Aber auch die Erklärung, welche Berzelius für diesen Reductionsvorgang angedeutet hat, es werde eine Sauerstoffabsorption durch im Kali vorhandene organische Substanzen hervorgerufen, ist nicht stichhaltig; denn einmal wurde Goldmonoxyd auch bei Behandlung des Goldoxyds mit chemisch reinem, aus Natrium hergestellten Natron erhalten, und ferner müßte dann die Reduction doch einmal ein Ende finden, während man beobachtet, daß eine alkalische Goldoxydlösung, die man von dem in ihr entstandenen Monoxyd abfiltrirt hat, beim Kochen wiederum die gleiche Verbindung absetzt. Vielleicht ist der Vorgang ähnlich wie beim Iridium, dessen Tetrachlorid IrCl_4 ebenfalls bei Behandlung mit Kalilösung in Sesquichlorid Ir_2Cl_6 übergeht, wobei sich intermediär unterchlorigsaures Kali bildet.

Berlin, II. chemisches Universitätslaboratorium.

Ueber die Jodalkylate des Sparteins;

von *Eug. Bamberger*.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen den 7. Juli 1886.)

Das Spartein, das narcotisch wirkende Alkaloid, welches Stenhouse *) neben einem gelben Farbstoff, dem Scoparin, 1851 in *Spartium Scopalium* Lin. auffand, besitzt nach übereinstimmenden Versuchen von Stenhouse und Mills **), die durch die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2$ ausgedrückte Zusammensetzung. Da Mills die Base als tertiäres Diamin charakterisirt hat, muß es überraschen, daß durch Einwirkung von Jodäthyl

*) Diese Annalen 78, 20.

**) Daselbst 125, 71.

nicht normal zusammengesetzte Additionsproducte, sondern ein Körper von der ungewöhnlich erscheinenden Formel $\{C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2\}J_2$ erhalten wurde, welchen Beilstein — vielleicht an der Richtigkeit der analytischen Daten zweifelnd — nicht in sein sonst so vollständiges Handbuch aufnahm.

Die im Folgenden mitgetheilte Untersuchung liefert neben einer theilweisen Bestätigung früherer Resultate den Nachweis, dafs auch die regulär zusammengesetzten Ammoniumjodide unter etwas veränderten Experimentalbedingungen erhalten werden können.

Sparteïn.

Ich stellte die Base aus dem mehrfach aus Wasser umkrystallisirten, ganz reinen Sulfat *) durch Zersetzen mit Natronlauge dar. Nach mehrstündigem Trocknen mittelst metallischen Natriums im Wasserstoffstrom bei 100° destillirte sie unter einem Druck von 723 mm vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 311 bis $311,5^{\circ}$ als viscoses, farbloses Oel über, welches — auf Grund einer Stickstoffbestimmung — als chemisch reines Sparteïn angesprochen werden durfte. Stenhouse beobachtete einen wesentlich niederen Siedepunkt, nämlich $287,8^{\circ}$.

Einfache Salze sind bisher nicht untersucht worden, weil sie nach übereinstimmenden Angaben von Stenhouse und von Mills entweder sehr leicht löslich und deshalb nicht krystallisirbar sind, oder weil sie harzartige, zur Analyse wenig geeignete Massen darstellen; nur vom oxalsauren Sparteïn bemerkt Mills, dafs es durch Neutralisiren der in Wasser gelösten Base mit Oxalsäure und Eindampfen schwierig in Form nadelförmiger Krystalle erhalten werde.

Durch besondere Krystallisationsfähigkeit ist das Sulfat ausgezeichnet, das aus Wasser, von dem es aufserordentlich

*) Von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen.

leicht und in großen Mengen aufgenommen wird, beim Verdunsten über Schwefelsäure in wasserhellen, glasglänzenden, farblosen Säulen erhalten wurde, deren Gewicht nicht selten die Höhe mehrerer Gramm erreichte. Einer Stickstoffbestimmung zufolge ist ihm die Formel $C_{15}H_{28}N_2, H_2SO_4$ zu geben :

0,1895 g gaben 14,5 cbcm N bei 722 mm und 16°.

	Berechnet für $C_{15}H_{28}N_2, H_2SO_4$	Gefunden
N	8,43	8,46.

Die Angaben von Mills über das jodwasserstoffsäure Salz, welches amorph und harzig und deshalb nicht analysirbar sein soll, kann ich nicht bestätigen. Je nach Art des Operirens erhält man zwei verschiedene Salze, die beide durch schöne Krystallformen ausgezeichnet sind.

Das Sparteinmonojodhydrat, dessen Darstellungsweise und krystallographische Constanten sich später beschrieben finden, ist ein bei langsamer Verdunstung seiner wässerigen Lösung in Form stark glänzender, oft fast quadratischer Tafeln anschliessendes Salz, das in Alkohol und siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser dagegen ziemlich schwer löslich ist und durch Vereinigung gleicher Molecule Jodwasserstoff und Spartein entsteht.

0,1297 g gaben 0,0847 AgJ; 0,113 g gaben 8,3 cbcm N bei 712 mm und 11,5°.

0,2966 g gaben 0,1900 AgJ; 0,3051 g gaben 22,1 cbcm N bei 711 mm und 13,5°.

	Berechnet für $(C_{15}H_{28}N_2, JH)$	Gefunden	
		I.	II.
J	35,08	35,28	34,62
N	7,73	8,17	8,00.

Das Dijodhydrat, welches nicht analysirt wurde, scheidet sich auf Zusatz wässriger Jodwasserstoffsäure zu Spartein als weißgelber, stark harziger Brei aus, welcher abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und mehrere Stunden in alkoholischer

Lösung mit Thierkohle gekocht wurde; die filtrirte Lösung setzte nach etwa zwölfstündigem Stehen das Salz in blendend weissen, seidenglänzenden, wawellitartigen Nadelchen ab, welche von Wasser ziemlich schwer, etwas leichter von Alkohol aufgenommen werden und beim Kochen unter Wasser zu gelben, beim Erkalten amorph erstarrenden Tröpfchen zusammenschmelzen.

Jodalkylate des Sparteins.

Mills erhielt durch einstündiges Erhitzen gleicher Volumina Spartein, Jodäthyl und Alkohol auf 100° eine reichliche Ausscheidung von in Alkohol schwer löslichen Krystallen, deren Analyse zur Formel $[C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2]J_2$ führte.

Die Wiederholung des Versuchs ergab mir die nämlichen Resultate. Das vielfach aus Alkohol umkrystallisirte Product liefs stets die gleichen Procentzahlen finden.

0,3976 g gaben 0,36 AgJ.

0,3302 „ „ 12,5 cbcm N bei 706 mm und 14,5°.

Berechnet für [C ₁₅ H ₂₇ N ₂ (C ₂ H ₅)]J ₂		Gefunden		
		Mills		B.
		I.	II.	
J	49,04	49,00	49,04	48,93
N	5,40	—	—	5,85.

Aus Alkohol werden bei langsamem Erkalten prachtvoll glänzende, stark lichtbrechende, farblose Prismen erhalten, welche Herr Dr. Grünling im mineralogischen Institut der hiesigen Universität mit folgenden Resultaten untersucht hat: Farblose, nach einer Richtung tafelförmige, säulenförmige Krystalle des monoklinen oder rhombischen Systems. Die optische Axenebene steht senkrecht zur Säulenaxe. Am Ende von einem prismatischen Flächenpaar von 71°30' begrenzt.

Die krystallographische Untersuchung, für welche ich Herrn Dr. Grünling auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank ausspreche, sind ebenso wie ein Theil der nachfolgend

mitgetheilten noch nicht ganz abgeschlossen und sollen später in der Zeitschrift für Krystallographie ausführlicher veröffentlicht werden.

Die Krystalle sind in kaltem Alkohol schwierig, in Aether gar nicht löslich; heifser Alkohol nimmt sie leichter, Wasser sehr leicht auf; die Lösung in letzterem zersetzt sich bei andauerndem Kochen.

Mills giebt an, dafs das „jodwasserstoffsäure Spartein-jodäthylat“, wie ich den Körper dem analytischen Ergebnifs entsprechend bezeichnen will, durch siedende Kalilösung nicht verändert wird; ich beobachtete dagegen, dafs bereits kalte Natronlauge zersetzend einwirkt, unter Bildung eines in Wasser leicht, in Natronlauge schwer löslichen Körpers, der sich bei Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Lauge als schweres, sich schnell zu Boden setzendes Oel abscheidet; es wurde durch einen Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und konnte selbst bei längerem Verweilen im Eisschrank nicht zum Erstarren gebracht werden. Die Ursache dieses Misserfolgs stellte sich heraus, als man es durch Aether in zwei Körper zerlegte; der eine blieb beim Verdunsten des Aethers als intensiv bitter schmeckendes Oel zurück und erwies sich als Spartein; der andere in Aether unlösliche erstarrte alsbald strahlig krystallinisch und ist vermuthlich identisch mit dem unten beschriebenen Sparteinmonojodäthylat. Zur analytischen Identificirung reichte leider die Substanz nicht aus.

Auf Grund dieses Verhaltens habe ich dem in Alkohol schwerlöslichen Reactionsproduct die oben gewählte Bezeichnung gegeben, welche andeutet, dafs ich es als das jodwasserstoffsäure Salz des Sparteinmonojodäthylats anspreche.

Beim Studium der Einwirkung zwischen Jodäthyl und Spartein fand Mills in geringerer Menge ein zweites Reactionsproduct in der alkoholischen Flüssigkeit auf, mit welcher

das „einfach äthylirte Dijodid“ gewaschen wurde. Er beschreibt es als kleine deutliche, fast quadratische rhombische Krystalle, äusserst leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser; den Jodgehalt bestimmte er zu 36,25 pC., den Metallgehalt des daraus gewonnenen Platinsalzes zu 27,95 pC., Zahlen, welche — wie er selbst sagt — nicht untereinander übereinstimmen.

Ich isolirte den Körper, indem ich die alkoholische Mutterlauge des jodwasserstoffsauen Sparteinjodäthylats so lange mit Aether versetzte, bis die anfangs erzeugte Trübung eben wieder verschwand; nach kurzem Stehen erfüllte sich die Flüssigkeit mit weissen, glänzenden Prismen, welche mit Aether gewaschen und oftmals aus Wasser umkrystallisirt wurden; durch langsames Verdunsten der wässerigen Lösung bildeten sich langgestreckte, bisweilen fast quadratische, glasglänzende, dicke Tafeln, welche Herr Dr. Grünling zum Gegenstand einer krystallographischen Untersuchung machte. Er schreibt darüber :

Krystallsystem : wahrscheinlich rhombisch.

Die Krystalle sind tafelförmig nach einer Pinakoidfläche und von zwei prismatischen Flächenpaaren begrenzt; nach einem derselben sind dieselben verlängert.

Das eine hat nach einer vorläufigen Feststellung einen Winkel von $58^{\circ}25'$, das andere einen solchen von 60° .

Die Analyse, deren Zahlen bereits oben mitgetheilt sind, liefs erkennen, dafs in diesem Körper das Monojodhydrat des Sparteins vorliegt; wenn Mills den Jodgehalt um etwa 1,2 pC. zu hoch fand und dadurch an der Erkenntnifs der richtigen Zusammensetzung verhindert wurde, so liegt die Ursache vielleicht in einer Beimengung kleiner Mengen des als Hauptproduct entstehenden jodwasserstoffsauen Sparteinjodäthylats, welches einen Jodgehalt von 49,04 pC. besitzt (das Spartein-

monojodhydrat verlangt 35,08 pC.) und nur durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren entfernt werden kann.

Dafs dieses secundäre Product in der That ein Salz der Sparteinbase selbst darstellt, welches sich durch gleichzeitige Betheiligung des Alkohols an der Reaction gebildet hat, geht unzweifelhaft aus seinem Verhalten gegen Alkalilösungen hervor; dieselben scheiden ein schwereres, weifses, in Aether leicht lösliches Oel ab, welches durch seine Reactionen gegen Pikrinsäure, Goldchlorid, Quecksilberchlorid u. s. w. unschwer als Spartein erkannt wurde; mit Jodmethyl vermischt, erstarrte es alsbald zu einem Krystallbrei des unten beschriebenen Sparteinjodmethylats. — Vielleicht ist die Formel dieses Jodhydrats zu verdoppeln, so dafs es als eine Verbindung des Dijodhydrats mit Spartein erscheint; diese Auffassung ist durch die neuerdings mitgetheilten Beobachtungen S k r a u p 's *) über die Bildung des basisch jodwasserstoffsäuren Thallins nahegelegt.

Um die Bildung des jodwasserstoffsäuren Salzes zu verhüten, liefs ich Spartein und Jodäthyl in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur in Berührung, ohne selbst nach zehntägigem Stehen irgend welche Einwirkung zu beobachten; schliefst man das Lösungsmittel jedoch aus, so scheiden die Componenten nach kurzer Zeit weifse Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser die Form glasglänzender, dicker Prismen annehmen, die — dem Ergebnifs der Analyse zufolge — das Monojodäthylat des Sparteins von der Formel $C_{15}H_{26}N_2$, JC_2H_5 repräsentiren.

0,1465 g gaben 0,0891 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{26}N_2$, JC_2H_5	
J	32,56	32,86.

Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol äusserst leicht, in Aether und Natronlauge unlöslich; letztere scheidet sie aus der wässerigen Lösung in krystallinischen Flocken ab. Er-

*) Monatshefte f. Chem. 1885, 775.

wärmt man bei der Darstellung, so verschwinden die Anfangs gebildeten Nadeln und beim Verdunsten hinterbleibt ein gelbbraunes Oel.

Sparteimonojodmethylat entsteht wesentlich leichter; es scheidet sich beim Vermischen der Generatoren momentan als ein Haufwerk glänzender Nadelchen aus; zur Darstellung liefs man Spartein und Jodmethyl einige Tage in methylalkoholischer Lösung stehen und gewann durch langsames Verdunsten wasserhelle, glasglänzende, farblose Tafeln, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurden. Ihre Formel ist $C_{18}H_{26}N_2, JCH_3$.

0,152 g gaben 10,8 cbcm N bei 717 mm und 12°.

0,209 g " 0,131 g AgJ.

0,1384 g " 0,0867 g "

	Berechnet für $C_{18}H_{26}N_2, JCH_3$	Gefunden	
		I.	II.
J	33,77	33,87	33,85
N	7,44	7,58	—

Die nämliche Verbindung entsteht beim Erhitzen von Spartein und Jodmethyl auf 105° ohne Verdünnungsmittel; das Material, welches zu der unter II mitgetheilten Analyse diente, entstammt solcher Darstellungsweise.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Monojodäthylats so ähnlich, dafs auf die letzteren verwiesen werden kann. Ueber die Krystallform des Jodmethylats schreibt mir Herr Dr. Leppler gütigst :

„Krystallsystem : rhombisch; $a : b : c = 0,8989 : 1 : 1,6009$. Die nach der Basis dünn tafelförmigen Kryställchen zeigen folgende Formen : (001) OP, (111) P, (110) ∞ P, (010) ∞ P. — Die Randflächen sind trotz ihrer Kleinheit sehr eben und erlaubten befriedigende Messungen.

	Gemessen	Berechnet
P : P = (111) : ($\bar{1}$ 11) =	86°34'	—
P : OP = (111) : (001) =	67°20'	—
P : P = (111) : (1 $\bar{1}$ 1) =	76°8'	76°11'
P : ∞ P = (110) : ($\bar{1}$ 10) =	95°38'	95°38'
∞ P : ∞ P = (110) : ($\bar{1}$ 10) =	—	96°6'

Spaltbarkeit wurde nicht wahrgenommen; farblos bis hellgelb. Ebene der optischen Axen wegen der Dünne der Kryställchen nicht genau bestimmbar. Auf OP tritt ein zu einer Mittellinie gehöriges Lemniscatensystem aus, dessen Lage der rhombischen Symmetrie entspricht. — Doppelbrechung nicht stark.“

Die wässerige Lösung des Jodmethylats wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt; das Chloroplatinat scheidet sich als hellgelbrother flockiger Niederschlag ab, der so zersetzlich ist, daß er nach einigen Secunden dunkel rothbraun und bald durch Abscheidung von Platin schwarz wird.

Durch Versetzen der wässerigen Lösung des Jodmethylats mit frisch bereitetem Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats im Vacuum wurde das Sparteinmethyloxydhydrat als langsam krystallisirende, stark alkalische und begierig Kohlensäure anziehende, zerfließliche Masse erhalten; das Carbonat bildet eisblumenartige Nadeln.

Zum Schlufs sei erwähnt, daß bei Oxydation des Sparteins mit Kaliumpermanganat, gleichviel ob man in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung operirte und unabhängig von der Wahl der Temperatur-, Mengen- und Concentrationsverhältnisse stets als Hauptproduct Oxalsäure erhalten wurde, neben welcher in geringer Menge eine zweite Säure entstand, die durch den beim Erhitzen mit Calciumhydrat auftretenden Geruch unzweifelhaft als Pyridinderivat charakterisirt ist. Bei allen Oxydationsversuchen war intensiver Acetamidgeruch zu beobachten.

Die Erschöpfung des Materials setzte der weiteren Verfolgung dieser Erscheinungen ein Ende.

(Geschlossen am 8. September 1886.)