

XLVII.

Einwirkung der Haloidverbindungen des
Aethyls und Amyls auf einige
Pflanzenalkaloide.

Von

H. How.

(Chem. Gaz. 1854. No. 285, 321. No. 286, 341. No. 287, 365.)

In Anschluss an seine frühern Versuche (s. dies. Journ. LIX, 489) hat der Vf. weiterhin das Verhalten des Jodäthyls gegen Papaverin, Narcotin, Cotarnin und Strychnin und des letztern gegen Chloramyl untersucht und dabei folgende Resultate erhalten.

Papaverin und *Jodäthyl*. Uebergiesst man in einer Röhre Papaverin mit Weingeist und Jodäthyl und erhitzt die zugeschmolzene Röhre längere Zeit im Wasserbade, so erhält man eine Lösung, aus welcher beim Erkalten nichts krystallisirt, die aber, wenn man einen grossen Antheil von Jodäthyl abdestillirt, zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese ist (im Gegensatz zum Papaverin) leicht löslich in heissem Wasser und liefert aus absolutem Alkohol rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $C_{40}H_{22}NO_8J$. Werden die trocknen Krystalle 100° C. ausgesetzt, so färben sie sich braun; aus ihrer Lösung fällt Ammoniak Papaverin, welches sich durch sein Verhalten gegen $H\ddot{S}$ und gegen Salpetersäure hinlänglich kenntlich macht.

Bei der Zersetzung des Papaverins mit Jodäthyl unter Anwesenheit wässerigen Weingeists geschah die Bildung des Jodwasserstoff-Papaverins unter Bildung von Weingeist $C_{40}H_{21}NO_8$, C_4H_5J und $2H = C_{40}H_{21}NO_8HJ$ und $C_4H_6O_2$. Ob aber bei Ausschluss jeglichen Wassers, wobei sich ebenfalls das Jodwasserstoffsalt bildete, die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich ging $C_{40}H_{21}NO_8$, C_4H_5J und $C_4H_6O_2 = C_{40}H_{21}NO_8HJ$ und $2.C_4H_5O$, wagt der Vf. nur zu

muthmassen, nicht zu entscheiden, da die geringe Menge der in Arbeit genommenen Substanzen die Auffindung des Aethers sehr erschwerte.

Narcotin und Jodäthyl. Das Verhalten des Narcotins gegen Jodäthyl ist dem des Papaverins sehr ähnlich. Fein pulverisirtes Narcotin mit absolutem Alkohol und Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre ungefähr 20—30 Minuten bis 100° erhitzt, liefert eine Lösung aus welcher beim Erkalten vierseitige Prismen auskrystallisiren. Diese sind unverändertes Narcotin. Die Mutterlauge aber enthält das Jodwasserstoff-Narcotin, welches aus Alkohol, Wasser und Aether nicht krystallisirt zu erhalten war. Der Vf. stellte daher aus der wässrigen Lösung mittelst salpetersauren Silberoxyds und Chlorwasserstoffsäure die salzsaure Verbindung dar und mit dieser ein Platindoppelsalz, welches aus sehr verdünnter Lösung als gelbes amorphes Pulver sich ausschied, 15,58 p. C. Platin enthielt, also der Formel $C_{46}H_{25}NO_{14}HCl + PtCl_2$ entsprach.

Cotarnin und Jodäthyl. Behandelt man Cotarnin wie die beiden vorher genannten Alkaloide und destillirt den Ueberschuss von Alkohol und Jodäthyl ab, so erhält man eine rothbraune, ölige, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem unlösliche Masse, welche unter keinen Umständen krystallisirt. Sie ist das Jodwasserstoff-Cotarnin und giebt auf analoge Art wie Narcotin ein Platindoppelsalz, welches der Formel $C_{26}H_{13}NO_6HCl + PtCl_2$ entspricht.

Die Bildung der jodwasserstoffsäuren Salze der drei Alkaloide bei Anwesenheit von Wasser beruht möglicher Weise auf der Wechselwirkung zwischen Jodäthyl und Wasser, welche nach Frankland bei 150° C. die Bildung von Aether und Jodwasserstoffsäure hervorruft. Und vielleicht bewirkt die Anwesenheit einer Basis jene Zersetzung auch bei niedrigerer Temperatur.

Strychnin und Jodäthyl. Behandelt man Strychnin mit Jodäthyl und Alkohol in einem verschlossenen Rohre bei 100°, so scheidet sich nach 20 Minuten ein schweres krystallinisches Pulver aus und die Reaction ist beendet, wenn das Pulver sich völlig in siedendem Wasser löst. Beim Erkalten erhält man seidenglänzende weisse Krys-

talle, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{46}H_{27}N_2O_4J$ haben, in 100 Th.:

	Gefunden.	Berechnet.
C	56,27	56,31
H	5,60	5,50
O		6,55
N		5,71
J	25,98	25,93

also die Jodwasserstoffverbindung des *Aethylstrychnins* sind $C_{42}^{H_{21}}C_4H_5N_2O_4HJ^*$). Die Krystalle sind wasserfrei, in 50—60 Th. kochenden und in 170 Th. Wassers von +15° C., ebenfalls in rectificirtem Weingeist löslich, unveränderlich an der Luft, schmelzen jenseits 100° und schwärzen sich unter Ausstossung eines dicken alkalischen Dampfes von widerlichem Geruch und Bildung eines gelben Sublimats. Durch Alkalien wird diese Jodverbindung nicht zersetzt, aber aus ihrer Lösung gefällt. Dagegen wird durch Silberoxyd die Basis abgeschieden, deren Eigenschaften später angeführt werden sollen.

Die *Aethylstrychninsalze* zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie krystallisiren und rein erhalten werden können.

Die *salpetersaure* Verbindung, welche ebenfalls wasserfrei ist, erhält man durch Zersetzung der vorigen mittelst warmer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in schönen farblosen Prismen, die so wenig in kaltem Wasser löslich sind, dass man die Basis mit einigen Tropfen Salpetersäure aus Lösungen fällen kann. Sie bestehen aus $C_{46}H_{26}N_2O_4\ddot{H}\ddot{N}$.

Die *chromsauren* Salze der Basis entstehen beim Vermischen ihrer Salzlösungen mit $K\ddot{C}r$ oder $K\ddot{C}r_2$. Das saure chromsaure Aethylstrychnin scheidet sich in schönen goldgelben Tafeln aus concentrirten, in Büscheln von Na-

*) Später (s. weiter unten) betrachtet der Vf. die Verbindungen des Strychnins mit Alkoholradicalen anders und darnach würde diese Formel als Jodverbindung eines Radicals Aethylstrychniums so lauten $C_{42}H_{21}NO_4\{C_4H_5\} NJ$.

deln aus verdünnten Lösungen aus. Es ist wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser löslich und besteht lufttrocken aus $C_{46}H_{26}N_2O_4\dot{H}\ddot{C}r + \dot{H}\ddot{C}r + 2\dot{H}$, bei 100° verliert es 2 Atome Wasser. Es ist also nicht analog dem $\dot{K}\ddot{C}r_2$ ein wasserfreies Salz. Das *neutrale* chromsaure Salz scheidet sich selbst aus verdünnten Lösungen in kurzen gelben Prismen aus.

Das *Platindoppelsalz* fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der chlorwasserstoffsauen Basis als dicker gelber Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird, aus verdünnten Lösungen sogleich in sternförmigen Gruppen wasserfreier Nadeln $C_{46}H_{27}N_2O_4Cl + PtCl_2$.

Die *salzsaure* Verbindung bildet sehr lösliche Nadeln und giebt mit Sublimat einen krystallinischen Niederschlag mit Goldchlorid glänzende Prismen, die *schwefelsaure* ist weniger löslich, die *essigsäure* unkrystallisirbar.

Das *neutrale kohlen saure Salz* des Aethylstrychnins ist von geringer Beständigkeit, es zerlegt sich beim Abdampfen zum grossen Theil, indem die Flüssigkeit röthlichgelb wird und weisse Flocken sich ausscheiden, die eine neue Basis zu sein scheinen.

Das *säure kohlen saure Salz* ist etwas beständiger und liefert beim Verdampfen im Vacuo oder Wasserbad eine grösstentheils farblose krystallinische Masse, die, obwohl nicht zerfliesslich, doch äusserst leicht in Wasser, auch in absolutem Alkohol löslich ist, und bei Zusatz von Aether in farblosen Prismen, $C_{46}H_{26}N_2O_4\dot{H}\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$, sich ausscheidet.

Bei diesem Anlass prüfte der Vf. die Angaben der Lehrbücher, nach welchen kohlen saures Strychnin in schönen Krystallen erhalten werden soll, wenn man in Wasser, welches Strychnin enthält, Kohlensäure einleitet. Diese Krystalle sind aber nichts als die unveränderte Basis und man erhält zwar kohlen saures Strychnin durch Zersetzung des salzsauren mittelst kohlen sauren Silberoxyds, aber nur auf kurze Zeit; bald entweicht Kohlensäure und die reine Basis sondert sich in kleinen Krystallen aus. Eben so wenig konnte der Vf. trockne kohlen saure Verbindungen des Morphins, Codeïns, Papaverins oder Narcotins erhalten.

Aethylstrychninhydrat entsteht, wenn die feste Jodwasserstoffverbindung mit feuchtem Silberoxyd wenige Minuten in Berührung bleibt. Es bildet sich eine purpurrothe Lösung, welche beim freiwilligen Verdunsten eine krystallinische purpurne Masse hinterlässt. Diese lost sich aber nie völlig wieder in Wasser, sondern es bleibt ein wenig von der obenerwähnten Substanz, der neuen Basis (s. kohlen-saures Salz) zurück, ausserdem hat das Aethylstrychnin etwas Kohlensäure angezogen.

Verdampft man die Lösung des Aethylstrychnins im Vacuo über Schwefelsäure und löst den Rückstand in absolutem Alkohol, so scheidet sich aus der purpurfarbenen Flüssigkeit während des Erkalten ein Niederschlag in farblosen Prismen aus, die im Vacuo getrocknet sehr nahe mit der Formel $C_{46}H_{27}N_2O_4OH + 3H$ übereinstimmen, sich sehr leicht in kaltem Wasser zu einer rothen Flüssigkeit lösen unter Zurücklassung weniger Flocken. Bei 100° kann die Basis von ihrem Krystallwasser nicht befreit werden, sondern fängt an sich reichlich zu zersetzen.

Die frische purpurrothe Lösung der Basis ist sehr bitter und stark alkalisch, fällt MgS , Thonerdesalze und die Salze der schweren Metalloxyde sogleich, die Lösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium erst beim Kochen und nur theilweis. Wird sie gekocht, so macht sich der Geruch einer flüchtigen Base bemerkbar. Mit Schwefelwasserstoff liefert sie ein unterschwefligsaures krystallisirbares in Alkohol lösliches Salz.

Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt diese Basis dieselbe Reaction wie das Strychnin.

Erhitzt man Aethylstrychninjodid mit überschüssigem Natronkalk in einer Retorte, so destillirt ein schweres Oel über, welches theils unlöslich, theils löslich in Säuren ist. Der lösliche Theil giebt mit Salzsäure und Platinchlorid ein unkrystallinisches Salz. Mangel an Substanz verhinderte nähere Untersuchung.

Wenn Aethylstrychnin in verschlossenen Röhren mit Jodäthyl bei 100° behandelt wird, so erhält man einige gelbliche Körner, die beim Umkrystallisiren aus heissem

Wasser in sternförmigen Prismen sich ausscheiden und nichts anderes als das Jodid des Aethylstrychnins sind. Die syropsdicke Mutterlauge der Körner hinterlässt beim Verdampfen zur Trockne einen rothen und grünen harzigen Rückstand, theils löslich, theils unlöslich in Wasser, und eine Base enthaltend, deren Jodid theilweis durch Ammoniak fällbar ist.

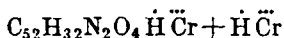
Strychnin und Chloramyl. Erhitzt man 80 Grn. fein gepulvertes Strychnin mit 2 Drachmen Chloramyl und 10 Drachmen absolutem Alkohol in einem zugeschmolzenen Gefäss bei 100° lange Zeit, so ist nach 50 Stunden das Alkaloid gelöst und nach weitem 48 Stunden die Mischung ölig geworden. Beim Erkalten scheidet sich Nichts aus und beim Abdestilliren bleibt ein Syrup zurück, der endlich zu einem krystallinischen, leicht in heissem Wasser löslichen Rückstand eintrocknet. Aus der sehr concentrirten wässrigen Lösung erhält man farblose Prismen, deren Analyse folgende Zahlen gab, bei 100° getrocknet:

			Mittel.	Atome.	Berechn.
C	69,16	69,38	69,37	52	69,41
H	7,80	7,88	7,84	34	7,56
N				2	6,22
O				5	8,92
Cl		8,03	8,03	1	7,89

entsprechend der Formel $C_{52}H_{34}N_2O_5Cl = C_{42}H_{22}N_2O_4, C_{10}H_{11}, Cl, H$. Im lufttrocknen Zustande enthält das Salz noch 7 Atome Krystallwasser. Die schiefen rhombischen Prismen haben trocken ein fettiges Aussehen, schmelzen und geben beim Erhitzen erst Wasser, dann saure und zuletzt alkalische Dämpfe von ekelerregendem Geruche und unangenehmer Wirkung auf den Schlund. Die Lösung wird durch verdünnte Alkalien nicht gefällt, durch concentrirte fällt das Salz unverändert. Silberoxyd fällt das Chlor aus und lässt die Base in Lösung.

Quecksilberchlorid verursacht in der wässrigen Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes einen weissen, in heissem Wasser löslichen krystallinischen Niederschlag, Goldchlorid einen amorphen gelben und Platinchlorid einen blassgelben von veränderlicher Zusammensetzung.

Zweifach chromsaures Amylstrychnin erhält man, wenn die Mutterlauge des ersten Salzes durch $\dot{K}\ddot{C}r_2$ gefällt wird. Es ist ein in heissem Wasser lösliches gelbes krystallinisches Salz, welches beim Glühen eine Quantität Chromoxyd hinterlässt, die auf $\ddot{C}r$ berechnet der Formel



entspricht.

Salpetersaures Amylstrychnin bildet sich durch Zersetzung des Chlorsalzes mittelst salpetersauren Silberoxyds. Es ist in kaltem Wasser nicht eben sehr löslich, aber leicht in heissem und krystallisirt in schönen strahlförmig gruppirten Nadeln, die bei 100° getrocknet aus $C_{52}H_{32}N_2O_4 \dot{H}\ddot{N} + \dot{H}$ bestehen und im lufttrocknen Zustande noch 10 Atome Wasser enthalten. Ihre Lösung wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul krystallinisch gefällt.

Amylstrychninhydrat ist in Lösung eine purpurrothe, sehr alkalische Flüssigkeit, sehr ähnlich dem Aethylstrychnin im Verhalten gegen Metallsalze und beim Verdampfen. Die alkoholische Lösung wird durch Aether in strahligen weissen Nadeln gefällt, die wahrscheinlich das Hydrat sind.

Ob durch die Einwirkung des Ammoniak das chlorwasserstoffsäure Salz unter Bildung von Amylamin und Strychnin sich zersetze, liess sich nicht genau ermitteln. Es bildeten sich stets kleine Krystalle und eine klebrige Masse, die, durch Silbersalze ihres Chlors beraubt, das Silberoxyd schnell reducirte, aber nichts Entscheidendes gab sich dabei zu erkennen.

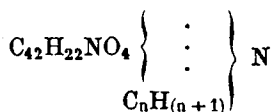
Aus seinen bisherigen Versuchen zieht der Verf. den Schluss, dass Strychnin zu den Ammoniumbasen gehört, aber eine besondere complicirte Zusammensetzung hat und zwar in der Weise, dass es aus einer stickstoffhaltigen Gruppe besteht, deren Anordnung der Elementarbestandtheile man nicht näher kennt, die aber 3 Atome Wasserstoff im Ammoniak zu ersetzen vermag, etwa so darzu-

stellen: $C_{42}H_{22}NO_4 = \begin{Bmatrix} H \\ H. \\ H \end{Bmatrix}$. Diese Gruppe ist dann mit dem

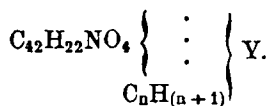
zweiten Atom Stickstoff zu Strychnin vereinigt, also

$C_{42}H_{22}NO_4 \left\{ \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \end{array} \right\} N$, und dieses Ganze ist wiederum im

Stande, mit Aethyl, Amyl u. s. w. sich zu einer Ammoniumbase zu verbinden, für welche die Formel



gilt, und in Verbindung mit irgend einem elektronegativen Element, welches wir mit Y bezeichnen,



XLVIII.

Ueber die Einwirkung des directen Sonnenlichts auf ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff.

Von

Tiffereau.

(*Compt. rend. XXXIX, p. 692.*)

Wird ein Gemisch von 3 Volumtheilen Salpetersäure und 1 Theil Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre, welche durch dasselbe zu $\frac{1}{5}$ ihres Volumens angefüllt ist, der directen Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so zersetzt sich die Salpetersäure, salpetrigsaure Dämpfe entwickeln sich und Untersalpetersäure wird gebildet. Die salpetrigsauren Dämpfe und die Untersalpetersäure destilliren mit dem Schwefelkohlenstoff in den obern Theil der Röhre. Die Dämpfe werden in Folge des Druckes zu einer blau-grünlichen Flüssigkeit verdichtet,