten. Das Narkotin schmilzt zunächst und löst sich dann auf. Bald nach erfolgter Lösung beginnen sich in der Flüssigkeit Flocken, die von Teropiammon herrühren, abzuscheiden. Sobald diese sich nicht mehr vermehren, läßt man erkalten, filtriert von den Flocken ab und fällt das gebildete Cotarnin durch überschüssige Kalilauge aus. Nach dem Absaugen krystallisiert man es aus Benzol um.

Das Cotarnin bildet farblose Nadeln vom Schmp. 132°.

¹⁾ Aus den Mutterlaugen wurde noch das andere Spaltungsprodukt, die Opiansäure, gewonnen. (Siehe dort.)

²⁾ Andersen, Ann. d. Chem. 86, 187.

Das Tarkoninmethyljodid sowohl, wie das Cotarnin versuchte ich durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in die Tetrahydroverbindung, das Hydrocotarnin überzuführen. Während das Tarkoninmethyljodid auf diesem Wege noch nicht reduziert worden ist, ist aus dem Cotarnin durch Einwirkung von Zink und Salzsäure in der Kälte¹⁾ bereits das Hydrocotarnin gewonnen worden. Mir gelang es in beiden Fällen, auf diesem Wege die gewünschte Verbindung zu erhalten.

Hydrocotarnin aus Tarkoninmethyljodid.

5 g Tarkoninmethyljodid löste ich in Wasser auf, setzte angeätztes granuliertes Zink und verdünnte Schwefelsäure zu und erwärmte die Mischung so lange auf dem Dampfbade, bis die vorher intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit farblos geworden war. Nach dem Erkalten filtrierte ich die Lösung in einen Scheidetrichter, machte sie mit 30% Ammoniak alkalisch und schüttelte sie mit Aether mehrmals aus. Die filtrierten ätherischen Lösungen wurden bis auf einen kleinen Rest abdestilliert, und der Rest in einer Krystallisierschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieben farblose, zu Rosetten angeordnete Krystalle, die den dem Hydrocotarnin zukommenden Schmelzpunkt²⁾ = 56° zeigten.

Hydrocotarninbromid.

Zur weiteren Kennzeichnung des gewonnenen Hydrocotarnins führte ich dasselbe in das Bromsalz über. Zu dem Zwecke löste ich 1 g Hydrocotarnin in Alkohol und versetzte die Lösung bis zur schwach sauren Reaktion mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Schon nach kurzer Zeit hatten sich reichliche Mengen gut ausgebildeter, farbloser Nadeln ausgeschieden, die ich noch einmal aus Wasser umkrystallisierte. Entgegen den Angaben der Literatur³⁾ erwiesen sich die Krystalle als wasserfrei.

0,3030 g gaben 0,1896 g AgBr.

0,3757 „ „ 0,2351 „ „

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_{15}NO_8 \cdot HBr$:	1.	2.
Br 26,5	26,6	26,6.

¹⁾ Beckett und Wright, Journ. of chem. soc. 28, 577.

²⁾ Roser, Ann. d. Chem. 249, 171.

³⁾ Roscoe-Schorlemmer, Organ. Chem. 8, VI, S. 322.

Hydrocotarnin aus Cotarnin.

Die Reduzierung des Cotarnins führte ich in derselben Weise aus, wie die des Tarkoninmethyljodids.

5 g Cotarnin wurden in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst und granuliertes Zink hinzugegeben. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Dampfbade filtrierte ich die Lösung in einen Scheidetrichter, machte sie nach völligem Erkalten mit 30% Ammoniak stark alkalisch und schüttelte sie dann mehrere Male mit Aether aus. Die filtrierten, ätherischen Lösungen destillierte ich bis auf einen kleinen Rest ab und überließ diesen dann der freiwilligen Verdunstung. Ich erhielt auch hier Nadeln vom Schmp. 55°, die ich zur weiteren Kennzeichnung in das Bromsalz verwandelte.

Hydrocotarninbromid.

Das Salz wurde in derselben Weise, wie vorher erörtert, dargestellt.

Die Krystalle erwiesen sich beim Trocknen bei 100° auch hier als wasserfrei:

0,2207 g gaben 0,1382 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HBr$:

Br 26,5

Gefunden:

26,6.

Nachdem ich auf diese Weise nachgewiesen hatte, daß das Tarkoninmethyljodid sowohl, wie das Cotarnin durch naszierenden Wasserstoff in saurer Lösung in derselben Weise zu Hydrocotarnin reduziert wird, wie das Dehydrocorydalin zum i.-Corydalin, versuchte ich nun auch umgekehrt die Oxydation des Hydrocotarnins zum Tarkoninmethyljodid mit Jod in alkoholischer Lösung zu bewerkstelligen, eine Reaktion, die der von Ziegenbein bewirkten Oxydation des naturellen Corydalins vollständig entsprechen würde. Da es mir nun daran lag, die Bedingungen festzustellen, unter denen das Zwischenprodukt, das Cotarnin, hier entstehen und isoliert werden könnte, versuchte ich weiter durch gemäßigte Oxydation mit Jod einerseits aus dem Hydrocotarnin das Cotarnin und weiter auch aus dem Cotarnin das Tarkoninmethyljodid herzustellen. Es ist mir gelungen, in allen Fällen die Bildung der gewünschten Oxydationsstufen festzustellen, wenn auch der Prozeß nicht immer gleich glatt zu verlaufen scheint.

Oxydation des Hydrocotarnins mit Jod.

Der Versuch wurde in derselben Weise angestellt, in der Ziegenbein die Oxydation des Corydalins gelungen war.

0,1210 g zuvor über Schwefelsäure getrocknetes Hydrocotarnin wurden in einer Druckflasche mit 50 ccm einer empirisch hergestellten

Jodlösung (2 g Jod in Alkohol gelöst, auf 100 ccm aufgefüllt) übergossen und drei Stunden lang im Autoklaven auf 95–100° erhitzt. Nach dem Erkalten lagen die gebildeten Perjodide als dunkelbraunrote, formlose Massen unten am Boden der Flasche. Ich setzte nun 2 g Jodkalium, etwas NaHCO_3 , um die entstandene Jodwasserstoffsäure zu neutralisieren, und 100 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich sofort schwach gelblich. Um auch die letzten Reste der Perjodide zu zerlegen, schüttelte ich die Mischung im Schüttelapparat so lange, bis alles gelöst war. Ich füllte sodann im Maßkolben auf 500 ccm auf und verwendete jedesmal 100 ccm der Lösung, um die überschüssig zugesetzte $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung — Stärkelösung als Indikator — zurückzutitrieren. Der Farbumschlag war gut zu erkennen. Die Berechnung ergab, daß 0,1210 g Hydrocotarnin zur Oxydation 0,273 g Jod verbraucht hatten. Nach der Gleichung

berechnen sich 0,277 g. Die Reaktion war also anscheinend glatt verlaufen.

Wie Gadamer¹⁾ nachgewiesen hat, geht die quantitative Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung nicht immer in so einfacher Weise, wie oben, vor sich, da einerseits das Jod auch zersetzend auf den Alkohol einwirkt, andererseits die Oxydationswirkung auf die Base durch die Bildung jodwasserstoffsaurer Salze verlangsamt wird. Immerhin ist durch die Erfahrung bei der Oxydation des Corydalins, Tetrahydroberberins u. s. w. bewiesen worden, daß, wenn die Base überhaupt oxydierbar ist, die Methode praktisch genügend zuverlässige Resultate liefert. Wir können also aus dem Ergebnis unseres Versuches mit Bestimmtheit den Schluß ziehen, daß das Hydrocotarnin durch das Jod bis zum Tarkoninmethyljodid oxydiert worden ist.

Oxydation des Hydrocotarnins zu Cotarnin.

Ich wollte nun ferner versuchen, ob ich durch Anwendung einer für obige vollständige Oxydation ungenügenden Menge Jod vielleicht zum Cotarnin, dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper, gelangen könnte. Um nun aber, falls die quantitative Oxydation nicht so ganz glatt verlaufen sollte, die Isolierung der gebildeten Produkte zu ermöglichen, verwandte ich für diesen Versuch eine größere Menge Hydrocotarnin.

0,9104 g Hydrocotarnin wurden mit 75 ccm alkoholischer Jodlösung (3 g J auf 100 ccm) 9 Stunden lang im Autoklaven erhitzt.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1902, S. 32.

Nach dem Erkalten waren große Mengen lichtbrauner Nadeln auskrystallisiert, während die obenstehende Flüssigkeit nur mehr hellrot gefärbt war. Ich setzte nun wieder 2 g Jodkalium, etwas Natriumbikarbonat und 150 ccm $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung hinzu, schüttelte bis zur völligen Lösung und füllte dann auf 500 ccm auf und titrierte in einem aliquoten Teil den Ueberschuß an $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Es ergab sich, daß zur Oxydation 0,7747 g Jod verbraucht waren, während nach der Gleichung

1,04 g berechnet sind.

Die Reaktion scheint nach diesem Befunde nur unvollständig verlaufen zu sein, und ich versuchte daher, um mit Sicherheit über die etwaige Bildung von Cotarnin entscheiden zu können, das Oxydationsprodukt selbst zu isolieren. Zu dem Zwecke dunstete ich den Rest der mit überschüssigem Natriumthiosulfat versetzten Lösung auf dem Dampfbade vorsichtig zur Trockne ein und zog den Trockenrückstand mehrmals mit Alkohol aus. Nach dem Verdunsten der filtrierten alkoholischen Lösung hinterblieben nadelförmige Krystalle, die ich wiederum in Wasser löste. Die Lösung machte ich sodann mit Kalilauge alkalisch und schüttelte sie mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterließ dann nach dem freiwilligen Verdunsten gelbliche Nadeln, die durch ihren Schmp. = 130° als Cotarnin gekennzeichnet wurden.

Es war also tatsächlich bei dieser gemäßigten Oxydation aus dem Hydrocotarnin Cotarnin gebildet worden, wenn die Reaktion auch nicht ganz glatt verlaufen ist.

Oxydation des Cotarnins zu Tarkoninmethyljodid.

Um auch das zweite Glied der Oxydation, die Ueberführung des Cotarnins in Tarkoninmethyljodid, zur Durchführung zu bringen, übergieß ich in einer Druckflasche 0,7482 g Cotarnin mit 75 ccm einer empirischen Jodlösung (3 g Jod auf 100 ccm) und erhitzte 12 Stunden lang im Autoklaven auf $95-100^\circ$. Nach dem Erkalten hatten sich die Superjodide in Form dunkelbrauner, feiner Nadeln abgeschieden. Ich setzte wiederum 2 g Jodkalium, etwas NaHCO_3 und 200 ccm $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu, erwärmte bis zur Lösung der Perjodide und füllte nach dem Erkalten auf 500 ccm auf. Die Rücktitration ergab einen Verbrauch von 1,09 g Jod, während nach der Formel

nur 0,795 g Jod berechnet sind.

Die Differenzen sind also hier besonders groß. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Fehlerquellen, die Gadamer¹⁾ bei dem quantitativen Oxydieren mit Jod in alkoholischer Lösung nachgewiesen hat, sich bei den größeren Mengen, die ich bei den letzten Versuchen von der Base sowohl, wie vom Jod anwandte, erheblich verstärkten.

Auch hier versuchte ich deswegen, um die Frage nach dem Oxydationsprodukt entscheiden zu können, letzteres aus der Lösung zu isolieren. Zu dem Zweck dampfte ich den Rest der nicht zur Rücktitration verwandten Flüssigkeit vorsichtig auf dem Dampfbade zur Trockne ein und zog den Trockenrückstand mit Alkohol aus. Die filtrierte alkoholische Lösung ließ ich freiwillig verdunsten und krystallisierte den Rückstand noch einmal aus Wasser um. Ich erhielt so kleine, gelbe Nadeln, die den Schmp. 187—189° zeigten. Da der Schmelzpunkt des reinen Tarkoninmethyljodids bei 192°, der des Cotarninjodids bei 165° liegt, so dürfte durch den obigen Schmelzpunkt bewiesen werden, daß die erhaltenen gelben Nadeln wirklich Tarkoninmethyljodid waren, daß also das angewandte Cotarnin durch die Oxydation mit Jod wenigstens teilweise in Tarkoninmethyljodid übergeführt worden ist.

Bei der Behandlung mit überschüssigem Jod stellt sich das Verhalten des Hydrocotarnins also völlig dem des Tetrahydroberberins und des Corydalins an die Seite. Auch hier wird glatt ein um vier Wasserstoffatome ärmeres Dehydroderivat gebildet. Durch die beiden letzten Versuche wurde auch bewiesen, daß die Oxydation des Hydrocotarnins zum Tarkoninmethyljodid tatsächlich über das Cotarnin hinwegführte. Jedoch scheinen sich diese graduell verschiedenen Oxydationen alle mehr oder weniger nebeneinander zu vollziehen, so daß man nur dann hoffen konnte auch aus dem Corybulbin den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper isolieren zu können, wenn man genügend große Mengen des Ausgangsmaterials zu dem dahinzielenden Versuche verwenden konnte.

Während ich so die völlige Uebereinstimmung des Tarkoninmethyljodids mit Berberin und Dehydrocorydalin und ihrer Tetrahydroverbindungen in ihrem Verhalten gegen naszierenden Wasserstoff und Jod, wie erwartet, feststellen konnte, gestalteten sich die Verhältnisse ungünstiger, als ich das Tarkoninmethyljodid mit Aceton, Chloroform und Schwefelammonium in Wechselwirkung zu bringen versuchte und weiter auch sein Verhalten gegen starke Kalilauge und Hydroxylamin einer Prüfung unterzog. Alle diese Versuche scheiterten. Es wurde allerdings durch die Einwirkung von 30% Kalilauge zunächst ein

¹⁾ a. a. O.

Körper gebildet, der mit alkalischer Reaktion beim Ausschütteln mit Aether in diesen hineinging, aber sehr bald trat unter Auftreten gelber bis roter Färbungen eine weitergehende Zersetzung ein. Doch sollen die ausgeführten Versuche in folgendem kurz beschrieben werden.

Einwirkung von Aceton auf Tarkoninmethyljodid.

0,5 g Tarkoninmethyljodid kochte ich mit 5 ccm Aceton am Rückflußkühler, bis Lösung eingetreten war, und machte diese dann mit 30% Natronlauge stark alkalisch. Es schied sich hierbei ein sehr dunkel gefärbter harziger Niederschlag aus, der auch nach längerem Stehen in der Kälte nicht fest werden wollte. Nach monatelangem Aufbewahren im Exsiccator begann er an einigen Stellen fest zu werden. Vielleicht lag hier die Acetonverbindung vor, doch war der Körper in der mir vorliegenden Form nicht analysierbar.

Bei einem zweiten Versuch löste ich 0,5 g Tarkoninmethyljodid in möglichst wenig Wasser, fügte etwas Aceton hinzu und machte die Mischung mit gesättigtem Barytwasser stark alkalisch. Die Flüssigkeit blieb auch nach einigem Erwärmen völlig klar. Gut verschlossen, in der Kälte sich selbst überlassen, veränderte sich die Lösung nicht.

Einwirkung von Chloroform auf Tarkoninmethyljodid.

Wenn ich Tarkoninmethyljodid mit Chloroform zusammenbrachte, löste es sich darin auf, ohne auch nach dem Zusatz von starker Kalilauge eine Verbindung damit einzugehen. Ich versuchte nun so zum Ziele zu gelangen, daß ich das leicht lösliche Sulfat¹⁾ in möglichst wenig Wasser löste, mit Chloroform versetzte und mit 30% Kalilauge stark alkalisch machte. Nach längerem kräftigen Umschütteln unter zeitweiligem Erwärmen zeigte sich das Chloroform rotgelb gefärbt. Nach freiwilligem Verdunsten hinterließ die Lösung einen roten harzartigen Körper, der sich in Alkohol glatt löste — Berberin- und Dehydrocorydalinchloroform lösen sich nicht in Alkohol — und weder aus diesem, noch aus anderen Lösungsmitteln krystallinisch erhalten werden konnte. Also scheint auch hier die Reaktion nicht eingetreten zu sein.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Tarkoninmethyljodid.

0,5 g Tarkoninmethyljodid löste ich in verdünntem Alkohol auf und versetzte die noch warme Lösung mit dem gleichen Volumen dunkelgelben Schwefelammoniums. Die Farbe der Lösung veränderte sich hierbei kaum. Nach längerem Stehen in der Kälte war ein

¹⁾ Darstellung siehe später.

Niederschlag entstanden, der nach dem Absaugen und raschem Auswaschen mit Alkohol und Aether weißlichgelb aussah. Durch Uebergießen mit verdünnten Säuren konnte keine Farbenänderung und kein Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrgenommen werden, so daß sich ein Polysulfid nicht gebildet zu haben schien, oder — wegen Leichtlöslichkeit nicht zur Abscheidung gekommen war.

Um die Einwirkung starker Kalilauge auf das Methyltarkoniumhydroxyd untersuchen zu können, schien es mir angebracht, zunächst das schwefelsaure Salz der Base herzustellen. Ich konnte dann aus dessen wässeriger Lösung durch die berechnete Menge titrierten Barytwassers die Schwefelsäure ausfällen und die so gewonnene Lösung der freien Base mit 30% Kalilauge behandeln.

Tarkoninmethylsulfat.

5 g Tarkoninmethyljodid löste ich in Wasser auf und digerierte die Lösung einige Zeit mit überschüssigem Silbersulfat. Ich filtrierte dann heiß vom ausgeschiedenen Jodsilber ab, wusch mehrere Male mit heißem Wasser nach und befreite die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Silbersulfat. Nachdem ich dann das ausgeschiedene Schwefelsilber durch Filtrieren beseitigt und den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt hatte, dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen ein. Da nichts auskristallisierte, ließ ich die Lösung im Exsiccator trocken werden. Der Rückstand, eine gelbgraue Masse, wurde aus Alkohol umkristallisiert.

So gewonnen, bildet das Tarkoninmethylsulfat lange, schwach gelbliche, in Drusen angeordnete Nadeln, die sich äußerst leicht in Wasser, leicht in Alkohol lösen. Die wässrige Lösung fluoresziert grünlich.

0,2183 g gaben 0,1560 g BaSO_4 .

Berechnet für:

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_8 \cdot \text{HSO}_4$: $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_8)_2\text{SO}_4$:

SO_4 30,5

18,04

Gefunden:

29,5

Es lag hier mithin ein saures Salz vor.

Einwirkung starker Kalilauge auf Methyltarkoniumhydroxyd.

3 g Tarkoninmethylsulfat löste ich in Wasser und fällte durch den Zusatz einer berechneten Menge titrierten Barytwassers die Schwefelsäure aus. Ich filtrierte vom ausgeschiedenen Baryumsulfat heiß ab und versetzte die Lösung im Scheidetrichter mit 50% Natronlauge. Die Lösung trübte sich stark, ohne aber Flocken abzuschcheiden.

Ich schüttelte sodann die Lösung mit Aether aus, wobei die Trübung wieder verschwand. Die sofort abfiltrierte ätherische Lösung war zunächst farblos und klar; sie reagierte alkalisch. Nach kurzer Zeit bereits nahm sie aber eine gelbliche Färbung an, die allmählich immer mehr in Rot überging. Die Hälfte der ätherischen Lösung wurde zunächst auf ein kleines Volumen abdestilliert und der Rest in einer Schale verdunstet, während ich die andere Hälfte von vornherein der freiwilligen Verdunstung überließ. In beiden Fällen resultierten rote, ölige Rückstände, die auch nach längerem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigten. Beim Uebergießen mit verdünnter Schwefelsäure trat keine Aufhellung und Lösung ein, so daß an einer eingetretenen, weitergehenden Zersetzung wohl nicht zu zweifeln ist.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Methyltarkoniumhydroxyd.

Zu diesem Versuche benutzte ich zunächst dieselbe Methode, die Gadamer¹⁾ mit Erfolg angewendet hat, um das Berberinaloxim darzustellen. Zunächst hatte ich mir dazu eine alkoholisch-ätherische Lösung von freiem Hydroxylamin herzustellen.

Zu dem Zwecke rieb ich 2,2 g Hydroxylaminchlorhydrat mit 4,6 g krystallisiertem Natriumkarbonat in einer Porzellanschale zusammen und gab zu der hierdurch halbflüssig gewordenen Masse 20 ccm absoluten Alkohol. Um das freigewordene Kohlensäureanhydrid zu verjagen, erwärmte ich die Mischung unter Ersatz des verdampfenden Alkohols gelinde auf dem Dampfbade und spülte sie endlich mit Aether in einen 110 ccm-Kolben hinein. Nach dem Erkalten füllte ich sodann mit Aether bis zur Marke auf und filtrierte nach dem Absetzen von dem ausgeschiedenen Chlornatrium durch ein trockenes Filter ab. Von der Lösung entsprach 1 ccm = 0,2 g salzsaurem Hydroxylamin.

Zur Ausführung des Versuches löste ich 1 g Tarkoninmethylsulfat in 5 ccm Wasser, versetzte die Lösung mit 20–30 ccm 30%iger Natronlauge und schüttelte die Mischung mehrmals mit Aether aus. Die sofort abfiltrierten ätherischen Lösungen wurden vereinigt und mit 20 ccm obiger Hydroxylaminlösung versetzt. Es trat sofort eine schwache, gelbliche Trübung ein, doch gelang es mir nicht trotz sorgfältiger Abkühlung eine krystallinische Abscheidung zu erhalten. Vielmehr wurde bereits nach kurzer Zeit die Färbung der Lösung eine schmutzig rötliche, und es hinterblieb nach freiwilligem Verdunsten des Aethers ein rötlicher, öliges Rückstand, ähnlich dem, den ich bei der Einwirkung der konzentrierten Kalilauge allein erhalten hatte. Auch hier löste er sich nicht in verdünnter Schwefelsäure, so daß dieselbe Zersetzung, wie oben, eingetreten sein dürfte.

¹⁾ Siehe die vorstehende Arbeit über das Berberin.

Weiter versuchte ich noch auf dieselbe Weise zum Ziele zu gelangen, wie Roser¹⁾ das Cotarnin oximierte. Zu dem Zwecke löste ich 1,2 g Tarkoninmethylsulfat in 75 ccm absoluten Alkohol und fällte nun zunächst durch die berechnete Menge titrierten Barytwassers die Schwefelsäure aus. Ich filtrierte dann die Lösung von dem Baryumsulfat, das sich recht voluminös abgeschieden hatte, durch ein Faltenfilter in ein Kölbchen, das 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat enthielt. Ich erwärmte dann die Mischung zwei Stunden lang auf dem Dampfbade und ließ sie einige Tage in der Kälte stehen. Als keine krystallinische Abscheidung eintrat, dunstete ich die alkoholische Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne, nahm den Trockenrückstand wieder mit Wasser auf, filtrierte und setzte der blanken Lösung Natriumkarbonatlösung bis zur stark alkalischen Reaktion zu, um auf diese Weise aus etwa gebildetem Oximchlorid das Oxim selbst in Freiheit zu setzen und zur Ausfällung zu bringen. Da auch hierbei die Flüssigkeit völlig blank blieb, dürfte eine Oximierung des Tarkonins auch bei diesem Versuch nicht eingetreten sein.

**Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.**

**183. Ueber Ameisensäure und deren titrimetrische
Bestimmung.**

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 28. I. 1905.)

Nach dem M. Goldschmidt'schen Patentverfahren²⁾ wird seit einiger Zeit in großer Menge Ameisensäure für technische Zwecke durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf gepulvertes Aetznatron unter Druck gewonnen.

Wie die Untersuchung ergibt, zeichnet sich die aus dem so entstandenen Natriumformiat in Freiheit gesetzte Säure durch einen verhältnismäßig hohen Grad von Reinheit aus, so daß hieraus an Hand der Hilfsmittel des pharmazeutischen Laboratoriums leicht ein den Ansprüchen des ¹Arzneibuches entsprechendes Präparat gewonnen

¹⁾ Ann. d. Chem. 352, 337.

²⁾ Inhaberin: Nitritfabrik Köpenick bei Berlin.