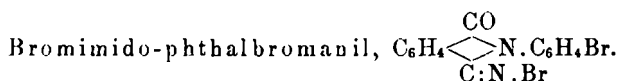


0.2185 g Sbst.: 0.2993 g AgBr.

$C_{14}H_8ON_2Br_4$. Ber. Br 59.23. Gef. Br 58.29.

Das Tetrabromid ist leicht in Alkohol und Methylalkohol, weniger in Eisessig löslich. Fast unlöslich ist es in den Kohlenwasserstoffen, in Äther und Chloroform.



Diese Verbindung erhält man am besten, wenn man das Tetrabromimid trocken auf 180° erhitzt, bis keine Bromdämpfe mehr entweichen. Das Rohprodukt krystallisiert man aus Eisessig um. Farblose Blättchen vom Schmp. 242° .

0.1948 g Sbst.: 0.3151 g CO_2 , 0.0425 g H_2O . — 0.1594 g Sbst.: 0.1571 g AgBr.

$C_{14}H_8ON_2Br_2$. Ber. C 44.20, H 2.12, Br 42.08.

Gef. » 44.12, » 2.44, » 41.94.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Dibromimids sind im allgemeinen die gleichen wie die des Perbromids, nur ist es in Chloroform und Äther leichter löslich. In Berührung mit Wasser spaltet es beim Kochen rasch, in der Kälte langsam Bromwasserstoff ab.

**399. Hermann Leuchs und Rudolph Anderson:
Über Derivate des Bisapomethyl-brucins. XII. Mitteilung
über Strychnos-Alkaloide.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen 14. Oktober 1911.)

Die Abspaltung von Methyl aus Brucin ist schon von Hanssen¹⁾ ausgeführt worden. Genauer untersucht wurde sie jedoch von Shenstone²⁾, dessen Angaben denen von Hanssen teilweise widersprechen. Beide Autoren verwendeten konzentrierte Salzsäure und erhitzen im Rohr. Shenstone erhielt so bis 80 % der für zwei Methoxygruppen berechneten Menge an Chlormethyl. Eine quantitative Abspaltung von Methyl in Form des Jodids erzielte M. Zeisel³⁾ nach seiner bekannten Methode. Allein es gelang nicht, das zweite Spaltstück zu isolieren; eine Angabe von Hanssen, der ein krystallisiertes Monoapomethylbrucin erhalten haben wollte, konnte von Shenstone

¹⁾ B. 17, 2266 [1884]; 18, 293, 1917 [1885].

²⁾ Soc. 43, 101.

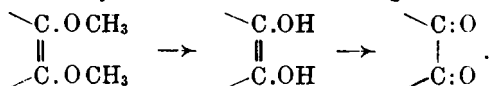
³⁾ M. 6, 989.

nicht bestätigt werden. Offenbar werden die entmethylierten Produkte bei der hohen Temperatur der Spaltung und besonders durch die Jodwasserstoffsäure noch weiter verändert, so daß Verharzung eintritt.

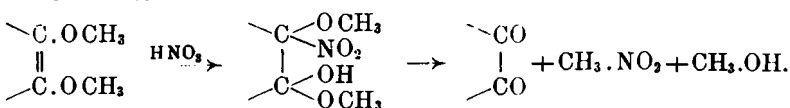
Auch wir haben uns vergeblich bemüht, eine glatte Entmethylierung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure zu erzielen. Dies führte zwar zu einer völligen Veränderung, da Chloroform aus der alkalischen Lösung kein Brucin mehr extrahierte, aber wir konnten das uns bekannte Bisapomethyl-brucin nicht in seinen charakteristischen Salzen abscheiden. Der einzige Weg, um zu diesem Produkt zu gelangen, bleibt demnach der in der vorigen Mitteilung¹⁾ beschriebene, nämlich die Reduktion der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin erhaltenen roten Chinonlösung mit Schwefeldioxyd.

Von Salzen des neuen Alkaloids haben wir schon das Hydrochlorid und das nicht einheitlich zusammengesetzte Sulfat beschrieben. Wir haben nun noch ein normales Bromhydrat, ein Doppelsalz des Hydrochlorids mit Zinkchlorid von der ungewöhnlichen Formel $C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot 2HCl, ZnCl_2$ und das Nitrat dargestellt.

Dieses letztere ist, wie seine Gewinnung zeigt (vergl. experim. Teil), gegen 5-n. Salpetersäure in der Kälte ziemlich beständig. Es spricht dies dagegen, daß die so leicht verlaufende oxydative Spaltung des Brucins in Methylnitrit und Chinon in folgenden Stufen verläuft:



Man wird sie vielmehr durch eine Art von Chinitrolbildung erklären müssen:



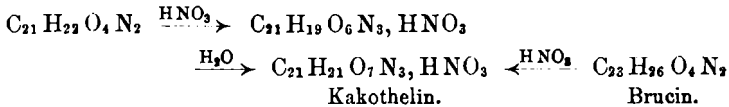
Die Acetylierung der Base lieferte ein Diacetylderivat, so daß auch auf diesem Wege das Vorhandensein zweier Phenolhydroxyle nachgewiesen ist. Die Einführung eines dritten Acetylrestes, die für die Anwesenheit eines alkoholischen Hydroxyls sprechen würde, ließ sich hier ebenso wenig wie beim Brucin und Strychnin erzielen.

Das tertiäre Stickstoffatom des Alkaloids gab sich durch die leichte Bildung eines Jodmethylats zu erkennen.

Gegen verdünnte kalte Salpetersäure ist die Base, wie erwähnt, ziemlich beständig, mit sehr kalter konzentrierter erfolgt hingegen eine Nitrierung und zugleich eine Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen; das so entstehende Salz dieses Nitrokörpers geht beim

¹⁾ B. 44, 2137 [1911].

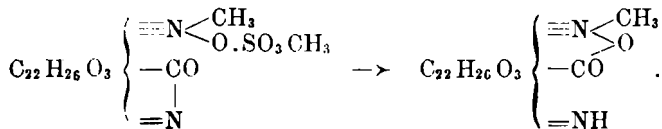
Erwärmen mit verdünnter Säure sehr leicht in Kakothelin über. Es dürfte demnach als weiteres Zwischenprodukt nach dem Chinon bei der normalen Darstellung des Kakothelins aus Brucin anzusehen sein:



Die Bildung des Kakothelins erfolgt also nicht unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff, sondern unter Wasseranlagerung nach vorangegangener Entfernung von zwei Wasserstoffatomen.

Ein interessantes Problem war die Rückverwandlung der methylofreien Base in Brucin, weil ein Erfolg zugleich die Möglichkeit eröffnete, die in den Äthergruppen Homologen des Brucins darzustellen. Die Überführung in Brucin selbst gelang zwar nicht, wohl aber konnte durch Behandlung des Bisapomethyl-brucins in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat das Brucin-dimethylsulfat leicht gewonnen werden. Dadurch erfährt die Formel des Ausgangsmaterials eine willkommene Bestätigung.

Die Abspaltung des in folgender Weise an den tertiären Stickstoff gebundenen Dimethylsulfats, $\text{—N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{CH}_3 \end{array}$, ist uns nicht gelungen. Zwar wird die Methylschwefelsäure durch Alkali leicht entfernt, allein es entsteht dabei ein Betain, das von J. Tafel und N. Moufang¹⁾ untersuchte sogenannte Methyl-brucin,



Dieses wird so am leichtesten dargestellt. Es ist früher aus dem Jodmethylat mit Silberoxyd und dem Methylbruciniumsulfat mit Baryt erhalten worden, aber, wie es scheint, nicht ganz so rein wie nach dem neuen Verfahren. Es kann übrigens auch aus dem Jodmethylat mit Alkali dargestellt werden.

Die schon von Tafel und Moufang sichergestellte Konstitution des Betains bestätigten wir durch die Darstellung eines N-Acetyl-derivates wie durch die einer dem Kakothelin entsprechenden Verbindung, in der die Betainbindung jedenfalls wieder unter Anlagerung von Salpetersäure aufgelöst ist, worauf sich die Säureamid-

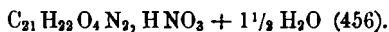
¹⁾ A. 304, 42.

Gruppe des Brucins zurückgebildet hat. Auch konzentrierte Salzsäure liefert so das Chlormethylat des Brucins.

Nitrat des Bisapomethyl-brucins.

Während die Base beim Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure sofort unter Rotfärbung reagiert, konnte unter folgenden Bedingungen das Salz erhalten werden:

3.0 g des rohen Alkaloids wurden 2 Stdn. unter häufigem Umrühren mit durch Kältemischung gekühlter 5-n. Salpetersäure behandelt. Das in dünnen Prismen abgeschiedene Nitrat wurde abfiltriert, mit Säure und Alkohol nachgewaschen und aus warmem Wasser umkristallisiert. Nach dem Decken mit Alkohol und Aceton wurden 1.2 g schwach gelb gefärbter verwachsener Blättchen erhalten. Sie wurden an der Luft getrocknet und verloren dann bei 78° im Vakuum über Pentoxyd noch 6.09 %.



Ber. C 55.30, H 5.70, N 9.23, H₂O 5.90.

Gef. » 55.49, » 5.74, » 9.22, » 6.09.

Bromwasserstoffsäures Salz. 1 g Base wurde in einer Mischung von 10 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.49) und 10 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Die filtrierte Lösung gab in der Kälte langsam eine Abscheidung farbloser, seideglänzender, langer Nadeln. Sie wurden abgesaugt, mit verdünnter Säure und Aceton gewaschen, schließlich über Schwefelsäure und Kali im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.4 g. Das so behandelte Präparat enthielt noch 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° im Vakuum über Pentoxyd abgegeben wurden.



$C_{21}H_{22}O_4N_2, HBr.$ Ber. Br 17.87. Gef. Br 17.89.

Doppelsalz des salzsauren Salzes mit Zinkchlorid. 1.5 g des Hydrochlorids wurden in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach Zufügung von 4 ccm Wasser versetzte man sofort mit 2 g Zinkchlorid in 5 ccm 5-n. Salzsäure. Das Doppelsalz krystallisierte alsbald in Form massiver Krystalle aus. Die Menge des nach 2-stündigem Stehen in Eis abgesaugten und mit verdünnter Salzsäure gründlich ausgewaschenen Produktes war fast die berechnete. Das über Kali getrocknete Salz verlor im Vakuum über Pentoxyd bei 135° 1 Mol. Wasser, das an der Luft rasch wieder aufgenommen wurde.



Ber. C 42.48, H 4.38, Cl 23.91, Zn 11.01, H₂O 3.03.

Gef. » 42.41, » 4.53, » 24.22, » 11.08, » 3.12.

Diacetyl-bisapomethyl-brucin.

1 g der Base wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0.2 g wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann destillierte man im Vakuum ab, löste den Rückstand in wenig

kaltem Wasser, filtrierte und machte mit Bicarbonat alkalisch. Die Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, dieses über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Eindampfen bleibende, hellgelbe, amorphe Rückstand war äußerst leicht löslich in organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Äther und Petroläther, worin er sich kaum löste. Für seine Reinigung benutzten wir seine etwas größere Löslichkeit in Ligroin (Sdp. 90°), indem wir ihn mit 1500 ccm davon auskochten. Die filtrierte Flüssigkeit lieferte beim Abkühlen 0.5 g schöne, lange, kaum gefärbte Nadeln, die nachgewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

0.1370 g Sbst.: 0.3348 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 8.9 ccm N (16°, 776 mm).

C₂₅H₂₆O₆N₂ (450). Ber. C 66.67, H 5.78, N 6.22.
Gef. » 66.65, » 5.89, » 6.41.

Das Derivat schmilzt im evakuierten Röhrchen bei 232—233°. Es ist in den meisten Mitteln sehr leicht löslich; äußerst schwer in Äther und Petroläther, wie in Wasser, das sich damit rötlich färbt. Es reagiert stark alkalisch und wird deshalb von verdünnten Säuren sofort aufgenommen.

Nitro-bisapomethyl-dehydrobrucin.

Die Versuche, das Apomethyl-brucin mit Salpetersäure zum Chinon zu oxydieren, führten zu dem Nitrat eines Nitroderivats.

1 g der fein gepulverten Base wurde bei —5° in 2 ccm konzentrierter Säure gelöst. Beim vorsichtigen Verdünnen der tiefroten Flüssigkeit mit Wasser bis zur bleibenden Trübung fielen auf Reiben mit dem Glasstab kleine, orangefarbene Nadeln aus, die nach kurzem Stehen bei —15° schnell abfiltriert, mit kaltem Wasser und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 0.43 g. Das Produkt wurde in gleicher Weise aus konzentrierter Salpetersäure ein zweites Mal zur Krystallisation gebracht. Es verlor bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 10.4 %.

C₂₁H₁₉O₆N₃, HNO₃ + 3H₂O. Ber. H₂O 10.3. Gef. H₂O 10.4.

0.1534 g getr. Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 15.9 ccm N (18°, 763 mm).

C₂₁H₁₉O₆N₃, HNO₃ (472). Ber. C 53.36, H 4.27, N 11.86.
Gef. » 52.91, » 4.27, » 11.62.

Das Salz ist in kaltem Wasser nur schwer löslich, leicht in der Wärme; es krystallisiert daraus bei vorsichtigem Arbeiten in Nadeln oder dünnen Prismen. Es gibt mit Zinnchlorür oder mit schwefliger Säure und Salzsäure eine violette Lösung. Die Versuche zur Darstellung der freien Base (mit Bicarbonat) und anderer Salze haben

keine krystallisierten Produkte ergeben. Durch weitere Einwirkung von 10-proz. Salpetersäure in der Wärme geht das Nitroderivat in das Hydrat, das Kakothelin, über (Krystallform, Wassergehalt), das man auch direkt aus dem Apomethyl-brucin in folgender Weise erhält.

Kakothelin aus Bisapomethyl-brucin.

1 g des Hydrochlorids wurde unter gelindem Erwärmen in 30 ccm 10-proz. Salpetersäure gelöst. Die hellgelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie sich bald unter Entweichen nitroser Gase dunkelrot und weiter gelbrot färbte. Es erfolgte zugleich die Abscheidung gelber, unregelmäßiger Blättchen des Nitrats, die durch längeres Aufbewahren in Eis vervollständigt wurde. Man filtrierte, wusch mit 5-prozentiger Säure und Aceton und trocknete an der Luft. Ausbeute 0.9 g. Das schön orange gelbe Produkt war frei von Chlor.

$C_{71}H_{71}O_7N_3, HNO_3 + H_2O$. Ber. C 49.61, H 4.72, H_2O 3.35.
Gef. » 49.76, » 4.93, » 3.47.

Jodmethylat des Bisapomethyl-brucins.

Eine Mischung von 1 g Alkaloid, 1 g Methyljodid und 25 ccm Methylalkohol wurde im Rohr 4 Stunden auf 90° erhitzt. Beim Abkühlen erhielt man lange, nadelförmige Krystalle, die abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen wurden. An der Luft ging ihre gelbe Farbe ziemlich schnell in eine hellbraune über. Um diese Färbung zu entfernen, haben wir die in wenig kaltem Wasser aufgeschwemmte Substanz mit Schwefeldioxyd behandelt, bis sie hellgelb geworden war. Durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol erhielt man sie endlich in langen, farblosen Nadeln. Ausbeute daran 0.6 g.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 78° im Vakuum über Pentoxyd ein Molekül Wasser.

$C_{72}H_{75}O_4N_2J + H_2O$. Ber. H_2O 3.42. Gef. H_2O 3.39.

0.1447 g Sbst.: 0.2763 g CO_2 , 0.0695 g H_2O . — 0.2016 g Sbst.: 0.0940 g AgJ.

$C_{72}H_{75}O_4N_2J$ (507.9). Ber. C 51.97, H 4.92, J 24.98.
Gef. » 52.08, » 5.37, » 25.08.

Das Jodmethylat färbt sich am Licht schwach gelb. Gegen 280° schmilzt es unter Zersetzung und Dunkelwerden. Es ist ziemlich löslich in heißem Methyl-, weniger in Äthylalkohol, kaum löslich in anderen organischen Mitteln; leicht wird es von verdünnten Säuren und Alkalien aufgenommen, während es in Wasser ziemlich wenig löslich ist. Mit Salpetersäure gibt es die rote Farbreaktion wie das Stammalkaloid selbst.

Die wäßrige Lösung reagiert neutral auf Lackmus; sie gibt mit Ferrosulfat eine grüne Färbung, mit Ferrichlorid einen rotbraunen Niederschlag, beim Erwärmen eine dunkelrote Lösung.

Beim Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge färbte sich die Lösung rot, und es schieden sich wenig gefärbte Krystalle ab, die jedoch beim Versuch, sie zu reinigen, bald tiefrot wurden und nicht weiter untersucht werden konnten.

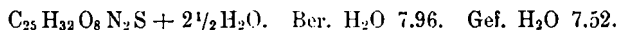
Versuche zur Regenerierung des Brucins aus dem Bisapomethyl-brucin.

Die Versuche, aus dem zweifachen Alkalisalz der Base durch Behandlung mit Jodmethyl im Wasserstoffstrom in wäßriger Lösung das Brucin zurückzugewinnen, hatten keinen Erfolg. Hingegen wurde mit Dimethylsulfat eine Methylierung, allerdings auch zugleich ein Übergang des tertiären Stickstoffs in den fünfwertigen bewirkt.

Brucin-dimethylsulfat.

2 g salzsaures Bisapomethyl-brucin wurden gelöst in 20 ccm 2.5-n. Natronlauge (10 Äqu.) und sofort unter beständigem Schütteln und gelegentlichem Kühlen in Wasser mit 20 g Dimethylsulfat (ca. 30 Mol.) in kleinen Mengen versetzt. Dann ließ man noch 2 Stunden stehen und machte die tiefrote, sauer reagierende Lösung durch Zufügung von viel überschüssiger Lauge stark alkalisch. Dabei fielen farblose, schöne Nadeln aus, die durch Absaugen möglichst von der Mutterlauge befreit und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem, absolutem Alkohol gereinigt wurden. Die Ausbeute an farblosem Produkt betrug 2.1 g oder 75 % der Theorie.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd Wasser.



0.1351 g getr. Sbst.: 0.2876 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1317 g Sbst.: 6.3 ccm N (22°, 761 mm). — 0.1970 g Sbst.: 0.0936 g BaSO₄. — 0.1968 g Sbst.: 0.2846 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₅H₃₂O₈N₂S (520). Ber. C 57.69, H 6.15, N 5.38, S 6.15, (OCH₃)₂ 17.9.
Gef. » 58.06, » 6.69, » 5.21, » 6.52, » 19.1.

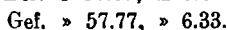
Das Salz zeigt wenigstens drei verschiedene Krystallformen. Aus der übersättigten Lösung in Alkohol erhält man bisweilen lange, dünne, sechsseitige Blättchen, die beim Umkrystallisieren durch Impfen mit den oben erwähnten Nadeln wieder in diese verwandelt werden können. Außerdem kann man aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung eine Abscheidung in langen, zugespitzten Prismen beobachten.

Die Substanz ist in Wasser sehr leicht löslich, fällt aber auf Zusatz von Alkali sofort aus, nicht auf den von Säuren. Die wäßrige Lösung gibt nach längerem Kochen mit Chlorbarium einen Niederschlag von Sulfat; sie gibt mit Ferrosulfat keine Färbung.

In kaltem Alkohol ist das Salz schwer löslich, ziemlich leicht in warmem, in Methylalkohol spielend leicht, in anderen neutralen, organischen Mitteln kaum löslich. Es schmeckt stark bitter und gibt die rote Brucin-Reaktion. Es schmilzt unter Zersetzung bei 268°.

In allen diesen Eigenschaften erwies sich die Substanz identisch mit einer Dimethylsulfat-Verbindung, die aus Brucin selbst in folgender Weise dargestellt war.

Zu einer Lösung von 3 g Brucin in 30 ccm Chloroform fügte man eine solche von 1 g Dimethylsulfat (1 Mol.) in 10 ccm. Die Mischung erwärmte sich beträchtlich, und nach einigen Minuten erfolgte die Abscheidung schöner, farbloser Nadeln, die, wie oben angegeben, gereinigt und für die Analyse vorbereitet wurden. Ausbeute 3.5 g oder 80 % der Theorie.



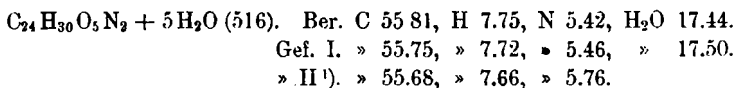
Das auf diesem Wege hergestellte Präparat zeigt ferner ebenso wie das erste den mit Alkali bewirkten Übergang in das sogenannte Methylbrucin¹⁾.

Methyl-brucin aus Brucin-dimethylsulfat.

1 g des Salzes (aus dem Hydrochinon dargestellt) wurde unter gelindem Erwärmen in 5 ccm Wasser gelöst. Dann fügte man weiter in der Hitze allmählich 20 ccm 2 $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge zu, derart, daß vor Zusatz weiterer Mengen der stets entstandene Niederschlag wieder in Lösung gebracht war. Man erhielt schließlich eine völlig klare, hellgelbe Flüssigkeit, die nach wenige Minuten langem Erwärmen gelatinierte, aber durch Zugabe von 5 ccm Wasser wieder verflüssigt wurde. Man kühlte langsam ab und bewirkte durch Reiben die Abscheidung langer, seideglänzender und biegsamer Nadeln. Sie wurden durch Absaugen möglichst von der Lauge befreit, in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit Kohlendioxyd behandelt. Den Niederschlag von Soda filtrierte man ab, verdampfte das Filtrat zur Trockne, nahm in wenig Wasser auf und bewirkte durch Zusatz von Aceton Krystallisation. Durch Wiederholung dieses Umlösens erhielt man meist farblose oder schwach gelbliche, dünne Nadeln. Ausbeute 0.6 g.

¹⁾ A. 304, 42.

Die lufttrockne Substanz verlor im Vakuum bei 100° 16.5 %, bei 135°, wie es schien, unter geringer Zersetzung, noch langsam 1 %; sie war dann äußerst hygroskopisch.

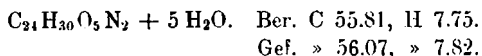


Das so erhaltene Methylbrucin schmilzt rasch erhitzt unter Zersetzung gegen 300°. Die in der Einleitung erwähnten Autoren geben ca. 276° an und einen Wassergehalt von vier Molekülen.

Die sonstigen Angaben über das Methylbrucin stimmen mit unseren Beobachtungen überein. Wir ergänzen sie durch folgende.

Die wäßrige Lösung des Betains reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch; sie ist so gut wie geschmacklos. Das Methylbrucin löst sich in konzentrierter Salpetersäure mit hellgelber Farbe, die sich beim Erwärmen nicht ändert, ebenso in kalter verdünnter; hier tritt aber in der Wärme die rote Brucin-Reaktion ein.

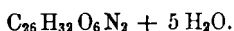
Die Darstellung des Betains aus dem Brucin-jodmethylat mit Hilfe von Alkali erfolgte genau so wie aus dem Dimethylsulfat. Der Vergleich der Eigenschaften und die Analyse bestätigten die Identität der Produkte.



Acetylderivat des Methyl-brucins.

1 g Substanz wurde 1 Stunde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0.2 g Natriumacetat gekocht. Dann verdampfte man die mit Wasser versetzte Mischung im Vakuum zur Trockne, nahm den Rückstand in Chloroform auf, filtrierte vom Niederschlag ab und dunstete wieder auf dem Wasserbade ein. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Essigester erhielt man 0.5 g des Derivates in dünnen, farblosen Tafeln.

Die lufttrockne Substanz gab folgende Zahlen:



Ber. C 55.91, H 7.52, N 5.01, H₂O 16.13.

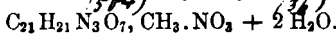
Gef. » 55.83, » 7.62, » 5.36, » 16.25, 16.19 (bei 100° i. V.).

Das Präparat ist leicht löslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in Alkohol und Chloroform, ziemlich löslich in heißem Essigester, schwer in kaltem, wenig löslich in Aceton. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus schwach alkalisch und schmeckt stark bitter. Lufttrocken sintert es stark gegen 120°, wird wieder fest und schmilzt scharf bei 157—158°.

¹⁾ Präparat II war aus Brucin hergestellt.

Methylnitrat der Kakothelinbase.

1 g Methylbrucin wurde in 30 ccm 10-proz. Salpetersäure gelöst und über freier Flamme bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei plötzlich rot unter Entwicklung nitroser Gase und nach einige Minuten langem Kochen orange. Beim Abkühlen schieden sich orangefarbene Täfelchen aus, die nach dem Stehen in Eis abfiltriert, mit verdünnter Säure und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 0.7 g. Die Einwirkung stark abgekühlter konzentrierter Salpetersäure liefert zwar das gleiche Produkt, aber in weit geringerer Menge.



Ber. C 48.80, H 5.18, N 10.35, H₂O 6.65.

Gef. » 49.16, 48.57, » 5.25, 5.48, » 10.46, » 6.60, 6.37

(bei 100° i. V. ü. P₂O₅).

Im Capillarrohr erhitzt, wird das Salz allmählich dunkel und scheint gegen 280°, ohne zu schmelzen, völlig zu verkohlen. Rasch erwärmt, verpufft es noch leichter als Kakothelin. In salzsaurer Lösung gibt es mit Schwefeldioxyd eine violette Lösung und nach einiger Zeit eine Abscheidung violetter Prismen.

400. Hermann Leuchs und Walter Geiger: Über die Isolierung einer vierten Brucin-sulfosäure. XIII. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1911.)

Die für die Bildung von Sulfosäuren des Brucins und Strychnins mit Braunstein und schwelliger Säure zuerst aufgestellte Theorie¹⁾ verlangte das Auftreten von vier teils struktur-, teils stereoisomeren Formen. Der Eintritt der Sulfogruppe in das schon asymmetrische und aktive Molekül der Alkaloide mußte zur Bildung von je zwei räumlich isomeren, aber nicht enantiomorphen Säuren führen, wenn

die reagierende Gruppe die folgende war:
$$R_1 - \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} - R_2.$$
 Bisher

konnten jedoch beim Strychnin und Brucin nur drei Formen nachgewiesen werden, so daß die obige Gruppe durch Einfügung eines

¹⁾ B. 41, 4393 [1908]; 42, 2681, 3067 [1909].