

## Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

### Ueber das Akonitin und das Akonin aus *Aconitum Napellus*.

Von Dr. Heinrich Schulze.

(Eingegangen den 1. III. 1906.)

(Schluß.)

#### Experimenteller Teil.

##### Darstellung von Akonitin aus Akonitknollen.

10 kg Tub. *Aconiti* plv. gr. wurden mit 12 l 95%igem Alkohol übergossen und, unter häufigem Umrühren, eine Woche stehen gelassen. Dann wurde die überstehende Flüssigkeit abgelassen, der Rückstand ausgepreßt, und der so erhaltene alkoholische Auszug nach dem Filtrieren im Vakuum bei ca. 50 mm Druck zur Sirupdicke eingedampft. Der abdestillierte Alkohol konnte zur weiteren Extraktion der Akonitknollen benutzt werden. Im ganzen wurden diese viermal ausgezogen; die beiden letzten Male unter Zusatz von etwas Weinsäure; die beiden letzten Auszüge lieferten aber nur noch geringe Mengen von Akonitin, so daß zur Darstellung des Akonitins eine zweimalige Extraktion vollständig anreichend ist. Die im Vakuum eingedickten Extrakte vereinigte man und verdünnte sie, zur Abscheidung von Fett und Harz, mit dem gleichen Volumen Wasser. Nach eintägigem Stehen hatte sich die Flüssigkeit fast vollständig geklärt und wurde dann, zur Trennung von ausgeschiedenem Harz und Fett, durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und das klare Filtrat so lange mit Petroläther ausgeschüttelt, als derselbe noch gefärbt wurde. Der hierzu gebrauchte Petroläther diente zur Auflösung des abfiltrierten Rückstandes, da in diesen Fett- und Harzmassen noch eine beträchtliche Menge von Akonitin enthalten ist. (Die so erhaltene ätherische Lösung wurde später auf dieses Alkaloid verarbeitet.)

Die vom Fett und Harz befreite, bräunlich gefärbte wässrige Lösung wurde mit starker Sodalösung so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Die Hauptmenge des Alkaloides schied sich dabei als gelblichweißer Niederschlag aus, der anfangs amorph war, allmählich aber kristallinische Struktur annahm. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit wenig Wasser und Trocknen stellte er ein gelblichweißes, mikrokristallinisches Pulver dar. Durch Lösen in

Methylalkohol und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung ließ sich das Aконитин in noch etwas gefärbten, gut ausgebildeten Krystallen erhalten, deren Menge 16 g betrug.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnte das Alkaloid in ganz schwach gelblich gefärbten, schön ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 197° erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wurde das Alkaloid in das bromwasserstoffsäure Salz übergeführt, das gut krystallisiert, und aus diesem durch Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt. Das so erhaltene Aконитин war farblos und schmolz bei 197—198°.

Die vom Alkaloidniederschlage abfiltrierte Lösung wurde viermal je eine Stunde mit dem gleichen Volumen Aether auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Den schwach gelblich gefärbten ätherischen Auszug schüttelte man zur Isolierung des aufgenommenen Alkaloids mit sehr verdünnter Salzsäure aus, befreite die salzsaure Lösung durch Erwärmen vom Aether und versetzte mit Sodalösung im Ueberschuß. Der entstandene Niederschlag wurde mit wenig Wasser gewaschen, in möglichst wenig Essigsäure gelöst, und die essigsäure Lösung dann durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung fraktioniert gefällt. Die zuerst ausgefällten Anteile, die die Hauptmenge der färbenden Stoffe enthalten, wurden gesondert verarbeitet; die später erhaltenen Anteile waren nur wenig gefärbt. Diese wurden nach dem Absaugen und Auswaschen getrocknet und in Methylalkohol gelöst. Beim Verdunsten der methylalkoholischen Lösung hinterblieb eine bräunlich gefärbte, amorphe Masse, die wahrscheinlich zum größten Teile aus Pikraконитин bestand. Durch weiteres Ausschütteln mit Aether ließ sich den Mutterlaugen noch eine weitere Menge dieser amorphen Basen entziehen.

Durch Ueberführung in das bromwasserstoffsäure Salz konnte aus diesem amorphen Gemisch noch eine kleine Menge von bromwasserstoffsäurem Aконитин gewonnen werden. Die hinterbliebene Menge von amorphen Basen gab zwar bei der hydrolytischen Spaltung beträchtliche Mengen von Benzoesäure, es gelang aber, trotz vieler Bemühungen, nicht aus ihnen Aконинchlorhydrat in krystallisierter Form zu erhalten. Daß aber in dem erhaltenen Sirup Aконин enthalten ist, geht daraus hervor, daß aus ihm durch Behandeln mit Acetylchlorid Tetraacetylakонин, wenn auch nicht in guter Ausbeute, erhalten wurde.

Die mit Aether erschöpften Mutterlaugen wurden dann wiederholt mit Chloroform ausgezogen. Aus dieser Lösung ließ sich durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure noch eine beträchtliche Menge eines amorphen, wasserlöslichen Alkaloides isolieren. Auch hier gelang

es nicht, aus diesem Basengemisch krystallisiertes Akoninchlorhydrat zu erhalten, dagegen gelang es aus diesen Basen durch Behandeln mit Acetylchlorid Tetraacetylakonin in geringer Menge darzustellen.

Eine nicht unbedeutende Menge von Akonitin war noch in den Harz- und Fettmassen, die aus den zur Darstellung der Hauptmenge des Akonitins dienenden Extrakten durch Wasser ausgefällt waren, enthalten. Zur Reindarstellung derselben wurde die Lösung dieser Massen in Petroläther mehrmals mit 1% Salzsäure ausgeschüttelt, und die schwach bräunlich gefärbte salzsaure Lösung dann vorsichtig mit Soda übersättigt, wodurch ein fast weißer mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag ausfiel, der sich als schon ziemlich reines Akonitin erwies. Nach dem Umkrystallisieren betrug die Menge desselben 3 g.

Das so erhaltene Akonitin zeigte die von Freund und Beck<sup>1)</sup> beschriebenen Eigenschaften, insbesondere auch den Schmp. 197—198°. Zufügen möchte ich nur, daß Holzgeist sich als sehr geeignetes Krystallisationsmittel erwiesen hat. Als identisch mit dem selbst dargestellten Akonitin erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol des *Aconitin. cryst. Merck ex Aconito Napello*, so daß die für die weitere Untersuchung erforderlichen größeren Mengen der Base von der Firma E. Merck, Darmstadt, bezogen werden konnten. Die Identität der beiden Präparate wurde, außer durch die Mischprobe, die den unveränderten Schmp. 197—198° zeigte, durch die Darstellung einiger Salze, die völlig übereinstimmten, sichergestellt.

Die Analyse ergab:

1.	Angew. Subst.	0,2371	gef.	0,5462	CO <sub>2</sub> ,	0,1512	H <sub>2</sub> O	=	62,86%	C,	7,13%	H.
2.	"	"	0,2284	"	0,5263	"	0,1452	"	=	62,84	"	7,11
3.	"	"	0,2366	"	0,5452	"	0,1489	"	=	62,85	"	7,04
4.	"	"	0,2042	"	0,4732	"	0,1286	"	=	63,20	"	7,05
5.	"	"	0,2243	"	0,5170	"	0,1430	"	=	62,86	"	7,13

Die Analysen 1—5 wurden im Schiffchen im offenen Rohr verbrannt, während die späteren Analysen durchweg im geschlossenen Rohr mit Kupferoxyd gemischt ausgeführt wurden. No. 1 und 2 wurden mit Akonitin Merck, das den Schmp. 193° zeigte, ausgeführt, zu No. 3—5 Akonitin Merck, zweimal umkrystallisiert, Schmp. 197—198°, benutzt.

6.	Angew. Subst.	0,1895	gef.	0,4386	CO <sub>2</sub> ,	0,1248	H <sub>2</sub> O	=	63,12%	C,	7,37%	H.
7.	"	"	0,2022	"	0,4676	"	0,1283	"	=	63,07	"	7,10
8.	"	"	0,1893	"	0,4394	"	0,1266	"	=	63,30	"	7,48
9.	"	"	0,2190	"	0,5074	"	0,1466	"	=	63,19	"	7,39
10.	"	"	0,1899	"	0,4400	"	0,1256	"	=	63,19	"	7,40

<sup>1)</sup> Ber. 27 I, 433.

No. 6—9 wurden mit selbst dargestelltem Akonitin, No. 10 mit Akonitin Merck, die beide Schmp. 197—198° zeigten, ausgeführt. Der Güte des Herrn Geheimrat E. Schmidt-Marburg verdanke ich die Resultate einiger Analysen, die er im Jahre 1883 mit von ihm selbst dargestellten, aus Holzgeist krystallisiertem Akonitin erhielt. Das Präparat zeigt Schmp. 195—196°.

1. Gefunden:	63,15%	C,	7,09%	H.
2.       "       "	63,25	"	7,12	"
3.       "       "	62,99	"	7,10	"

Diese Daten stimmen gut mit den von mir erhaltenen Analysenresultaten überein und bilden eine sehr willkommene Bestätigung derselben.

Berechnet für	$C_{84}H_{47}NO_{11}$ :	63,22%	C,	7,34%	H.
"       "       "	$C_{84}H_{45}NO_{11}$ :	63,41	"	7,05	"
"       "       "	$C_{88}H_{45}NO_{12}$ :	61,17	"	7,00	"

Eine Bestimmung des Molekulargewichtes des Akonitins nach der kryoskopischen Methode ist bereits von M. Freund und P. Beck (l. c.) ausgeführt, ich habe mich daher, um genauere Werte zu erhalten, der Titration zur Ermittlung der Molekulargröße bedient. Hierzu wurden bekannte Mengen von Akonitin in überschüssiger (150 ccm), annähernd  $\frac{n}{100}$  Schwefelsäure gelöst, auf 250 ccm aufgefüllt, und in je 50 ccm der Lösung, die nicht zur Bindung des Alkaloides verbrauchte Menge der Schwefelsäure durch Rücktitration mit  $\frac{n}{100}$  Kalilauge ermittelt. Als Indikator diente Jodeosin in ätherischer Lösung. Der Gehalt der annähernd  $\frac{n}{100}$  Schwefelsäure wurde in je 200 ccm der Säure auf gravimetrischem Wege bestimmt. Aus drei gut übereinstimmenden Analysen ergab sich der Gehalt derselben als 0,511505 g  $H_2SO_4$  im Liter. Die  $\frac{n}{100}$  Kalilauge wurde, mit Jodeosin als Indikator, so eingestellt, daß je 20 ccm der  $\frac{n}{100}$  Schwefelsäure 20 ccm der  $\frac{n}{100}$  Kalilauge bis zur eben sichtbaren Rotfärbung verbrauchten<sup>1)</sup>. Aus der zur Bindung des Alkaloides erforderlichen Menge Schwefelsäure wurde dann, unter der Annahme, daß ein Molekül der Base ein Äquivalent der Säure bindet, die Molekulargröße berechnet.

1. Angewandt je 0,11322 g Akonitin.

Verbraucht zur Bindung der Base: 1. 16,85 ccm  $\frac{n}{100}$   $H_2SO_4$ ,  
2. 16,825 ccm, 3. 16,85 ccm.

Gefundenes Molekulargewicht: 1. 644,18, 2. 645,13, 3. 644,18.

2. Angewandt je 0,10698 g Akonitin.

Verbraucht zur Bindung der Base: 1. 16,0 ccm, 2. 15,95 ccm,  
3. 16,05 ccm.

Gefundenes Molekulargewicht: 1. 641,01, 2. 643,02, 3. 639,01.

<sup>1)</sup> Wegen der zweckmäßigsten Art der Ausführung der Titration siehe Feldhaus, Dissertation. Marburg 1903.

Berechnet Mol.-Gew. für	$C_{84}H_{47}NO_{11}$ :	645,397
"	"	"
"	$C_{84}H_{45}NO_{11}$ :	643,332
"	"	"
"	$C_{85}H_{45}NO_{12}$ :	647,332.

Die Herren Privatdozent Dr. A. Schwantke und K. Schwantke-Marburg hatten die Liebenswürdigkeit, die von mir selbst dargestellten Akonitinkristalle, die aus deutscher Akonitwurzel dargestellt und aus Methylalkohol krystallisiert waren, einer eingehenden Messung zu unterwerfen. Diese Herren, denen ich auch an dieser Stelle hierfür bestens danken möchte, teilten mir über das Resultat ihrer Untersuchungen das Nachstehende mit:

## Beobachtungen von Tutton:

	Gemessen	Berechnet	Grenzen
b/p = 010:110	61 16	61 23	60 43—62 21
p/a = 110:100	28 44	28 37	27 06—29 21
b/p' = 010:120	42 53	42 30	—
b/o = 010:121	57 42	—	56 36—58 23
o/m = 121:101	32 18	32 17	31 24—32 49

Achsenverhältnis: 0,5456 : 1 : 0,3885.

## Beobachtungen von Schwantke:

	Gemessen	Berechnet	Grenzen
	61 29	61 25	60 23—62 19
	28 28	28 35	27 25—29 25
	42 23	42 32	41 43—42 58
	57 39	—	57 02—58 05
	32 21½	32 21	31 42—32 53

Achsenverhältnis: 0,54492 : 1 : 0,38917.

Aus diesen Resultaten geht mit Sicherheit hervor, daß das von Dunstan aus englischer Akonitwurzel dargestellte Akonitin, das den Messungen von A. E. Tutton zu Grunde gelegen hat, nicht nur chemisch, sondern auch krystallographisch mit deutschem krystallisiertem Akonitin völlig identisch ist. Damit ist der in jüngster Zeit von Dunstan<sup>1)</sup> aufgestellten Behauptung, daß sein englisches Akonitin von dem deutschen krystallisierten Akonitin, dem auch er jetzt die Formel  $C_{84}H_{47}NO_{11}$  bez.  $C_{84}H_{45}NO_{11}$  zuerteilt, verschieden sei, wohl endgültig der Boden entzogen worden.

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 87, 1650—53, C. 1905, II, 1802.

**Akonitinhydrobromid.**

Dieses Salz stellte ich durch Neutralisation einer methylalcoholischen Lösung von Akonitin mit verdünnter wässriger Bromwasserstoffsäure dar. Die Lösung wurde zuerst der freiwilligen Verdunstung überlassen, dann der letzte Rest des Wassers im Exsikkator über Schwefelsäure entfernt. Der aus feinen Nadelchen bestehende Rückstand wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, und die alkoholische Lösung vorsichtig mit absolutem Aether überschichtet. Ich erhielt so wasserklare, derbe, zu sägeförmigen Aggregaten vereinigte Nadelchen, die bei 206—207° unter Aufschäumen schmelzen. Aus der Analyse geht hervor, daß diese Modifikation des Akonitinhydrobromids  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser enthält. Diese Modifikation des Salzes, die noch nicht beschrieben ist, verliert ihr Krystallwasser beim Trocknen bei 110°.

Angew. Substanz 0,4052, gef. Verlust 0,0051 = 1,25% H<sub>2</sub>O.

" " 0,4572, " " 0,0057 = 1,24 " "

Berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>11</sub>HBr +  $\frac{1}{2}$  aq: 1,22% H<sub>2</sub>O.

" " C<sub>34</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>11</sub>HBr +  $\frac{1}{2}$  aq: 1,23 " "

Durch Lösen des Salzes in Wasser erhält man bei der freiwilligen Verdunstung desselben das Akonitinhydrobromid in schönen, sechsseitigen, tafelförmigen Kryställchen, deren Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 115—120°, ebenfalls bei 206 bis 207° gefunden wurde. Die wasserhaltige Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; es beginnt bei ca. 160° an zu sintern, schmilzt aber erst gegen 200° vollständig. Es enthält 2 $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser.

Angew. Substanz 0,5267, gef. Verlust 0,0311 = 5,90% H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>11</sub>HBr + 2 $\frac{1}{2}$  aq: 5,84% H<sub>2</sub>O.

" " C<sub>34</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>11</sub>HBr + 2 $\frac{1}{2}$  aq: 5,85 " "

Die Elementaranalysen wurden mit bis zur Konstanz getrocknetem Materiale ausgeführt.

1. Angew. Subst. 0,2374, gef. AgBr 0,0610 = 10,92% Br.

2. " " 0,2375, " 0,4845 CO<sub>2</sub>, 0,1484 H<sub>2</sub>O = 55,64% C, 6,99% H.

3. " " 0,2140, " 0,4384 " 0,1331 " = 55,87 " " 6,96 " "

4. " " 0,2522, " 0,5020 " 0,1468 " = 55,84 " " 6,70 " "

Die Analysen 1—3 wurden mit aus Akonitin Merck, No. 4 wurde mit aus selbst vorbereitetem Akonitin dargestelltem Hydrobromid ausgeführt. Die aus den beiden Ausgangsmaterialien erhaltenen Salze erwiesen sich durch Krystallform und Schmelzpunkt der getrockneten Salze, sowie durch die Mischprobe als völlig übereinstimmend.

Berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>11</sub>HBr: 56,17% C, 6,66% H, 11,01% Br.

" " C<sub>34</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>11</sub>HBr: 56,33 " " 6,40 " " 11,04 " "

" " C<sub>33</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>12</sub>HBr: 54,37 " " 6,36 " " 10,98 " "

**Aконитинаurichlorid.**

Durch die Arbeiten von W. R. Dunstan und H. Jowett<sup>1)</sup>, sowie von M. Freund und P. Beck sind mehrere Modifikationen dieses Salzes bekannt geworden. Da es für die Zwecke der vorliegenden Arbeit nur darauf ankam, die Identität des käuflichen Aконитins Merck ex Aconito Napello mit sicher aus Aconitum Napellus dargestelltem Alkaloid nachzuweisen, sowie darum die empirische Zusammensetzung des Aконитins zu ermitteln, so beschränkte ich mich darauf, die sogenannte  $\alpha$ -Modifikation des Aконитinaurichlorids darzustellen.

Eine Lösung von Aконитин in Aceton wurde mit einem sehr geringen Ueberschusse von Salzsäure versetzt und etwas mehr als die berechnete Menge von Goldchloridlösung zugegeben. Beim freiwilligen Eindunsten der Lösung schieden sich lange, goldgelbe Nadelchen ab, die bei 136,5° schmelzen. Entgegen den Angaben von Dunstan und in Uebereinstimmung mit den Angaben von Freund enthält das Salz drei Moleküle Krystallwasser, die es langsam bei 115° abgibt.

Auch hier erwiesen sich die aus selbst dargestelltem Aконитин erhaltenen Präparate und die, die aus Aконитин Merck bereitet waren, als völlig übereinstimmend.

1. Angew. Subst.	0,3196,	gef. Verlust	0,0160 = 5,06 % H <sub>2</sub> O.
2. " "	0,3882, " "	0,0191 = 4,92 " "	
3. " "	0,3945, " "	0,0201 = 5,09 " "	
	Berechnet für C <sub>84</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>11</sub> HAuCl <sub>4</sub> + 3 aq: 5,20 % H <sub>2</sub> O.		
	" " C <sub>84</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>11</sub> HAuCl <sub>4</sub> + 3 aq: 5,21 " "		

Für die Elementaranalysen wurde bei 115° bis zur Konstanz getrocknetes Material verwendet.

4. Angew. Subst.	0,2380,	gef. 0,0474 Au = 19,91 % Au.
5. " "	0,2334, " "	0,0468 " = 20,05 " "
6. " "	0,2248, " "	0,0450 " = 20,06 " "
7. " "	0,2653, " "	0,3992 CO <sub>2</sub> , 0,1244 H <sub>2</sub> O = 41,04 % C, 5,25 % H.
8. " "	0,3036, " "	0,4600 " 0,1408 " = 41,32 " " 5,19 " "
9. " "	0,2496, " "	0,3712 " 0,1087 " = 41,37 " " 4,97 " "

Die Analysen No. 3 und No. 9 wurden mit aus selbst dargestelltem Aконитин bereitetem Aurichloriderivat ausgeführt.

Berechnet für	C <sub>84</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>11</sub> HAuCl <sub>4</sub> :	41,40 % C, 4,90 % H, 20,01 % Au.
" "	C <sub>84</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>11</sub> HAuCl <sub>4</sub> :	41,49 " " 4,71 " " 20,05 " "
" "	C <sub>88</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>13</sub> HAuCl <sub>4</sub> :	40,11 " " 4,69 " " 19,97 " "

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. London 63, 994—998 und London chem. Soc. 7 II, 95; C. 93 II, 587; C. 95 I, 694.

### Akoninchlorhydrat.

Anfänglich wurde zur hydrolytischen Spaltung des Akonitins das Verfahren von Dunstan und Passmore <sup>1)</sup> benutzt. Als weit zweckmäßiger hat sich jedoch folgende Abänderung des Verfahrens derselben erwiesen.

20 g Akonitin wurden in Portionen von je 5 g im Porzellanbecher abgewogen, dazu die zwanzigfache Menge Wasser gegeben, und das Alkaloid in diesem möglichst fein verteilt. Die so hergerichteten Becher wurden im Dampftopf 5—6 Stunden lang auf einen Druck von 6—7 Atmosphären (160—170°) erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt der Becher nur schwach gelblich gefärbt; am Boden hatte sich eine geringe Menge einer teerartigen Masse abgesetzt. Die Inhalte der vier Becher wurden vereinigt, mit 40 ccm <sup>n</sup>/1 Salzsäure versetzt und eingedampft.

Beim Erkalten der auf ein kleines Volumen eingeeengten Lösung krystallisierte Benzoezäure aus, von der ich die Flüssigkeit durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether befreite. Nachdem dann der gelöste Aether durch einen Luftstrom verjagt war, wurde mit wenig Tierkohle aufgeköcht und filtriert. Die so erhaltene Lösung, die fast farblos war, hinterließ beim Eindampfen einen nur sehr wenig gefärbten Sirup, aus dem beim Erkalten schön glänzende, ziemlich große Krystalle des Akoninchlorhydrates auskrystallisierten.

Ausbeute an krystallisiertem Salz 15—15,5 g = 85—88 % der theoretischen Ausbeute.

Diese Abänderung der Methode von Dunstan und Passmore vermeidet einerseits die Unbequemlichkeit des Arbeitens mit Einschlußröhren und gestattet gleichzeitig, größere Mengen von Akonitin auf einmal zu verarbeiten, andererseits liefert sie weit weniger gefärbte Lösungen und deshalb bessere Ausbeuten.

Das salzsaure Akonin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, der Schmelzpunkt liegt bei 175—176°.

Das Akoninchlorhydrat enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die selbst bei 115—120° noch nicht völlig entweichen. Das bei dieser Temperatur bis zur Konstanz getrocknete Salz gibt Werte, die zwischen 1½—2 aq liegen <sup>2)</sup>.

Angew. Subst. 0,3398, gef. Verlust 0,0201 = 5,5 % H<sub>2</sub>O.

„ „ 0,4152, „ „ 0,0228 = 5,49 „ „

Auch die Elementaranalyse des so getrockneten Salzes gab etwas zu geringe Werte für Kohlenstoff.

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 1892 I, 395.

<sup>2)</sup> M. Freund und P. Beck, Ber. 27, 732.

Angew. Subst. 0,2077, gef. 0,4244  $\text{CO}_2$ <sup>1)</sup> = 55,73% C.

Angew. Subst. 0,1912, gef. 0,3906  $\text{CO}_2$ , 0,1348  $\text{H}_2\text{O}$  = 55,72% C,  
7,89% H.

Leicht und vollständig verliert dagegen das Salz sein Krystallwasser beim Erhitzen auf 100° im Vakuum.

1. Angew. Subst. 0,4723, gef. Verlust 0,0288 = 6,09%  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. " " 0,4596, " " 0,0279 = 6,07 " "

3. " " 0,4176, " " 0,0262 = 6,27 " "

Berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_9\text{HCl} + 1\frac{1}{2}\text{aq}$ : 4,80%  $\text{H}_2\text{O}$ .

" "  $\text{C}_{25}\text{H}_{89}\text{NO}_9\text{HCl} + 1\frac{1}{2}\text{aq}$ : 4,82 " "

" "  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_9\text{HCl} + 2\text{aq}$ : 6,30 " "

" "  $\text{C}_{25}\text{H}_{89}\text{NO}_9\text{HCl} + 2\text{aq}$ : 6,32 " "

4. Angew. Subst. 0,2230, gef. 0,4580  $\text{CO}_2$ , 0,1532  $\text{H}_2\text{O}$  = 56,02% C, 7,68% H.

5. " " 0,2102, " 0,4318 " 0,1472 " = 56,02 " " 7,83 " "

6. " " 0,2204, " 0,4540 " 0,1559 " = 56,18 " " 7,91 " "

7. " " 0,2208, " 0,4538 " 0,1558 " = 56,05 " " 7,89 " "

8. " " 0,2544, " 0,0668  $\text{AgCl}$  = 6,49% Cl.

9. " " 0,2754, " 0,0731 " = 6,56 " "

Das Akonin enthält vier Methoxygruppen, die sich durch siedenden Jodwasserstoff nach der Methode von Zeisel abspalten lassen.

10. Angew. Subst. 0,3547, gef. 0,6047  $\text{AgJ}$  = 22,51%  $\text{CH}_3\text{O}$  = 10,89%  $\text{CH}_3$ .

11. " " 0,3470, " 0,5972 " = 22,78 " " = 11,02 " "

Bei manchen am Stickstoff alkylierten Basen<sup>2)</sup> läßt sich das N-Alkyl schon bei längerem Kochen mit Jodwasserstoffsäure als Jodmethyl abspalten. Es wurde daher Akoninchlorhydrat im Zeisel'schen Apparat in üblicher Weise mit Jodwasserstoff gekocht. Nachdem sich die Silberlösung geklärt hatte, was nach ca. zwei Stunden der Fall war, legte ich mit frischer Silberlösung beschickte Kölbchen vor und kochte weitere sieben Stunden mit Jodwasserstoff. Es trat während dieser Zeit nicht die geringste Trübung auf, auch beim Verdünnen der Silberlösung mit Wasser trübte sich diese nicht.

12. Angew. Subst. 0,3488, gef. 0,6090  $\text{AgJ}$  = 22,72%  $\text{CH}_3\text{O}$ .

Als aber im Apparat von Herzig und H. Meyer das Akoninchlorhydrat der Prüfung auf Methylimidgruppen unterworfen wurde, zeigte sich, daß außer den vier Methoxygruppen noch eine Methylimidgruppe in ihm vorhanden ist.

13. Angew. Subst. 0,3466, gef. 0,7009  $\text{AgJ}$  = 12,92% Gesamtmethyl.

14. " " 0,3782, " 0,6540 " und 0,1366  $\text{AgJ}$  = 22,85%  $\text{CH}_3\text{O}$   
und 2,31% N.-Methyl.

<sup>1)</sup> Die Wasserbestimmung ging verloren.

<sup>2)</sup> M. Busch, Ber. 35, 1563; Goldschmidt und Hönigschmidt, Ber. 36, 1850; Decker, Ber. 36, 261, 2895.

Ber. für  $C_{25}H_{41}NO_9HCl$ : 55,99% C, 7,90% H, 6,62% Cl, 23,16%  $CH_3O$ , 2,8%  $N \cdot CH_3$ , 14,01% Gesamtmethyl.

Ber. für  $C_{25}H_{39}NO_9HCl$ : 56,20% C, 7,55% H, 6,64% Cl, 23,25%  $CH_3O$ , 2,81%  $N \cdot CH_3$ , 14,07% Gesamtmethyl.

Ber. für  $C_{24}H_{39}NO_{10}HCl$ : 53,55% C, 7,49% O, 6,59% Cl, 23,08%  $CH_3O$ , 2,79%  $NCH_3$ , 13,96% Gesamtmethyl.

### Akonin (freie Base).

Zur Darstellung von freiem Akonin wurde Akoninchlorhydrat in möglichst wenig Wasser gelöst, gesättigte Sodalösung im Ueberschuß zugegeben, und die klare Lösung oftmals (12—15 mal) mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Lösungen der Base in Chloroform wurden mit Natriumsulfat entwässert, filtriert und jede für sich, um eine eventuelle Bildung von Akoninchlorhydrat zu vermeiden, bei gelinder Wärme bis auf ein Drittel abdestilliert. Den Rückstand überließ ich der freiwilligen Verdunstung und trocknete ihn dann im Vakuum über Schwefelsäure. Die Base stellt dann einen nur wenig gefärbten Firnis dar, der zerrieben ein weißes, lockeres, ziemlich hygroskopisches Pulver gibt, das anfangs süßlichen, dann bitteren Geschmack besitzt. Infolge ihrer amorphen Beschaffenheit zeigt die Base einen von der Schnelligkeit des Erhitzens im hohen Maße abhängigen Schmelzpunkt, der bei schneller Erhitzung gegen  $130^{\circ}$  liegt. Das Akonin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich auch in Chloroform, etwas löslich in Benzol, fast unlöslich in Aether und Petroläther.

### Salze des Akonins.

Zur Darstellung des Akoninhydrobromids wurde freies Akonin in Wasser gelöst und mit verdünnter Bromwasserstoffsäure neutralisiert. Aus der auf ein kleines Volumen eingengten Lösung schieden sich nach dem Erkalten bei der freiwilligen weiteren Verdunstung des Wassers glänzende, ziemlich große, derbe Krystalle aus, die denen des Chlorhydrates sehr ähnlich sind. Das Salz enthält, wie es scheint,  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser, die es bei  $100^{\circ}$  im Vakuum abgibt. Das bis zur Konstanz getrocknete Salz schmilzt unscharf unter Aufschäumen gegen  $225^{\circ}$ .

Angew. Subst. 0,3190, gef. Verlust 0,0144 = 4,51%  $H_2O$ .

" " 0,3292, " " 0,0146 = 4,42 " "

Berechnet für  $C_{25}H_{41}NO_9HBr + 1\frac{1}{2} aq$ : 4,45%  $H_2O$ .

" "  $C_{25}H_{39}NO_9HBr + 1\frac{1}{2} aq$ : 4,46 " "

Die Br-Bestimmung im getrockneten Salze ergab:

Angew. Subst. 0,2948, gef. 0,0954 AgBr = 13,77% Br.

Berechnet für  $C_{25}H_{41}NO_9HBr$ : 13,78% Br.

" "  $C_{25}H_{39}NO_9HBr$ : 13,83 " "

Das Akoninnitrat wurde in der Weise dargestellt, daß ich eine wässerige Lösung von Akoninchlorhydrat so lange mit neutraler Silbernitratlösung versetzte, bis ein weiterer Zusatz keine Trübung mehr erzeugte. Aus der filtrierten Lösung wurde der geringe Ueberschuß von Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt, vom Schwefelsilber abfiltriert, und die klare Lösung eingedampft. Es hinterblieb eine schwach gelblich gefärbte, dickzähflüssige Masse, die auch bei langem Stehen (drei Monate) keine Abscheidung von Krystallen zeigte, auch durch Lösen der Masse in absolutem Alkohol und vorsichtiges Ueberschichten mit Aether gelang es nicht, das Salz in krystallisierter Form zu erhalten.

Das Sulfat wurde auf analoge Weise aus Akoninchlorhydrat und Silbersulfat bereitet. Auch hier gelang es nicht, den schwach gelblichen, dickflüssigen Rückstand zur Krystallisation zu bringen. W. R. Dunstan und F. W. Passmore<sup>1)</sup> haben bei der Darstellung dieses Salzes das Auftreten von feinen Nadelchen beobachtet, die sie als Krystalle des Akoninsulfates ansprechen; eine Analyse derselben haben sie nicht ausgeführt. Ich habe das Salz mehrfach in Mengen von je 10 g dargestellt, da ich dasselbe zu Oxydationen verwendet habe. Bei einigen Darstellungen wurde ebenfalls die Krystallisation von sehr geringen Mengen feiner weißer Nadelchen beobachtet, die sich jedoch als Calciumsulfat erwiesen. Dieser geringe Kalkgehalt, der 0,01 g aus 10 g Sulfat nicht überstieg, dürfte wohl aus dem Glase und der Glasur der benutzten Gefäße stammen.

Das Akoninaurichlorid fällt aus konzentrierteren Lösungen des salzsauren Salzes als gelber amorpher Niederschlag aus, der in Wasser schwer, in Alkohol und Aceton leicht löslich ist, sich aber aus diesen Lösungsmitteln nur in amorpher Form abschied.

Weitere Salze des Akonins wurden, da sie ein größeres Interesse nicht besitzen, nicht dargestellt.

### Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin auf Akonin.

1 g Akoninchlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst, 0,13 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g krystallisierte Soda zugegeben, und die Mischung 2 Stunden im Reagenzglase im Wasserbade erhitzt. Beim Eindampfen der Lösung auf ein kleines Volumen schied sich ein gelbliches (fast farbloses) Oel aus, das beim Erkalten wieder in Lösung ging. Die erkaltete Lösung trübte sich beim Erwärmen sofort wieder. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit Aether ausgezogen, und die ätherische Lösung dann mit sehr verdünnter Salzsäure aus-

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 1892, I, 395.

geschüttelt. Die so erhaltene wässrige Schicht hinterließ nach dem Eindunsten eine geringe Menge von Akoninchlorhydrat, das durch Krystallform und Schmp.  $175,5^{\circ}$  identifiziert wurde. Die ätherische Schicht war ohne Rückstand flüchtig. Der mit Aether extrahierten Lösung ließ sich durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform und nachfolgendes Ausschütteln der Chloroformschicht mit verdünnter Salzsäure eine beträchtliche Menge von Akoninchlorhydrat entziehen. Die Bildung eines Oxims findet demnach unter den angegebenen Bedingungen nicht statt.

Zur weiteren Prüfung auf Ketongruppen wurde Akoninchlorhydrat und die entsprechende Menge entwässerten Natriumacetates in Eisessig gelöst, Phenylhydrazin zugegeben und einige Zeit gekocht. Eine Einwirkung ließ sich jedoch nicht wahrnehmen; bei Wasserzusatz blieb die Mischung vollständig klar.

Ebenso verlief der Versuch als Wasser an Stelle von Eisessig als Lösungsmittel angewandt wurde. Auch hier ließ sich, selbst bei längerem Erwärmen, eine Einwirkung nicht feststellen.

#### **Einwirkung von salpetriger Säure auf Akonin.**

0,2 g Akoninchlorhydrat wurden in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen 10%iger Salzsäure versetzt, und zu der stark abgekühlten Lösung einige Körnchen Kaliumnitrit zugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wurde erst mit Aether, dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Beide Lösungsmittel hinterließen beim freiwilligen Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand, der die Liebermann'sche Reaktion nicht gab. Die mit Aether und Chloroform ausgezogene Lösung wurde bei gelinder Wärme abgedunstet, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterblieb ein gelblich gefärbter, sirupartiger Rückstand, der aber ebenfalls die Nitrosoreaktion nicht gab.

Die Bildung eines Nitrosamins findet demnach nicht statt.

#### **Einwirkung von Phenylisocyanat auf freies Akonin.**

1 g Akonin löste ich in 80 ccm über Na getrocknetem Benzol und gab 1,5 g Phenylisocyanat hinzu.

Nach eintägigem Stehen wurde bei gelinder Wärme der größere Teil des Benzols abdestilliert, und die noch warme Lösung mit Petroläther bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten schied sich ein scheinbar krystallinischer Niederschlag aus, der zuerst mit einer Mischung von Petroläther und Benzol, dann mit Petroläther ausgewaschen wurde. Dieser scheinbar krystallinische Niederschlag

erwies sich aber unter dem Mikroskop als aus kleinen Kügelchen bestehend; auch bei Krystallisationsversuchen aus Petroläther + Benzol schieden sich immer wieder die erstarrten, amorphen Tröpfchen ab. Die bei verschiedenen Darstellungen dieses Körpers erhaltenen Zahlen für Stickstoff schwankten sehr; auch als Akonin mit Phenylisocyanat im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt und der als Nebenprodukt gebildete Diphenylharnstoff möglichst sorgfältig entfernt wurde, gelang es nicht, zu einem Produkt von konstanter Zusammensetzung zu gelangen, ebensowenig führte Erhitzen auf 120—130° zum Ziel.

Da ihre amorphe Beschaffenheit die weitere Untersuchung dieser Reaktionsprodukte als aussichtslos erscheinen ließ, so wurden die Versuche damit abgebrochen.

### Tetraacetylakonin.

Zwei Gramm Akoninchlorhydrat wurden in einem reichlichen Ueberschusse von Acetylchlorid gelöst, und die Lösung 36 Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann brachte ich den Röhreninhalt in ein Schälchen und ließ das überschüssige Acetylchlorid im Vakuumexsikkator verdunsten. Die zurückbleibende Masse wurde im Scheidetrichter in wenig Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung blieb eine weiße Krystallmasse zurück, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Ausbeute 1,5 g. Aus Alkohol krystallisiert, stellt der Körper ziemlich lange, weiße, seidenglänzende Nadeln dar, die bei 231—232° unter Zersetzung schmelzen. Die neue Base ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigester und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

Die zur Trockne gebrachten Mutterlaugen lieferten bei nochmaliger Behandlung mit Acetylchlorid weitere Mengen dieses Körpers. Größere Mengen davon wurden aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Akoninchlorhydrates, aus denen dieses Salz nicht mehr krystallisiert erhalten werden konnte, dargestellt. Das so erhaltene Produkt läßt sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten; auf diese Weise lassen sich die sonst kaum verwertbaren Reste von der Akonindarstellung mit Vorteil ausnutzen.

Zur Bestimmung der Acetylreste wurde ca. 0,3 des Körpers im Rundkolben mit 30 ccm frisch bereiteter, kohlenstofffreier, annähernd normaler Kalilauge verseift, die erkaltete Lösung mit Phosphorsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom, der aus ausgekochtem Wasser entwickelt wurde, und unter Anwendung eines Stutzer'schen Aufsatzes die abgespaltene Essigsäure abdestilliert. Im Destillate wurde durch

Titration mit  $\frac{n}{10}$  Kalilauge, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator, die Menge der Essigsäure bestimmt.

Die Analyse ergab:

Angew. Subst. 0,2197, gef. 0,4774  $\text{CO}_2$ , 0,1388  $\text{H}_2\text{O}$  = 59,26% C, 7,07% H.

Angew. Subst. 0,2162, gef. 0,2960 AgJ = 18,09% Methoxyl.

Angew. Subst. 0,2894, verbraucht zur Titration der abgespaltenen Essigsäure 17,5 ccm  $\frac{n}{10}$  KOH = 0,10475  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  = 36,2% Essigsäure.

Angew. Subst. 0,3122, verbraucht 18,7 ccm  $\frac{n}{10}$  KOH = 0,1127  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  = 35,85% Essigsäure.

Berechnet für  $\text{C}_{68}\text{H}_{49}\text{NO}_{18}$ : 59,34% C, 7,40% H, 18,6% Methoxyl, 35,98% Essigsäure.

Berechnet für  $\text{C}_{68}\text{H}_{47}\text{NO}_{19}$ : 59,52% C, 7,11% H, 18,65% Methoxyl, 36,09% Essigsäure.

Berechnet für  $\text{C}_{62}\text{H}_{47}\text{NO}_{14}$ : 57,36% C, 7,07% H, 18,54% Methoxyl, 35,87% Essigsäure.

In der Hoffnung, nach der Liebermann'schen Methode zu einem höher acetylierten Produkte zu kommen, wurden 1,0 salzsaures Akonin mit 2 g frisch geschmolzenem Natriumacetat und 10 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Während des Erhitzens schied sich etwas Chlornatrium aus. Dann befreite ich das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade von überschüssigem Essigsäureanhydrid und löste den gelblichen, zähen Rückstand in wenig Wasser. Die Lösung wurde im Scheidetrichter mit Aether überschichtet, Sodalösung zugegeben und sofort ausgeschüttelt. Das Ausziehen mit Aether setzte ich solange fort, als beim Abdunsten einer Probe des Aethers noch ein Rückstand hinterblieb. Die getrockneten ätherischen Lösungen wurden der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine nur wenig gefärbte, firnisartige Masse, aus der sich einige Krystalldrusen ausschieden. Beim Befeuchten mit Alkohol erstarrte das Produkt zum größten Teile in aus feinen Nadelchen zusammengesetzten halbkugeligen Krystallaggregaten. Die von wenig Oel durchtränkten Krystallmassen wurden durch Aufstreichen auf Ton und Waschen mit wenig Alkohol gereinigt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz die Substanz bei 231—232°. Ausbeute etwas über 0,6 g. Der Körper ist identisch mit Tetraacetylakonin. Die Bestimmung der gebundenen Essigsäure, die in der oben angeführten Weise vorgenommen wurde, ergab:

Angew. Subst. 0,4000 g, verbraucht zur Titration 24 ccm  $\frac{n}{10}$  KOH = gef. 0,14366 Essigsäure = 35,91%.

Es ließ sich also auch nach der Liebermann'schen Acetylierungsmethode, die häufig höher acetylierte Derivate ergibt, als sie durch Anwendung von Acetylchlorid erhalten werden können, ein solches nicht darstellen.

Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid, so fällt ein amorpher, in Wasser schwer löslicher, hellgelber Niederschlag aus, der das Tetraacetylakoninaurichlorid darstellt. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, scheidet sich aber aus diesen Lösungsmitteln beim freiwilligen Verdunsten derselben in öligler Form ab.

Das platinichlorwasserstoffsaurer Salz der Base, das ebenfalls nicht krystallisiert erhalten werden konnte, ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

### **Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Akoninchlorhydrat.**

Die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Akonin wurde hauptsächlich deshalb studiert, um durch eine Halogenbestimmung des erhaltenen Produktes in einfacher und genauer Weise Aufschluß über die Anzahl der im Akonin enthaltenen acylierbaren Hydroxylgruppen zu erhalten. Es wurden 1 g Akoninchlorhydrat mit einem reichlichen Ueberschusse von Säurechlorid drei Tage im zugeschmolzenen Rohre stehen gelassen, der ungefärbte Röhreninhalt durch Erwärmen auf dem Wasserbade von überschüssigem Chloracetylchlorid befreit, und der Rückstand in Wasser gelöst. Aus der filtrierten Lösung fiel durch Sodalösung ein weißer, amorpher Niederschlag aus, der abgesogen, mit wenig Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Der Körper ist sehr leicht zersetzlich, schon durch Erwärmen mit Alkohol wird er verändert. Aus Petroläther und Benzol, sowie aus Essigäther-Petroläther wurde der Körper nur in amorphen Flocken erhalten. Beim Stehen an der Luft zerfließt der ursprünglich in Wasser nicht lösliche Körper zu einer amorphen, schmierigen Masse, die dann zum größten Teile in Wasser löslich ist. Eine Analyse war daher nicht ausführbar.

### **Triacetylakonitin.**

4 g Akonitin wurden mit 20 cem Acetylchlorid drei Tage im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Oeffnen des Rohres brachte ich ihren Inhalt in eine Schale und erwärmte diese auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruches nach Acetylchlorid. Der im Rohre verbliebene Teil wurde ebenfalls zur Verjagung des Acetylchlorids erwärmt, wobei ein Luftstrom durch das Rohr gesogen wurde. Der farblose, zähe Rückstand wurde in Wasser gelöst, die klare Lösung im geringen Ueberschusse mit Natriumkarbonat übersättigt, und der so erhaltene weiße amorphe Niederschlag auf einem Saugfilter gesammelt, abgesogen und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde der neue Körper aus Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert. Ausbeute über 3 g.

Aus Alkohol krystallisiert die Base in feinen zu Kugeln vereinigten weißen Nadelchen vom Schmp. 207—208°.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, nicht besonders löslich in Aether, nicht löslich in Wasser, Petroläther und Ligroin.

Aus den zur Trockne gebrachten Mutterlaugen, sowie aus dem Ausschüttelungsrückstand der mit Chloroform ausgezogenen Waschflüssigkeiten von der Darstellung des Körpers, ließen sich durch Behandeln mit Acetylchlorid weitere Mengen der Base erhalten.

Da bei der geringen Differenz in der prozentischen Zusammensetzung der beiden in Frage kommenden Körper, des Diacetyl- bezw. Triacetylakonitins, die Elementaranalyse nicht zur Entscheidung darüber dienen konnte, ob der eine oder der andere Körper vorliege, so habe ich mich darauf beschränkt, die Bestimmung der abgespaltenen Säure vorzunehmen. Zur Bestimmung derselben wurde in der beim Tetraacetylakonin angegebenen Weise verfahren, nur wurde, wegen der schweren Löslichkeit des Körpers, die Verseifung unter Druck bei 130° vorgenommen. Die Bestimmung der Essigsäure + Benzoessäure ergab:

Angew. Subst.: 1. 0,4022 g. 2. 0,4075 g. 3. 0,4714 g.

Verbraucht zur Titration der Säuren:

1. 24,9 ccm  $n_{10}$  KOH. 2. 25,5 ccm  $n_{10}$  KOH. 3. 30,8 ccm  $n_{10}$  KOH.

Ber. Verbrauch für Triacetylakonitin: 1. 26,1 ccm. 2. 26,5 ccm. 3. 30,6 ccm.

" " " Diacetylakonitin: 1. 22,1 " 2. 22,4 " 3. 25,9 "

In einem Falle versuchte ich auch eine Trennung der Essigsäure von der Benzoessäure. Das Destillat wurde oftmals mit größeren Mengen von Ligroin ausgeschüttelt, und die wässrige Lösung dann titriert. Die Trennung gelingt offenbar nur unvollkommen, denn der gefundene Wert für Essigsäure ist zu hoch.

Angew. Subst. 0,3651. Verbraucht zur Titration der Essigsäure 19,7 ccm  $n_{10}$  KOH = 0,11792 g Essigsäure = 32,30% Essigsäure.

Berechnet für  $C_{47}H_{58}NO_{14}$  31,12% Essigsäure.

" "  $C_{47}H_{51}NO_{14}$  31,20% "

Daß in dem Körper Triacetylakonitin vorliege, wird ferner durch die Analyse seines Goldchloriddoppelsalzes bestätigt. Dieses wurde durch Zutropfenlassen einer salzsauren Lösung der Base zu überschüssiger Goldchloridlösung als amorpher, gelber Niederschlag erhalten, der abgesogen und mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen wurde. Nach dem Trocknen stellt das Salz ein amorphes, kanariengelbes Pulver dar, das in Alkohol und Aceton leicht löslich ist. Es gelang nicht, das Salz krystallisiert zu erhalten; aus Alkohol und aus Aceton scheidet sich der Körper beim freiwilligen Verdunsten des

Lösungsmittels als amorphe, ölig-harzige Masse aus. Beim Erhitzen verändert es von 125° an die Farbe und sintert zwischen 140 und 145° zu einer dunkelfarbigem Masse zusammen, ohne jedoch einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen.

Der Goldgehalt, der bei zwei Präparaten verschiedener Darstellung vermittelt wurde, gab für Substanz, die im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Konstanz getrocknet war, folgende Werte. (Beim Trocknen bei 100° verändert die Substanz unter Abgabe von Salzsäure die Farbe, und Gewichtskonstanz wird nicht erreicht.)

	Angew. Subst.	0,3822,	gef. Au	0,0671 = 17,55% Au.	
	" "	0,3132,	" "	0,0551 = 17,68 " "	
Berechnet für	Triacetylakonitinaurichlorid	$C_{40}H_{58}NO_{14}$	H Au Cl <sub>4</sub>	17,74% Au.	
" "	" "	$C_{40}H_{51}NO_{14}$	H Au Cl <sub>4</sub>	17,76 " "	
" "	Diacetylakonitinaurichlorid	$C_{28}H_{51}NO_{13}$	H Au Cl <sub>4</sub>	18,44 " "	
" "	" "	$C_{28}H_{46}NO_{13}$	H Au Cl <sub>4</sub>	18,47 " "	

Das Platinchloriddoppelsalz des Triacetylakonitins wird beim Fällen einer etwas konzentrierteren Lösung des Chlorhydrates der Base mit Platinchlorid als fleischfarbener amorpher Niederschlag erhalten, der in Wasser nicht unbedeutend, in Alkohol und Aceton leicht löslich ist. Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gab es schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure ab, und gab daher bei der Analyse einen zu hohen Gehalt an Platin.

### Tetraacetylpirakonitin.

Das zur Darstellung des Tetraacetylpirakonitins verwendete Pirakonitinhydrobromid stellte ich in folgender Weise dar: 5 g Akonitin wurden mit der zwanzigfachen Menge Wasser im Autoklaven 2½ Stunde auf zwei Atmosphären Druck erhitzt. Es war dann vollkommene Lösung des Akonitins eingetreten. Den Inhalt des Porzellanbechers versetzte ich dann mit etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure und dampfte auf ein kleines Volumen ein. Die konzentrierte Lösung wurde nach dem Erkalten einmal mit Aether ausgeschüttelt, um die geringe Menge der abgespaltenen Benzoesäure zu entfernen, dann mit Soda alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether ausgezogen. Die ätherischen Lösungen, die das Pirakonitin enthalten, wurden vereinigt, filtriert und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Pirakonitin hinterblieb als wenig gefärbter, in Wasser unlöslicher Firnis, der in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst wurde. Aus der eingedampften Lösung krystallisierten farblose, derbe Prismen des Salzes aus. Schmp. 232°; bei einer zweiten Darstellung wurde ebenfalls Schmp. 232° bemerkt.

Ausbeute etwas über vier Gramm des Hydrobromids.

Der mit Aether ausgezogene Rückstand enthält noch etwas Akonin, das als Akoninchlorhydrat gewonnen werden konnte. 2,5 g des so gewonnenen Pikrakonitinhydrobromids wurden mit einem reichlichen Ueberschusse von Acetylchlorid im geschlossenen Rohre vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur wenig Druck. Den fast farblosen Röhreninhalt befreite ich durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade vom überschüssigen Acetylchlorid und löste den schwach gelblich gefärbten Rückstand in Wasser. Durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung wurde die klare Lösung alkalisch gemacht, und der entstandene weiße Niederschlag mit Chloroform ausgeschüttelt; die Extraktion mit Chloroform wurde noch mehrmals wiederholt. Die Chloroformschichten, die das Acetylderivat enthalten, trocknete ich mit Natriumsulfat, destillierte dann von dem klaren Filtrate den größten Teil des Chloroforms ab und überließ den Rückstand der freiwilligen Verdunstung. Es hinterblieb eine weiße Krystallmasse, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Feine weiße Kryställchen, die bei 207—208° schmelzen, der Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Krystallisieren aus Alkohol nicht.

Ausbeute 1.9 g umkrystallisiertes Produkt.

Das Tetraacetylpikrakonitin zeigt in seinen Eigenschaften und Aussehen die allergrößte Aehnlichkeit mit dem Triacetylakonitin. Als gleiche Mengen von Triacetylakonitin und von Tetraacetylpikrakonitin aus Alkohol zusammenkrystallisiert wurden, zeigten das Gemisch der beiden Körper, reines Triacetylakonitin und reines Tetraacetylpikrakonitin gleichzeitig neben einander am gleichen Thermometer erhitzt, den gleichen Schmp. 207—208°. Die beiden Verbindungen sind demnach identisch, nicht wie W. R. Dunstan und F. Carr<sup>1)</sup> angegeben, isomer.

Die Analyse ergab:

Angew. Subst. 0,3000, gef. 0,3609 AgJ = 15,89% Methoxyl.  
 " " 0,4328, verbraucht zur Titration der abgespaltenen  
 Säuren 27,5 ccm  $\frac{n}{10}$  KOH.

Berechnet für  $C_{40}H_{68}NO_{14}$ : 16,08% Methoxyl.

" "  $C_{40}H_{61}NO_{14}$ : 16,13 " "

Berechneter Verbrauch an  $\frac{n}{10}$  KOH 28,1 ccm.

Die Bestimmung der Essigsäure + Benzoesäure erfolgte in derselben Weise, wie beim Triacetylakonitin.

Zum weiteren Vergleich der beiden Körper wurden 0,5 g Tetraacetylpikrakonitin in der eben ausreichenden Menge Salzsäure gelöst

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. London, 67, 459—467.

und in überschüssige Goldchloridlösung eingetropf, der entstandene gelbe Niederschlag abgesogen und mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen stellte das Salz ein kanariengelbes, nicht wie von Dunstan (l. c.) angegeben weißes, amorphes Pulver dar, das unscharf gegen  $140^{\circ}$  schmilzt. In seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften gleicht es dem Triacetylakonitinaurichlorid, das unscharf zwischen  $140$  bis  $145^{\circ}$  schmilzt, durchaus. Dunstan gibt (l. c.) für sein farbloses „Aurichloridderivat“ des Triacetylakonitin den Schmelzpunkt  $225^{\circ}$  an. Ein derartiges Salz konnte nicht erhalten werden. Zur Goldbestimmung wurde das Präparat im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet.

Angew. Subst. 0,3542, gef. 0,0638 Au = 18,01% Au.

Berechnet für  $C_{40}H_{58}ON_{14}HAuCl_4$ : 17,74% Au.

„ „  $C_{40}H_{51}NO_{14}HAuCl_4$ : 17,76 „ „

### Einwirkung von Brom auf freies Akonin.

2 g Akonin wurden in 50 ccm Chloroform gelöst, und eine 5%ige Lösung von Brom in Chloroform<sup>1)</sup> in kleinen Portionen zugesetzt. Verbraucht wurden bis zum deutlichen Ueberschuß an Brom ungefähr 14 g der Lösung. Beim Einfallen der ersten Tropfen färbte sich die Flüssigkeit rötlich, bei weiterem Zusatz schied sich an den Gefäßwänden eine gelbliche harzige Masse ab, und die Lösung färbte sich unter Trübung orangefarbig. Eine Entwicklung von Bromwasserstoff war nicht zu bemerken. Nach längerem Stehen klärte sich die Flüssigkeit fast vollständig und war dann nur wenig gefärbt. Die gelben Harzmassen löste ich in Alkohol und vereinigte sie mit dem geringen Rückstande, der beim Verdunsten des Chloroforms zurückblieb. In diese Lösung wurde, nach dem Verdünnen mit Wasser, Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei unter Abscheidung von Schwefel Entfärbung eintrat. Die filtrierte farblose Lösung wurde bei mäßiger Wärme auf ein kleines Volumen eingedampft; sie färbte sich dabei schwach bräunlich. Nach wochenlangem Stehen begann der Sirup zu krystallisieren und erstarrte allmählich zu einem Brei von Kryställchen, die auf Ton abgesogen und dann aus Wasser umkrystallisiert wurden. Es ließen sich so glänzende derbe Kryställchen erhalten, die dem bromwasserstoffsäuren Akonin durchaus glichen. Menge 0,7–0,8 g.

Die Analyse des noch nicht ganz reinen Salzes ergab das Vorliegen von Akoninhydrobromid.

<sup>1)</sup> Das benutzte Chloroform war mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und dann über frisch ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet worden.

Angew. Subst. 0,2636. Verlust beim Trocknen bei 100° im Vakuum 0,0130 = 4,93% H<sub>2</sub>O.

Angew. Subst. (getrocknet) 0,2447, gef. 0,0826 AgBr = 14,36% Br.

Berechnet für	C <sub>25</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>9</sub> HBr + 1½ aq:	4,45% H <sub>2</sub> O.
" "	C <sub>25</sub> H <sub>39</sub> NO <sub>9</sub> HBr + 1½ "	4,46 " "
" "	C <sub>25</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>9</sub> HBr:	13,78 " Br.
" "	C <sub>25</sub> H <sub>39</sub> NO <sub>9</sub> HBr:	13,83 " "

Die Mutterlauge des Salzes, die nicht mehr zur Krystallisation zu bringen waren, wurden durch Behandeln mit Chlorsilber in das salzsaure Salz übergeführt und zur Trockne gebracht. Der Rückstand konnte in der beim Tetraacetylakonin beschriebenen Weise in das Acetylderivat verwandelt werden. Menge des erhaltenen Produktes 0,8 g. Der Körper krystallisierte in weißen Nadelchen, die bei 231° schmolzen und sich als frei von Halogen erwiesen. Die Analyse zeigte, daß in ihm Tetraacetylakonin vorliegt.

Angew. Subst. 0,3974. Verbraucht zur Titration der abgespaltenen Essigsäure 24,3 ccm  $n_{10}$  KOH = 0,1454 g Essigsäure = 36,61%.

(Dies etwas zu hohe Resultat wurde dadurch verursacht, daß zur Verseifung des Acetylderivates kohlenensäurehaltige Kalilauge verwendet worden war.)

### Einwirkung von Methylsulfat auf Akonin.

Zunächst wurde der Versuch gemacht, das Akonin mit Methylsulfat nach Art der Schotten-Baumann'schen Methode in Reaktion zu bringen. Hierzu löste ich 2 g Akonin in wenig Wasser und setzte 10 g 10% ige Natronlauge (eine Lauge höherer Konzentration scheidet die Base aus konzentrierter Lösung aus) hinzu. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit 8 g Methylsulfat versetzt und unter häufigem Umschütteln zwei Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die alkalische Reaktion des Gemisches verschwunden, und es war noch eine beträchtliche Menge von unverbrauchtem Methylsulfat vorhanden. Es wurde daher wenig Natronlauge zugegeben und weiter geschüttelt; der Zusatz von Natronlauge wurde beim Verschwinden der alkalischen Reaktion wiederholt und mit dieser Behandlung fortgefahren, bis das Methylsulfat völlig verschwunden war. Zu der klaren Lösung setzte ich Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion zu und extrahierte im Scheidetrichter zwölfmal mit Chloroform. Die beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbliebene Masse wurde in Wasser gelöst und mit 1% iger Salzsäure neutralisiert. Da das so dargestellte Salz beim Eindampfen nur geringe Neigung zur Krystallisation zeigte, so führte ich es in der beim Tetraacetylakonin beschriebenen Weise in das Acetylderivat über.

Das erhaltene Produkt schmolz bei 231—232°; die Analyse bestätigte das Vorliegen von Tetraacetylakonin.

Angew. Subst. 0,3722, gef. Essigsäure 0,13528 g = 35,35%.

Berechnet für  $C_{88}H_{49}NO_{18}$ : 36, 5% Essigsäure.

„ „  $C_{88}H_{47}NO_{18}$ : 35,98 „ „

Da demnach auf diese Weise eine Methylierung nicht erzielt werden konnte, so wurden 2 g Akonin in 20 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und eine erkaltete Lösung von 0,5 metallischem Natrium in 10 ccm Methylalkohol, sowie 2,8 g Methylsulfat hinzugegeben. Nach einiger Zeit schied sich allmählich ein geringer flockiger Niederschlag aus. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Mischung in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei schieden sich tafelförmige Krystalle ab, die wohl aus einem Gemenge von methylschwefelsaurem und schwefelsaurem Natrium bestanden, denn nach dem Verascheln auf dem Platinblech gab der Rückstand starke Schwefelsäurereaktion. Der Verdunstungsrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und vielfach mit Chloroform ausgeschüttelt.

Beim Verdunsten des Chloroforms verblieb auch hier eine firnisartige Masse, die mit 1%iger Salzsäure genau neutralisiert wurde.

Die mit wenig Tierkohle behandelte Lösung gab nach dem Eindampfen schöne große Krystalle, die bei 175—176° schmolzen. Der Körper erwies sich als Akoninchlorhydrat.

Angew. Subst. 0,5734, gef. Verlust 0,0361 = 6,29%  $H_2O$ .

Die Chlorbestimmung im bei 100° im Vakuum getrockneten Salz ergab:

Angew. Subst. 0,3106, gef. 0,0838 AgCl = 6,67% Cl.

Die Methoxylbestimmung im krystallwasserhaltigen Salz ergab:

Angew. Subst. 0,3118, gef. 0,5028 AgJ = 21,31% Methoxyl.

Ber. für  $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl + 2 aq$ : 6,30%  $H_2O$ , 21,70% Methoxyl.

„ „  $C_{25}H_{39}NO_9 \cdot HCl + 2$  „ 6,32 „ „ 21,78 „ „

„ „  $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl$  6,62 „ Cl.

„ „  $C_{25}H_{39}NO_9 \cdot HCl$  6,64 „ „

Zuletzt wurde noch die direkte Einwirkung des Methylsulfates auf Akonin studiert. 1 g Akonin wurde im zugeschmolzenen Rohr mit einem Ueberschusse von Methylsulfat 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann noch eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt. Hierbei färbte sich das Gemisch bräunlich, gleichzeitig trat eine schön dunkelgrüne Fluoreszenz auf; offenbar war damit eine tiefergreifende Zersetzung des Körpers verbunden. Das in dem Reaktionsprodukte noch vorhandene Methylsulfat zersetzte ich durch vorsichtigen Zusatz von 10%iger Natronlauge und erschöpfte die Flüssigkeit mit Chloroform vollständig.

Die beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbliebene, gelbbräunliche, firnisartige Masse wurde in das Chlorhydrat verwandelt, das aber nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Es wurde daher versucht, es in der bekannten Weise als Acetylderivat zu isolieren. In dem erhaltenen Produkte zeigte sich auch eine geringe Menge von Kryställchen, es gelang jedoch bisher nicht, diese von den hartnäckig anhaftenden firnisartigen Verunreinigungen zu trennen.

### Einwirkung von Jodmethyl auf Akonin.

In mannigfach variiert Weise versuchte ich das Akonin durch Jodmethyl zu alkylieren. Zunächst wurden 0,1 Akonin in 3 ccm Chloroform gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl zugegeben. Da auch nach zwölfstündigem Stehen im geschlossenen Gefäß eine Einwirkung nicht zu bemerken war, so wurde das Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Auch hierbei trat keine Reaktion ein, denn nach dem Verjagen des Jodmethyls und des Chloroforms erwies sich der Rückstand als Akonin.

Da auf diese Weise eine Alkylierung nicht erreicht werden konnte, wurden eine Lösung von 1 g Akonin in 3 ccm Methylalkohol und ein reichlicher Ueberschuß von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr drei Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten teilte sich der schwach gelblich gefärbte Röhreninhalt in zwei Schichten, von denen die untere nur sehr wenig gefärbt war. Der Inhalt der Röhre, die beim Oeffnen nur wenig Druck zeigte, wurde in eine Schale gespült und mit Methylalkohol nachgewaschen. Beim freiwilligen Verdunsten im Dunkeln hinterblieb eine gelbliche firnisartige Masse, die in Alkohol sehr leicht löslich war. (Die Jodide von Ammoniumbasen sind gewöhnlich in Alkohol sehr schwer löslich.) Da das Produkt nicht krystallisiert erhalten werden konnte, so führte ich es durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Chlorsilber in das salzsaure Salz über. Dieses hinterblieb beim Verdunsten des Lösungsmittels als schwach gelblich gefärbter Sirup, der auch bei längerem Stehen nicht krystallisierte. Er wurde daher im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht, und der weiße hygroskopische Rückstand in der üblichen Weise auf das Acetylderivat verarbeitet. Das so erhaltene Produkt erwies sich durch Krystallform und Schmelzpunkt 231—232°, sowie durch Analyse als Tetraacetylakonin.

Angew. Subst. 0,3268, verbraucht zur Titration der abgespaltenen Essigsäure 19,8 ccm  $n_{10}$  KOH = 36,26% Essigsäure.

Berechnet für  $C_{88}H_{49}NO_{18}$ : 35,98% Essigsäure.

„ „  $C_{88}H_{47}NO_{18}$ : 36,09 „ „

Demnach hatte sich nur das jodwasserstoffsaurer Salz des Akonins gebildet. Da möglicherweise die Reaktion bei Ausschluß eines Lösungsmittels in anderer Weise verlaufen konnte, so erhitzte ich 1 g Akonin und 5 ccm Jodmethyl im geschlossenen Rohr eine Stunde auf 100°. Beim Erwärmen löste sich das Akonin im Jodmethyl auf, nach Verlauf einer Stunde aber hatten sich zwei Schichten gebildet, von denen die obere, gelblich gefärbte, beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrte, die alkalische Reaktion zeigte und sich als Akonin erwies. Es wurde deshalb eine gleiche Mischung im Bombenrohr eine Stunde auf 120—130° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich nur wenig Druck; neben einer nur schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit hatte sich eine schwach bräunliche harzartige Masse abgeschieden. Das Jodmethyl wurde durch Verdunstenlassen entfernt und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung zeigte saure Reaktion, in ihr waren einige, anscheinend von Perjodiden herrührende Flöckchen suspensiert, zu deren Zersetzung sie mit einigen Blasen Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Der nach dem Filtrieren und Eindampfen erhaltene Rückstand zeigte auch bei langem Stehen keine Neigung zur Krystallisation und wurde deshalb durch Umsetzung mit Chlorsilber in das salzsaure Salz verwandelt. Auch dieses krystallisierte selbst bei wochenlangem Stehen nicht; nach dem Behandeln mit Acetylchlorid in der beim Tetraacetylakonin beschriebenen Weise gelang es, neben etwas firnisartiger, spröder Masse eine reichliche Menge von Tetraacetylakonin, Schmp. 231°, zu erhalten. Als gleiche Teile des so erhaltenen Produktes und reinen Tetraacetylakonins zusammen aus Alkohol krystallisiert wurden, zeigte das so erhaltene Gemisch keine Depression des Schmelzpunktes.

### Methylpikrakonitin.

Da es von Interesse schien, zu untersuchen, ob beim Erhitzen von Akonitin mit Methylalkohol auf höhere Temperatur die gleiche Aufspaltung eintrete, wie beim Erhitzen mit Wasser, wurden 4 g Akonitin mit 30 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 120—130° erhitzt. Den nur wenig gefärbten Röhreninhalt befreite ich durch freiwillige Verdunstung von überschüssigem Methylalkohol und nahm den schwach bräunlich gefärbten, nach Benzoesäureester riechenden Rückstand unter Zugabe von einigen Tropfen Essigsäure mit Wasser auf. Die trübe Lösung wurde nach längerem Stehen filtriert, und das Filtrat mit Sodalösung im geringen Ueberschusse versetzt. Die dadurch entstandene Fällung wurde mit Aether ausgeschüttelt, der bei der freiwilligen Verdunstung des Aethers hinterbliebene Rückstand in wenig absolutem Aether gelöst und mit

Petroläther überschichtet. Die so erhaltene Krystallmasse (3 g) wurde bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert. Schmp. 210 bis 211°.

Es ist nicht ganz leicht, in dieser Weise den Körper krystallisiert zu erhalten. Besser kommt man zum Ziel, wenn man nach der folgenden Methode, die es beim Aethylpikrakonitin allein ermöglicht, die Base in krystallisierter Form darzustellen, arbeitet.

Nimmt man die Fällung der Base aus der essigsauren Lösung in der Weise vor, daß man auf dem Wasserbade erwärmt, Sodalösung im geringen Ueberschusse zugibt und die entstandene Fällung in der Flüssigkeit noch einige Zeit erwärmt, so nimmt das Produkt direkt krystallinisches Gefüge an. Die ausgewaschene und getrocknete Rohbase kann direkt aus Methylalkohol umkrystallisiert werden.

Das Methylpikrakonitin krystallisiert aus Aether-Petroläther in farblosen, rechtwinkligen Täfelchen, die zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind, aus Methylalkohol-Wasser in derben, stark glänzenden Prismen. Löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Essigester und Benzol, nicht löslich in Petroläther und Wasser. Die Analyse ergab:

Angew. Subst.	0,2308,	gef. 0,5415	CO <sub>2</sub> ,	0,1615	H <sub>2</sub> O =	63,99%	C,	7,83%	H.
" "	0,2224,	" 0,5224	" "	0,1560	" "	64,06	" "	7,84	" "
" "	0,2110	" 0,4960	" "	0,1504	" "	64,11	" "	7,97	" "
" "	0,2754	" 0,5188	AgJ =	24,89%	Methoxyl.				
" "	0,2774	" 0,5236	" "	24,94	" "				
Berechnet für	C <sub>38</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>10</sub> :	64,14%	C,	7,67%	H,	25,12%	Methoxyl.		
" "	C <sub>38</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>10</sub> :	64,35	" "	7,37	" "	25,20	" "		
" "	C <sub>32</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>11</sub> :	62,00	" "	7,32	" "	25,04	" "		

### Salze des Methylpikrakonitins.

Das salzsaure Salz wurde durch Neutralisation der freien Base mit Salzsäure erhalten. Aus der eingeeengten Lösung krystallisierten bei längerem Stehen ziemlich derbe, glänzende, rechtwinklige Täfelchen des gesuchten Salzes aus. Es enthält drei Moleküle Krystallwasser, die es beim Liegen an der Luft nicht abgibt, beim Trocknen im Vakuum bei 100° aber leicht verliert. Schmelzpunkt des getrockneten Salzes bei 190° unscharf unter Zersetzung. Das Salz schmeckt, ebenso wie das Hydrobromid, außerordentlich bitter.

Angew. Subst.	0,3038,	gef. Verlust	0,0228 =	7,50%	H <sub>2</sub> O.				
" "	0,5499	" "	0,0417 =	7,58	" "				
Angew. Subst. (getr.)	0,2717,	gef. 0,0594	AgCl =	5,40%	Cl.				
" "	0,3251	" 0,0720	" "	5,48	" "				
" "	0,2350	" 0,5200	CO <sub>2</sub> ,	0,1630	H <sub>2</sub> O =	60,35%	CO <sub>2</sub> ,	7,76%	H.

Berechnet für  $C_{88}H_{47}NO_{10}HCl + 3 aq$ : 7,63%  $H_2O$ .

" "  $C_{88}H_{45}NO_{10}HCl + 3$  " 7,65 " "

Berechnet für  $C_{88}H_{47}NO_{10}HCl$ : 60,57% C, 7,39% H, 5,42% Cl.

" "  $C_{88}H_{45}NO_{10}HCl$ : 60,75 " " 7,11 " " 5,43 " "

Das bromwasserstoffsäure Salz wurde auf analoge Weise, wie das Hydrochlorid, erhalten. Aus Wasser kleine, derbe, rechtwinklige Täfelchen, die mit denen des salzsauren Salzes isomorph sind. Auch dieses Salz enthält drei Moleküle Krystallwasser, die es beim Stehen an der Luft nicht verliert, wohl aber im Vakuum bei  $100^{\circ}$  leicht abgibt. Schmelzpunkt des getrockneten Salzes bei  $188-189^{\circ}$  unscharf unter Zersetzung.

Angew. Subst. 0,5127, gef. Verlust 0,0366 = 7,13%  $H_2O$ .

" " 0,5459 " " 0,0387 = 7,08 " "

Angew. Subst. (getr.) 0,4276, gef. 0,1159 AgBr = 11,53% Br.

" " " 0,2234 " 0,4630  $CO_2$ , 0,1436  $H_2O$  = 56,52% C, 7,19% H.

" " " 0,3310 " 0,5546 AgJ = 22,14% Methoxyl.

" " " 0,2708 " 0,4490 " = 21,91 " "

" " " 0,3230 " 0,5404 " = 22,11 " "

Ber. für  $C_{88}H_{47}NO_{10}HBr + 3 aq$ : 7,18%  $H_2O$ .

" "  $C_{88}H_{45}NO_{10}HBr + 3$  " 7,20 " "

" "  $C_{88}H_{47}NO_{10}HBr$ : 56,71% C, 6,92% H, 11,45% Br, 22,21% Methoxyl.

" "  $C_{88}H_{45}NO_{10}HBr$ : 56,87 " " 6,65 " " 11,49 " " 22,27 " "

Das Goldchloriddoppelsalz des Methylpikrakonitins, das durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid erhalten wurde, ist ein hellgelbes amorphes Pulver, das in Wasser schwer, in Alkohol und Aceton leicht löslich ist, das aber aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Das Platinchloriddoppelsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, so daß man aus verdünnten Lösungen der Base durch Platinchlorid überhaupt keinen Niederschlag erhält.

### Spaltung des Methylpikrakonitins.

Die hydrolytische Spaltung des Methylpikrakonitins ist mit ziemlichlichen Schwierigkeiten verbunden. Nach mehreren vergeblichen Versuchen, bei denen der größte Teil des Ausgangsmaterials unverändert zurückerhalten wurde, gelang es auf folgende Weise eine Spaltung der Base durchzuführen. 4 g Methylpikrakonitin wurden mit wenig Wasser fein zerrieben, soviel Essigsäure zugegeben, daß eben Lösung eintrat, und mit 200 ccm Wasser in Porzellanbechern 20 Stunden im Dampftopf auf 6—7 Atmosphären Druck erhitzt. Nach dem Er-

kalten wurde der Inhalt der Becher mit 40 ccm  $\frac{n}{1}$  Salzsäure versetzt und auf ein mäßiges Volumen eingedampft. Der erkalteten Flüssigkeit entzog ich durch Ausschütteln mit Aether die Benzoesäure und versetzte den Rückstand nach dem Verjagen des gelöstes Aethers noch warm mit Sodalösung. Es entstand ein geringer flockiger Niederschlag von unverändertem Methylpikrakonitin, das bei längerem Stehen auf dem Wasserbade krystallinische Form annahm. Hiervon wurde abfiltriert, und das Filtrat nach dem Erkalten mit Aether durchgeschüttelt, um die letzten Anteile des Ausgangsmaterials zu entfernen. Die alkalische Lösung machte ich dann schwach sauer und dampfte fast zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit reinem geglähten Sande verrieben, die Mischung etwas angefeuchtet und mit trockener Sode vermischt, die bröcklige Masse im Vakuumexsikkator getrocknet und dann im Soxleth'schen Apparate mit Chloroform extrahiert. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine rötlich gefärbte firnisartige Masse, die sich fast vollständig mit alkalischer Reaktion in Wasser löste. Die wässrige Lösung der Base wurde vorsichtig mit 1%iger Salzsäure schwach sauer gemacht, mit wenig Tierkohle behandelt und zum Sirup eingedampft. Es krystallisierten beim längeren Stehen derbe, glänzende, rhomboedrische Kryställchen aus, die bei  $175^{\circ}$  unter Aufschäumen schmolzen. Ausbeute 3 g krystallisiertes Salz. Die Analyse ergab das Vorliegen von Akoninchlorhydrat.

Angew. Subst. 0,5954, gef. Verlust 0,0366 = 6,14 %  $H_2O$ .

" " (getrocknet) 0,2460, gef. 0,4340 AgJ = 23,31 % Methoxyl.

" " " 0,2918, " 0,5117 " = 23,16 " "

Berechnet für  $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl + 2 aq$ : 6,30 %  $H_2O$ .

" "  $C_{25}H_{59}NO_9 \cdot HCl + 2 aq$ : 6,32 " "

" "  $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl$ : 6,62 % Cl, 23,16 %  $CH_3O$ .

" "  $C_{25}H_{89}NO_9 \cdot HCl$ : 6,64 " " 23,25 " "

Zur weiteren Identifizierung wurde der Rest des so erhaltenen Akoninchlorhydrates, von dem die Ausbeute im ganzen 3 g betragen hatte, in der üblichen Weise mit Acetylchlorid in das Tetraacetylakonin übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei  $231^{\circ}$  gefunden wurde. Die Analyse bestätigte das Vorliegen dieses Körpers.

Angew. Subst. 0,3294, gef. 0,4509 AgJ = 18,09 % Methoxyl.

Angew. Subst. 0,4262, verbraucht zur Titration der abgespaltenen Essigsäure 25,22 ccm  $\frac{n}{10}$  KOH = 35,57 % Essigsäure.

Es wird also auffallenderweise bei der Hydrolyse des Methylpikrakonitins nicht nur der Benzoylrest, sondern auch der an die Stelle des Acetylrestes getretene Methoxylrest abgespalten.

**Aethylpikrakonitin.**

Die Darstellung dieser Base geschah in ähnlicher Weise wie die des Methylpikrakonitins. Akonitin (4 g) erhitzte ich mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols zwei Stunden im Rohr auf 120—130°, befreite nach dem Erkalten den schwach bräunlich gefärbten Röhreninhalt bei mäßiger Wärme vom überschüssigen Alkohol und löste den bräunlichen, firnisartigen, nach Benzoesäureester riechenden Rückstand mit Hilfe von wenig Essigsäure in Wasser.

Nach einigem Stehen wurde die etwas trübe Lösung filtriert und mit Sodalösung im geringen Ueberschusse versetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das Aethylpikrakonitin ist nur schwierig in krystallisierter Form zu erhalten, es gelang dies jedoch auf folgende Weise. Die rohe Base wurde in wenig Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst und mit wenig Tierkohle behandelt. Nach dem Filtrieren wurde die noch warme Lösung mit Soda gefällt, und der entstandene Niederschlag noch einige Zeit in der Flüssigkeit erwärmt. Hierbei ballte er sich zusammen und nahm ein krystallinisches Gefüge an. Der Niederschlag wurde dann gesammelt, ausgewaschen und auf Ton abgepreßt, die getrocknete Rohbase, die noch gelblich gefärbt war, in Aether gelöst und soviel Petroläther zugegeben, daß ein Teil der Base ausgefällt wurde. Der ausgefällte Anteil riß den größten Teil der färbenden Verunreinigungen mit, so daß der in Lösung verbleibende Rest nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als farbloser Firnis zurückblieb. Dieser wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und abermals in der Wärme durch Sodalösung gefällt. Das so erhaltene krystallinische Produkt konnte nun aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Der Körper wurde so in derben, farblosen, stark glänzenden, flächenreichen Kryställchen vom Schmelzpunkt 188° erhalten. Er ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, nicht löslich in Petroläther und Wasser. Die Analyse gab folgende Werte:

Angew. Subst.	0,2080	gef.	0,4780	CO <sub>2</sub>	0,1412	H <sub>2</sub> O	=	64,22%	C	7,96%	H.
"	"	"	0,2198	"	0,5181	"	"	64,32	"	8,03	"
Berechnet für	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> NO <sub>10</sub> :		64,62%		C		7,82%		H.		
"	" C <sub>34</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>10</sub> :		64,81		" "		7,52		" "		

**Einwirkung von Hydroperoxyd auf Akonin.**

Nach mehreren Versuchen, bei denen infolge von Anwendung höherer als Zimmertemperatur nur braungefärbte, nicht krystallisierbare Produkte erhalten waren, verfuhr ich in folgender Weise.

1 g Akonin wurde in 10 ccm Wasser gelöst, und 10 ccm einer 30%igen Wasserstoffsperoxydlösung zugegeben. Es trat sofort eine Gasentwicklung auf, die nach einer Woche ihr Ende noch nicht erreicht hatte. Die Flüssigkeit wurde dann bei Zimmertemperatur über Aetzkalk verdunstet, da Trocknen, selbst bei nur mäßig erhöhter Temperatur, eine Braunfärbung und Verschmierung des Rückstandes bewirkt. Hierbei trocknete sie zu einem farblosen Firnis ein, der alkalische Reaktion zeigte, und der daher in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure im geringen Ueberschusse versetzt und abermals über Aetzkalk eingengt wurde. Es hinterblieb ein farbloser zäher Rückstand, der von undeutlichen Kryställchen durchsetzt war. Durch Abpressen auf Ton gelang es, eine geringe Menge eines weißen, undeutlich krystallinischen Salzes zu erhalten, das unscharf gegen  $165^{\circ}$  unter Dunkelfärbung schmolz. Dasselbe schied weder aus Jodkalium Jod aus, noch rief es in einem klaren Gemisch von schwefliger Säure und Chlorbaryumlösung eine Trübung hervor; demnach liegt sicher in dem Körper kein Oxyd vor. Ein Umkrystallisieren war wegen der geringen Menge des Salzes nicht möglich.

Zur Prüfung, ob in dem Reaktionsprodukt überhaupt noch unverändertes Akonin vorhanden sei, wurden die Tonplatten, die zum Abpressen des Körpers gedient hatten, mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung über Kalk verdunstet, und der zurückgebliebene, zähe Rückstand dann noch im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene stark hygroskopische Masse wurde mit der geringen Menge des krystallinischen Produktes vereinigt und in der üblichen Weise mit Acetylchlorid behandelt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden 0,2 g Tetraacetylakonin erhalten, das durch den Schmelzpunkt  $231-232^{\circ}$  identifiziert wurde. Ein zusammenkrystallisiertes Gemisch von gleichen Teilen desselben mit notorisch reinem Tetraacetylakonin zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

### Oxydation von Akonin mit Permanganat.

Akonin verhält sich gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung sehr resistent. Als eine Lösung von 0,1 g Akonin in Wasser mit Schwefelsäure angesäuert und einige Tropfen  $\frac{n}{100}$   $\text{KMnO}_4$  zugegeben wurden, nahm die Rotfärbung der Flüssigkeit erst nach 5 Minuten merklich ab, und erst nach 15 Minuten war sie fast verschwunden.

Ganz anders verhält sich Akonin in alkalischer Lösung gegen Permanganat, wobei ich in folgender Weise verfuhr. Das aus 2 g Akoninchlorhydrat dargestellte Akoninsulfat wurde in Wasser gelöst und Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Das Filtrat versetzte ich allmählich mit 2%iger Baryumpermanganatlösung in

kleinen Portionen. Es fand momentan Abscheidung von Braunstein statt, gleichzeitig trat ein intensiver Geruch nach Acetaldehyd auf. Als eine längere Zeit beständige Rotfärbung der Flüssigkeit erreicht war, wurde von dem aus  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{MnO}_2$  bestehenden Niederschlage abfiltriert, der Rückstand zur Zersetzung des Braunsteins mit schwefliger Säure behandelt, und das einen dünnen Brei darstellende Gemisch mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eingedampft. Aus dem hinterbleibenden Gemenge von Mangansulfat und Baryumsulfat ließ sich durch Extrahieren mit Aether eine geringe Menge von Oxalsäure isolieren, die durch Schmelzpunkt und Reaktion mit Chlorcalcium in essigsaurer Lösung identifiziert werden konnte.

Aus dem Filtrate, das das Hauptreaktionsprodukt enthält, wurde das Baryum durch Schwefelsäure ausgefällt und eingedampft. Der Rückstand trocknete beim freiwilligen Verdunsten zu einer amorphen, gelblichen Masse ein, in der einige wenige nadelförmige Kryställchen eingebettet waren. Diese erwiesen sich als Kaliumsulfat, da das benutzte Baryumpermanganat nicht völlig frei von Alkali war. Da die Hauptmenge nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, wurde sie durch Umsetzung mit Chlorbaryum in das salzsaure Salz übergeführt. Da auch dieses nicht krystallisiert erhalten werden konnte, so wurde versucht, das Oxydationsprodukt, das noch Alkaloidreaktionen gab, in Form des Acetylderivates rein darzustellen. Das salzsaure Salz wurde deshalb mit einem Ueberschusse von Acetylchlorid 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr stehen gelassen und dann in derselben Weise, wie beim Tetraacetylakonin, weiter verfahren. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes hinterblieb ein schwach gelblich gefärbter Körper, der zu einer harten, spröden, glänzenden Masse eintrocknete. Trotz vieler Versuche gelang es nicht, den Körper in krystallisierter Form zu erhalten; auch das Goldsalz desselben krystallisiert nicht.

### Oxydation des Akonins mit Chromsäure.

Nach einigen Vorversuchen gab eine Methode, die derjenigen, die Merling bei der Oxydation des Tropins benutzt hatte, nachgebildet war, zufriedenstellende Resultate. 2 g Akoninchlorhydrat wurden in das Sulfat verwandelt, dieses unter Zugabe von 1,5 g Schwefelsäure in 100 ccm Wasser gelöst und 1 g Chromsäure hinzugegeben. Die anfangs schön rotgelbe Flüssigkeit färbte sich beim Stehen auf dem Wasserbade allmählich grünlich, gleichzeitig trat ein, wenn auch schwacher, so doch unverkennbarer Geruch nach Acetaldehyd auf. Nach Verlauf einer Stunde war die Oxydation vollendet, und die Lösung im durchfallenden Lichte in dünner Schicht rein grün gefärbt.

Es wurde dann stark verdünnt und das Chrom und die Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser vollständig ausgefällt. Der aus Baryumsulfat und Chromhydroxyd bestehende Niederschlag wurde abgesogen und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das schwach alkalische, gelblich gefärbte Filtrat säuerte ich wieder, weil die alkalische Flüssigkeit sich beim Eindampfen zu stark färben würde, mit Schwefelsäure an und dampfte ein kleines Volumen ein. Nach dem Erkalten wurde die braungefärbte Lösung mit Aetzbaryt wieder alkalisch gemacht, wobei der charakteristische Geruch des Methylamins auftrat, der entstandene Niederschlag abgesogen, ausgewaschen, und das braungefärbte alkalische Filtrat fünfzehnmal mit reichlichen Mengen von Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten und getrockneten Chloroformlösungen hinterließen beim Verdunsten eine braune, firnartige Masse, die in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich ist. Die so erhaltene Masse, die ein Gemenge von mindestens zwei verschiedenen Basen enthält, wurde als Oxydationsprodukt I, der nicht in Chloroform übergehende Anteil, der noch in dem wässerigen Rückstande von der Ausschüttelung enthalten ist, als Oxydationsprodukt II bezeichnet.

Die alkalische Lösung des Oxydationsproduktes I wurde mit Salzsäure neutralisiert, mit wenig Tierkohle behandelt und eingedampft. Beim Stehen krystallisierten aus dem braungefärbten Sirupe winzige Nadelchen aus, die in absolutem Alkohol schwer löslich sind. Die Masse wurde daher mit Alkohol, dem etwas Aether zugesetzt war, verrieben und das Ungelöste, das aus feinen, etwas bräunlich gefärbten Nadelchen bestand, abfiltriert und mit Alkoholäther ausgewaschen, Oxydationsprodukt Ia.

Der in Alkohol leichter lösliche Anteil des Oxydationsproduktes I, den ich als Oxydationsprodukt Ib bezeichnen möchte, stellt einen in Wasser sehr leicht löslichen, stark braun gefärbten Sirup dar, der Alkaloidreaktionen gibt; bei längerem Stehen scheiden sich auch aus ihm kleine derbe Kryställchen aus, jedoch gelang es bisher infolge der sehr leichten Löslichkeit dieses Salzes nicht, es in reiner Form darzustellen. Hoffentlich wird die weitergeführte Untersuchung Klarheit über die Natur dieses Körpers schaffen.

Der Rückstand von der Ausschüttelung mit Chloroform (Oxydationsprodukt II) wurde mit Schwefelsäure vorsichtig schwach sauer gemacht, vom entstandenen Baryumsulfat abfiltriert und bei gelinder Wärme auf ein kleines Volumen eingedampft. Durch Aether und durch Chloroform läßt sich dem Rückstande, der noch Alkaloidreaktionen gibt, nur sehr wenig entziehen. Durch Lösen in Alkohol und Zugabe von Aether gelang es auch dieses Produkt in zwei Teile zu zerlegen, von denen das erste, Oxydationsprodukt IIa, in diesem

Lösungsmittel nicht löslich, das zweite, Oxydationsprodukt IIb, dagegen löslich ist.

Mit der Untersuchung dieser Produkte bin ich noch beschäftigt.

### Oxydationsprodukt Ia.

Das in der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Weise gewonnene Oxydationsprodukt Ia, das in Form des salzsauren Salzes vorliegt, wurde in einer Menge von 5% des in Arbeit genommenen Akoninchlorhydrates gewonnen. Durch Lösen in der eben ausreichenden Menge Wasser, Versetzen mit dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols und Schichten der klaren Mischung mit Aether gelang es, das Salz in feinen weißen Nadelchen vom Schmp. 213° zu erhalten. Nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum schmilzt es gegen 220° unter Aufschäumen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Es enthält drei Moleküle Krystallwasser, die es bei 100° im Vakuum leicht abgibt.

Angew. Subst. 0,4496, gef. Verlust 0,0454 = 10,09% H<sub>2</sub>O.

" " 0,5726, " " 0,0582 = 10,16 " "

" " 0,5188, " " 0,0526 = 10,13 " "

Berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>87</sub>NO<sub>8</sub>HCl + 3 aq: 9,69% H<sub>2</sub>O.

" " C<sub>24</sub>H<sub>85</sub>NO<sub>8</sub>HCl + 3 " : 9,73 " "

Angew. Subst. (getr.) 0,2752, gef. 0,0788 AgCl = 7,08% Cl.

" " " 0,2216, " 0,0634 " = 7,07 " "

" " " 0,1822, " 0,3822 CO<sub>2</sub>, 0,1248 H<sub>2</sub>O = 57,21% C, 7,66% H

" " " 0,1994, " 0,4204 " , 0,1328 " = 57,50 " " , 7,45 " "

" " " 0,2100, " 0,4430 " , 0,1436 " = 57,52 " " , 7,65 " "

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab, daß in dem Körper nur noch drei Methoxylgruppen vorhanden sind.

Angew. Subst. (getr.) 0,2548, gef. 0,3506 g AgJ = 18,18% Methoxyl.

Nach der Methode von Herzig und H. Meyer ergab sich, daß, außer den drei Methoxylgruppen noch die am Stickstoff gebundene Methylgruppe des Akonins erhalten geblieben ist.

Angew. Subst. 0,2304, gef. 0,3160 AgJ = 18,12% Methoxyl und gef. 0,0616 AgJ = 1,71% an Stickstoff gebundenes Methyl.

Wenn diese letztere Bestimmung auch nur nicht ganz zwei Drittel der berechneten Menge an Methylimid gab, so ist doch, wenigstens qualitativ, der sichere Nachweis einer Methylimidgruppe in diesem Oxydationsprodukte geliefert.

Berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>87</sub>NO<sub>8</sub>HCl: 57,17% C, 7,60% H, 7,04% Cl, 18,47% Methoxyl, 2,98% N.-Methyl.

Berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>85</sub>NO<sub>8</sub>HCl: 57,40% C, 7,23% H, 7,06% Cl, 18,55% Methoxyl, 2,99% N.-CH<sub>3</sub>.

Der Körper bildet mit Goldchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz. Die freie Base, die aus dem Chlorhydrat durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt wurde, stellt einen farblosen, in Wasser löslichen Firnis dar, der bisher nicht krystallisiert erhalten wurde.

Versuche, die Konstitution dieses Oxydationsproduktes näher zu erforschen, konnten wegen der schweren Zugänglichkeit des Körpers bisher noch nicht angestellt werden, nur das Verhalten gegen Permanganat wurde geprüft. Hierzu wurde ca. 0,05 g des Körpers mit Silbersulfat in das schwefelsaure Salz verwandelt, das überschüssige Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt, dieser dann völlig verjagt und nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure auf einige Kubikzentimeter eingedampft. Die so erhaltene Lösung zeigte gegen verdünnte Permanganatlösung energische Reduktionswirkung; demnach sind in der neuen Base Doppelbindungen im Sinne A. v. Baeyer's anzunehmen.

---

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1904 und 1905 im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor desselben, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Schmidt, für die vielfache Anregung und Förderung, die er mir in dieser Zeit hat zuteil werden lassen, auch an dieser Stelle herzlichst zu danken.

---

Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.

Mitgeteilt von O. Doebner.

## Beiträge zur Kenntnis der Schweelkohle.

Von Curt Hübner.

(Eingegangen den 10. IV. 1906.)

Unter Schweelkohle<sup>1)</sup> versteht man eine erdige Braunkohle, die sich sehr wesentlich von einer anderen Art Braunkohle, der Feuerkohle, unterscheidet. Sie ist eine bitumenhaltige Kohle, die in Schweelereien trocken destilliert wird, und bildet so das Hauptausgangsmaterial für die jetzt hochentwickelte Mineralölindustrie. Was ihr Vorkommen

<sup>1)</sup> Bei der Abfassung dieses Teiles der Arbeit dienten in der Hauptsache als Führer: Dr. W. Scheithauer, Die Fabrikation der Mineralöle u. s. w. und Max Vollert, Der Braunkohlenbergbau im Oberbergamtsbezirk Halle und in den angrenzenden Staaten.