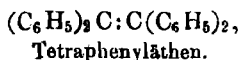


Es addirt also nicht:



Die Frage zu discutiren, in welcher Weise man sich nun diese Erscheinung erklären soll, ob auf Grund sogen. sterischer Hinderungen oder durch Annahme von dreiwertigem Kohlenstoff<sup>1)</sup>, dürfte noch zu früh sein; es wären hierzu erst noch die weiteren experimentellen Untersuchungen abzuwarten. Jedenfalls aber darf man auf die An- oder Abwesenheit von Kohlenstoffdoppelbindungen nicht ohne weiteres auf Grund der vorhandenen oder fehlenden Additionsfähigkeit von Brom schliessen.

Stuttgart, August 1904.

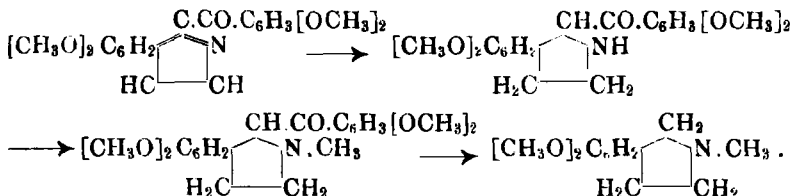
Laboratorium f. allgem. Chemie der königl. Techn. Hochschule.

#### 505. Martin Freund und Heinrich Beck: Beitrag zur Kenntniss des Papaverins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 27. Juli 1904.)

Vom Papaveraldin ausgehend, hofften wir, durch Reduction, Methylierung und darauffolgende Spaltung zu einem dem Hydrohydrastinin resp. Hydrocotarnin analogen Producte zu gelangen:



Es hat sich aber ergeben, dass das Papaveraldin bei elektrolytischer Reduction unter Eliminirung des Ketosauerstoffes in eine secundäre Base übergeht, deren Analyse zur Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_4$  führte.

Dies ist die Zusammensetzung des Tetrahydropapaverins, von welchem jedoch unsere Base durchaus verschieden ist. Es scheint demnach Isomerie vorzuliegen, doch lässt sich auf Grund der Goldschmiedt'schen Papaverinformel die Möglichkeit einer solchen nicht ersehen. Es wäre auch möglich, dass zunächst zwei Moleküle des

<sup>1)</sup> Walden, diese Berichte 35, 2027 [1903].

Papaveraldins unter Pinaconbildung zusammentreten und durch weitere Reduction einen Körper von der Formel  $(C_{20}H_{24}NO_4)_2$  bilden. Auf eine derartige Verbindung würden die bei der Analyse erhaltenen Wasserstoffzahlen allerdings schlechter stimmen.

Die neue Base, für die wir vorläufig den Namen »Isotetrahydro-papaverin« vorschlagen möchten, giebt eine Nitrosoverbindung, die sich mit alkoholischer Salzsäure wieder in das Chlorhydrat der Base spalten lässt. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base leicht. Hr. Prof. Dr. Heinz in Erlangen hatte die Güte, das Chlorhydrat der Base auf seine physiologischen Wirkungen zu prüfen. Seine Resultate sind im Anhange mitgetheilt.

#### Experimenteller Theil.

Das durch Oxydation von Papaverin nach Goldschmiedt's Vorschrift<sup>1)</sup> erhaltene Papaveraldin wurde behufs Reinigung in das Sulfat verwandelt, indem es unter Erwärmen in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst wurde. Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Salz als voluminöse Krystallmasse ab, welche abgesogen und auf Thon getrocknet wurde. Das Salz wurde nun der Reduction durch den elektrischen Strom unterworfen. Als Kathode diente ein nach Tafel's Vorschrift<sup>2)</sup> formirter 10 cm hoher und 7.5 cm im Durchmesser haltender Becher von reinem Blei, dessen Boden mit einer Glasplatte bedeckt war und in welchem eine Thonzelle, äusserer Durchmesser 5.2 cm, mit der Bleianode stand. Becher und Thonzelle waren bis circa 3 cm unter den Rand mit 10-volumprocentiger Schwefelsäure angefüllt. Die Kathodenflüssigkeit betrug circa 200 ccm. Die Kathodenoberfläche war circa 180 qcm. Der Apparat stand auf einem Wasserbade, und es wurde die Schwefelsäure auf 80—90° erwärmt. Die Stromstärke betrug 10 Ampère. In den Kathodenraum wurden nach und nach 25 g des festen Papaveraldinsulfates eingetragen. Die Operation dauerte 1—1½ Stunden. Das Ende der Reduction wird dadurch angezeigt, dass die bräunliche Farbe der Lösung in hellgelb umgeschlagen ist. Nach dem Erkalten wurde die Kathodenflüssigkeit verdünnt und mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei die Hauptmenge der neuen Base sich als schmierige Masse abschied. Der Rest der Base ist in der Flüssigkeit suspendirt und kann ausgeäthert werden. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung resultirt dann eine syrupartige, gelbbraune, klare Masse. Zur Reinigung wird die Gesamtmenge der Base (ausgeschiedene Masse und Rückstand aus der Aetherlösung) in überschüssiger, verdünnter, warmer Salzsäure gelöst und mit Kaliumnitrit im Ueberschuss versetzt. Hierbei scheidet sich die Nitrosoverbindung zunächst als plastische Masse aus, die beim Auskneten mit Wasser bald fest wird und aus wenig Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 138°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 7, 486.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2209 [1900].

0.1658 g Sbst.: 0.3878 g CO<sub>2</sub>, 0.0961 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 64.52, H 6.45.

Gef. » 63.70, » 6.48.

Durch Digeriren mit alkoholischer Salzsäure lässt sich, wie schon erwähnt, die Nitrosogruppe leicht wieder abspalten. Zu diesem Zwecke wurde die Nitrosoverbindung in einem kleinen Kölbchen unter Rückflusskühlung so lange mit starker alkoholischer Salzsäure gekocht, bis eine kleine Probe auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr gab. Das beim Verdunsten erhaltene chlorwasserstoffsäure Salz ist ziemlich rein, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden. Auf Zusatz von Kaliumjodid zur wässrigen Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes scheidet sich das Jodhydrat manchmal erst ölig, bald aber festwerdend aus, welches im Wasser sehr schwer löslich ist und sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lässt. Es bildet kleine, weisse Säulen, welche von 245° ab unter Gelbfärbung etwas sintern und bei 255° ziemlich scharf schmelzen. Zwei Analysen, mit Präparaten von verschiedener Darstellung ausgeführt, ergaben folgende Werthe:

0.1730 g Sbst.: 0.3248 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O. — 0.1568 g Sbst.: 0.2947 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>.HJ. Ber. C 50.99, H 5.30.

Gef. » 51.26, 51.20, » 5.68, 5.58.

Aus den Salzen lässt sich die Base mit Ammoniak, Natriumcarbonat oder Natronlauge abscheiden; sie wurde stets nur als zähflüssige Masse erhalten.

Ihre ätherische Lösung, mit Jodmethyl behandelt, scheidet ein hell gelbbraunes, krystallinisches Pulver ab, jedenfalls das jodwasserstoffsäure Salz der methylirten Base. Dasselbe wurde nicht näher untersucht.

Ueber die physiologischen Eigenschaften des Isotetrahydropapaverinchlorhydrats theilt Hr. Prof. Heinz Folgendes mit:

»Gelbliches Pulver, in Wasser leicht löslich, schwach sauer reagirend. Locale Wirkung: In's Auge geträufelt, anästhesirt 5-procentige Lösung nach einiger Zeit vollkommen und ziemlich anhaltend; sie reizt gleichzeitig mässig, bewirkt Zukneifen des Auges und Röthung der Bindehaut; diese Wirkung geht aber bald vorüber; das straffe Gewebe des Cornea scheint erweicht zu werden (ähnlich wie durch starke Cocainlösungen). Einen Vorzug vor anderen Anästheticis besitzt es sicher nicht.

Am Frosche zeigt sich keine betäubende Wirkung (wie beim Morphin); es tritt vielmehr eine sehr starke Steigerung der Reflexerregbarkeit ein, sodass schliesslich strychninartige Krämpfe entstehen (ähnlich wie beim Thebain). 0.001 g ist für den Frosch eine bereits stark wirkende Dosis; auf 0.0025 g tritt noch Erholung ein, 0.005 g ist für den Frosch die tödtliche Dosis. Bei 0.005 g folgt auf das Stadium der Reflexerregbarkeit und Krämpfe ein Stadium der Lähmung. Dieselbe ist hauptsächlich central, jedoch zeigt sich auch eine

Wirkung auf die motorischen Nervenenden, indem dieselben ausserordentlich starke Ermüdbarkeit zeigen (ähnlich wie bei allen Ammoniakderivaten in weitestem Sinne, primäre, secundäre, tertiäre Amine der Fett- und aromatischen Reihe etc.). Das Herz zeigt im Stadium der Lähmung starke Verlangsamung und Schwächung des Schlages, später wurmförmige »peristaltische« Bewegungen, schliesslich Stillstand.

Beim Warmblüter ist auf Dosen von 10–100 mg keine Betäubung, keine Herabsetzung der Schmerzempfindlichkeit, keine Verlangsamung der Athmung zu constatiren (wie bei Morphin). Die Athmung erscheint vielmehr auf schwache Dosen (0.01 g) beschleunigt; die Thiere sind vielmehr aufgeregt als betäubt, jedoch kommt es nicht zu Reflexübererregbarkeit und Krämpfen. Dosen über 0.1 g führen Schläffheit und lähmungsartige Schwäche, aber keine eigentliche Betäubung herbei. Das Athemcentrum wird durch kleine und mittlere Dosen in seiner Erregbarkeit nicht herabgesetzt.\*

**506. H. Moissan und M. K. Hoffmann: Ueber ein neues Molybdäncarbid, MoC.**

[Mitth. aus dem Laboratoire de Chimie Générale. Sorbonne, Paris.]

(Eingegangen am 10. August 1904.)

Wir kennen bis jetzt nur zwei oder drei Metalle, welche mit dem Kohlenstoffe mehrere Verbindungen bilden. Der Eine von uns hat dies constatirt, als er im Verlaufe seiner Untersuchungen über den elektrischen Ofen bei hoher Temperatur sehr oft eine kleine Menge derselben zu erhalten glaubte. Mittlerweile hat er das Studium dieser neuen Fragen mit Hilfe des elektrischen Ofens weiter verfolgt und gezeigt, dass mehrere Carbide von Chrom<sup>1)</sup> wie von Wolfram<sup>2)</sup> existiren.

Ein Molybdäncarbid, dessen Formel  $\text{Mo}_2\text{C}$  ist, wurde schon dargestellt, indem ein Gemenge von Molybdändioxyd und Kohle während 10 Minuten mit einem Strome von 800 Ampères und 50 Volt erhitzt wurde<sup>3)</sup>.

Als wir nun verschiedene Molybdänlegirungen näher untersuchten, hatten wir die Gelegenheit, ein neues Carbid dieses Metalls, welches der Formel MoC entspricht, darzustellen.

<sup>1)</sup> H. Moissan, Le four électrique, S. 208, Paris, G. Steinheil, 1897, auch deutsch.

<sup>2)</sup> H. Moissan, Recherches sur le tungstène [Comptes rendus 123. 13 (1896)] und P. Williams, Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène [Comptes rendus 126, 1722 (1898)].

<sup>3)</sup> H. Moissan, Préparation et propriétés du molybdène pur fondu [Comptes rendus 120, 1320 (1895)].