

Aus den Analysenwerten geht mit genügender Sicherheit hervor, daß eine Methoxygruppe aus dem Pyrogalloltrimethyläther eliminiert wurde. Daß der Dimethyläther des Resorcins und nicht der des isomeren Brenzcatechins (Veratrol) vorliegt, bewies außer seinen physikalischen Eigenschaften:

1. die charakteristische Farbstoffbildung der sehr stark verdünnten Eisessiglösung mit Salpetersäure: starke dunkelgrüne Färbung, die Veratrol nicht gibt;

2. die Weinsäurereaktion der Resorcinderivate: kirschrote Lösung beim Erhitzen mit Weinsäure und Schwefelsäure. Veratrol gibt diese Reaktion nur unter gleichzeitiger Verkohlung.

Aus dem Ergebnis des vorstehend besprochenen Versuchs läßt sich folgern, daß

1. die Häufung der Methoxygruppen an benachbarten Stellen im Pyrogalloltrimethyläther vermutlich die Ursache ist, daß bei der Einwirkung von metallischem Natrium in alkoholischer Lösung die mittelständige Methoxygruppe sich als sehr labil erweist und leicht eliminiert werden kann;

2. die Methoxyl-Eliminierung im Pyrogalloltrimethyläther nicht an das Vorhandensein anderer, *para*-ständiger Substituenten gebunden ist.

279. Hermann Leuchs und Rudolph Anderson: Zur Kenntnis der Brucin-Salpetersäure-Reaktion und über die Darstellung eines neuen Alkaloids, des Bis-apomethyl-brucins. (Über Strychnosalkaloide. XI.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

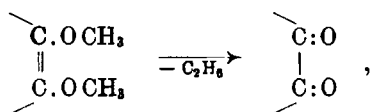
(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Die für den Nachweis von Salpetersäure früher viel verwendete Farbreaktion mit Brucin, die auf der Bildung einer anfangs rosenroten, später intensiv gelbroten Lösung beruht, wird auch von fast allen bekannten Derivaten und Abbauprodukten des Brucins gegeben. Ihre Aufklärung gelang zuerst bei solchen, in denen der basische Charakter des Alkaloids aufgehoben ist. Die Brucinsulfosäure I¹⁾, $C_{23}H_{26}O_7N_2S$, ließ mit verdünnter kalter Salpetersäure behandelt, einen leuchtendroten krystallinischen Körper ausfallen von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_7N_2S + 3H_2O$. Er verhielt sich wie ein Chinon; denn durch

¹⁾ H. Leuchs und W. Geiger, B. 42, 3068 [1909].

schweflige Säure wurde er glatt reduziert zu einem Hydrochinon, $C_{21}H_{23}O_7N_2S$. Die gleichen Reaktionen wurden beim Brucinolon¹⁾ durchgeführt: $C_{21}H_{23}O_5N_2 \rightarrow C_{19}H_{16}O_5N_2 \rightarrow C_{19}H_{18}O_5N_2$.

Die Umsetzung beruht also in einer Verwandlung der beiden Methoxylgruppen des Brucinkerns in die Chinongruppierung:



die je nach der noch unbekanntem gegenseitigen Stellung zu einer *o*- oder *p*-Verbindung führen kann.

Die von Strecker beim Brucin nachgewiesene gleichzeitige Entstehung von Methylnitrit ließ schon J. Tafel eine Beteiligung dieser Gruppen an der Reaktion vermuten.

Hingegen trägt diesem Umstande nicht Rechnung die Untersuchung von A. Claus und R. Röhre²⁾, die ein amorphes rotes Produkt isoliert und als Dinitrobrucin beschrieben haben, ferner diejenige von J. Buraczewski und M. Dziurzyński³⁾, die bei der gleichen Reaktion ein Salz von der übrigens theoretisch kaum möglichen Zusammensetzung $C_{23}H_{26}NO_2N_2O_4 \cdot HNO_3$ erhalten haben wollen.

Eine Oxydation des Brucins zum Chinon in der angegebenen Weise wird seine basischen Eigenschaften nicht wesentlich verändern, so daß das Reaktionsprodukt als Salz in Lösung bleiben und eventuell weiteren Veränderungen unterliegen wird.

Bei unseren Versuchen mit Brucin selbst suchten wir nun zunächst festzustellen, wie weit die Reaktion noch in der ersten Phase stehen geblieben und ob schon in erheblichem Maße die Endstufe, die Bildung von Kakothelin erreicht wäre oder ob andere Zwischenprodukte sich gebildet hätten.

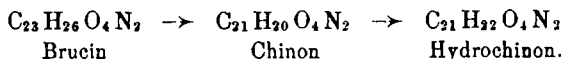
Zu diesem Zweck haben wir die bei 0° mit 5-n. Salpetersäure erhaltene rote Lösung sofort mit schwefliger Säure reduziert, um so zu dem Hydrochinon zu gelangen. Die Isolierung dieser Base, des Bisapomethyl-brucins, die sich vom Brucin durch Alkalilöslichkeit unterscheidet, gelang nach verschiedenen Schwierigkeiten, deren eine die war, daß das zuerst benutzte Sulfat keinen bestimmten Säuregehalt besitzt.

Erst die Verwendung des Chlorids und seine Krystallisation bei bestimmter Temperatur ermöglichte die glatte Gewinnung und Reinigung des Hydrochinons. Es zeigte sich, daß es in einer Ausbeute bis 80%

¹⁾ H. Leuchs und L. E. Weber, B. 42, 3705 [1909].

²⁾ B. 14, 765 [1881]. ³⁾ C. 1909, II, 2084.

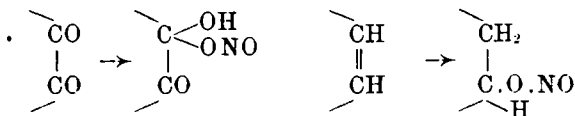
der Theorie erhalten werden kann. Demnach mußten mindestens $\frac{4}{5}$ an nicht nitriertem Chinon in der Lösung vorhanden sein, denn die Formel des Endproduktes entsprach völlig denen der analogen Produkte aus Brucinolon und Sulfosäure:



Es war also hier im Gegensatz zur Sulfosäure keine erhebliche Nitrierung eingetreten und, wie aus dem Ausbleiben der Violettfärbung mit Schwefeldioxyd hervorging, jedenfalls keine Bildung von Kakothelin.

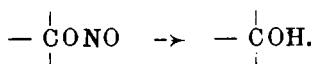
Die relative Beständigkeit des Hydrochinons gegen kalte Bicarbonatlösung, die zu seiner Abscheidung aus den Salzen verwendet wurde, ließ erwarten, daß auch das Chinon sich so aus seiner sauren Lösung würde isolieren lassen.

Beim Versetzen der roten Reaktionsflüssigkeit mit überschüssigem Kaliumbicarbonat fiel auch alsbald ein rotbrauner, nicht sicher krystallinischer Körper fast in berechneter Menge aus. Es zeigt sich jedoch, daß er nicht die erwartete Formel des Chinons besaß, sondern folgende: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_2$. Da die Abscheidung aus stark alkalischer Lösung erfolgte, ist es möglich, daß nicht einfach ein Salz des Chinons vorliegt. Die Elemente der salpetrigen Säure sind vielleicht in anderer Weise addiert, etwa an die Chinongruppe oder an eine andere Doppelbindung:



Jedenfalls aber müssen sie in einer Form gebunden sein, die eine leichte Abspaltbarkeit bedingt. Als wir nämlich die bei der Fällung erhaltene Suspension mit viel Chloroform ausschüttelten, ging der gesamte Niederschlag mit gelbroter Farbe in dieses und durch Versetzen mit heißem Ligroin konnten wir in guter Ausbeute einen einheitlichen schön krystallisierten Körper bekommen, der nun lufttrocken die Zusammensetzung des Chinons plus Wasser, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, besaß.

Das Wassermolekül wurde durch intensives Trocknen nur zur Hälfte abgegeben. Es ist also möglich, daß es chemisch gebunden ist und vielleicht besteht eine genetische Beziehung zwischen dem Nitrit und dem Hydrat:



Es ist auch daran zu erinnern, daß im Chinon aus Brucinsulfosäure das letzte Molekül Wasser nur teilweise ausgetrieben werden konnte.

Es scheint ferner, als ob das basische tertiäre Stickstoffatom des Brucins in irgend eine nähere Beziehung zur Chinongruppe getreten wäre. Denn während die ursprüngliche saure Lösung, woraus das Chinon gewonnen wurde, sich glatt reduzieren ließ, ging diese Reaktion mit Schwefeldioxyd oder anderen Reduktionsmitteln bei dem einmal isolierten freien Chinonhydrat nicht mehr oder wenigstens nicht so gut, daß uns bisher eine Darstellung des Hydrochinons aus der entfärbten Lösung möglich gewesen wäre.

Die Bereitung eines wasserfreien Chinons gelang durch Rückoxydation des Bisapomethyl-brucins: es hat sich dafür Chromsäure in schwefelsaurer Lösung als einziges geeignetes Mittel erwiesen. Wir erhielten einen chromhaltigen Niederschlag, der durch Lösen in verdünnter Salzsäure in ein krystallinisches, leuchtend rotes Pulver verwandelt wurde. Dieses hatte die ungewöhnliche Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot H_2CrO_4 \cdot HCl$, die einem Chinon entspricht, das, obwohl es einbasisch ist, drei Äquivalente Säure bindet.

Aus diesem Salz konnte durch vorsichtige Behandlung mit Bicarbonatlösung und Ausschütteln mit Chloroform ein rotes krystallisiertes Chinon isoliert werden, das lufttrocken genau die Formel $C_{21}H_{20}O_4N_2$ hatte. Da auch hier eine glatte Reduktion nicht gelang, wird auch im ersten Falle nicht der Wassergehalt die Ursache des Mißlingens gewesen sein.

Einen ähnlichen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit beobachteten wir auch bei der Nitrierung. Die ursprüngliche saure Chinonlösung wird leicht durch Erwärmen in eine solche von Kakothelin verwandelt:



Bei dem Chinonhydrat erhielten wir nur mit konzentrierter Säure eine geringe Ausbeute, eine bessere allerdings bei Verwendung einer Chromsalzsäureverbindung. Es ist dies wohl zum Teil dem Fehlen von Methylnitrit in der Flüssigkeit zuzuschreiben, das offenbar für die Reaktion von Bedeutung ist, zum Teil mag die vermutete Veränderung des freien Chinons mitsprechen.

Bis-apomethyl-brucin.

20 g getrocknetes Brucin wurden übergossen mit 100 ccm eiskalter 5-n. Salpetersäure und der so erhaltene Brei des Nitrats wurde solange (etwa $\frac{1}{2}$ Stde.) bei 0° digeriert, bis alles Salz sich gelöst hatte. Dann versetzte man die tiefrote Flüssigkeit mit 100 ccm bei 0°

gesättigter Schwefeldioxydlösung, wobei unter Gelbwerden der Mischung sich eine gelbliche harzige Masse abschied, die beim Verreiben schnell krystallinisch erstarrte. Sie wurde nach zweistündigem Stehen bei 0° abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Sie enthielt die neue Base an die verschiedenen vorhandenen Säuren gebunden. Zu ihrer Isolierung löste man fast völlig unter gelindem Erwärmen in 300 ccm Wasser und versetzte nach dem Erkalten mit 10 g Kaliumbicarbonat in 50 g Wasser. Die Hauptmenge der Base scheidete sich im Laufe mehrerer Stunden krystallinisch ab, ein nicht unbeträchtlicher Rest besonders beim Absaugen, bisweilen auch erst sehr langsam in einigen Tagen. Die Ausbeute an mit Aceton trocken gewaschenem Produkt betrug bis 15 g oder 80% der Theorie.

Die rohe Base war im Gegensatz zum Brucin in Alkali völlig löslich; sie hatte eine schwach gelbliche Farbe, die jedoch bei längerem Stehen an der Luft in eine rote überging. Noch leichter verändert sich die Substanz in Lösung. Zu ihrer Reinigung empfiehlt es sich deshalb, die beständigeren Salze mit Säuren zu verwerten, von denen sich das Hydrochlorid gut dazu eignet.

Hydrochlorid.

Das rohe Alkaloid wurde in der Kälte in 5 Volumteilen konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser krystallisierten kleine glänzende, massive Polyeder aus, die farblos oder schwach grünlich waren. Die Temperatur muß dabei auf 20—25° gehalten werden, weil sonst allmählich auch eine Abscheidung feiner Nadeln beginnt. Diese Modifikation ist besonders bei der Krystallisation in Eis aus nicht zu konzentrierter und saurer Lösung zu beobachten. Sie löst sich beim Erwärmen der Flüssigkeit auf 15—20° wieder auf und an ihrer Stelle scheiden sich die massiven Krystalle ab.

Die, wie oben angegeben ist, gewonnenen wurden für die Analyse ein zweites Mal in gleicher Weise umkrystallisiert, mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen. Ihre Menge betrug bis zu $\frac{3}{4}$ des Gewichts der rohen Base. Sie wurden an der Luft getrocknet und blieben dann bei 78° und 100° im Vakuum konstant.



Ber. C 62.61,

H 5.71,

N 6.95, Cl 8.80.

Gef. » 62.29, 62.26, 62.41, » 6.18, 5.81, 5.72, » 6.83, » 8.97 (nach Carius).

Das Salz bleibt im Capillarrohr erhitzt bis gegen 300° unverändert. Es ist nicht löslich in Aceton, äußerst wenig in heißem absolutem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, leicht in konzentrierter, weniger leicht in Wasser (in etwa 20 Tln.).

Es färbt sich in diesem an der Luft schnell rötlich, während die saure Lösung eine schwach grünlich-gelbe Farbe behält.

Freie Base.

3 g des gereinigten Hydrochlorids wurden in kaltem Wasser gelöst, und auf Zusatz von Kaliumbicarbonat bis zur alkalischen Reaktion schied sich das Alkaloid ab. Die Menge der bald abfiltrierten, mit Wasser und Aceton gewaschenen, über Schwefelsäure getrockneten farblosen Substanz betrug 2.3 g. Sie war in absolutem Alkohol sehr schwer löslich; beim Aufkochen mit 600 ccm blieb ein beträchtlicher Teil ungelöst. Aus der davon abfiltrierten rot gefärbten Lösung schieden sich deshalb in der Kälte nur 0.6 g in sechsseitigen länglichen Prismen ab. Sie wurden an der Luft getrocknet.

0.1577 g Sbst.: 0.3879 g CO₂, 0.0959 g H₂O. — 0.6269 g Sbst.: 0.0699 g Alkohol.

C₂₁H₂₇O₄N₂ + C₂H₆O (412). Ber. C 67.00, H 6.80, C₂H₆O 11.17.
Gef. » 67.09, » 6.76, » 11.17.

Zur Austreibung des Krystallalkohols war tagelanges Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd zuerst bei 78°, dann bei 108° und 135° erforderlich. Die getrocknete Substanz nimmt an der Luft sehr rasch etwa 2% Feuchtigkeit auf.

0.1596 g getr. Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.0875 g H₂O. — 0.1731 g getr. Sbst.: 11.4 ccm N (15°, 756 mm).

C₂₁H₂₇O₄N₂. Ber. C 68.85, H 6.01, N 7.65.
Gef. » 68.46, » 6.10, » 7.68.

Im Röhrchen erhitzt färbt sich die Base gegen 260° braun, zersetzt sich stärker bei 285°, ohne bis 305° geschmolzen zu sein. Sie ist auch in heißem Wasser schwer löslich, wobei ebenfalls und zwar noch schneller Rotfärbung erfolgt, und krystallisiert daraus in kleinen Prismen. Die wäßrige Lösung oder Suspension gibt mit wenig Ferrichlorid, auch mit gewöhnlichem Ferrosulfat eine bleibende tief-indigoblaue Farbreaktion, die auf Zusatz von Säure wieder verschwindet. Sie reagiert auf Lackmus deutlich basisch, auf Curcuma nur schwach. Sie reduziert sofort Silbernitratlösung. Mit verdünnter Salpetersäure gibt sie erst beim Erwärmen oder nach einigem Stehen die rote Brucinreaktion.

In neutralen organischen Mitteln ist das Alkaloid kaum löslich. Es löst sich in Lauge momentan schwach gelb, die Flüssigkeit wird durch Oxydation von oben her sofort gelb, braun, dann gelbrot. Mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung gibt es einen sehr schwer löslichen krystallinischen, rötlich gelben Niederschlag.

Sulfat der Base.

Die Isolierung der Base wurde bei den ersten Versuchen mit Hilfe dieses Salzes ausgeführt, indem das mit Dioxyd behandelte Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert wurde. Das bei 78° im Vakuum getrocknete Produkt gab folgende Zahlen:

$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot H_2SO_4$ (464). Ber. C 54.31, H 5.18, N 6.04, H_2SO_4 21.12.
Gef. » 55.66, » 5.30, » 5.98, » 18.68.

Aus diesen Werten geht hervor, daß die Base teilweise auch in Form des neutralen Sulfats vorlag. Die Analyse einer Probe, die mit gereinigtem Alkaloid in folgender Weise hergestellt war, bestätigte diese Annahme.

5 g wurden unter gelindem Erwärmen in 55 ccm 5-n. Schwefelsäure gelöst und dann 55 ccm Alkohol zugefügt. Beim Abkühlen schieden sich lange verfilzte seidenglänzende Nadeln aus, die in der gleichen Weise umkrystallisiert, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden: Menge 2 g.

Sie verloren bei 78° im Vakuum über P_2O_5 10.24%.

Ber. C 54.31, H 5.18, N 6.04, H_2SO_4 21.12.
Gef. » 56.79, 56.88, » 5.35, 5.29, » 6.30, » 17.04, 17.05.

Zieht man von der angewendeten Menge Salz die gefundene Schwefelsäure ab, so ergibt sich für den Rest genau die Zusammensetzung der Base:

$C_{21}H_{22}O_4N_2$ (366). Ber. C 68.85, H 6.01, N 7.65.
Gef. » 68.50, 68.59, » 6.09, 6.04, » 7.59.

Wegen des nicht konstanten Säuregehaltes und der voluminösen Beschaffenheit eignet sich das Sulfat nicht für die Reinigung der Base.

Isolierung des farbigen, roten Produktes der Brucin-Salpetersäure-Reaktion.

Die durch halbstündiges Digerieren bei 0° von 2 g Brucin mit 10 ccm 5-n. Salpetersäure erhaltene rote Flüssigkeit versetzte man mit einem Überschuß, mit etwa 20 ccm kalt gesättigter Kaliumbicarbonatlösung. Nach kurzem Stehen in Eis fiel ein rot bis rotbrauner pulveriger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Ausbeute 1.76 g. Das Produkt war in organischen Mitteln so gut wie unlöslich; in kaltem Wasser löste es sich mäßig schwer, in heißem leicht mit der gelb-roten Farbe der ursprünglichen Lösung. Verdünnte Säuren nahmen es mit der gleichen Farbe leicht auf, auf Zusatz von Wasser fielen dunkelrote Niederschläge. Da die Substanz weder umkrystallisiert noch einkrystallisiertes Salz erhalten werden konnte, wurde das Rohprodukt direkt nach sorgfältigem Waschen mit kaltem Wasser und Aceton Lufttrocken analysiert:

Gewichtsverlust bei 100° in vacuo über P_2O_5 16.51%.

Die getrocknete hygroskopische Substanz wurde verbrannt:

$C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot HNO_2$ (411). Ber. C 61.23, H 5.12, N 10.22.
Gef. » 61.46, 61.42, » 5.26, 5.33, » 10.23.

Bei einem zweiten Versuch mit 5 g Brucin wurde die entstandene rote Lösung mit 250 ccm eiskaltem Wasser verdünnt und dann wieder mit einem beträchtlichen Überschuß von Bicarbonat versetzt. Durch sofortiges Ausschütteln mit 250 ccm Chloroform konnte der gebildete rote Niederschlag meist völlig in dieses übergeführt werden; zuweilen entstand jedoch eine sehr unangenehme Emulsion, die größere Mengen Chloroform erforderte. Dieses nahm eine tiefgelbrote Farbe an. Es wurde über Sulfat getrocknet, das mit 50 ccm nachgewaschen wurde. Die Lösung wurde nun auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und mit dem doppelten Volumen (600 ccm) siedenden Ligroins versetzt. Es fiel dabei ein flockiger gelbbrauner Niederschlag, der sich jedoch bei weiterem Erhitzen sehr bald in gut ausgebildete nadelförmige Krystalle von dunkelroter Farbe verwandelte. Sie wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und an der Luft getrocknet. Menge 2.7 g. Durch Konzentrieren der Mutterlauge im Vakuum wurden noch 0.7 g etwas massiverer und verwachsener Krystalle erhalten. Ausbeute 3.4 g.

Die lufttrockne Substanz wurde analysiert:

0.2583 g Subst.: 0.6165 g CO_2 , 0.1287 g H_2O . — 0.1797 g Subst.: 11.1 ccm N (18°, 765 mm). — 0.1558 g Subst.: 0.0035 g H_2O (78° i. V. über P_2O_5).

$C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot H_2O$ (382). Ber. C 65.92, H 5.81, N 7.33, H_2O 4.58.
Gef. » 66.38, » 5.68, » 7.15, » 2.24.

Das Wasser konnte auch bei 135° nicht weiter ausgetrieben werden, ebenso wie bei dem früher beschriebenen Chinon aus Brucinsulfonsäure. Eine Analyse der getrockneten Substanz, umgerechnet auf die ursprüngliche Menge, gab ebenfalls: C 66.41, H 5.96.

Da die Hälfte des Wassers bei 78° abgegeben wird, ist es nicht sehr auffallend, daß ein aus Chloroform mit kochendem Ligroin, also bei einer höheren Temperatur in Nadeln gefälltes umkrystallisiertes Präparat auf folgende Formel stimmende Zahlen gab:

$C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Ber. C 67.56, H 5.63.
Gef. » 67.53, » 5.80,

wobei es allerdings noch gegen 1% abspaltbares Wasser enthielt.

Wir hatten das Chinon zuerst in etwas anderer Weise abgeschieden, indem wir die verdünnte Chloroformlösung in der Kälte mit Ligroin bis zur Trübung versetzten und filtrierten, worauf sich sofort an den Wänden eigenförmlich verzweigte Aggregate massiver, dunkelroter Nadeln und Prismen absetzten: Menge 15%. An der Luft getrocknet gaben sie genau dieselben Werte wie das erste Präparat.

Gef. C 66.16, 66.38, H 5.66, 6.12, N 7.16, H_2O 2.10

Sie unterschieden sich abgesehen von der Krystallausbildung nur durch ihre geringere Löslichkeit in Chloroform von ihm. Dieses selbst ist darin leicht löslich, krystallisiert aber nur bei völligem Eindunsten; es ist sehr schwer löslich in heißem Aceton und kaltem Wasser; mehr in warmem; leicht wird es von verdünnten Säuren mit gelbroter Farbe aufgenommen; doch konnten krystallisierte Salze nicht erhalten werden. Es bläut nicht Guajakharzlösung¹⁾. Mit Chromsäure (0.4 Tle.) und Salzsäure (15 Vt.) entsteht eine Verbindung, aus der mit Hilfe von Soda und Chloroform das Chinonhydrat regeneriert werden kann. (Gef. C 65.68, H 6.20.)

Zum Zweck der Reduktion des Chinons ließen wir Schwefeldioxyd auf die salpetersaure Lösung oder wäßrige Suspension einwirken. Die unter Entfärbung der Lösung sich bildenden gelblichen Niederschläge konnten jedoch nicht in das krystallisierte Hydrochlorid übergeführt werden. Ebenso bewirkten Zinn und Zink mit Salzsäure Entfärbung, ohne reine Produkte zu liefern.

Die Überführung des Chinonhydrats in Kakothelin ging mit verdünnter Salpetersäure kaum von statten. Erst bei gelindem Erwärmen mit 6 Tln. konzentrierter Säure trat Farbänderung ein und nach dem Verdünnen mit Wasser erfolgte eine krystallinische Abscheidung. Sie wurde aus verdünnter Säure umkrystallisiert. Man erhielt so etwa 10 % in Form kleiner Tafeln von orangegelber Farbe, die auch nach dem Wassergehalt der lufttrocknen Substanz reines Kakothelin waren:

$C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot HNO_3 + H_2O$. Ber. H_2O 3.55. Gef. H_2O 3.53 (bei 78° i. V.).

Besser gelang die Überführung in Kakothelin mit der oben erwähnten Chromsäure-Salzsäureverbindung. 1 g wurde mit 10 ccm 5-n. Säure gelinde erwärmt, bis die Farbe gelbbraun wurde, und gelbe Krystalle sich abschieden. Durch Zusatz von 20 ccm Wasser und Kühlen in Eis vermehrte man die Krystallisation. Durch Umlösen aus verdünnter Säure erhielt man orangefarbene, schön ausgebildete massive Prismen. Ausbeute 0.36 g. Trotz der etwas anderen Krystallform lag auch hier Kakothelin vor, jedenfalls solches von größerer Reinheit.

$C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot HNO_3 + H_2O$. Ber. C 49.61, H 4.72, H_2O 3.55.
Gef. » 49.50, » 4.97, » 3.45.

Oxydation des Bisapomethyl-brucins zum Chinon.

Eine Suspension von 1 g fein gepulvertem Alkaloid in 15 ccm 5-n. Schwefelsäure wurde bei 0° versetzt mit 0.66 g Chromsäure in

¹⁾ Auf diese von ihm entdeckte Chinon-Reaktion hat uns Hr. Ed. Schär, Straßburg, in freundlicher Weise aufmerksam gemacht.

5 ccm Wasser. Es schied sich sofort ein dunkelrotes, körniges Pulver aus, das nach 20 Minuten abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und über Vitriolöl getrocknet wurde. Es enthielt kaum Schwefelsäure. Menge 1.1 g. Es wurde fein gepulvert und übergossen mit 5 ccm kalter 5-n. Salzsäure, wobei es sofort in Lösung ging, um alsbald wieder in Form eines leuchtend roten krystallinischen Pulvers auszufallen. Dieses wurde nach kurzem Stehen in Eis abgesaugt, mit kaltem Wasser und Aceton gewaschen. Ausbeute 0.75—1 g.

Das Produkt war schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, ziemlich leicht in verdünnten Säuren, kaum löslich in organischen Mitteln. Es war frei von Schwefelsäure, enthielt aber Salzsäure und Chromsäure.

Die lufttrockne Substanz verlor im Vakuum bei 100° über Pentoxyd 2.53% an Gewicht unter anscheinender Zersetzung; die gefundenen Werte beziehen sich auf das nicht erhitzte Präparat:



Ber. C 48.60, H 4.44, N 5.40, Cr 10.03,

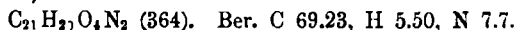
Cl 6.83.

Gef. » 48.90, » 4.59, » 5.39, » 10.12 (durch Glühen), » 6.60 (mit Kalk).

Zur Isolierung des freien Chinons wurde 1 g des Salzes mit 6 g Natriumbicarbonat gemischt und nach Zufügung von 30 ccm Wasser sofort mit 100 ccm Chloroform extrahiert. Dieses färbte sich rot, es wurde über Sulfat getrocknet und dann mit Ligroin bis zur Trübung versetzt. In der nach einigen Minuten klar filtrierten Flüssigkeit begann alsbald die Abscheidung roter, langer in Bündeln zusammengewachsener Nadeln. Die Ausbeute an mit Ligroin nachgewaschener und lufttrockener Substanz war 0.2 g oder 35% der Theorie. Es wurden noch einige Male je 1 g Salz in genau der gleichen Weise verarbeitet, da bei geringen Änderungen der Erfolg bisweilen völlig ausblieb.

Im Vakuum über Pentoxyd bei 100° verlor das Chinon nur 0.35% an Gewicht.

0.1416 g Sbst.: 0.3580 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.1675 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 757 mm).



Gef. » 68.95, » 5.82, » 7.58.

Das Chinon zeigt gegen Lösungsmittel ungefähr das gleiche Verhalten wie das Hydrat; und ebenso verlief die Reduktion in ähnlicher Weise wie bei diesem.