

Benzol entfernt. Es blieb ein alizarinroter Körper zurück, der, aus Eisessig umkrystallisiert, scharf bei 256—257° schmolz und schöne, hellrote Nadeln bildete. Ausbeute 1.2 g.

0.0788 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.0798 g Sbst.: 0.2486 g CO₂, 0.0326 g H₂O.

C₃₄H₂₂O₃. Ber. C 85.36, H 4.60.
Gef. » 84.80, 84.97, » 4.79, 4.58.

Die Substanz ist in Petroläther nicht löslich, wenig in Äther, heißem Benzol, Alkohol (mit rein gelber Farbe), mehr in warmem Chloroform, Aceton und Eisessig.

Sie wird von wäßrigen Ammoniak mit blauvioletter Farbe aufgenommen und fällt beim Abdunsten der Base oder beim Ansäuern unverändert wieder aus. Sie löst sich ebenso in Natronlauge, aber nicht in Sodalösung.

Erhitzt man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Zinkstaub, so entfärbt sie sich.

Eine nahe Beziehung des roten Körpers zum Spiran machen folgende Versuche wahrscheinlich:

2 g Spiran wurden mit 0.2 g Aluminiumchlorid unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das ziegelrote Destillat wurde wie oben behandelt. Ausbeute an rotem Produkt: 0.15 g.

2 g Spiran wurden mit 5 g geschmolzenem Natriumacetat destilliert. Aus dem Übergegangenen wurde eine sehr geringe Menge (< 0.1 g) des roten Körpers isoliert.

26. Hermann Leuchs und J. F. Brewster: Über Derivate und Abbauprodukte des Brucinolons und über die Spaltung der Dihydro-brucinonsäure in Isobrucinolon und Glykolsäure.

(XIV. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar von Hrn. H. Leuchs.)

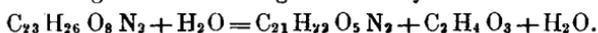
Das Material für die meisten der hier beschriebenen Versuche bildete das Brucinolon, das man aus der Brucinonsäure auf dem Wege über die Brucinolsäure erhält. Diese Art der Bildung der Substanz läßt jedoch die Frage nach ihrer Einheitlichkeit aufwerfen.

Denn die Reduktion der Ketogruppe der optisch-aktiven Brucinonsäure kann infolge Entstehung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms theoretisch zwei stereoisomere Formen der Brucinolsäure liefern. Wir haben deshalb diese Säure in einzelne Fraktionen

zerlegt und diese optisch und krystallographisch untersucht. Auf diese Weise haben wir feststellen können, daß nur die isomere sogenannte Dihydro-brucinonsäure sich als weiteres Produkt in geringen Mengen vorfindet, die stets neben der Brucinonsäure bei der Oxydation des Brucins entsteht. Sie ist jedoch wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht mit völliger Sicherheit aus der Brucinonsäure zu entfernen, und deshalb ist nicht zu entscheiden, ob sie schon vorher der Brucinonsäure beigemischt war oder erst bei der Reduktion aus ihr entstanden ist.

Jedenfalls aber haben wir die Dihydrosäure auch bei der Verarbeitung sehr sorgfältig gereinigter Präparate der Ketosäure in nicht unbedeutender Menge (bis 7%) erhalten.

Wir sind schließlich doch zu der bestimmten Ansicht gekommen, daß die Dihydro-brucinonsäure mit der Brucinolsäure stereoisomer ist in Bezug auf die sekundäre Alkoholgruppe; denn der hauptsächlichste Einwand chemischer Natur, der erhoben worden ist, konnte nun beseitigt werden. Die Dihydrosäure hatte sich nämlich gegen wenig überschüssige, verdünnte Natronlauge in der Kälte als beständig erwiesen, während die Brucinolsäure dadurch glatt in Brucinolon und Glykolsäure gespalten wird. Dieser Unterschied wurde auch von uns benutzt, um den Gehalt der Brucinolsäure an Dihydrosäure festzustellen. Diese Bestimmungen können aber nicht ganz richtig sein, denn es wurde nun gefunden, daß auch die Dihydrosäure eine ähnliche Spaltung erleidet. Auch sie liefert, in der Kälte allerdings in recht geringer Menge und erst nach längerer Zeit, ein neutrales Produkt, das nur beim Kochen mit 1½ Molekülen Lauge in guter Ausbeute sich bildet. Der neue Körper, den wir Iso-brucinolon nennen, entsteht nach folgender Gleichung neben Glykolsäure:



Demnach zeigen beide Säuren wohl einen quantitativen Unterschied, verhalten sich aber qualitativ chemisch völlig gleich, und es liegt kein Bedenken mehr vor, sie als Stereoisomere anzusehen.

Tut man dies, so ergibt sich eine wichtige Folgerung für das Brucin selbst. Denn, da die Dihydro-brucinonsäure durch direkte Oxydation des Alkaloids entsteht, wird auch für dieses die Annahme einer sekundären Alkoholgruppe zur Notwendigkeit, wenngleich es nie gelungen ist, diese Funktion im Brucin nachzuweisen. In der Dihydro-brucinonsäure und im Isobrucinolon ist ihre Anwesenheit inzwischen auch auf direktem Wege durch Darstellung der Acetyl-derivate festgestellt worden¹⁾.

¹⁾ Durch Versuche des Hrn. Dr. Peirce, die im Zusammenhang mit anderen über das Isobrucinolon veröffentlicht werden sollen. H. L.

Für die Reinheit des Brucinolons kommt die Verunreinigung der Brucinolsäure durch Dihydro-brucinonsäure kaum in Betracht, da ihre Menge nur gering ist und sie unter den Bedingungen der Spaltung nur zum sehr geringen Teil Isobrucinolon liefert, das zudem schon bei einer Krystallisation aus Eisessig völlig in Lösung bleiben muß.

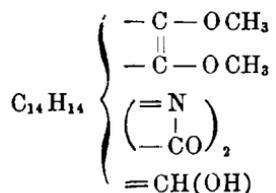
Davon unabhängig ist natürlich die Frage, ob reine Brucinolsäure als neutrales Spaltprodukt ein einheitliches Brucinolon gibt.

Dieses wurde früher charakterisiert vor allem durch sein Verhalten gegen polarisiertes Licht. Für das Rohprodukt war $\alpha_D^{20} = -30.1^\circ$, für das aus Eisessig umkrystallisierte konstant -32.1° .

Wir benutzten nun für die Spaltung nicht mehr $1\frac{1}{2}$ Moleküle Lauge, sondern nur noch $1\frac{1}{4}$ und erhielten etwa -34° bis -35° drehende Produkte. Dieser Unterschied mag bedingt sein durch größere Reinheit; aber vielleicht auch durch die nicht unbeträchtlichen Fehler der Ablesung oder die Einflüsse, die Lichtart und Konzentration auf $[\alpha]$ haben (vergl. exp. Teil).

Das ganz reine Brucinolon ist jedenfalls farblos; solche Präparate bekamen wir bei manchen Spaltungen als letzten Niederschlag; ferner bei der Rückbildung des Brucinolons aus dem Brucinolon-hydrat; diese hatten dann auch eine höhere Drehung (-37° bis -38°) und stellen vielleicht das reinste Brucinolon dar, wenngleich die höhere Drehung hier durchaus nicht einem höheren Grad der Einheitlichkeit entsprechen muß.

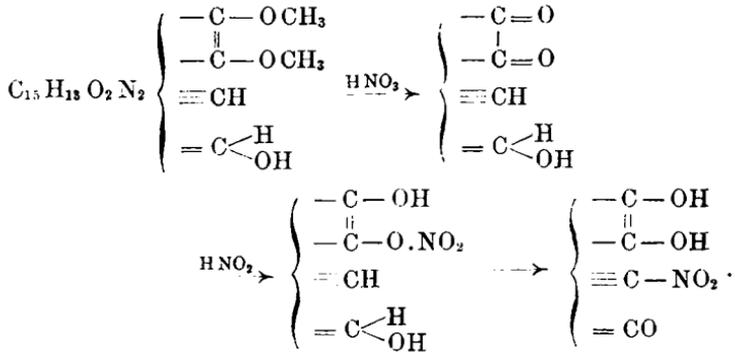
Die im Folgenden beschriebenen Versuche über Brucinolon erstrecken sich zunächst auf den Nachweis seiner Funktionen wie derjenigen seiner früher¹⁾ dargestellten Umwandlungsprodukte. Die Formel des Brucinolons läßt sich in dieser Weise auflösen:



Die auch in der Brucinolsäure vorhandene sekundäre Alkoholgruppe haben wir charakterisiert durch die Darstellung eines esterartigen Derivates, des Acetyl-brucinolons. Ebenso gab sich diese Gruppe im Bis-*apo*-methyl-brucinolon (früher *Des*-methyl-brucinolon genannt) durch die Aufnahme eines Acetylrestes zu erkennen, während zwei weitere in die aus den Methoxylgruppen entstandenen Phenolhydroxyle eintraten.

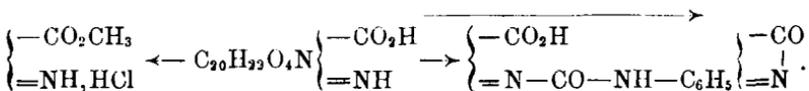
¹⁾ B. **42**, 3708 [1909].

Die Einwirkung konzentrierter Salpetersäure führte ebenso wie die der verdünnten zu einer Entmethylierung des Brucinolons. Sekundär erfolgte aber unter Reduktion des zuerst entstandenen Chinons der Eintritt einer Nitrogruppe. Gleichzeitig aber wurden, wie es scheint, zwei Wasserstoffatome wegoxydiert, die vermutlich der Alkoholgruppe entstammten. Folgendes Schema soll diese Vorgänge verdeutlichen:



Im schon erwähnten, früher dargestellten Brucinolon-hydrat I, in dem eine Gruppe $=\text{N}-\text{CO}-$ des Brucinolons aufgespalten sein soll zu $=\text{NH}\text{HO}_2\text{C}-$, haben wir die Imidogruppe charakterisiert, erstens durch die Wasserabspaltung beim Erhitzen, wobei sich das Ausgangsmaterial zurückbildete; und zweitens durch ihre Vereinigung mit Phenylisocyanat, wobei eine in Säuren nicht mehr lösliche Phenylureidosäure entstand.

Die Carboxylgruppe des Brucinolon-hydrats I haben wir nachgewiesen durch die Darstellung eines Äthyl- und Methylsters in Form der salzsauren Salze:



Um die nach der Theorie im Brucinolon noch vorhandene zweite Säureamidgruppe festzulegen, haben wir in ähnlicher Weise wie beim Strychninolon die Produkte der Salzsäurespaltung sorgfältig untersucht, ohne jedoch hier die Anwesenheit eines zweiten isomeren Brucinolon-hydrat-Hydrochlorids feststellen zu können.

Ein Isomeres konnten wir aber in anderer Weise gewinnen.

Bei der Spaltung der Brucinolsäure entsteht ein Nebenprodukt $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ ¹⁾, das also die gleiche Zusammensetzung hat wie

¹⁾ B. 42, 776, 3707 [1906].

das Brucinolon-hydrat, sich aber chemisch von ihm durch die fehlende Neigung, mit Säuren in der Kälte Salze zu bilden, unterscheidet. Dieses Produkt konnte durch Erhitzen mit 5-n. Salzsäure in ein Salz übergeführt werden, aus dem nun durch Natronlauge nicht mehr die ursprüngliche Substanz zurückgewonnen, sondern eine dem Brucinolon-hydrat durchaus analoge isomere Base erhalten wurde. Wir bezeichnen sie im Gegensatz zu diesem als Hydrat II. Sie unterscheidet sich vom Hydrat I durch ihre geringe Neigung zur Wasserabspaltung, die erst bei sehr hoher Temperatur und in wenig glatter Weise erfolgt.

Die Ursache der Isomerie der zwei Hydrate sehen wir darin, daß bei ihnen verschiedene Säureamidgruppen des Brucinolons aufgespalten sind.

Eine Stütze dafür gibt die Tatsache, daß das Nebenprodukt $C_{21}H_{24}O_6N_2$, mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Lauge in der Wärme behandelt, sich zur Hälfte in Brucinolon verwandelt, woraus die nahen Beziehungen dieser beiden Substanzen hervorgehen.

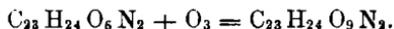
Die Erörterung der doppelten Isomerie der Hydrate mit dem Nebenprodukt $C_{21}H_{24}O_6N_2$ wollen wir verschieben, bis dieses und ferner auch das Isobrucinolon näher untersucht ist, das jedenfalls neue Isomere liefern wird.

Neben der Charakterisierung der einzelnen Gruppen des Brucinolons verfolgten wir den Zweck, damit Derivate zu gewinnen, die einen weiteren Abbau ermöglichen sollten.

Mit Erfolg haben wir dazu das Acetylderivat benutzt. Die Anwendung der Oxydationsmethode mit Kaliumpermanganat und Aceton auf Brucinolon bietet aus zwei Gründen Schwierigkeiten: Der erste besteht in der äußerst geringen Löslichkeit in Aceton, der zweite darin, daß die Alkoholgruppe des Brucinolons neben anderen Stellen einen weiteren Angriffspunkt bietet.

Beide Mängel fallen bei Verwendung des Acetylderivates weg, in dem die Alkoholgruppe durch Veresterung geschützt, und das in Aceton auch in der Kälte ziemlich löslich ist.

Durch Oxydation in der angegebenen Weise haben wir daraus in einer Ausbeute von etwa 15% eine Säure $C_{23}H_{24}O_9N_2$ erhalten, deren Formel abgeleitet ist unter der Voraussetzung einer nahen Beziehung zum Ausgangsmaterial, und die deshalb noch acetyliert sein muß:

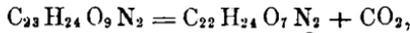


Für die Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff ist die wahrscheinlichste Annahme die, daß folgende Gruppierung oxydiert wird:

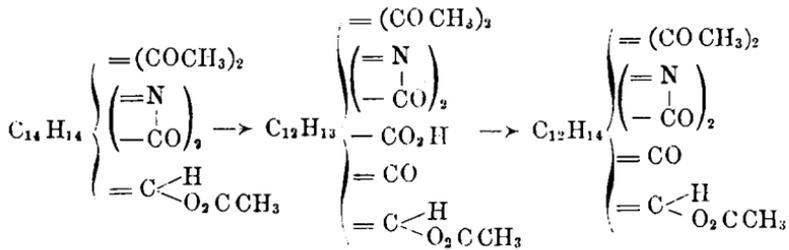


In der Tat scheint die neue Säure eine Ketosäure zu sein; denn sie gibt mit Eisenchlorid in Alkohol die braunrote Färbung der Keto-Enole.

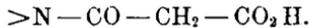
Die Säure ist ziemlich leicht zersetzlich; sie wird z. B. schon durch kalte Sodalösung völlig verändert und ebenso durch Erhitzen. Die in letzterem Falle eintretende Umwandlung, die langsam bei 135°, schneller beim Schmp. 160° erfolgt, konnte aufgeklärt werden. Sie beruht auf einer Abspaltung von Kohlendioxyd, und nach der Gleichung:



bildet sich dabei ein gut kristallisierendes neutrales Produkt der angegebenen Formel. Den Abbau des Acetyl-brucinolons stellen folgende wahrscheinliche Strukturformeln dar:



Daß die leichte Abgabe von Kohlendioxyd auf der α - oder β -Stellung der Ketogruppe zum Carboxyl beruht, ist wenig wahrscheinlich, denn in diesem Falle könnte der Angriff der Oxydation nicht nach obigem Schema erfolgt sein; näher liegt es, das Carboxyl in β -Stellung zu einer der Säureamidgruppen anzunehmen:



Wir hoffen, das neue allerdings ziemlich schwer zugängliche Abbauprodukt des Brucins in glatter Weise in einfachere Bruchstücke zerlegen zu können, durch Aufspaltung der vorhandenen Säureamidgruppen oder auch durch die einer neuen, die sich vielleicht aus seinem Oxim durch Beckmannsche Umlagerung wird erzeugen lassen.

Die Übertragung der Abbaureaktionen auf das Strychninolon soll ferner die hier gefundenen Ergebnisse bestätigen, deren theoretische Deutung wir nur als vorläufige betrachten.

Darstellung der Dihydro-brucinon- und Brucinon-säure¹⁾.

100 g getrocknetes Brucin werden in 2½ l wasserfreiem reinem Aceton unter gelindem Erwärmen gelöst. Die Flüssigkeit wird in einer

¹⁾ Vergl. B. 41, 1713, 1714 [1908].

Eis-Kochsalz-Mischung möglichst stark, auf etwa -15° bis -18° , abgekühlt und im Laufe von 3—4 Stunden unter fortwährendem Turbinieren mit 135 g Kaliumpermanganat ($10\frac{0}{2}$) in drei Portionen versetzt. Die zuletzt eingetragene Menge Permanganat wird in ungefähr 4 Stunden völlig verbraucht, wenn man die Lösung ganz allmählich auf 0° sich erwärmen läßt. Man kann dann entweder über Nacht stehen lassen oder den Manganschlamm sofort abfiltrieren, mit Aceton nachwaschen und einigermaßen trocken saugen. Den isolierten Niederschlag muß man aber alsbald weiter verarbeiten. Man trägt ihn ein in eine eiskalte Lösung von schwelliger Säure in $\frac{3}{4}$ —1 l Wasser und leitet weiter Schwefeldioxyd in die gekühlte Flüssigkeit, bis der Braunstein völlig verschwunden ist. Die Lösung muß überschüssige schweflige Säure enthalten, damit sich kein Mangansulfid abscheidet. Stets erhält man jedoch eine Krystallisation von Kaliumdithionat.

Man dekantiert die Hauptmenge der Lösung von diesem, den Rest filtriert man auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser nach.

Da der Dithionat-Niederschlag häufig mehr oder weniger Dihydrobrucinonsäure enthält, nimmt man ihn in 200—300 ccm warmem Wasser auf und saugt das eventuell ungelöst bleibende leichte Pulver der Dihydrosäure in der Wärme ab. Die dekantierte und filtrierte erste Lösung wird mit etwa 400 ccm Chloroform ausgeschüttelt, dann noch zweimal mit je 200 ccm. Man läßt dieses ohne Rücksicht auf vollständige Trennung schnell ab, da sich sonst infolge des Auftretens eines feinen Niederschlags eine lästige Emulsion bildet.

Die Chloroformauszüge bleiben über Nacht im Scheidetrichter stehen, dann lassen sie sich von der wäßrigen Schicht und durch Filtration durch eine geräumige Nutsche vom Niederschlage trennen. Die Verbindung der Saugflasche mit der Vakuumpumpe wird nach Erzeugung des Unterdruckes abgesperrt, damit das Verdunsten des Chloroforms vermieden wird. Der mit Chloroform nachgewaschene Niederschlag besteht im wesentlichen aus Dihydrobrucinonsäure.

Zur Reinigung löst man sie in Wasser und Ammoniak, macht mit Essigsäure schwach sauer, filtriert von Manganoxyden ab und bringt sie durch weiteren Zusatz von Essigsäure wieder zur Abscheidung.

Der filtrierte Chloroformauszug wird ohne weiteres auf dem Wasserbade im Abzuge völlig eingedampft: den zurückbleibenden, braungelben Sirup nimmt man in 300—500 ccm heißem Wasser auf und versetzt die Mischung noch in der Hitze unter Umschütteln mit dem halben Volumen Essigester. Beim Abkühlen und Reiben erfolgt alsbald die Abscheidung farbloser Krystalle der Brucinonsäure, die nach mehrstündigem Stehen in Eis abfiltriert, mit kaltem Wasser und Essigester nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet

werden. Nach mehrtägigem Stehen des Filtrates bei 0° scheiden sich noch 1–3 g der Brucinonsäure ab.

Die Gesamtausbeute an Brucinonsäure, die noch etwas Dihydrosäure enthält, beträgt 25–29 g; die an Dihydro-brucinonsäure 5–7 g.

Darstellung der Brucinolsäure.

Zur Reduktion wurde gewöhnlich die nicht weiter gereinigte Brucinonsäure verwendet.

Die Reaktion wurde nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ ausgeführt, nur ließ man das Amalgam auf die in Wasser suspendierte, nicht gelöste Säure einwirken, so daß es erst während der zweiten Hälfte der Operation des fortwährenden Zusatzes von Salzsäure bedurfte. Die schließlich angesäuerte Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, das nach dem Abfiltrieren von einer geringen Menge ausgefallener Dihydro-brucinonsäure teilweise verdampft wurde. Dabei krystallisierten gegen 80 % der angewendeten Menge an Brucinolsäure vom richtigen Schmp. 245° aus.

Zur Prüfung auf Einheitlichkeit wurden bei einem Versuch 265 g dieses Rohproduktes gelöst in 4 l kochendem Wasser. Die in der Kälte ausgefallene Fraktion I von 18 g bestand aus klaren, flächenreichen, massiven Krystallen, die schwaches Sintern von 230° an und den Schmp. 244–245° zeigten.

Die optische Drehung des Natriumsalzes in $\frac{1}{10}$ -Lösung ergab $\alpha_D = -22^\circ$, während früher $\alpha_D^0 = -22^\circ$ gefunden worden war.

Eine zweite Fraktion von 4 g wurde durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum auf $1\frac{1}{2}$ l und Abkühlen gewonnen. Der Schmelzpunkt war der gleiche wie bei I, während $\alpha_D = -21.4^\circ$ beobachtet wurde.

Eine Fraktion III von 2 g aus der auf 600 cem konzentrierten Lösung zeigte gleichfalls einheitliche, massive Krystalle, die allerdings nicht ganz klar waren, vom Schmp. 243–248° und der Drehung $\alpha_D = -18.4^\circ$.

Nach diesem Befund war Fraktion II etwas, III stärker verunreinigt durch eine schwächer oder rechtsdrehende Substanz. Diese war jedoch nichts anderes als die vielleicht schon im Ausgangsmaterial vorhandene Dihydro-brucinonsäure, die, in $\frac{1}{10}$ -Lauge gelöst, so gut wie inaktiv ist, in noch mehr verdünnter Lauge jedoch nach rechts dreht. Wir haben sie nachgewiesen nach der Spaltung der Brucinolsäure in Brucinolon unter den später angegebenen Bedingungen, wobei die Dihydrosäure im wesentlichen (etwa zu 95 %)

¹⁾ B. 42, 774 [1909].

unverändert bleibt und aus der abfiltrierten, neutralen Salzlösung durch Ansäuern gewonnen wird.

Die Fraktion I lieferte so 0.7 % Dihydrosäure, Fraktion II gab 2 % und bei Fraktion III stieg ihre Menge auf 8 %. Aus diesen Zahlen geht der Parallelismus von Drehungsverminderung bei den verschiedenen Fraktionen der Brucinolsäure mit ihrem Gehalt an Dihydrosäure hervor.

Um zu entscheiden, ob die Dihydrobrucinonsäure erst bei der Reduktion der Brucinonsäure entsteht, haben wir diese möglichst gereinigt:

1. Sie wurde zuerst aus Chloroform durch Konzentrieren und starkes Abkühlen umkrystallisiert, dann noch aus 6 Tln. heißem Eisessig und in beiden Fällen gut ausgewaschen. Die Reduktion von 11 g dieser Säure lieferte ein Produkt, aus dem sich 0.4 g Dihydrosäure direkt und 0.35 g nach der Spaltung zu Brucinolon isolieren ließen.

2. Ein zweimal durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Wasser gereinigtes Präparat, wodurch sich seine Menge auf $\frac{1}{3}$ verminderte, gab nach der Spaltung zu Brucinolon 4 % Dihydrosäure¹⁾.

Darstellung des Brucinolons.

Die Spaltung der Brucinolsäure wird besser als mit 1.5 Molekülen *n*-Natronlauge mit 1.25 Molekülen ausgeführt. Die Ausbeute an Brucinolon beträgt bei Verwendung einer reinen Säure 78—79 % von deren Menge, während 83 % berechnet sind, die an Nebenprodukt 3.5 %. Sie vermindern sich natürlich entsprechend dem Gehalt des Ausgangsmaterials an Dihydrobrucinonsäure.

Das Rohprodukt zeigte wie früher eine spezifische Drehung von etwa -30° ; das mit 30 Volumteilen absolutem Alkohol ausgekochte und aus heißem Eisessig umkrystallisierte, gegen 270° schmelzende Brucinolon eine höhere als das ehemals gewonnene, unscharf gegen 282° sich verflüssigende Präparat:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -\frac{1.76 \cdot 100}{4.78 \cdot 1.06} = -34.7^{\circ}.$$

Von den Umständen, die $[\alpha]$ beeinflussen können, spielen die Temperatur in den gegebenen Grenzen und die Zeit keine Rolle.

¹⁾ Nach einem Versuch des Hrn. Dr. Peirce.

Wohl ist dies aber der Fall mit der Konzentration. Für das gleiche Präparat wurde nämlich gefunden:

$$[\alpha]_D^{22} = -\frac{0.82 \cdot 100}{2.38 \cdot 1.055} = -32.6^\circ.$$

Ferner vermindert sich auch die Drehung bei Verwendung von Auerlicht, das durch Bichromatlösung filtriert ist:

$$[\alpha]_D^{22} = -\frac{1.68 \cdot 100}{4.78 \cdot 1.06} = -33.1^\circ.$$

Nach einem zweiten Verfahren der Reinigung, das weniger verlustreich ist, wird die mit Alkohol ausgekochte Substanz bei -10° in 8 Tln. konzentrierter Salzsäure gelöst und durch Zusatz des 5-fachen Volumens Wasser zu $\frac{9}{10}$ wieder erhalten in einheitlichen, schwach grünlich-gelben Prismen, die frei von Chlor sind und deren Drehung bei wiederholtem Umlösen konstant bleibt:

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{1.56 \cdot 100}{4.26 \cdot 1.06} = -34.3^\circ.$$

Die so gereinigten Produkte sind noch schwach gefärbt. Bei einigen Darstellungen des Brucinolons erfolgte jedoch über dem unteren gelben Niederschlag eine Abscheidung von farblosen Krystallen, die sich davon mechanisch ziemlich gut trennen ließen. Auch dieses Produkt war nach der Analyse (gef.: C 65.60, H 5.89) Brucinolon; es hatte den Schmp. $268-270^\circ$ und zeigte, aus heißem Wasser umkrystallisiert:

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{1.02 \cdot 100}{2.74 \cdot 1.06} = -35.2^\circ.$$

Unter Berücksichtigung des Einflusses der Konzentration würde dieser Wert demjenigen gleichkommen, der für das aus dem Brucinolonhydrat gewonnene Präparat gefunden wurde (siehe S. 213).

Nitro-bis-apomethyl-dehydro-brucinolon.

1 g Brucinolon wurde in 10 ccm eiskalter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) gelöst, wobei wenig nitrose Gase entwichen. Die Lösung blieb 1 Stunde bei 0° stehen und wurde dann verdünnt mit 20 ccm gekühlter Säure der gleichen Stärke. Man fügte weiter sorgfältig und allmählich kaltes Wasser zu und erzielte dadurch die Abscheidung kleiner, schildförmiger Blättchen von orangegelber Farbe. Ihre Menge war nach dem Waschen mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther 0.8 g.

Für die Analyse wurde das Derivat in ähnlicher Weise aus 20 ccm konzentrierter Salpetersäure umkrystallisiert, gewaschen und schließlich bei 135° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1506 g Sbst.: 0.3168 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.2291 g Sbst.: 20.4 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₉H₁₅O₇N₃ (397). Ber. C 57.43, H 3.78, N 10.58.

Gef. » 57.37, » 4.11, » 10.24.

C₁₉H₁₇O₇N₃ (399). Ber. » 57.14, » 4.26.

Das Nitroderivat ist in starker Salpeter- und Salzsäure löslich, nur sehr wenig in heißem Eisessig, Wasser, Alkohol. Alkalien lösen es unter Dunkelfärbung und, wie es scheint, unter Zersetzung, da es beim Neutralisieren nicht wieder ausfällt. Es gibt mit Schwefeldioxyd in schwefelsaurer Lösung oder mit Zinnchlorür keine Violettfärbung.

Triacetylderivat des Bis-apomethyl-brucinolons.

0.7 g des genannten Hydrochinons wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad erhitzt. Nach fünf Minuten war Lösung eingetreten; nach 1/2 Stunde zersetzte man das Anhydrid mit Wasser, worauf das Derivat in breiten, farblosen, vier- oder sechsseitigen Blättchen auskrystallisierte. Menge 0.9 g.

Zur Reinigung wurde es aus heißer, 50-prozentiger Essigsäure umgelöst, mit kaltem Wasser, wenig Alkohol und Äther nachgewaschen, endlich bei 135° über Pentoxyd im Vakuum getrocknet.

0.1914 g Sbst.: 0.4401 g CO₂, 0.0873 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 756 mm).

C₂₃H₂₄O₈N₂ (480). Ber. C 62.50, H 5.00, N 5.83.

Gef. » 62.71, » 5.10, » 6.09.

Die Substanz schmilzt bei 260—261°.

Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Eisessig, Aceton und heißem Alkohol, sehr wenig in Äther und heißem Wasser.

Salzsaurer Brucinolon-hydrat-methylester I.

1 g des salzsauren Brucinolon-hydrats I. wurde mit 50 ccm kaltgesättigter methylalkoholischer Salzsäure 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei allmählich Lösung erfolgte. Die schwach gelbe Flüssigkeit haben wir im Vakuum eingedampft, zuletzt unter wiederholtem Zusatz von Methylalkohol, um Chlorwasserstoff möglichst zu entfernen. Schließlich nahmen wir mit wenig des gleichen Mittels auf und kühlten auf —20° ab, worauf rasch die Abscheidung farbloser, glänzender, tetragonaler Oktaeder erfolgte. Die auf dem Wasserbade konzentrierte Mutterlauge lieferte eine zweite Krystallisation. Gesamtausbeute 0.9 g.

Zur Analyse wurde das Salz des Esters aus 10 ccm heißem Methylalkohol umgelöst. Die mit Äther gewaschene, lufttrockene Substanz wurde

verbrannt. Sie verlor bei 105° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 6.38% Wasser.

0.1524 g Sbst.: 0.3082 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 767 mm). — 0.3279 g Sbst.: 0.0973 g AgCl.

Durch Umrechnung auf trockne Substanz ergab sich:

C₂₂H₂₇O₆N₂Cl (450.5). Ber. C 58.60, H 5.99, N 6.22, Cl 7.88.

Gef. » 58.91, » 6.16, » 5.74, » 7.84.

Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, auch etwas in Aceton. Es schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 189—190°.

Das gleiche Salz kann auch direkt aus Brucinolon durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler erhalten werden. Jedoch ist die Ausbeute weniger gut.

Salzsaures Salz des Brucinolon-hydrat-äthylesters I.

1 g des salzsauren Hydrates wurde mit äthylalkoholischer Salzsäure in der gleichen Weise wie oben angegeben behandelt, und ebenso erfolgte die Isolierung und Reinigung des Salzes für die Analyse.

Bei 105° im Vakuum über Phosphorpentoxyd verlor es 4% an Gewicht. Die getrocknete Substanz wurde verbrannt.

0.1872 g Sbst.: 0.4056 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₂₃H₂₉O₆N₂Cl (464.5). Ber. C 59.42, H 6.24.

Gef. » 59.09, » 6.55.

Das Salz des Äthylesters krystallisiert isomorph mit dem Methylderivat in tetragonalen Oktaedern. Es schmilzt unter Gasentwicklung bei 181°. Die Löslichkeiten sind die gleichen.

Phenyl-isocyanat-Verbindung des Brucinolon-hydrats I.

0.5 g salzsaures Salz des Hydrats wurden gelöst in 5 ccm Wasser unter Zufügung von 2.2 ccm (2 Äq.) *n*-Lauge. Die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit versetzte man mit 0.25 g (2 Mol.) Phenylisocyanat und schüttelte bei 0°, etwa 1 Stunde, bis der stechende Geruch verschwunden war. Dann wurde vom abgeschiedenen Diphenylharnstoff nach dem Verdünnen und Durchschütteln mit Tierkohle abgesaugt. Das Filtrat wurde mit überschüssiger Salzsäure angesäuert, wobei das Derivat als feines, amorphes, weißes Pulver ausfiel. Seine Krystallisation gelang nicht; es wurde deshalb nochmals aus alkalischer Lösung ausgefällt, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und zuerst über Schwefelsäure, dann bei 105° im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet. Ausbeute 0.4 g.

0.1427 g Sbst.: 0.3390 g CO₂, 0.0719 g H₂O. — 0.2004 g Sbst.: 14.6 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{28}H_{29}O_7N_3$ (519). Ber. C 64.74, H 5.59, N 8.09.
Gef. » 64.79, » 5.64, » 8.29.

Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern gegen 192° unter Aufschäumen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Benzol. Mit kochendem Wasser behandelt, schmilzt sie und löst sich etwas. In Laugen ist sie leicht, in verdünnten Säuren nicht löslich.

Brucinolon aus Brucinolon-hydrat-Hydrochlorid I.

1 g dieses Salzes wurde unter vermindertem Druck $\frac{1}{4}$ Stunde im Metallbade auf 250° erhitzt. Dabei trat Schmelzung unter Entwicklung von Gasen ein, die, wie ein besonderer Versuch unter gewöhnlichem Druck zeigte, Wasserdampf und Salzsäure waren. Die dunkle, feste, teilweise krystallisierte Masse wurde mit wenig heißem Alkohol digeriert, die Menge des Ungelösten war 0.55 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig erhielt man farblose, massive Prismen vom Schmp. $267-268^\circ$, die bei 105° getrocknet wurden.

$C_{21}H_{22}O_5N_2$. Ber. C 65.97, H 5.76.
Gef. » 65.74, » 5.94.

0.0961 g Sbst. in 2.106 g Lösung (Eisessig), Proz.-Geh. 4.56, spez. Gew. 1.06, drehten im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr 0.90° nach links.

$$[\alpha]_D^{22} = -37.2^\circ.$$

Brucinolon aus Brucinolon-hydrat I.

1.5053 g Hydrat, das bei 100° von Krystallwasser befreit war, wurde bei 135° im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz erhitzt. Die Substanz färbte sich etwas und verlor 0.0641 g = 4.50% oder genau die für 1 Mol. Wasser berechnete Menge. Die Masse wurde mit wenig heißem Alkohol extrahiert, wobei 1.35 g zurückblieben, die zweimal aus heißem Eisessig umkrystallisiert wurden. Das so in farblosen, massiven Prismen gewonnene Brucinolon schmolz bei $267-268^\circ$, ebenso wie beim vorigen Versuch, also etwas niedriger, als früher angegeben worden ist, jedoch schärfer. Für die Bestimmung der optischen Aktivität diente eine 3.93-proz. Lösung in Eisessig. Aus der beobachteten Drehung von 1.57° nach links im 1-dm-Rohr berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{22} = -37.7^\circ.$$

Brucinolon-hydrat II.

1 g des früher beschriebenen Nebenproduktes $C_{21}H_{24}O_6N_2$ der Brucinolonspaltung, das mit Sodalösung ausgewaschen und aus Essigsäure umkrystallisiert war, wurde im Wasserbade mit 25 ccm 5-n.

Salzsäure 1 Stunde lang erwärmt, wobei es unter Gelbfärbung in Lösung ging¹⁾).

Dann dunstete man über Kali und Schwefelsäure (oder auf dem Wasserbade) ein. Dabei schieden sich wenige massive, korrodierte Krystalle ab, die weiter wieder verschwanden. Der schließlich bleibende amorphe Rückstand gab beim Aufnehmen in 3 ccm 5-*n*. Salzsäure massive Tafeln und Prismen. Die Ausbeute war zusammen mit einer zweiten Krystallisation aus der Mutterlauge 0.8 g.

Die Krystalle wurden in 10 Tln. kaltem Wasser gelöst und durch Zugabe von 5 Volumteilen konzentrierter Salzsäure zu $\frac{2}{3}$ in einheitlichen, schönen Krystallen wieder gefällt. Sie wurden abgesaugt, mit wenig verdünnter Säure und Aceton gewaschen.

Lufttrocken verloren sie bei 105° oder auch bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd Wasser.

$C_{21}H_{24}O_6N_2, HCl + 2 H_2O$. Ber. H_2O 7.6. Gef. H_2O 7.68, 7.05,

$C_{21}H_{24}O_6N_2, HCl$ (436.5). Ber. C 57.73, H 5.73, Cl 8.12.

Gef. » 57.35, » 6.06, » 7.98.

Das Salz löst sich in etwa 8 Tln. kaltem und 2 Tln. heißem Wasser; es krystallisiert in schweren prismatischen Säulen. In konzentrierter Salzsäure ist es leicht, in verdünnter schwer löslich; von Aceton wird es kaum aufgenommen, aber ziemlich reichlich schon von kaltem Alkohol. Es sintert im Capillarrohr von 230°, schäumt gegen 240° und ist klar geschmolzen bei 255°.

Zur Isolierung der freien Base wurden 0.6 g des Salzes in 6 ccm warmem Wasser gelöst und mit 1.30 ccm *n*-Lauge (1 Mol.) versetzt. Beim langsamen Abkühlen schieden sich farblose, glänzende, sechsseitige Prismen aus. Ihre Menge betrug nach sorgfältigem Decken mit eiskaltem Wasser und Aceton 0.5 g.

Für die Analyse wurde die Base aus der nötigen Menge (25–30 Tln.) heißem Wasser umgelöst, woraus sich teils wieder Prismen, teils rhomboedrische Krystalle abschieden. Menge $\frac{3}{4}$.

Der bei 78° oder 135° im Vakuum bestimmte Gewichtsverlust der lufttrocknen Substanz schwankte deshalb und entsprach keinem bestimmten molekularen Verhältnis.

$C_{21}H_{24}O_6N_2 + 4 H_2O$. Ber. H_2O 15.3. Gef. H_2O 14.4, 14.03, 17.5.

$C_{21}H_{24}O_6N_2$ (400). Ber. C 63.00, H 6.00.

Gef. » 62.72, 63.03, » 6.04, 6.05.

¹⁾ In 20 Tln. 5-*n*. Salzsäure löst es sich in der Kälte auch nach tagelangem Stehen nur zum kleinsten Teil. Die betreffende Angabe (B. 42, 3707 [1909]) ist demnach einzuschränken.

Die Base ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr wenig in Chloroform. Sie wird leicht von Sodalösung aufgenommen und von ganz verdünnten Säuren; durch konzentrierte Salzsäure fällt das ursprüngliche Salz aus, während das Sulfat auch in 5-n. Säure leicht löslich zu sein scheint. Die Substanz sintert von 190° an und schmilzt unter Gasentwicklung gegen 240°.

Das Hydrat ist im Gegensatz zu dem Isomeren in der Hitze ziemlich beständig. Die getrocknete Substanz veränderte bei 135° im Vakuum nicht merklich ihr Gewicht. Erst beim Schmelzpunkt verlor sie 4.62 % (ber. für 1 Molekül Wasser 4.50 %). Der in Alkohol aufgenommene dunkle Rückstand gab allmählich eine geringe Abscheidung von Krystallen, die im Aussehen und Schmelzpunkt dem Brucinolon glichen, jedoch in Eisessiglösung schwache Rechtsdrehung zeigten.

Auch das salzsaure Salz gab, über den Schmelzpunkt erhitzt, eine dunkle Masse, die, in Alkohol aufgenommen, allmählich 10% an farblosen Krystallen abschied. Aus Essigsäure krystallisierten sie in brucinolonähnlichen Prismen, die auch in Chloroform löslich waren.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, das Brucinolon-hydrat II auch bei der Spaltung eines möglichst reinen Brucinolons ($\alpha_D = -34^\circ$) nachzuweisen. Aus 5 g wurden erhalten in 2 Fraktionen 4.4 g des Chlorhydrats I. Aus dem Filtrat konnte das Salz II. weder durch Eindunsten, noch durch Impfen zur Abscheidung gebracht werden. Ebenso wenig konnte aus der schwach alkalisch gemachten Lösung die Base II. isoliert werden.

Entstehung von Brucinolon aus dem Nebenprodukt



1 g Substanz ging, mit 2.5 ccm n.-Natronlauge (1 Äq.) übergossen, nach kurzer Zeit zum größten Teil in Lösung, der Rest nach Zufügung von noch 1.25 ccm Lauge. Auf Zusatz der äquivalenten Menge Salzsäure fielen 0.95 g wieder aus, die unverändertes Produkt $C_{21}H_{24}O_6N_2$ waren, wie aus dem Schmelzpunkt, den Löslichkeiten und der Krystallform hervorging. Ebenso wenig ließ die alkalische Lösung bei 2-tägigem Stehen einen Niederschlag ausfallen.

Aber als die $1\frac{1}{2}$ Moleküle Alkali enthaltende Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde, erfolgte alsbald reichliche Abscheidung feiner Nadeln. Diese wurden aus der auf 10 ccm verdünnten Lösung abgesaugt. Zusammen mit einer zweiten Krystallisation betrug ihre Menge 50%.

Die Substanz wurde aus 250 Volumteilen kochendem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt nach längerem Stehen in der

Kälte $\frac{2}{3}$ wieder in Form kleiner, dünner Prismen, die in verdünnter Salzsäure und Natronlauge nicht, in Eisessig ziemlich löslich waren und gegen 265° schmolzen. Für die Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

0.1518 g Sbst.: 0.3654 g CO_2 , 0.0789 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 65.97, H 5.76.

Gef. » 65.65, » 5.78.

Die Eigenschaften und die Analyse der Substanz zeigen, daß Brucinolon vorlag und die optische Untersuchung bestätigte dies:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -\frac{0.68^{\circ} \cdot 2}{3.92 \cdot 1.06} = -32.7^{\circ}.$$

Die letzte alkalische Mutterlauge vom Brucinolon wurde mit dem Säureäquivalent versetzt und mit Chloroform extrahiert. Dieses wurde getrocknet und verdampft; den Rückstand nahm man in Wasser auf, woraus etwa 20 % einer in Blättchen kristallisierten Substanz sich abschieden, die wegen Mangel an Material noch nicht untersucht werden konnte.

Acetyl-brucinolon.

Das in anderen Fällen verwendete Verfahren der Acetylierung mit Acetylchlorid in Eisessiglösung gab hier schlechte Resultate, da kaum zu reinigende, chlorhaltige Produkte entstanden, die 0.7 % Kohlenstoff zu wenig enthielten.

Es wurde deshalb 1 g Brucinolon mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0.2 g Natriumacetat eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach 20 Minuten entstandene gelbliche Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in heißem Alkohol gelöst. In der Kälte schieden sich schöne, sechseckige, klare Prismen (0.6—0.9 g) aus, die durch eine zweite Krystallisation aus 35 Volumteilen Alkohol farblos erhalten wurden.

Für die Analyse wurde bei 105° getrocknet.

0.2071 g Sbst.: 0.4925 g CO_2 , 0.1075 g H_2O . — 0.2160 g Sbst.: 12.3 ccm N (18° , 763 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ (424). Ber. C 65.09, H 5.67, N 6.66.

Gef. » 64.90, » 5.81, » 6.63.

Der Ester ist sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig, ziemlich leicht in heißem Aceton, Alkohol, Essigester, Benzol, schwer in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 253 — 254° .

Oxydation des Acetyl-brucinolons mit Kaliumpermanganat.

10 g nicht weiter gereinigtes Acetyl-brucinolon wurden unter gelindem Erwärmen gelöst in 500 ccm Aceton; dann kühlte man die klarbleibende Lö-

sung in Eis und versetzte sie unter stetem Turbinieren in drei Portionen und in Zwischenräumen von je zwei Stunden mit 15 g Kaliumpermanganat (12 Äq. Sauerstoff). Der letzte Teil des Manganats war erst nach 3—4 Stunden verbraucht. Der Manganschlamm wurde am nächsten Tage abfiltriert, mit Aceton gewaschen, trocken gesaugt und sofort eingetragen in eine eiskalte Lösung von schwefliger Säure. Die entstandene klare, gelbe Flüssigkeit wurde dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieses wurde getrocknet und auf dem Wasserbade abdestilliert¹⁾. Es hinterblieb eine hellbraune, harzige Masse, die in wenig warmem Alkohol aufgenommen wurde. Bei längerem Stehen in Eis schieden sich daraus lange, zweiseitig zugespitzte Blättchen oder Prismen aus, die abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol und Äther gewaschen wurden. Ihre Menge betrug im besten Fall 1.2—1.5 g. Durch Eindunsten der Mutterlauge im Vakuum und Aufnehmen des harzigen Rückstandes in Wasser und Essigester erhielt man nach längerer Zeit noch eine zweite Krystallisation von etwa 0.3 g von im wesentlichen der gleichen Substanz. Außer dieser, die eine Säure ist, war im Acetonfiltrat noch eine zweite neutrale Substanz (0.55 g) enthalten, deren Isolierung und Eigenschaften weiter unten beschrieben werden sollen.

Produkte der Oxydation des Acetyl-brucinolons.

• A. Säure $C_{23}H_{24}O_9N_2$.

0.5 g der Säure lösten sich leicht in weniger als 100 ccm heißem Wasser. Die filtrierte Lösung gab, auf 0° abgekühlt, sofort eine allerdings nicht reichliche Abscheidung von Krystallen, die aus eigentümlichen Zwillingen neben wenigen einzelnen Prismen bestand. Sie wurden nach einer Stunde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft bis zur Konstanz, die bald eintrat, getrocknet.

Im Vakuum über Schwefelsäure verloren 0.1183 g Sbst. in 18 Stunden 0.0158 g H_2O . Bei 78° im Vakuum über Phosphorpenoxyd blieb dann das Gewicht konstant; bei 100% verminderte es sich in 2 Stunden um 0.4 mg (Zersetzung; vgl. unten). An feuchter Luft wurden in 30 Stunden 0.0158 g wieder aufgenommen.

0.1057 g Sbst.: 0.1983 g CO_2 , 0.0585 g H_2O . — 0.1161 g Sbst.: 5.6 ccm N (27°, 774 mm).

$C_{23}H_{24}O_9N_2 + 4H_2O$ (544). Ber. C 50.74, H 5.88, N 5.15, H_2O 13.24.

Gef. » 51.16, » 6.15, » 5.39, » 13.36.

$C_{21}H_{22}O_8N_2 + 4H_2O$ (502). Ber. » 50.20, » 5.98, » 5.58, » 14.34.

Eine andere Probe der Säure wurde aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert, nach dem Stehen in Eis filtriert und mit Alkohol und Äther gedeckt. Aus 0.9 g wurden so 0.7 g und noch 0.05 g durch Eindunsten der Mutterlauge im Exsiccator gewonnen. Zwei so gereinigte Präparate verloren beim Trocknen im Vakuum bei 78° über Pentoxyd 13.54% und 13.33% Wasser (ber. 13.24) und gaben folgende Werte:

¹⁾ Abdampfen im Vakuum ist wohl vorzuziehen.

$C_{23}H_{24}O_9N_2$ (472).	Ber. C 58.47,	H 5.08.
	Gef. » 58.82, 59.15, » —,	5.70.
$C_{31}H_{22}O_8O_2$ (430).	Ber. » 58.60,	» 5.12.

Die gefundenen Zahlen liegen den für ein acetylhaltiges Produkt berechneten näher als denjenigen für ein acetylfreies, die wir mit angeführt haben. Sie entfernen sich aber auch von jenen über die gewöhnlichen Fehlergrenzen. Dies hat wohl seinen Grund darin, daß wir bei der Isolierung, dem Umkrystallisieren und dem Trocknen der Säure die uns anfangs unbekannte Tatsache ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht genügend berücksichtigt haben.

Ihre geringe Beständigkeit zeigt sich z. B. darin, daß es uns nicht gelang, aus der wäßrigen Mutterlauge vom Umkrystallisieren die beträchtliche darin enthaltene Menge Säure zu isolieren.

Auch bei der Wasserbestimmung tritt schon bei 100° geringe Zersetzung ein, bei 135° ist sie sehr weitgehend, und sie dürfte mit der noch wasserhaltigen Substanz auch bei 78° merklich sein.

Die Säure ist unlöslich in Ligroin, merklich löslich in warmem Äther, schwer in heißem Benzol, krystallisiert daraus aber nicht deutlich; sie ist in Chloroform und heißem Essigester ziemlich leicht, noch leichter in heißem Aceton und Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig, wo aber bald eine etwas schwerer lösliche Form wieder ausfällt. Sie krystallisiert aus Wasser in glänzenden, dünnen Prismen oder Zwillingen, aus Alkohol auch in länglichen, dünnen Blättchen. Sie wird leicht von Bicarbonatlösung aufgenommen und durch Säuren wieder ausgefällt; gegen Soda ist sie jedoch sehr empfindlich und wird schon durch einen geringen Überschuß und in der Kälte rasch völlig zersetzt. Sie gibt mit kalter, konzentrierter Salpetersäure die rote Brucinreaktion und mit Eisenchlorid in Alkohol eine tief braunrote Färbung.

Im Capillarrohre erhitzt, sintert die Substanz von 120° an und schmilzt unter Aufschäumen bei etwa 160°, wird dann sofort wieder fest, färbt sich gelb von 240° an und schmilzt wieder gegen 275° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Die Art der beim Erhitzen offenbar in größerem Maße eintretenden Zersetzung haben wir durch Einleiten der bei 160° sich bildenden Gase in Barytwasser als eine Kohlensäureabspaltung erkannt.

Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure $C_{23}H_{24}O_9N_2$:
Bildung des Körpers $C_{22}H_{24}O_7N_2$.

0.15 g der neuen Säure wurden bei 78° zur Konstanz getrocknet. Die bleibenden 0.13 g wurden, gegen Säuredämpfe geschützt, im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 160° trat Schmelzung ein, und 10 Minuten langes Erwärmen auf 160—180° genügte, die Reaktion zu Ende zu führen, da bei Wiederholung der Operation das Gewicht konstant blieb.

0.13 g Subst. verloren 0.0108 g CO₂.

C₂₃H₂₄O₉N₂ (472). Ber. CO₂ 9.32. Gef. CO₂ 8.30.

Der erstarrte Rückstand reagierte nun neutral und wurde von Soda nicht aufgenommen; er war in Alkohol viel schwerer löslich als die Säure und krystallisierte daraus in rhomboedrischen Krystallen, aus Wasser, worin es sehr schwer löslich war, in massiven Prismen.

Aus Alkohol erhielt man 0.06 g des umkrystallisierten neutralen Körpers; bei einem zweiten Versuch mit 0.5 g Säure 0.3 g.

Für die Analyse wurden die Krystalle gepulvert und bei 105° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, ohne daß sich ihr Gewicht änderte.

0.1149 g Subst.: 0.2615 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1148 g Subst.: 0.2610 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1704 g Subst.: 10.5 ccm N (26°, 766 mm).

C₂₂H₂₄O₇N₂ (428). Ber. C 61.68, H 5.6, N 6.54.

Gef. » 62.07, 62.01, » 5.63, 5.60, » 6.86.

Das Präparat ist in etwa 100 Volumteilen kochendem Alkohol löslich, ungefähr ebenso in Aceton, wenig in Wasser und Äther, leicht in Chloroform und Eisessig. Es schmilzt gegen 281° unter Bräunung. Mit Eisenchlorid in Alkohol gibt es keine Färbung; es zeigt die Brucinreaktion mit Salpetersäure.

B. Neutrales Produkt der Oxydation des Acetyl-brucinolons.

Bei der Oxydation unter Verwendung gleicher Mengen Permanganat und Acetylderivat wurde gefunden, daß die vom Manganschlamm abfiltrierte Acetonlösung im wesentlichen unverändertes Acetylbrucinolon enthielt. Bei Erhöhung der Manganatmenge auf das 1¹/₂-fache, wie es oben angegeben ist, verschwand das Ausgangsmaterial so gut wie ganz, und an seine Stelle trat eine neue, in Alkohol schwerer lösliche und höher schmelzende Substanz, deren Isolierung sich so gestaltete:

Der Rückstand der reingelben Acetonlösung wurde zur Entfernung etwa noch vorhandenen Ausgangsmaterials zweimal mit wenig Alkohol ausgekocht. Das Ungelöste nahm man in wenig Eisessig auf und versetzte mit soviel Wasser, daß Krystallisation erfolgte. Es schieden sich lange, schmale, hellgelbe Prismen ab, die gegen 312° schmolzen. Die Ausbeute aus 10 g war 0.55 g. Gereinigtes Acetylbrucinolon und ein aus den Mutterlaugen gewonnenes Präparat lieferten gleiche Mengen des Körpers.

Für die Analyse wurde die Substanz aus 400 Volumteilen absolutem Alkohol umgelöst. Sie krystallisiert daraus ebenso wie aus Essigsäure und mit unverändertem Schmelzpunkt. Der Gewichtsverlust bei 105° im Vakuum war unbedeutend.

$C_{23}H_{22}O_6N_2$ (422). Ber. C 65.40, H 5.21, N 6.63.

Gef. » 65.35, » 5.25, » 6.54.

$C_{23}H_{24}O_6N_2$ (424). Ber. » 65.09, » 5.67, » 6.60.

Acetyl-brucinolon.

Das Präparat ist in Wasser, Aceton, Benzol, Äther sehr schwer löslich, leicht in Eisessig und Chloroform.

Spaltung der Dihydro-brucinonsäure in Isobrucinolon und Glykolsäure.

5 g der Dihydrosäure wurden in 17 ccm ($1\frac{1}{2}$ Mol.) *n*-Natronlauge gelöst und am Rückflußkühler gekocht, wobei sehr schnell ein Niederschlag gelblich-weißer Krystalle entstand, deren Abscheidung beendet war, als noch 1 Stunde, wegen des starken Stoßens auf dem Wasserbad, erhitzt worden war. Man verdünnte mit 50 ccm Wasser, saugte ab und wusch den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther. Das Filtrat wurde auf Nebenprodukte und auf Glykolsäure verarbeitet, wie unten beschrieben werden wird.

Die Ausbeute an den gelblichen Krystallen, herzförmigen Blättchen, betrug 3 g; ihr Schmelzpunkt lag bei 274—275°. Zur Reinigung wurden sie zweimal aus je 16 Tln. heißem Eisessig umkrystallisiert; man erhielt immer etwa die Hälfte wieder in schönen, klaren, dreikantigen, einseitig zugespitzten Prismen: Für die Analyse wurde bei 105° im Vakuum getrocknet.

0.1743 g Sbst.: 0.4206 g CO_2 , 0.0895 g H_2O . — 0.1828 g Sbst.: 12.5 ccm N (28°, 762 mm).

$C_{21}H_{22}O_5N_2$ (282). Ber. C 65.97, H 5.76, N 7.33.

Gef. » 65.81, » 5.75, » 7.49.

Im Gegensatz zum Brucinolon dreht die Isoverbindung nach rechts.

0.1104 g Sbst. in Eisessig: 10.075 g Lösung, Prozentgehalt 1.09, spez. Gew. 1.05, Drehung im 1-dm-Rohr +0.31°.

$$[\alpha]_D^{22} = +26.5^\circ.$$

Ein zweimal umkrystallisiertes Präparat gab folgende Werte:

0.0803 g Sbst.: 7.184 g Lösung, Prozentgehalt 1.11, spez. Gew. 1.05, Drehung +0.32°.

$$[\alpha]_D^{24} = +26.9^\circ.$$

Die reine Substanz schmilzt bei 308° unter Bräunung. Sie ist in warmem Chloroform, Aceton, Benzol, Wasser sehr schwer löslich, etwas mehr in Alkohol. Sie löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe. Sie gibt die rote Brucinreaktion.

Isolierung von Glykolsäure. Das erwähnte erste Filtrat vom Isobrucinolon wurde genau so wie früher¹⁾ dasjenige vom Brucinolon verarbeitet. Ein dem Körper $C_{21}H_{24}O_6N_2$ entsprechendes Nebenprodukt konnte hier nicht aufgefunden werden. Hingegen isolierten wir auch hier Glykolsäure in Form des Zinksalzes: 0.6 g aus 5 g Dihydrosäure.

Das Salz wurde mit dem folgenden Ergebnis analysiert:

0.2529 g lufttr. Subst. verloren bei 105° 0.0370 g H_2O .

$(C_2H_3O_3)_2Zn + 2H_2O$. Ber. H_2O 14.3. Gef. H_2O 14.6.

0.2159 g getr. Subst.: 0.0820 g ZnO .

$(C_2H_3O_3)_2Zn$. Ber. Zn 30.37. Gef. Zn 30.51.

Spaltung der Dihydro-brucinonsäure in der Kälte.

1 g umkrystallisierte Säure wurde in 2.74 ccm *n*-Natronlauge ($1\frac{1}{4}$ Mol.) gelöst und blieb 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Aus der gelbgefärbten Flüssigkeit hatte sich nichts abgeschieden. Sie wurde deshalb mit Chloroform extrahiert, das nach dem Trocknen und Eindampfen 0.031 g in Alkali unlösliches Isobrucinolon hinterließ. Die alkalische Schicht gab neutralisiert keinen Niederschlag, angesäuert 0.95 g Dihydrosäure.

1 g Säure blieb mit 3 Molekülen *n*-Lauge (6.54 ccm) 4 Tage stehen. Aus der klar gebliebenen Lösung wurden mit Chloroform 0.23 g Isobrucinolon isoliert; 0.6 g Dihydrosäure waren unverändert.

1 g Säure, die in 4.34 ccm *n*-Lauge (2 Mol.) gelöst war, gab nach 14-tägiger Aufbewahrung im Eisschrank in gleicher Weise 0.17 g Isobrucinolon und gegen 0.6 g Säure.

27. A. Sieverts und E. Jurisch: Platin, Rhodium und Wasserstoff.

{Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 12. Januar 1912.)

Platin und Wasserstoff: Die Löslichkeit des Wasserstoffs in kompaktem Platin ist häufiger Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die älteren Literaturangaben²⁾ sind einander vielfach widersprechend; die Werte für die Löslichkeit schwanken zwischen 0 und 5 Volumen Gas auf ein Volumen Metall. Doch sprechen gerade die neueren Ar-

¹⁾ H. Leuchs und L. E. Weber, B. 42, 776 [1909].

²⁾ Zusammengestellt bei Sieverts, Ph. Ch. 60, 184 [1907]. Die Angabe von Berliner, W. 35, 807 [1888], daß 1 Vol. Pt 204–271 Vol. H_2 absorbiere, ist hier nicht berücksichtigt.