

516 XXXV. Alkaloide complicirterer Constitution.

**Anilinschwarz**, ( $C_{30}H_{27}N_5$ ?), aus Anilin z. B. durch Kaliumchlorat unter Mitwirkung von Kupfer- oder Vanadiumsalzen erhalten, wird direct auf der Faser erzeugt; für sich dargestellt ist es ein dunkles, amorphes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

2. Oxazine.

**Phenoxazin**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} C_6H_4$ , entsteht durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Amidophenol. Blättchen, sublimirbar.

**Nilblau**,  $HN=C_{10}H_5 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} C_6H_3-N(C_2H_5)_2$ , HCl, dessen Leukobase ein diäthylirtes Diamidonaphtophenoxazin ist, entsteht durch Ueberführung von Diäthyl-m-amidophenol in seine Nitroverbindung und Erhitzen derselben mit  $\alpha$ -Naphtylamin. Prächtig grünblauer, basischer Farbstoff.

**Gallocyanin**,  $C_{15}H_{13}N_2O_5Cl$ , ein wie Alizarin beizenfärbender, blauvioletter Farbstoff, wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure gewonnen.

3. Thiazine (Thioninfarbstoffe).

**Phenthiazin**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{matrix} C_6H_4$ , Thiodiphenylamin. Vgl. S. 370. Giebt durch Nitriren und Reduciren

**Diamidothiodiphenylamin**, **Leukothionin**,  $C_{12}H_7NS(NH_2)_2$ , die Leukoverbindung des um zwei Wasserstoffatome ärmeren

**Thionin**,  $C_{12}H_9N_3S$ , dessen salzsaures Salz das Lauth'sche Violett bildet.

**Methylenblau** (*Caro* 1876),  $N \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3-N(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3=N(\text{CH}_3)_2 \end{matrix} Cl$ , gleich

$C_{16}H_{18}N_3S Cl$ , ein zumal für Baumwolle sehr werthvoller, blauer Farbstoff, entsteht durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Amidodimethylanilin plus Schwefelwasserstoff, ferner aus letzterer Base durch Oxydation bei Gegenwart von unterschwefliger Säure zu

**Amidodimethylanilinthiosulfonsäure**,  $C_6H_3(N[CH_3]_2)(NH_2)(S.SO_3H)$ , Paarung derselben durch Oxydation mit Dimethylanilin zum entsprechenden Indamin und Kochen des letzteren mit Chlorzink. Vgl. *Bernthsen*, A. 230, 73; 251, 1.

XXXV. Alkaloide complicirterer oder unbekannter Constitution.

Die in der Natur vorkommenden Alkaloide sind theils sauerstofffrei, unzersetzt flüchtig und flüssig, theils sauerstoffhaltig, gewöhnlich fest und krystallisirbar, und nicht unzersetzt flüchtig

(Strych  
Reagen  
Jodque  
mit Sa  
säure

D  
wirksa  
gezeic  
und A  
Bellad  
darste  
halten  
Comb  
welche  
(Merl

H<sub>2</sub>

H

Hypot

I  
nen S  
wird,  
aufspa  
3108;  
einer  
und in

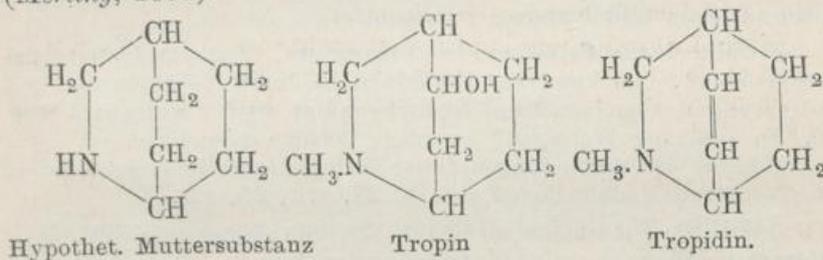
I  
mit l  
n-Met  
bindun  
schied

Baryt  
secun  
ein K  
des H

(Strychnin ist im Vacuum flüchtig). Sie werden durch gewisse Reagentien, wie Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Jodquecksilber-Jodkalium etc., niedergeschlagen. Manche geben mit Salpetersäure oder Chlorwasser oder concentrirter Schwefelsäure etc. intensive Farbenreactionen.

#### A. Cocaalkaloide und Solanumbasen.

Die hierher gehörigen wichtigen Alkaloide Cocaïn, der wirksame Bestandtheil der Cocablätter (*Erythroxyton Coca*), ausgezeichnet durch seine schmerzstillende Wirkung (B. 27, 1870), und Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, drei aus *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium*, resp. *Hyoscyamus niger*, darstellbare Basen, welche mydriatische Wirkung besitzen, enthalten wahrscheinlich eine eigenthümliche, wenig beständige *Combination eines Piperidin- mit einem Hexahydrobenzolring*, in welcher den beiden Systemen vier Kohlenstoffatome gemein sind (Merling, 1891):



Diese Formeln erklären insbesondere das Auftreten der verschiedenen Spaltungsproducte, indem bald der Hexahydrobenzolring gesprengt wird, und Hydroxyridinderivate entstehen, bald der Piperidinring sich aufspaltet, so dass hydrirte Benzolabkömmlinge resultiren (s. u.; f. B. 24, 3108; 25, 1391). Die Formel des Tropins findet ferner eine Stütze in einer schönen Synthese aus Dihydrobenzylmethylamin, B. 26, R. 731, und im optischen Verhalten, B. 26, 1400. S. a. B. 28, 2277.

Früher wurden obige Verbindungen von einem Tetrahydropyridin mit längerer Seitenkette abgeleitet, z. B. Tropin als  $\alpha$ -Oxäthyl-n-Methyltetrahydropyridin betrachtet (vgl. B. 26, 1065). Letztere Verbindung (s. S. 501) ist indess synthetisch dargestellt und ganz verschieden von Tropin (Lipp, B. 25, 2197, Ann. 289, 181).

**Tropin**,  $C_8H_{15}NO$ , entsteht durch Spaltung des Atropins mittelst Barytwasser. Tafeln, Sm.-P. 62<sup>o</sup>, S.-P. 220<sup>o</sup>. Tertiäre Base, zugleich secundärer Alkohol. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure zunächst ein Keton, **Tropinon**,  $C_8H_{13}NO$  (B. 29, 393), dann unter Sprengung des Hexamethylenringes Tropinsäure,  $C_5H_8N(CH_3)(CO_2H)_2$ , die Di-

carbonsäure eines am Stickstoff methylirten Piperidins. Conc. Salzsäure führt Tropin über in:

**Tropidin**,  $C_8H_{13}N$ , eine ölförmige Base, S.-P. 162°. Entsteht auch aus Anhydroecgonin durch Kohlensäureabspaltung. Seine quaternäre Ammoniumbase zerfällt leicht unter Ringsprengung in Methylamin und Tropiliden,  $C_7H_8$ , das früher als ungesättigter Kohlenwasserstoff der Fettreihe betrachtet, wahrscheinlich die Constitution eines p-Methylen-dihydrobenzols mit durch  $CH_2$  brückenartig verbundenen Parakohlenstoffatomen besitzt (s. Terpene; *Einhorn*, *Willstätter*, A. 280, 120).

**Ecgonin**,  $C_9H_{15}NO_3 = C_8H_{14}NO \cdot COOH$ , weisse Prismen. Linksdrehend. Ist eine Carbonsäure des Tropins (*Einhorn*) und daher eine Oxyssäure. Bildet sie als Alkohol einen Benzoësäureester und zugleich als Säure den Methylester, so entsteht das Cocaïn (s. u.).

**Anhydroecgonin**,  $C_9H_{13}NO_2$ , steht zum Ecgonin in derselben Beziehung, wie Tropidin zum Tropin. Liefert bei der Ringsprengung analoge Producte wie Tropidin (s. o.), nämlich p-Methylen-dihydrobenzoësäure (S. 430). Sein Dibromid giebt mit Soda unter Sprengung des Piperidinringes Dihydrobenzaldehyd (S. 413) und Methylamin (*Einhorn*, B. 26, 451).

**Cocaïn**,  $C_{17}H_{21}NO_4$ , Sm.-P. 98°, ist linksdrehend. Das salzsaure Salz bildet weisse Prismen.

Zerfällt durch Salzsäure in Benzoësäure, Ecgonin (s. o.) und Methylalkohol, und kann aus Ecgonin z. B. durch Benzoylirung und Methylirung des entstandenen Benzoylecgonins wieder aufgebaut werden. In ähnlicher Weise sind homologe Cocaïne darstellbar.

Mehrere der Verbindungen dieser Gruppe treten in verschiedenen, optisch activen Modificationen auf: B. 23, 979; 25, 927.

**Atropin**,  $C_{17}H_{23}NO_3$ , farblose Säulen, geruchlos, von stark bitterem Geschmack, wird durch Barytwasser in Tropasäure und Tropin,  $C_8H_{15}NO$  (S. 516), gespalten, und ist daher der Tropasäureester des Tropins. Entsteht aus diesen Componenten durch Eindampfen der gemischten verdünnt-salzsauren Lösungen.

Bei Anwendung optisch activer (r-, l-) Tropasäure entstehen dabei ein *rechts-* und ein *linksdrehendes* Atropin (B. 22, 2590). Verwendet man statt Tropasäure ein Homologes derselben, so entstehen homologe Basen, die „*Tropine*“, z. B. liefert die Mandelsäure das **Homatropin**,  $C_{16}H_{21}NO_3$ , welches wie Atropin mydriatisch, aber weniger andauernd wirkt (Ann. 217, 82, *Ladenburg*).

**Hyoscyamin**, Nadeln oder Tafeln, Sm.-P. 109°, ist dem Atropin isomer und sehr ähnlich und wandelt sich leicht in dieses um, z. B. unter dem Einfluss alkoholischen Kalis (*Will*, B. 21, 1725, 2777). Es dürfte aus l-Tropasäure und l-Tropin als Componenten bestehen, somit mit Atropin *stereoisomer* sein (B. 22, 2590).

**Hyoscin**,  $C_{17}H_{21}NO_4$ , Sm.-P. 55°, zerfällt durch Barytwasser in Tropasäure und eine dem Tropin ähnliche Base (A. 271, 110).

## B. Opiumbasen.

Im Opium (*Papaver somniferum*) sind enthalten:

1. **Morphin**,  $C_{17}H_{19}NO_3$ , =  $C_{17}H_{17}NO(OH)_2$ , kleine, bitter schmeckende Prismen (+  $H_2O$ ). Wichtiges Schlafmittel. Als Base einwerthig und tertiär.

Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub hauptsächlich Phenanthren und scheint zugleich ein Derivat des Morpholins (S. 503) zu sein. Constit.: *Knorr*; *Skraup*; s. u. a. B. 27, 1144; 29, 65.

2. **Codein**, Methylmorphin,  $C_{18}H_{21}NO_3$ , entsteht auch durch Methylierung des Morphins.

3. **Thebain**,  $C_{19}H_{21}NO_3$ . 4. **Narcein**,  $C_{23}H_{29}NO_9$  (A. 286, 248).

5. **Papaverin**,  $C_{21}H_{21}NO_4$ , und 6. **Berberin**,  $C_{20}H_{17}NO_4$ , sind beide Derivate des Isochinolins. Constit.: M. f. Ch. 9; B. 24, R. 157.

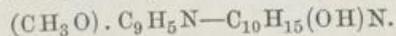
7. **Narcotin**,  $C_{22}H_{23}NO_7$ ; glänzende Prismen; ist durch Wasseraufnahme spaltbar in **Meconin**,  $C_{10}H_{10}O_4$ , das Anhydrid der Meconinsäure (S. 443), welches auch im Opium vorhanden ist, und in **Cotarnin**,  $C_{12}H_{13}NO_3$  (Prismen, +  $H_2O$ ), welches durch Brom in Dibrompyridin überführbar ist. Es ist wie Papaverin ein Benzyl-isochinolinderivat. Constitution: *Roser*, A. 254, 351, 356.

## C. Chinabasen.

In den Chinarinden (*Cinchona*-arten) sind enthalten:

1. **Chinin**,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$ . Prismen oder seideglänzende Nadeln; Sm.-P. 177°. Zweiwertige Base von intensiv bitterem Geschmack und alkalischer Reaction, deren Sulfat oder Chlorhydrat als fiebertreibendes Mittel ausgedehnte Verwendung findet. Die Chininsalze sind in verdünnter Lösung durch prachtvolle, blaue Fluorescenz ausgezeichnet.

Als Base ist das Chinin ein zweifach tertiäres Diamin, enthält ausserdem seinen Reactionen nach ein Hydroxyl und ein Methoxyl und scheint aus zwei verschiedenen Systemen zu bestehen, gemäss der Formel:



Das erste der Systeme stellt den Rest eines p-Methoxychinolins vor, welche Verbindung aus Chinin durch schmelzendes Kali erhalten wird (S. 508). Das zweite System, die sog. „zweite“ Hälfte des Chininmolecöles, giebt als Spaltungsproducte bald ein Pyridinderivat (beim Schmelzen mit Alkali  $\beta$ -Aethylpyridin), bald stickstofffreie Benzolabkömmlinge (bei successiver Behandlung mit Phosphorpentachlorid, Kali und Bromwasserstoff unter Ammoniakentwicklung einen phenol-

artigen Körper,  $C_{10}H_{12}OH$ ); es wird sich wahrscheinlich von einem Piperidinring mit zwei Seitenketten: einer Vinyl- und einer Aethylolgruppe ableiten; der Benzolring entstünde hiernach erst bei der Spaltung.

Durch Oxydation erhält man aus Chinin **Chininsäure**,  $C_9H_5N(OCH_3)CO_2H$  (S. 509), und aus der „zweiten“ Hälfte **Merochinen**,  $C_9H_{15}NO_2$  (Constit. s. B. 28, 3150), welches zu **Cincholoiponsäure**,  $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$ , weiter oxydirt wird. Erhitzen mit Salzsäure führt unter Abspaltung von Methyl zu **Apochinin**,  $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$ . Vgl. B. 14, 1852; A. 204, 90; *Skraup*, M. f. Ch. 10, 220; *Königs* u. *Comstock*, B. 25, 1539 (hier auch Literaturangaben); 26, 713; 28, 1986; 29, 372.

2. **Cinchonin**,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , gleich  $C_{19}H_{21}(OH)N_2$ , weisse, sublimirbare Prismen oder Nadeln von schwächerer antifebriler Wirkung wie Chinin, leitet sich vom Chinin durch Austausch von  $(OCH_3)$  gegen Wasserstoff ab. Durch Oxydation liefert es Cinchoninsäure (S. 509), durch Kalischmelze Chinolin. Constit. s. a. B. 27, 1187; 28, 1063.

3. **Conchinin**,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ; 4. **Cinchonidin**,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , sind dem Chinin resp. Cinchonin isomer und minder wirksam.

#### D. Strychnosbasen.

In den Brechnüssen (*Strychnos nux vomica* etc.) sind enthalten:

1. **Strychnin**,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ , und 2. **Brucin**,  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ . Ersteres, ausgezeichnet durch seine fürchterliche Giftigkeit (erzeugt Starrkrampf), bildet vierseitige Prismen und liefert bei der Kalischmelze Chinolin und Indol, beim Destilliren mit Kalk  $\beta$ -Picolin (Neuere Lit.: A. 264; 268, 229; B. 26, 333). Das Brucin (Prismen) giebt bei der Kalischmelze Homologe des Pyridins.

#### E. Weitere Alkaloide.

**Veratrin**,  $C_{22}H_{42}NO_9$ , aus *Veratrum album*.

**Sinapin**,  $C_{16}H_{23}NO_5$ , aus dem weissen Senfsamen, ist ein Derivat einerseits des Cholins, andererseits der Gallussäure, also kein Pyridinabkömmling.

**Sparteïn**,  $C_{15}H_{26}N_2$  (in *Spartium Scoparium*).

**Leichenalkaloide** (Ptomaine) s. S. 540.

### XXXVI. Terpene und Campher.

Vgl. *M. Scholtz*: Die Terpene. Stuttgart 1896.

Aeltere Literatur: Vgl. z. B. *Berthelot-Riban*, Ann. chim. phys. [5] 6, 1 (1875); neuere: insbesondere *O. Wallach*, B. 24, 1525; A. 268 ff.; 289, 337, und *Baeyer*, B. 26 ff.; 29, 3, 1923.