

471. Felix Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

a) Reduction des Sparteins.

Da es beim Nicotin gelungen war durch Reduction eine Beziehung dieses Alkaloids zum Piperidin festzustellen, so wurde ein ähnlicher Versuch mit Spartein vorgenommen. Die schöne Methode der Reduction mittelst Natrium und Alkohol versagte hier den Dienst, dagegen gelang es durch Zinn und Salzsäure Wasserstoff an das Sparteinmolekül zu addiren.

Das Spartein wurde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gemischt und etwas mehr als die berechnete Menge Zinn eingetragen. Sobald die Wasserstoffentwicklung schwächer wurde, wurde die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Nach Beendigung der Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt, wobei in reichlichen Mengen ein Zinndoppelsalz in schönen, derben Krystallen auskrySTALLISIRTE; dasselbe wurde in der Wärme durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelzinn abfiltrirt, das Filtrat eingengt und durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von der Salzsäure möglichst befreit. Das so erhaltene Chlorhydrat wurde mit Kaliumnitrit behandelt, wobei sich eine Nitrosoverbindung als dickes, braunes Oel abschied. Dieselbe lässt sich nur sehr unvollkommen mit Aether, schwer aber doch vollständig mit Benzol ausschütteln. Die Nitrosoverbindung wurde in gewöhnlicher Weise in concentrirter Salzsäure gelöst, durch Chlorwasserstoff und zwar in der Wärme zerlegt, das Chlorhydrat mit Kali übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging eine in Wasser schwer lösliche, mit den Dämpfen schwer flüchtige Base über. Das Destillat wurde mit Salzsäure übersättigt, eingengt und in das Platindoppelsalz übergeführt. Dasselbe wurde schön krystallisirt erhalten; beim Erhitzen schwärzte es sich gegen 239°.

0.1396 des Salzes lieferte bei der Elementaranalyse 0.141 Kohlensäure und 0.0602 Wasser.

In Procenten:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{28}N_2(HCl)_2 \cdot PtCl_4$
C	27.5	27.88 pCt.
H	4.8	4.65 »

Eine Platinbestimmung ergab 30.18 pCt. Platin statt der berechneten 30.08 pCt. Platin.

Die gefundenen Zahlen stimmen gut auf das Chloroplatinat eines Dihydrosparteins. Da aber ein Plus von 2 Atomen Wasserstoff mit absoluter Sicherheit nicht durch die Analyse des Platindoppelsalzes

nachgewiesen werden kann, so wurde die Base selbst dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die eingeeengte Lösung des reinen Chlorhydrats mit Natron übersättigt und mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung der Base wurde mit Kali getrocknet, der Aether verdunstet und so die Base als farbloses, ziemlich dickes Oel gewonnen.

Bei der Elementaranalyse gab 0.1060 Substanz 0.2950 Kohlensäure und 0.1136 Wasser; das entspricht:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{28}N_2$
C	76.04	76.27 pCt.
H	11.9	11.86 „

Das Dihydrosparteïn ist eine secundäre Base, welche etwa bei 281—284° siedet.

Das Hydrochlorat stellt einen Syrup dar, der bei wochenlangem Stehen im luftverdünnten Exsiccator zu grossen, derben Spiessen erstarrte; an der Luft zerfliesst das Hydrochlorat sehr schnell.

Das Sulfat ist ein Syrup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war (Unterschied von dem schön krystallisirenden Sparteïnsulfat).

Das Aurat fällt beim Vermischen der Lösungen aus; es bildet farnwedelartige Krystalle, die in Wasser schwer löslich und daraus umzukrystallisiren sind. Beim Erhitzen färbt es sich gegen 130° dunkel und zersetzt sich bei 175° unter Gasentwicklung.

Das Pikrat fällt beim Vermischen einer wässrigen Pikrinsäurelösung mit einer Lösung des Hydrochlorats in dicht verfilzten Nadeln aus. Dieselben zeigen nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 123—125°; bei 215° tritt völlige Zersetzung des Pikrates ein.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt beim Vermischen concentrirter, wässriger Lösungen als Krystallpulver aus, aus verdünnteren Lösungen krystallisirt es nach mehrstündigem Stehen in langen Nadeln, die sich an den Wandungen des Gefässes ansetzen. (Unterschied vom Sparteïn, dessen Quecksilberdoppelsalz auch aus ganz verdünnten Lösungen als krystallinisches Pulver ausfällt.) Das Salz schmilzt nicht bis 250°; doch bräunt es sich schon unterhalb dieser Temperatur.

b) Oxydation des Sparteïns.

E. Bamberger, welcher zuerst Oxydationsversuche mit Sparteïn vornahm, beobachtete dabei¹⁾ Acetamidgeruch, Oxalsäure als Hauptproduct der Reaction und eine anscheinend der Pyridinreihe angehörige Säure. Ich habe diese Versuche wiederholt und kann dieselben im Grossen und Ganzen bestätigen. Wurde zur Oxydation Kaliumpermanganat in schwach schwefelsaurer Lösung angewandt, so wurde statt Oxalsäure Ameisensäure erhalten, die durch ihr Verhalten zu Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd identificirt wurde.

¹⁾ Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 235, 368—376.

Ausserdem entstand stets bei Anwendung der verschiedensten Oxydationsmittel eine Säure, die in neutraler Lösung mit Kupferacetat beim Kochen ein blaugraues, unlösliches Kupfersalz gab. Die durch Zersetzen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und vorsichtigem Eindunsten erhaltene Säure war syrupös und erstarrte selbst nach Monate langem Stehen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure nicht; ihre Salze waren entweder zerfliesslich (so das Kalium- und Natriumsalz) oder amorph und unlöslich, so dass auch sie zur Identificirung der Säure nicht benutzt werden konnten. Der Natriumprobe unterworfen, zeigten sie keine Stickstoffreaction, so dass eine der Pyridinreihe angehörige Säure nicht vorliegen konnte.

Ein Versuch, durch Destillation von Sparteinsulfat und Zinkstaub zu einer wasserstoffärmeren Base zu gelangen, führte zu keinem Resultate; zwar wurden Basen von ausgesprochenem Pyridinbasengeruch in reichlicher Menge erhalten, doch konnte daraus keine constant siedende Fraction isolirt werden.

Von besserem Erfolge begleitet, war dagegen ein Versuch, das Spartein mittelst Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren.

Bringt man zu gewöhnlichem käuflichem Wasserstoffsuperoxyd Spartein, so bemerkt man bald eine lebhafte Reaction. Man beobachtet Gasentwicklung und Abscheidung weisser Flocken, während das Spartein sich nach und nach völlig auflöst. In wenigen Stunden kann auf diese Weise eine selbst grössere Menge Spartein verarbeitet werden. Man filtrirt von den ausgeschiedenen Flocken ab, schüttelt zur Befreiung von geringen Mengen nicht veränderten Sparteins das Reactionsproduct mit Aether aus, neutralisirt die wässrige Lösung mit Schwefelsäure und dampft zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds auf dem Wasserbade ein. Dann nimmt man mit Wasser auf, fällt mit Baryumhydroxyd die Schwefelsäure und durch Einleiten von Kohlensäure den überschüssigen Baryt, filtrirt und bringt durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Lösung zum langsamen Verdunsten. Man erhält dann eine fast farblose, syrupöse Base von stark alkalischer Reaction, die krystallisirt nicht erhalten werden konnte. Sie ist mit Wasserdämpfen wenig flüchtig, lässt sich aus der wässrigen Lösung durch Kali abscheiden, doch nicht damit trocknen; sie erleidet nach längerem Stehen mit Kali vielmehr eine Zersetzung, die sich durch einen der reinen Base nicht zukommenden, wenig angenehmen Geruch deutlich kund giebt. In Aether ist die Base nicht, in Benzol und Chloroform wenig, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Die durch langes Stehen über Schwefelsäure entwässerte Base nimmt, an die Luft gebracht, sogleich wieder Wasser auf, sodass sie zur Analyse durchaus ungeeignet ist. Sie wurde daher durch die Analyse des Platin- und des Golddoppelsalzes identificirt.

Das Chloroplatinat krystallisirt in sehr charakteristischen, runden, kugelförmigen kleinen Krystallen, die aus Wasser, worin sie schwer löslich sind, umkrystallisirt werden können. Bei langsamem Verdunsten einer verdünnteren Lösung im Exsiccator erhält man das Salz in sehr hübschen, erdbeerartig zusammengesetzten Gebilden. Beim Erhitzen schwärzt es sich gegen 235° und zersetzt sich bei 245° völlig unter Gasentwicklung.

0.2872 g Chloroplatinat lieferten bei der Elementaranalyse 0.2816 g Kohlensäure und 0.1156 g Wasserstoff. Eine Platinbestimmung ergab mit 0.5382 g Substanz 0.1539 g Platin.

Demnach wurde

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
C	26.74	26.82 pCt.
H	4.46	4.15 »
Pt	28.59	28.81 »

Das Golddoppelsalz fällt beim Vermischen der Lösungen fast vollständig in dicht verfilzten Nadeln aus. Die wässrige Lösung desselben zersetzt sich allmählich, sehr schnell beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Gold. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Salzsäure schmolz das Salz bei $143-146^{\circ}$.

0.1042 Goldsalz lieferte bei der Elementaranalyse 0.1130 Kohlensäure und 0.045 Wasser. Eine Goldbestimmung ergab mit 0.1462 Substanz 0.0474 Gold.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
C	29.56	29.70 pCt.
H	4.79	4.45 »
Au	32.42	32.67 »

Das Spartein war also durch die Behandlung mit Wasserstoff-superoxyd in eine neue, sauerstoffhaltige Base übergegangen. Der innere Vorgang, der sich bei dieser Reaction abgespielt hat, ist noch nicht aufgeklärt. Ausser der durch die obige Formel ausgedrückten Annahme, wäre auch sehr wohl denkbar, dass eine im Spartein vorhandene Methylgruppe durch das Wasserstoffsuperoxyd in Carboxyl übergegangen ist; das dadurch hervorgebrachte Minus von zwei Wasserstoffatomen würde eine nur geringe Aenderung der analytischen Resultate bedingen. Es ist jedoch noch nicht gelungen, sicheren Nachweis für das Vorhandensein der Carboxylgruppe zu erhalten, und muss es weiteren Versuchen überlassen bleiben, die eine oder andere Annahme als richtig zu beweisen.

Das Sulfat der neuen Base bildet einen nicht krystallisirenden dicken Syrup. Das chlor- und bromwasserstoffsäure Salz konnten gleichfalls nicht krystallisirt erhalten werden.

Das jodwasserstoffsäure Salz ist krystallinisch; man erhält es durch Neutralisation der Base mit Jodwasserstoffsäure und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung in farblosen, luftbeständigen, federartigen Krystallen, deren Kiel an der einen Seite Fahnen, an der andern Zacken aufweist. Beim Erhitzen färbt es sich bei 75° hellbraun und sintert etwas zusammen; bei 121—122° schmilzt es zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether kaum löslich.

Das Pikrat wurde durch Zusammenbringen von wässriger Pikrinsäurelösung mit einer Lösung des salzsauren Salzes dargestellt. Es setzt sich nach einiger Zeit an den Wandungen des Gefässes in sehr hübschen kleinen sternförmigen Warzen ab, die bei 118.5° zu sintern beginnen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das Quecksilberdoppelsalz zeichnet sich durch grosse Löslichkeit in Wasser aus; es bildet Nadeln, die bei 133° zu einem dicken Tropfen zusammensintern.

Die Lösung des salzsauren Salzes der Base erzeugt mit Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid und Phosphorwolframsäure Niederschläge. Jodjodkalium erzeugt ein öliges Perjodid. Gelbes Blutlaugensalz bewirkt keine Fällung.

Ich behalte mir hierdurch ausdrücklich die Fortsetzung der Untersuchungen über diesen Gegenstand vor und hoffe der Gesellschaft demnächst weitere Mittheilungen machen zu können.

Hr. E. Merck-Darmstadt hatte die Liebesswürdigkeit, durch Uebersendung einer grösseren Quantität Spartein an Hrn. Prof. Ladenburg den Anstoss zu diesen Untersuchungen zu geben; es ist mir eine angenehme Pflicht Hrn. E. Merck an dieser Stelle dafür zu danken.

Kiel, im Juli 1887.

472. S. Gabriel und Richard Otto: Zur Kenntniss des *o*-Cyantoluols.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXIX.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Leitet man durch 100 g nahezu siedendes *o*-Cyantoluol, welches zweckmässig nach Sandmeyer's Methode unter Benutzung der vortheilhaften Vorschrift von Ernst L. Cahn¹⁾ bereitet wird, solange trockenes Chlorgas, bis eine Zunahme von etwa 30 g erreicht ist, und lässt die klare, schwachgelbe Flüssigkeit in einer Schale über Nacht

¹⁾ Ueber einige neue homologe Oxyanthrachinone; Inaug.-Diss. Berlin 1887, 25—26.