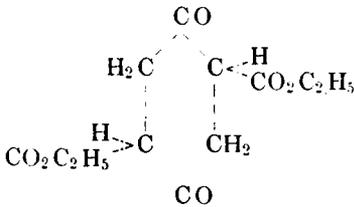
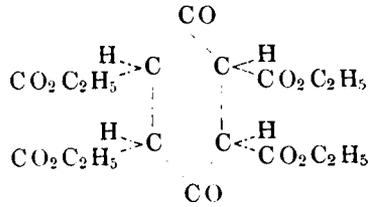


In dem Verhalten gegen Natriumäthylat und gegen Eisenchlorid, sowie auch in der schwach blauen Fluorescenz seiner Lösungen und in der Ueberführung durch Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung zu Hydrochinonparadicarbonsäureester zeigt der Succinylobernsteinsäureester die auffallendste Aehnlichkeit mit obigem Paradiketoexamethylen-tetracarbonsäureester, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass letzterer nichts anderes ist, als der Aether der Dicarbonsäure der Succinylobernsteinsäure:



Succinylobernsteinsäureäther.



Paradiketoexamethylen-tetracarbonsäureäther.

115. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. März.)

Von den Nitrosubstitutionsproducten des Brucins ist bis jetzt nur das von Claus¹⁾ und Röhre dargestellte Dinitrobrucin bekannt, welches entweder durch Einleiten von salpetriger Säure oder durch Eintröpfeln von concentrirter Salpetersäure in eine alkoholische Brucinlösung erhalten wird. Im weiteren Sinne wird zu diesen Substitutionsproducten des Brucins das von Strecker²⁾ näher untersuchte Kacothelin gezählt, welches entsteht, wenn man concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) auf wasserfreies Brucin einwirken lässt, wobei unter Bildung eines Dinitrokörpers zu gleicher Zeit eine Oxydation vor sich gehen und ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{22}(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{O}_5$ resultiren soll.

Zur näheren Charakterisirung dieser Körper als Nitroderivate sind bereits vielfache Versuche gemacht, dieselben in Amidkörper über-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 765.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 91. 76.

zuführen, die aber alle ein ungünstiges Resultat ergaben. Die entstandenen Producte erwiesen sich so unbeständig, dass von einer Analyse derselben abgesehen werden musste. Nachdem ich mich anfangs vergeblich bemüht hatte, das Dinitrobrucin im krystallinischen Zustande zu erhalten, um so vielleicht ein für den Amidirungsversuch tauglicheres Product zu erzielen, unternahm ich es auf einem anderen Wege, ein beständigeres Nitroderivat darzustellen.

Zu diesem Zweck nitrirte ich direct das Jodmethylbrucin, welches, nach der Darstellung einmal aus Wasser umkrystallisirt, zur Verwendung gelangte. Dasselbe wurde, nachdem es auf dem Wasserbade getrocknet worden war, in der 8—10fachen Menge absoluten Alkohols fein zertheilt und darauf zu letzterem in der Siedehitze so lange concentrirte Salpetersäure hinzugesetzt, bis sich das Jodmethylbrucin unter Gasentwicklung aufgelöst hatte. Nach beendigter Reaction trübte sich die Flüssigkeit plötzlich. Es entstand unter Absonderung eines braunen Harzes eine klare, rothbraune Lösung, aus der sich nach 12—24 Stunden gelbe Krystalle abschieden. Letztere wurden so viel wie möglich mechanisch vom Harze getrennt und zur weiteren Reinigung aus heissem Alkohol, dem so viel Salpetersäure hinzugefügt wurde, bis Lösung erzielt war, umkrystallisirt. Das so erhaltene Product bildete feine, biegsame, schön goldglänzende Nadeln, die in Alkohol und Aether schwer, dagegen in Wasser leicht löslich waren. Eine heisse, sehr concentrirte, wässrige Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer Gallerte. Die Krystalle, auf Jod geprüft, ergaben, wie es zu erwarten war, ein negatives Resultat. Eine wässrige Lösung, mit Aetzkalkien versetzt, färbte sich beim Erwärmen unter Zersetzung des gelösten Körpers anfangs grün, später braun. Reductionsmittel, wie z. B. Zinnchlorür, riefen eine violette Färbung hervor, die entweder später ganz verschwand oder schwach gelblich wurde. Auf Zusatz von schwefligsaurem Natron und verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss zu einer wässrigen Lösung krystallisirten kleine, rhombische, violett gefärbte Blättchen aus, die in Aetzkalkien mit blauer Farbe löslich waren.

Ganz ähnliche Farbenreactionen, wie die oben angeführten, geben auch das Dinitrobrucin und das Kakothelin, woraus geschlossen wurde, dass ein ähnliches Product vorliegen musste. Eine nähere Untersuchung ergab, dass ein salpetersaures Salz eines Mononitroderivates unter gleichzeitiger Abspaltung von Methyl entstanden war. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{26}N_4O_9$
C	54.48	54.98 pCt.
H	5.50	5.19 »
N	11.20	11.15 »

Nach dieser Analyse war der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig ausgefallen. Der Grund dieser Thatsache war der, wie sich bei der Darstellung des Platindoppelsalzes herausstellte, dass die Substanz trotz zweimaligen Umkrystallisirens noch nicht ganz rein war. Es wurde deswegen das Platindoppelsalz zur Analyse auf folgende Weise bereitet. Eine ziemlich concentrirte Auflösung des salpetersauren Salzes wurde mit kohlensaurem Natron erwärmt und darauf bis zur neutralen Reaction verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. In der so zubereiteten Lösung schied sich beim Kochen auf Zusatz von Platinchlorid das Doppelsalz in feinen, gelben Nadeln ab. Filtrirte man jetzt heiss ab, so blieben die etwaigen Verunreinigungen gelöst, die später beim Erkalten als Flocken ausfielen. Auf diese Weise gelang es, in kurzer Zeit ein reines, krystallinisches Product zu erzielen, während der Versuch, den unkrystallinischen Niederschlag, der direct durch Platinchlorid in einer Lösung des salpetersauren Salzes entstand, aus verdünnter Salzsäure umzukrystallisiren, sehr zeitraubend war und oben-drein schwer zum Ziele führte.

Das Platindoppelsalz hatte folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $(C_{23}H_{26}N_3O_6Cl)_2PtCl_4$
C	42.78	42.95 pCt.
H	4.36	4.04 »
Pt	14.82	15.10 »

Die Abscheidung der Nitrobase aus dem salpetersauren Salze geschah durch kohlensaures Natron. Je nach der Concentration der Lösung wurden hierbei verschiedene Producte erhalten. Bei starker Concentration fiel die Nitrobase in feinen, gelben Nadeln aus, die wahrscheinlich wasserfrei waren und sich viel unlöslicher in Wasser zeigten als die Krystalle, welche sich bei geringerer Concentration absonderten.

Die auf diese oder jene Weise erhaltene Fällung wurde mit wenig Wasser ausgewaschen, da die Nitrobase zum Unterschiede vom Katothelin verhältnissmässig leicht in Wasser löslich war, und darauf zur Trennung von dem noch etwa vorhandenen Fällungsmittel aus wässriger Lösung umkrystallisirt. Es schieden sich grosse, rubinrothe, prächtig ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems aus, die mit Wasser abgewaschen weiter untersucht wurden.

Auf Platinblech erhitzt, verpuffte die Nitrobase lebhaft. Bei der Feststellung des Schmelzpunktes trat bei 240° Verkohlung ein, ohne dass ein Schmelzen beobachtet wurde. Eine Analyse lieferte folgende Procentzahlen: C 62.58, H 6.14, N 9.52 pCt. Hieraus ging hervor, dass durch kohlensaures Natron aus dem Salze $C_{23}H_{26}N_2O_4(NO_2)NO_3$ keine Ammoniumhydroxybase von der Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4(NO_2)OH$

abgeschieden worden war, weil sonst für Kohlenstoff als Procentzahl 60.39 gefunden sein müsste. Es lag insofern nahe, anzunehmen, dass bei der Nitrirung des Jodmethylbrucins das Jodmethyl, unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Mononitrobrucin, wieder abgespalten worden war. Mit dieser Anschauung stimmte auch das bei der Elementaranalyse erhaltene Resultat sehr gut überein,

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}(NO_2)N_2O_4$
C	62.58	62.86 pCt.
H	6.14	5.7 »
N	9.52	9.51 »

wenn auch der Versuch, das Jodmethylat des Monobrucins darzustellen, unter Bildung des im Wasser schwer löslichen, jodwasserstoffsäuren Salzes, scheiterte, und ferner aus diesem Nitroderivat das Dinitrobrucin von Claus nicht erhalten werden konnte.

Als Krystallwassergehalt des Mononitrobrucins wurden $4H_2O$ gefunden. Gefunden 13.95, berechnet 14.09 pCt.

Darstellung des Amidobrucins.

Die Ueberführung des Mononitrobrucins in Amidobrucin geschah vermittelst Zinn und verdünnter Salzsäure in der Siedehitze. Nach beendigter Reaction wurde die heisse, meist gelblich gefärbte Flüssigkeit, um die Abscheidung des amorphen Zinndoppelsalzes zu verhindern, mit Wasser verdünnt, darauf in diese Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, und schliesslich das Schwefelzinn abfiltrirt. Das Eindampfen des erhaltenen Filtrats geschah unter stetigem Einleiten von Schwefelwasserstoff anfangs auf dem Drathnetze, später auf dem Wasserbade, und zwar so lange, bis fast alle Salzsäure verjagt worden war. Aus der so entstandenen concentrirten Lösung krystallisirte nach einiger Zeit das salzsaure Salz der Amidobase in farblosen Prismen aus, die durch gleichzeitig gebildetes, grün gefärbtes Harz verunreinigt waren, wodurch die Reindarstellung des Salzes sehr mühsam wurde. Um letztere zu erreichen, wurden die gebildeten Krystalle mehrmals zwischen feuchtem Fliesspapier abgepresst und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt, nachdem vorher der Vorsicht halber nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet worden war, um die Abwesenheit des Zinns zu constatiren. Das so gereinigte Salz, welches immer noch etwas gefärbt war, gelangte zur Analyse, welche für das salzsaure Amidobrucin die Zusammensetzung $C_{23}H_{25}(NH_2)N_2O_4 \cdot 3HCl$ ergab.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}(NH_2)N_2O_4 \cdot 3HCl$
C	52.89	53.23 pCt.
H	6.23	5.78 »
N	7.8	8.10 »
Cl	20.36	20.51 »

Platinchlorid rief in der salzsauren Lösung einen gelben, flockigen Niederschlag hervor, der sich bald verfärbte. Bei der Schmelzpunktbestimmung sinterte das Salz bei 250—251° etwas zusammen und verkohlte.

Als charakteristische Reactionen für das Amidobrucin seien folgende angeführt:

1. Eisenchlorid färbt dasselbe anfangs grün, später braun. (Sehr empfindliche Reaction.)

2. Eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumdichromat ruft eine rasch verschwindende blaviolette Färbung hervor, die mit der Strychninreaction (Kaliumdichromat und Schwefelsäure) zum Verwechseln ähnlich ist.

3. In concentrirter Salpetersäure löst sich Amidobrucin mit gelber Farbe, die durch Zinnchlorür carmoisinroth wird.

Die ersten beiden Farbenreactionen sind fast übereinstimmend mit denjenigen, welche Loebisch und Schoop¹⁾ für das Amidostrychnin angegeben haben. Was die Isolirung der freien, in Wasser leicht löslichen Base anbetrifft, so musste theils wegen Mangel an Material davon abgesehen werden, theils auch deswegen, weil dieselbe äusserst leicht zersetzlich zu sein schien.

Zum Schluss möchte ich noch kurz über die Einwirkung von Brom auf Mononitrobrucin berichten. Versetzte man eine Lösung des salpetersauren Salzes mit Salzsäure und fügte darauf in der Siedehitze genügend Bromwasser hinzu, so entstand unter schwachem Aufschäumen und Entwicklung des stechenden Geruches von Brompikrin eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die mit Zinnchlorür keine Farbenreaction mehr gab. Wurde diese Lösung eingedampft und zur Krystallisation hingestellt, so schieden sich allmählich kleine, weisse Krystalle aus, die mit Salpetersäure betupft farblos blieben. Leider stand augenblicklich noch kein genügendes Material zu Gebote, um darüber zu entscheiden, ob hier durch Eliminirung der Nitrogruppe nur ein Brombrucin entstanden war, welches bereits von Laurent²⁾ dargestellt wurde, aber weder von Beckurts³⁾ noch von mir bis jetzt erhalten werden konnte, oder ob ein anderes Zersetzungsproduct vorlag. Es wird daher diese Frage eine weitere Untersuchung zu beantworten haben.

¹⁾ Monatsh. VI, 848.

²⁾ Journ. 1847 48, 629.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1238.