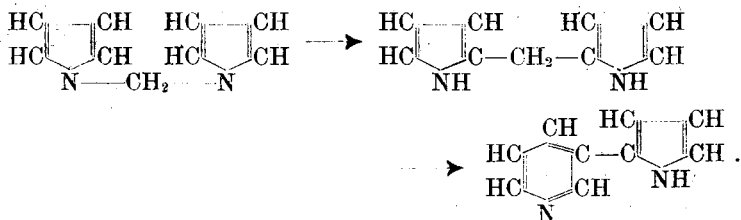


war zu erwarten, daß die Methylendipyrrole  $\alpha,\beta$ -Pyridyl-pyrrol liefern würden, was zu einer zweiten Synthese des Nicotins geführt hätte:



Leider wurde dieses Ziel nicht erreicht. Bei der Destillation, sowohl des *N*-, wie des  $\alpha$ -Methylendipyrrols durch glühende Röhren bei verschiedenen Temperaturen, konnten wir zwar neben regeneriertem Pyrrol eine nicht unbedeutende Menge basischer Produkte erhalten. Aus denselben gelang es aber wohl, durch fraktionierte Destillation Pyridin zu isolieren, aber keine höher siedende Substanz mit den Eigenschaften des Pyridylpyrrols. Schon bei der Umlagerung des Benzylpyrrols in Phenylpyridin<sup>1)</sup> war die Bildung von Pyridin (durch Abspaltung der Phenylgruppe) beobachtet worden. Hier scheint also diese sekundäre Reaktion (Abspaltung der Pyrrolgruppe) sich in noch höherem Maße zu vollziehen, was eine vollständige Zersetzung des Moleküls herbeiführt.

Auch durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf die beiden Methylendipyrrole konnten keine basischen Körper von der Zusammensetzung des Pyridylpyrrols erhalten werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 165. Amé Pictet und G. Jenny: Über Brucinoxyd.

(Eingeg. am 4. März 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

In gleicher Weise wie Strychnin<sup>2)</sup>, löst sich Brucin,  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ , bei gelindem Erwärmen in 3-prozentiger Wasserstoffsperoxydlösung. Beim Erkalten scheiden sich schöne, farblose Prismen eines Aminoxyds der Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus.

0.8736 g Sbst. verloren bei  $110^\circ$  0.1432 g. — 0.9380 g Sbst. verloren bei  $110^\circ$  0.1530 g. — 1.9916 g Sbst. verloren bei  $110^\circ$  0.3276 g. — 0.8425 g Sbst. verloren bei  $100^\circ$  0.1392 g.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **38**, 1948 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 2782 [1905].

$C_{23}H_{26}N_2O_5 + 4\frac{1}{2} H_2O$ . Ber.  $H_2O$  16.50.

Gef. » 16.39, 16.31, 16.45, 16.52.

0.1290 g entwässerte Sbst.: 0.3145 g  $CO_2$ , 0.0756 g  $H_2O$ . — 0.2294 g entwässerte Sbst.: 0.5595 g  $CO_2$ , 0.1342 g  $H_2O$ . — 0.1732 g entwässerte Sbst.: 11.8 ccm N (27°, 727 mm).

$C_{23}H_{26}N_2O_5$ . Ber. C 67.32, H 6.34, N 6.83.

Gef. » 66.50, 66.53, » 6.51, 6.50, » 7.14.

Brucinoxyd schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 124—125°, wasserfrei bei 199° unter Zersetzung und Bildung von Dämpfen, die den Fichtenspahn intensiv rot färben. Es ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Äther, Petroleumäther und Benzol unlöslich. Von Wasser wird es in der Kälte reichlich aufgenommen; die Lösung ist gegen Lackmus und Phenolphthalein neutral; ihr Geschmack ist, selbst bei großer Verdünnung, intensiv bitter.

Durch langsame Verdunstung der kaltgesättigten, wäßrigen Lösung erhält man große, wohlausgebildete, farblose Krystalle, die an der Luft etwas verwittern. Nach Messungen von Hrn. M. Wunder gehören sie, wie diejenigen des Strychninoxyds, dem rhombischen System an, sind aber mit den letzteren nicht isomorph.

$$a:b:c = 0.54673:1:0.44734.$$

Normalwinkel

	gemessen	berechnet
(100) (110) =	28° 40'	—
(110) (111) =	47° —	—
(111) (010) =	71° —	70° 54'
(111) (111) =	38° —	38° 12'
(111) (111) =	73° 35'	73° 30'
(100) (111) =	53° 13'	53° 15'
(111) (111) =	86° —	—

In wäßriger Lösung ist Brucinoxyd, wie Strychninoxyd, sehr schwach linksdrehend.

1. Lufttrockne Sbst.:  $c = 5.6953$ ,  $l = 1$  dm,  $t = 27^\circ$ ,  $\alpha_D = -0.095^\circ$ ,

$$[\alpha]_D = -1.66^\circ.$$

2. Lufttrockne Sbst.:  $c = 3.0507$ ,  $l = 1$  dm,  $t = 28^\circ$ ,  $\alpha_D = -0.05^\circ$ ,

$$[\alpha]_D = -1.63^\circ.$$

Die Farbreaktionen des Brucinoxyds (mit Salpetersäure, Zinnchlorür, Schwefelammonium, schwefliger Säure, Kaliumbichromat) sind die gleichen, wie diejenigen des Brucins selbst.

In rohem Zustande, wie es direkt aus der Wasserstoffsperoxydlösung erhalten wird, gibt Brucinoxyd mit Jodkaliumstärkelösung eine blaue Färbung. Die Intensität derselben nimmt aber beim Umkrystallisieren aus Wasser stark ab, und bei einem 5-mal umkrystalli-

sierten Produkte ist überhaupt keine Färbung mehr wahrzunehmen. Ebenso wenn die wäßrige Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade mit Platinschwamm erwärmt wird. Die Reaktion scheint also auf die Gegenwart einer Verunreinigung (Peroxyd?) zu beruhen<sup>1)</sup>.

Brucinoxyd wird von schwefliger Säure leicht in Brucin zurückverwandelt. Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Oxydsauerstoffs erwies sich die schon beim Strychninoxyd angewandte Behandlung mit schwefliger Säure und Fällung der gebildeten Schwefelsäure mit Chlorbarium als die zuverlässigste. Es wurde gefunden:

0.2723 g lufttrockne Subst.: 0.1313 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{23}H_{26}N_2O_5 + 4\frac{1}{2} H_2O$ . Ber. O 3.25. Gef. O 3.30.

0.2136 g entwässerte Subst.: 0.1262 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{23}H_{26}N_2O_5$ . Ber. O 3.90. Gef. O 4.05.

Das bei dieser Behandlung regenerierte Brucin wurde durch seinen Schmp. 171—172° charakterisiert; ein Gemisch der Base mit reinem Brucin Merck zeigte denselben Schmelzpunkt. Auch durch die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurde die Identität bewiesen.

Entwässertes Brucin aus Brucinoxyd. Lösungsmittel: Chloroform.

$c = 1.6110$ ,  $l = 1$  dm,  $t = 21^\circ$ ,  $\alpha_D = -1.807^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -112^\circ$ .

Brucin Merck bei 110° getrocknet. Lösungsmittel: Chloroform.

$c = 1.6965$ ,  $l = 1$  dm,  $t = 21^\circ$ ,  $\alpha_D = -1.90^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -112^\circ$ .

Die physiologische Wirkung des Brucinoxyds wurde von Hrn. Dr. A. Babel an Fröschen und Meerschweinchen geprüft. Es erwies sich, ebenso wie Strychninoxyd, als eine paralyisierende, Curare-ähnlich wirkende Substanz. Die von Strychnin und Brucin hervorgerufenen Krampferscheinungen fehlen hier vollständig. Auch ist der Toxizitätskoeffizient stark herabgedrückt. Die letale Dosis befindet sich, für Meerschweinchen, auf 100 g Körpergewicht berechnet, zwischen 0.065 und 0.070 g, während sie beim Brucin (für Kaninchen) 0.0012 g beträgt.

#### Salze des Brucinoxyds.

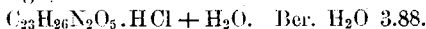
Das Brucinoxyd ist eine einsäurige Base. Seine Salze sind in Wasser löslicher als diejenigen des Strychninoxyds und daraus im

<sup>1)</sup> Dieselbe Beobachtung haben wir auch nachträglich mit dem Strychninoxyd gemacht. Die in diesen Berichten 38, 2784 [1905] angeführte Reaktion des Strychninoxyds mit Jodkalium-Stärkelösung ist also zu streichen. — In der genannten Abhandlung sind noch folgende zwei Punkte zu berichtigen: Der Schmelzpunkt des mit Platinschwamm erwärmten oder aus seinen Salzen regenerierten Strychninoxyds wurde etwas höher gefunden als dort angegeben, nämlich bei 207° für die wasserhaltige und bei 216—217° für die wasserfreie Verbindung. — Die Angabe, daß die Salze des Oxyds durch Ammoniak nicht gefällt werden, soll sich nur auf verdünnte Lösungen beziehen; in konzentrierten Lösungen findet die Fällung statt.

Gegensatz zu denselben wasserhaltig krystallisierend. Sie sind, wie die Base selbst, linksdrehend. Durch Reduktionsmittel, wie schwefelige Säure, werden sie in Brucinsalze zurückverwandelt.

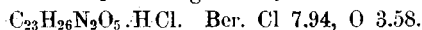
Das Chlorhydrat erhielten wir als ein weißes, krystallinisches Pulver, indem wir zu einer konzentrierten, alkoholischen Lösung von Brucinoxid Salzsäure und hierauf Äther zusetzten. Das Salz ist in Alkohol und in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert mit 1 Mol. Wasser. Sein Schmp. liegt über 300°.

1.2893 g Sbst. verloren bei 110° 0.0499 g. — 0.2156 g Sbst. verloren bei 130° 0.0084 g.



Gef. » 3.87, 3.90.

0.2167 g entwässerte Sbst.: 0.0688 g AgCl. — 0.2720 g entwässerte Sbst. gab nach Einleiten von SO<sub>2</sub> 0.1283 g BaSO<sub>4</sub>.



Gef. » 7.85, » 3.23.

Polarimetrische Bestimmung:

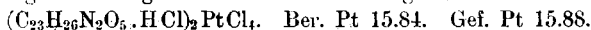
Lösungsmittel: Wasser.  $c = 1.2090$ ,  $l = 1$  dm,  $t = 28^\circ$ ,  $\alpha_D = -0.135^\circ$ ,

$$[\alpha]_D = -11.17^\circ.$$

$$c = 0.5950, l = 1 \text{ dm, } t = 28^\circ, \alpha_D = -0.083^\circ, [\alpha]_D = -13.95^\circ.$$

Fügt man zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrats Platinchlorid, so fällt das Chlorplatinat in Form von orangeroten Krystallen aus. Schmp. über 300°.

0.1895 g bei 110° getrocknete Sbst.: 0.0301 g Pt.



Das Nitrat entsteht, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung des Oxyds mit wenig Salpetersäure versetzt. Die sich dabei abscheidende, etwas gelbe Masse, wird aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert und liefert große, farblose Prismen, die 1 Mol. Wasser enthalten und sich bei ca. 240° zersetzen.

1.4056 g Sbst. verloren bei 130° 0.0531 g.



Polarimetrische Bestimmung:

Lösungsmittel: Wasser.  $c = 0.8790$ ,  $l = 1$  dm,  $t = 30^\circ$ ,  $\alpha_D = -0.10^\circ$ ,

$$[\alpha]_D = -11.36^\circ.$$

Das saure Sulfat bildet sich, wenn man die warme, alkoholische Lösung der Base mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Krystallinische Masse. Schmp. über 300°.

Das Pikrat besteht aus gelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln, die beim Trocknen an der Luft orangerot werden und beim Erhitzen verpuffen.

Genf, Universitätslaboratorium.