

Spaltung in Anilin und Piperidin. Aus der mit Kali genau neutralisirten Lösung liess sich das Anilin mit Aether isoliren. Der Aetherlösung wurde es mit Salzsäure entzogen und als salzsaures Salz quantitativ gewonnen. Es wurde durch die charakteristischen Reactionen des Anilins erkannt. Aus stark alkalisch gemachter Lösung wurde dann das Piperidin ausgeäthert, das sich schon durch seinen Geruch zu erkennen gab. Es wurde als salzsaures Salz isolirt und durch die Schmelzpunkte dieses Salzes (237°) und des Platindoppelsalzes (191°) identificirt. Dieselbe quantitative Spaltung ging bei der Reduction mit schwefliger Säure und mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung vor sich.

Organisches Laboratorium der kgl. Techn. Hochschule Berlin.

493. R. Wackernagel und R. Wolffenstein: Ueber die Constitution des Sparteïns.

[Vorläufige Mittheilung]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni 1904 von R. Wolffenstein.)

Das Sparteïn, das Alkaloid des Besenginsters, ist noch recht lückenhaft untersucht. Man weiss nur aus den übereinstimmenden Angaben verschiedener Forscher¹⁾, dass es eine bitertiäre Base ist, und dass es einen Pyridinring enthält. Speciell hat F. B. Ahrens²⁾ in einer längeren Reihe von Untersuchungen für die Constitution des Sparteïns noch Folgendes angegeben:

1. Das Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$, ist eine ungesättigte Base, denn es liess sich zum Dihydrosparteïn, $C_{15}H_{28}N_2$, einer secundären Base, reduciren.

2. Das Sparteïn enthält am Stickstoff eine Methylgruppe, da es beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl abspaltet unter gleichzeitiger Bildung von Norsparteïn.

3. Sparteïn bildet durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel eine Reihe von Oxydationsproducten, von denen das durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd entstehende Dioxysparteïn zwei Hydroxylgruppen enthält und sich in Dehydrosparteïn überführen lässt.

Von den übrigen Oxydationsproducten sei hier nur noch auf das von Ahrens genauer beschriebene Oxysparteïn verwiesen, bezüglich

¹⁾ Pictet-Wolffenstein, Die Pflanzenalkaloide. 2. Auflage, S. 167.

²⁾ Diese Berichte 20, 2218 [1887]; 21, 825 [1888]; 24, 1095 [1891]; 25, 3607 [1892]; 26, 3035 [1893]; 30, 195 [1897].

dessen Darstellungsweise aber das dazu verwandte Oxydationsmittel von ihm verschwiegen ist.

Betreffs des ersten Punktes, dass Spartein eine ungesättigte Verbindung sei und Wasserstoff addire, haben wir in erster Linie die von Ahrens angegebenen Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure genau durchgeführt, ohne indessen hierbei auch nur die geringste Veränderung des Sparteins bemerken zu können. Wir haben dann weiter in geeigneter Weise diese Versuche modificirt, indem wir in energischerer Weise Wasserstoff zuzuführen bestrebt waren. So wurden die zur Reduction verwandten Mengen an Zinn noch vergrößert; dann wurde, weil der Pyridinkern sich durch Natrium und Alkohol ungleich leichter reduciren lässt, mit diesen Reagentien gearbeitet und schliesslich wurde die Reduction sogar mit Kalium und Amylalkohol durchzuführen gesucht.

In allen diesen Fällen blieb das Spartein aber unverändert.

Versuch 1. Sparteinsulfat (5 g) wurde in Salzsäure gelöst und hierzu die dreifache molekulare Menge Zinn (4.2 g) zugefügt. Die Einwirkung geschah unter Erwärmen. Dann wurde das Zinn entfernt, die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt, mit Aether extrahirt, getrocknet und im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge sott hierbei bei 179° unter 23 mm Druck. Ausbeute 2.1 g (76 pCt.).

0.1935 g Sbst.: 0.5467 g CO₂, 0.1969 g H₂O.

C₁₅H₂₆N₂. Ber. C 76.92, H 11.11.

Gef. » 77.05, » 11.30.

2. In einem zweiten grösseren Versuch wurde Spartein (14 g) mit der sechsfachen molekularen Menge Zinn (42 g) wie oben in der Wärme in Salzsäurelösung behandelt. Die daraus frei gemachte Base destillirte unter 757 mm Druck bei 321—321.5°. Ausbeute 12.05 g (86 pCt.).

0.1761 g Sbst.: 0.4985 g CO₂, 0.1802 g H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 0.5658 g CO₂, 0.2045 g H₂O.

C₁₅H₂₆N₂. Ber. C 76.92, H 11.11.

Gef. » 77.20, 76.77, » 11.37, 11.30.

3. Spartein (7 g) wurde in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium (7 g) in der Hitze behandelt. Die abgeschiedene Base documentirte sich als reines Spartein.

4. Spartein (3 g) wurde in amyalkoholischer Lösung mit Natrium (7.2 g) auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt, doch auch hierbei wurde nur Spartein wiedergewonnen.

5. Spartein (5 g) wurde mit Amylalkohol und Kalium (10 g) zum Kochen gebracht. Auch hierbei blieb das Spartein unverändert.

0.1935 g Sbst.: 0.5467 g CO₂, 0.1969 g H₂O.

C₁₅H₂₆N₂. Ber. C 76.92, H 11.11.

Gef. » 77.05, » 11.30.

Die so erhaltene Base charakterisirte sich nun nicht allein durch den Siedepunkt und die Analyse als unverändertes Spartein, sondern

auch noch in den sämtlichen Eigenschaften ihrer Salze. Speciell wurde auch die Base darauf hin geprüft, ob sie event. als Beimengung eine secundäre Base enthielte, wie es das Dihydrosparteïn nach den Angaben von Ahrens sein soll. Doch weder durch Einwirkung von salpetriger Säure noch durch Schwefelkohlenstoff liess sich die geringste Menge einer solchen nachweisen.

Unsere Beobachtungen, dass Sparteïn, entgegengesetzt den bisherigen Angaben von Ahrens, sich nicht zu einer secundären Base reduciren lässt, finden eine glückliche Bestätigung in einer neueren Arbeit von Moureau und Valeur¹⁾, die ebenfalls nicht zu einem Reductionsproduct des Sparteïns gelangen konnten. Doppelt auffällig sind daher die Angaben von Ahrens, da er nicht allein die Analyse für das »Dihydrosparteïn« angiebt, sondern auch dasselbe in seinen Derivaten näher charakterisirt.

Nach diesen Versuchen schien es also festzustehen, dass das Sparteïn eine gesättigte Verbindung sein müsse, und dass die Stickstoffatome darin einfach gebunden wären. War dies aber der Fall, so musste durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Sparteïn ein Sparteïnoxid entstehen, das die Sauerstoffatome an dem fünfwerthig gewordenen Stickstoffatom enthalten sollte. Wie der Eine von uns nämlich gefunden hat, wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf organische Basen mit einfacher Stickstoffbindung ausnahmslos so ein.

Nun ist von Ahrens durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Sparteïn ein »Dioxysparteïn« erhalten worden, das die beiden Sauerstoffatome aber als Hydroxyle enthalten soll.

Wir haben zur Herstellung des Dioxysparteïns Sparteïn (20 g) mit 3-procentigem, chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd (230 g) mit einander stehen lassen, bis das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht war, was nach etwa 5 Tagen der Fall ist. Dann wurde die Lösung im Vacuum eingeeengt und schliesslich im Vacuumexsiccator zum Krystallisiren gebracht. Ausbeute 21 g. Schmp. 127—128°.

0.2937 g Sbst.: 0.7278 g CO₂, 0.2702g H₂O.

C₁₅H₂₃N₂O₂. Ber. C 67.67, H 9.77.

Gef. » 67.58, » 10.22.

Der Analyse und den übrigen Eigenschaften nach liegt in dieser Verbindung das Dioxysparteïn von Ahrens vor. Zweifellos enthält aber das Alkaloid die Sauerstoffatome am Stickstoffatom doppelt gebunden, denn durch die verschiedensten Reductionsmittel wie schweflige Säure, wie Zink und Salzsäure lässt das Dioxysparteïn sich äusserst leicht wieder in das Sparteïn überführen.

¹⁾ Journ. de Pharm. Chim. [6] 18, 508 [1903].

Dioxysparteïn (7 g) erwärmte man mit Zink (18 g) und Salzsäure auf dem Wasserbade. Die Reduction war in etwa 20 Minuten beendet, und aus dem alkalisch gemachten Reaktionsgemisch wurde die Base in gewohnter Weise ausgeäthert, getrocknet und destillirt. Sdp. 321°.

0.2315 g Sbst.: 0.6518 g CO₂, 0.2377 g H₂O. — 0.2752 g Sbst.: 27.7 ccm N (19°, 769 mm).

C₁₅H₂₈N₂. Ber. C 76.92, H 11.11, N 11.96.

Gef. » 76.79, » 11.41, » 11.71.

Polarimetrisch geprüft, zeigte das so regenerirte Sparteïn genau denselben Drehungswinkel wie das Ausgangsmaterial.

Bei der Reduction des Dioxysparteïns mit schwelliger Säure liess sich die Abspaltung des Sauerstoffatoms durch zugefügte Baryumchloridlösung direct sichtbar machen, indem hierbei sich Baryumsulfat ausschied.

Durch die Constitutionsaufklärung des Dioxysparteïns wird dasselbe nunmehr richtiger als »Sparteïnoxyd« bezeichnet werden müssen.

Es sei hervorgehoben, dass das Sparteïnoxyd im Gegensatz zum Sparteïn in Aether unlöslich ist, eine Eigenschaft, durch die sich alle Aminoxyde von den zugehörigen Aminen unterscheiden; in Chloroform ist die Base indessen wie alle Aminoxyde leicht löslich.

In dem Molekül des Sparteïns wird ferner von Ahrens eine am Stickstoff befindliche Methylgruppe angenommen. Herzig und Meyer¹⁾ untersuchten das Sparteïn nach ihrer schönen Methode auf das eventuelle Vorhandensein einer solchen *N*-Methylgruppe, konnten aber keine derartige Atomgruppe finden. Wir haben deshalb, um diesen Widerspruch aufzuklären, den Versuch von Ahrens, der ihn zur Annahme einer *N*-Methylgruppe bestimmt hat, direct nachgearbeitet.

Zu diesem Zweck wurde Sparteïn (6 g) mit 57-procentiger Jodwasserstoffsäure (46 g) in Einschmelzröhren 5 Stunden lang auf 200° erhitzt. Jodmethyl, das sich nach Ahrens dadurch bilden soll, und dessen Bildung ihn zu der Annahme einer *N*-Methylgruppe im Sparteïn veranlasste, war nicht nachzuweisen; ebensowenig das angeblich gleichzeitig resultirende Norsparteïn. Der Röhreninhalt stellt vielmehr eine zähe, an der Wandung fest haftende, braunrothe Masse dar. Dieselbe wurde, da in ihr theilweise ein Perjodid vorlag, mit schwelliger Säure und Wasser behandelt, wodurch Lösung eintrat. Eine geringe harzige Verunreinigung wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Kaliumcarbonatlösung gefällt. Hierdurch schied sich ein gut krystallisirter Körper aus, der sich bei der Analyse als Sparteïnmonojodhydrat erwies.

0.1938 g Sbst.: 0.3549 g CO₂, 0.1363 g H₂O. — 0.2894 g Sbst.: 18.7 ccm N (19°, 766.6 mm). — 0.1850 g Sbst.: 0.1199 g AgJ.

C₁₅H₂₈N₂.HJ. Ber. C 49.72, H 7.46, N 7.73, J 35.08.

Gef. » 49.94, » 7.81, » 7.5, » 35.02.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 15, 613; 16, 599.

Zur weiteren Charakterisirung dieses Monojodhydrats wurde dasselbe durch berechneten Jodwasserstoffzusatz in das in Wasser leichter lösliche Sparteindijodhydrat übergeführt.

0.2126 g Sbst.: 0.2036 g AgJ.

$C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HJ$. Ber. J 51.84. Gef. J 51.75.

Dieses Dijodhydrat erhält man auch aus dem obigen Röhreninhalt direct, wenn man denselben nach der Entfärbung mit schwefeliger Säure zur Krystallisation bringt.

Bemerkenswerth bei dem Monojodhydrat ist seine Entstehungsweise aus dem Dijodhydrat durch Zusatz von überschüssigem Kaliumcarbonat, wodurch — in der Kälte wenigstens — kein freies Spartein abgeschieden wird.

Aus diesen Versuchen, die zur Controlle wiederholt durchgeführt und quantitativ verfolgt wurden, geht hervor, dass Spartein durch Jodwasserstoffsäure — wenigstens unter den von Ahrens angegebenen Verhältnissen — keine Methylgruppe abspaltet, sondern unverändert bleibt. Daraus folgt, besonders in Verbindung mit den exacten Versuchen von Herzig und Meyer, dass Spartein keine freie Methylgruppe am Stickstoff enthält.

Wir haben schliesslich dann noch eine Beobachtung gemacht, die für die Constitutionerschiessung des Sparteins von einiger Wichtigkeit zu sein scheint. Das Spartein giebt nämlich, sowohl für sich erhitzt als mit Zinkstaub zusammen, in leichtester Weise die intensive Pyrrolreaction mit Fichtenholz. Es muss also neben dem von verschiedenen Forschern¹⁾ constatirten Pyridinring auch einen Pyrrolring besitzen.

Für die Constitution des Sparteins ergibt sich also folgendes Gesamtbild: Im Spartein liegt ein gesättigtes System vor. Das eine Stickstoffatom darin muss in einem Piperidinring, das andere in einem Pyrrolidinring enthalten sein. Die Stickstoffatome sind bitertiär, ohne dass eine freie Alkylgruppe an denselben haftet. Da nun das molekulare Verhältniss der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen ein solches ist, dass das Sparteinmolekül keine offene Seitenkette haben kann, so müssen mindestens 4 Ringe im Sparteinmolekül vorliegen. Da ferner ein aromatischer Ring im Spartein ausgeschlossen ist, denn das Vorhandensein eines solchen hätte in den Oxydationsproducten des Alkaloïds in irgend einer Form zum Ausdruck kommen müssen, da ausserdem der Siedepunkt des Sparteins für ein 4-Ringsystem äusserst niedrig ist, so kommt dem Spartein sicherlich ein bicyclisches,

¹⁾ Bernheimer, Gazz. chim. Ital. 13, 451; Bamberger, Ann. d. Chem. 235, 368; Peratoner, Gazz. chim. Ital. 22, 555.

gesättigtes Ringsystem zu. Das sind Ansichten, die in jüngster Zeit Willstätter¹⁾ und Semmler²⁾, auch von anderen Gesichtspunkten ausgehend, vertreten haben.

So scheint uns als bester Ausdruck für die Constitution des Sparteins, der allen bisherigen Reactionen Rechnung trägt, die Formel zu sein, in der 2 Norhydrotropidinringe durch eine Methylengruppe mit einander verknüpft sind. In dieser Richtung sollen auch synthetische Versuche vorgenommen werden.

In der folgenden Tabelle sind die Constanten des Sparteins und seiner Salze, die, soweit sie nicht schon bekannt waren, neu dargestellt und analysirt sind, zusammengestellt. Ferner sind darin zum Vergleich die in der vorliegenden Abhandlung erwähnten Derivate aufgenommen.

Bemerkenswerth ist, wie aus dieser tabellarischen Zusammenstellung hervorgeht, dass Ahrens weder über den Siedepunkt des Sparteins noch über den Schmelzpunkt irgend eines Sparteinsalzes eine Angabe gemacht hat.

	Freie Base	Pikrat	Chloroplatinat	Aurat	Monojodhydrat	Dijodhydrat	Oxalat (saures Salz)	Mono-brom-methylat
--	------------	--------	----------------	-------	---------------	-------------	----------------------	--------------------

Sparteïn.

Ahrens Verfasser	Keine Angaben							
	Sdp. 326° corr. bei 761 mm	199— 200°	Schwärzt sich gegen 240°; zer- setzt sich von 244— 257° voll- ständig	Bräunt sich beim Erhitzen; zersetzt sich von 175—184° völlig	226— 228°	257— 258°	138— 140°; kry- stallirt mit 1 Mol. Alkohol	219° unter vor- heriger theil- weiser Zer- setzung

Reductionsversuch mit Zinn und Salzsäure.

Ahrens (Dihydro- sparteïn)	Sdp. 281—284°	Schmp. 123— 125° ³⁾ . Bei 215° völlige Zer- setzung.	Schwärzt sich gegen 239°	Färbt sich gegen 130° dun- kel; zer- setzt sich bei 175°.			
Verfasser (Sparteïn)	Sdp. 320 —321.9° uncorr.	199— 200°	246— 248°	181— 184°			

¹⁾ Willstätter, diese Berichte 37, 2351 [1904].

²⁾ Semmler, diese Berichte 37, 2428 [1904].

³⁾ Der Schmelzpunkt der Pikrinsäure liegt bei 123°.

	Freie Base	Pikrat	Chloroplatinat	Aurat	Monojodhydrat	Dijodhydrat	Oxalat (saures Salz)	Mono-brom-methylat
--	------------	--------	----------------	-------	---------------	-------------	----------------------	--------------------

Entmethylierungsversuch.

Ahrens (Nor-sparteïn)	Sdp. 276°		Schwärzt sich bei 250° und zersetzt sich gleich darauf völlig.	157°				
Verfasser (Sparteïn)	Sdp. 321° uncorr.	199—200°			226—228°	257—258°	138—140°	

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Ahrens (Dioxy-sparteïn)	Schmp. 128—129°							
Verfasser (Sparteïn-oxyd)	Schmp. 127—129°							

Dioxysparteïn mit Salzsäure erhitzt.

Ahrens (Dihydro-sparteïn)	Sdp. 314—316°	200—202°	Schwärzt sich gegen 230°; zersetzt sich bei 239°	Verfärbt sich gegen 168° und zersetzt sich weiterhin	225—226°	256—258°		
---------------------------	---------------	----------	--	--	----------	----------	--	--

Sparteïnoxyd mit Zink und Salzsäure erhitzt.

Verfasser (Sparteïn)	Sdp. 320—321.5°	199—200°					138—140°	
----------------------	-----------------	----------	--	--	--	--	----------	--

Organ. Labor. d. Königl. Techn. Hochschule Charlottenburg.

494. Wilhelm Koenigs: Ueber β -Aethyl-chinuclidin.

(Eingegangen am 10. August 1904.)

Als »Chinuclidin« bezeichne ich eine Piperidinbase, von welcher sich höchst wahrscheinlich der Kern der zweiten Hälfte der China-Alkaloïde ableitet. Das Chinuclidin enthält eine Brücke von zwei Kohlenstoff-Atomen zwischen dem Stickstoff und dem γ -Kohlenstoffatom des Piperidins. Im Folgenden erlaube ich mir zu berichten