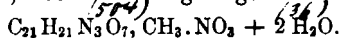


## Methylnitrat der Kakothelinbase.

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, H<sub>2</sub>O 6.65.

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

(bei 100° i. V. ü. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

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 Theorie<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> B. 41, 4393 [1908]; 42, 2681, 3067 [1909].

Restes R<sub>3</sub> diesem Umstand angepaßt wurde. Wir müssen nun aber doch die erste Formulierung als den zutreffenden Ausdruck ansehen, nachdem wir durch mühselige Versuche die Existenz einer vierten isomeren Brucin-sulfosäure sichergestellt haben.

#### Brucin-sulfosäure IV.

Die Reaktion zwischen Brucin, Braunstein und Schwefeldioxyd wurde genau so wie früher ausgeführt. Die Abscheidung und Trennung der Sulfosäuren verlief jedoch nicht stets in der gleichen Weise, da sie im wesentlichen auf einer fraktionierten Krystallisation beruht. So führte bisweilen das zur Reindarstellung der Säure I vorgeschriebene Umkrystallisieren aus heißem Wasser nicht zum Ziele, indem die Drehung nur auf etwa  $-200^{\circ}$  statt  $-242^{\circ}$  gebracht werden konnte. In diesen Fällen erwies sich dann Umlösen aus 13 Volumteilen 80-proz. Alkohol als sehr förderlich. Denn die hieraus sich abscheidenden, großen, massiven, quadratischen Tafeln von Säure I zeigten nach ein- bis zweimaliger Ausführung der Operation die richtige Drehung.

Bei einem derartigen Versuch blieben nun einige Prozent im heißen Sprit ungelöst. Diese Menge löste sich erst in 169 Teilen kochendem Wasser und fiel zum größten Teil in der Kälte in Form großer, glänzender, an den Enden abgeschrägter Prismen wieder aus. Ebenso wie durch die Löslichkeit und Krystallform unterschied sich diese sauer reagierende Substanz durch die optische Drehung von den bekannten drei Brucin-sulfosäuren:

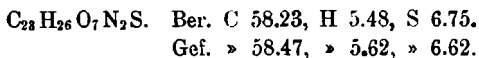
0.0593 g getr. Sbst. in 2.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge (2 Mol.); 2.577 g Lösung: Proz.-Gehalt 2,30; spez. Gew. 1.01; Drehung im 0,5-dcm-Rohr  $-142^{\circ}$ .

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -122.2^{\circ}.$$

Die lufttrockne Säure verlor bei  $105^{\circ}$  im Vakuum über Phosphorpentoxyd Wasser.



0.1139 g getr. Sbst.: 0.2442 g CO<sub>2</sub>, 0.0571 g H<sub>2</sub>O. — 0.1676 g getr. Sbst.: 0.0808 g BaSO<sub>4</sub>.



Auch die Säure II enthielt manchmal geringe Mengen der neuen Säure. Wir trennten das Gemisch durch Auskochen mit 150 Teilen 80-proz. Alkohol und identifizierten das Ungelöste (bis 5 %) durch seine Löslichkeit und Krystallform.

Einen Anhalt über die entstandene Menge gibt die folgende dritte Isolierung:

Es wurden 120 g Brucin verarbeitet. Die Hauptmenge der Säuren (ca. 130 g) schied sich nach kurzem Stehen in Eis ab. Nach mehreren Tagen war eine zweite, weit geringere Krystallisation erfolgt. Diese wurde zuerst mit 50 ccm Wasser ausgekocht, die genügt hätten, vorhandene Säure I völlig zu lösen, dann noch mit 500 ccm Wasser, die auch II und III hätten aufnehmen müssen. Es blieben jedoch 0.6 g der schwer löslichen Säure zurück.

Aus 200 Teilen Wasser umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet (Gew.-Verl. 12.78 %), zeigte sie unter den oben angegebenen Bedingungen  $[\alpha]_D^{20} = -119.8^\circ$ . Nach dem Auskochen mit 10 Teilen Wasser und abermaligem Umlösen war  $[\alpha]_D^{20} = -119.2^\circ$ . Wiederholtes Umkrystallisieren gab eine Substanz mit einem Wassergehalt in lufttrocknem Zustande von 13.11 % und mit  $[\alpha]_D^{20} = -122.5^\circ$ .

Durch das Auskochen der zweiten Krystallisation mit 550 ccm Wasser sind etwa 3 g Säure IV entfernt worden. Sie entsteht also mindestens in einer Menge von 3.6 g aus 120 g Brucin.

Die folgende Zusammenstellung gibt einen Vergleich der Löslichkeit in kochendem Wasser und der Drehung der vier Säuren:

Säure I:	1:12	$[\alpha]_D^{20} = -242^\circ$ ,
Säure II:	1:55	$[\alpha]_D^{20} = + 29^\circ$ ,
Säure III:	1:55	$[\alpha]_D^{20} = +157^\circ$ ,
Säure IV:	1:170	$[\alpha]_D^{20} = -122^\circ$ .

#### 401. A. Windaus und J. Adamla: Über Cholesterylamin. XIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Cholesterins.

[Aus der Medizinischen Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]  
(Eingegangen am 17. Oktober 1911.)

Über das Cholesterylamin,  $C_{27}H_{45}.NH_2$ , das Amin der Cholesterinreihe, hat Loebisch<sup>1)</sup> im Jahre 1872 eine kurze Mitteilung veröffentlicht. Er behauptet, er habe das Cholesterylchlorid durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in Cholesterylamin übergeführt und beschreibt diese Base als eine in irisierenden Blättchen vom Schmp. 104° krystallisierende Substanz, die beim Abkühlen aus der Schmelze ähnlich wie Cholesterylchlorid ein leuchtend blauviolett

<sup>1)</sup> B. 5, 514 [1872].