

Leider sind unsere bisherigen Versuche, das Diphenyl-dihydrophenazin auf dem Wege einwandfreier Synthese darzustellen, gescheitert; sollte einem anderen Fachgenossen dessen Darstellung gelingen, so würden wir dieses mit Freuden begrüßen.

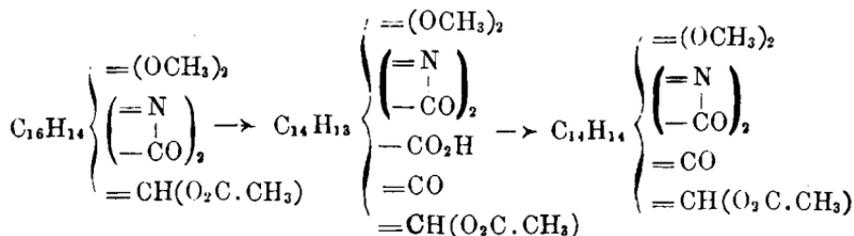
Lausanne, 8. August 1912, Org. Lab. der Universität.

347. Hermann Leuchs und George Peirce: Abbau des Brucins zu einer Curbin genannten Base.
(XV. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

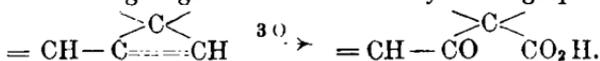
Die zuletzt beschriebenen Abbauprodukte des Brucins¹⁾ waren eine Säure $C_{23}H_{24}O_8N_2$, die aus Acetyl-brucinolon, $C_{23}H_{24}O_8N_2$, durch eine Permanganat-Oxydation dargestellt worden war, und die wir als Acetyl-brucinolonsäure bezeichnen wollen, ferner ein neutraler Körper $C_{22}H_{24}O_7N_2$, der aus dieser Säure durch Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd entstanden war. Die vorläufige theoretische Erklärung der dabei sich abspielenden chemischen Vorgänge geht aus folgendem Schema hervor:



Acetyl-brucinolon Acetyl-brucinolonsäure Körper $C_{22}H_{24}O_7N_2$.

Danach müßte die neue Säure, die durch Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff gebildet wird, eine Ketosäure sein, wofür auch der positive Ausfall der Eisenchlorid-Reaktion spricht. Es fragte sich nun, ob die Anwesenheit der Ketogruppe in einer Beziehung zu der leichten Abspaltbarkeit von einem Molekül Kohlendioxyd stände, die bei der Säure zu beobachten ist.

Ein derartiger Einfluß könnte aber nur bestehen, wenn sich Carboxyl- und Ketogruppe in β -Stellung zu einander befinden würden. Dies wäre jedoch, da beide Gruppen gleichzeitig entstehen, nur möglich, falls ein Dreiring folgender Art durch Oxydation gesprengt würde:



¹⁾ H. Leuchs und J. F. Brewster, B. 45, 205 [1912].

Es war deshalb wahrscheinlicher, daß sich das Carboxyl in β -Stellung zu einer der vorhandenen Säureamid-Gruppen befand, daß also folgendes amidartige Derivat der Malonsäure vorlag:



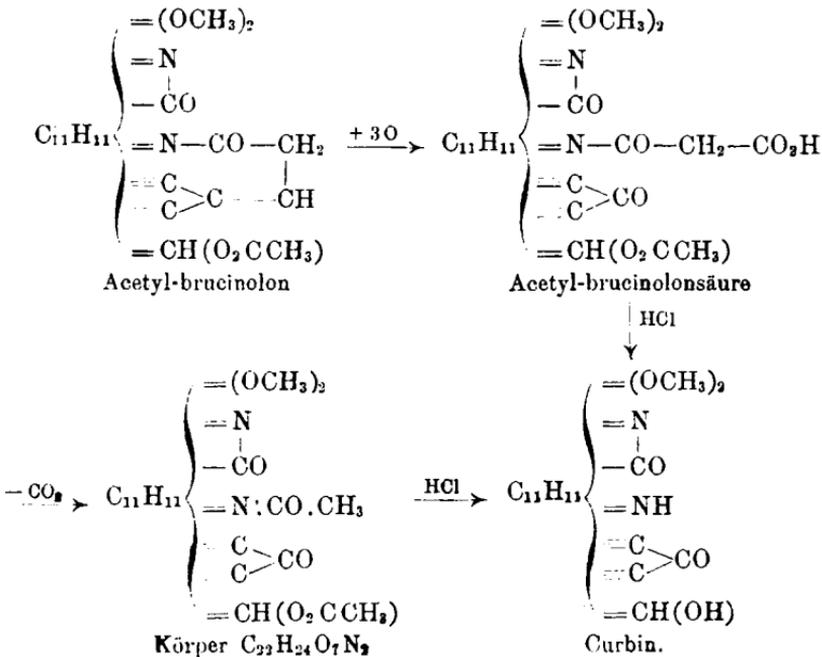
Diese Annahme ließ sich leicht experimentell bestätigen; denn wir erhielten aus Acetyl-brucinolonsäure durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbad in der Tat eine reichliche Menge Malonsäure, sowie daneben das Hydrochlorid einer sekundären Base $C_{18}H_{20}O_5N_2$, die wir als Curbin bezeichnen wollen. Ihre Formel unterscheidet sich von der des Ausgangsmaterials durch den Mindergehalt eines Malonsäure- und eines Essigsäure-Restes, da zugleich auch die Abspaltung des am alkoholischen Sauerstoffatom haftenden Restes durch Verseifung stattfindet.

Nach diesem Befund mußte in dem anfangs erwähnten neutralen Körper $C_{22}H_{24}O_7N_2$ folgende Gruppierung vorhanden sein:



und er sollte, mit Salzsäure behandelt, die gleiche Base wie die Acetyl-brucinolonsäure liefern, mit dem einzigen Unterschied, daß aus ihm zwei Moleküle Essigsäure abgespalten werden mußten.

Der Versuch hat auch diese Folgerung bestätigt, so daß folgende Formeln den zutreffenden Ausdruck dieser ganzen Reaktionen bilden:



Nach diesen Beziehungen ist die Acetyl-brucinolonsäure als Malon-acetyl-curbidsäure, der neutrale Körper als Di-acetyl-curbin zu bezeichnen.

Bei der Salzsäure-Spaltung der Acetyl-brucinolonsäure bildete sich merkwürdigerweise stets eine allerdings sehr geringe Menge Oxalsäure, die wir jedoch völlig einwandfrei nachgewiesen haben. Ihre Entstehung aus jener Substanz läßt sich nicht in einfacher Weise erklären. Vielleicht entspricht ihr als zweites Spaltstück ein anderes salzsaures Salz, das wir aus der Mutterlauge vom Curbin-hydrochlorid isolieren konnten, und das nach einer Mikroanalyse ein noch niedrigeres Molekulargewicht als das Curbinsalz haben sollte.

Wir sind der Ansicht, daß es sich hier um den Zerfall eines noch unbekanntem krystallisierten Verunreinigung des Ausgangsmaterials handelt, die dabei Oxalsäure und das erwähnte salzsaure Salz liefert.

In der Tat ist die Acetyl-brucinolonsäure nicht das einzige krystallisierbare saure Oxydationsprodukt des Acetyl-brucinolons. Als nicht saures Produkt wurde schon ein Körper $C_{23}H_{27}O_6N_2$ beschrieben, dessen Formel auf Grund nur einer Analyse aufgestellt worden war, und den wir nun etwas eingehender analytisch untersucht haben, ohne jedoch Sichereres über seine Beziehungen zum Brucinolon feststellen zu können.

Bei der Verarbeitung größerer Mengen von Acetyl-brucinolon konnten wir nun als letzte Abscheidung nach der Isolierung der Malon-acetyl-curbidsäure eine Fraktion bekommen, die nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform von dieser verschieden war. Die Menge dieser anscheinend leicht zersetzlichen Substanz hat indeß nicht zur Ausführung einer Analyse oder zur Sicherstellung der vermuteten Beziehung zur Oxalsäure und dem Hydrochlorid II hingereicht.

Die Gesamtausbeute an diesen drei Oxydationsprodukten ist eine recht geringe, im ganzen weniger als 20 %. Das Filtrat von den Säuren enthält jedoch noch eine sehr erhebliche Menge Substanz. Es gelang uns nun, daraus eine weitere Säure in Form des gut krystallisierten, schwer löslichen Bariumsalses abzuscheiden, und zwar mit einer Höchstaubeute von 25 %, die aber vielleicht noch zu übertreffen ist. Die Formel des Salzes ist nach der vollständigen Analyse zu $C_{23}H_{27}O_{10}N_2Ba$ ermittelt worden, aber auch $C_{23}H_{24}O_{10}N_2Ba$ ist nicht ganz ausgeschlossen. Die erstere würde dem Eintritt von 4 Atomen Sauerstoff in das Acetyl-brucinolon entsprechen, die letztere dem von 3 Atomen und von einem Molekül Wasser. Wir möchten auf die Erklärung der Bildung und auf die etwaigen Beziehungen zur Acetyl-brucinolonsäure erst eingehen, wenn die Unter-

suchung dieser neuen, leicht zugänglichen Säure weiter fortgeschritten sein wird.

Außer diesen Versuchen enthält die Arbeit noch andere, die damit nur in losem Zusammenhang stehen und dadurch veranlaßt worden sind, daß uns die Darstellung des Brucinolons in den Besitz etwas größerer Mengen des dabei sich bildenden Nebenproduktes $C_{21}H_{24}O_6N_2$ ¹⁾ setzte. In der letzten Mitteilung wurde das Verhalten dieser Substanz gegen warme *n*-Natronlauge beschrieben, wobei sich etwa 50 % Brucinolon bilden. Wir haben jetzt festgestellt, daß außerdem ein mit diesem isomerer Körper $C_{21}H_{22}O_5N_2$ entsteht, den wir Krypto-brucinolon nennen und der mit Salzsäure das salzsaure Salz vermutlich eines Hydrates liefert, das von den bekannten derartigen Salzen verschieden zu sein scheint. Als drittes Produkt erhielten wir eine dem Ausgangsmaterial isomere Substanz $C_{21}H_{24}O_6N_2$, die wie dieses keinen basischen Charakter zeigt, im Gegensatz zu den als Brucinolon-hydrate I und II beschriebenen Körpern von der gleichen Formel.

Spaltung der Acetyl-brucinolonsäure $C_{23}H_{24}O_9N_2$
in Essigsäure, das Hydrochlorid einer Base $C_{18}H_{20}O_5N_2$
und Malonsäure.

3 g Säure, die einmal aus 90-prozentigem Alkohol umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet war, wurden mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) 45 Minuten im Wasserbad erhitzt. Die Substanz löste sich sehr bald auf, und gegen Ende erschienen an ihrer Stelle feine Nadeln, die nach dem Kühlen im Eiskochsalz-Gemisch abgesaugt, mit wenig verdünnter kalter Salzsäure nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. Die Ausbeute an dieser Substanz, einem salzsauren Salz, betrug 1.1–1.3 g.

Das Filtrat wurde in einer Krystallisierschale über Schwefelsäure und Kali völlig zur Trockne eingedunstet. Der amorphe, dunkle Rückstand wurde so lange mit kaltem, absolutem Äther extrahiert, als dieser noch etwas aufnahm. Man verdampfte die ätherische Lösung auf dem Wasserbade und erhielt einen fast völlig krystallisierten Rückstand, dessen Menge 0.30 g war (Theorie 0.66 g). Er war in Wasser und Äther sehr leicht löslich, gab nicht die Brucin-Reaktion; mit Chlorcalcium entstand eine geringe krystallinische Fällung. Durch Umkrystallisieren aus 1 ccm Essigester erhielt man 0.15 g, die, mit Chlorcalcium- und Natriumacetat-Lösung versetzt, eine klare Flüssigkeit lieferten. Sie schmolzen ebenso wie eine Vergleichsprobe von reiner

¹⁾ B. 42, 3707 [1909].

Malonsäure, rasch erhitzt, bei 133—134° und zerfielen bei höherer Temperatur ohne Hinterlassung eines Rückstandes in Essigsäure und Kohlendioxyd.

Das Essigester-Filtrat wurde eingedampft und im Bad unter vermindertem Druck auf 100—150° erhitzt. Es wurde ein Sublimat von farblosen Krystallen erhalten (schätzungsweise 0.01 g), die, auf Ton abgepreßt, bei 101° schmolzen, bei weiter erhöhter Temperatur in breiten Nadeln sublimierten, stark sauer schmeckten und mit Chlorcalciumlösung einen krystallinischen Niederschlag gaben. Diese Eigenschaften sind charakteristisch für Oxalsäure.

Der von den ätherlöslichen Säuren befreite amorphe Rückstand lieferte, in 20 ccm Wasser aufgenommen, nach längerem Stehen bei 0° 0.03 g eines zweiten, in spitzen Blättchen sich abscheidenden, salzsauren Salzes, von dem durch Konzentrieren eine weitere Krystallisation (0.03 g), die jedoch mit dem Hydrochlorid I verunreinigt war, gewonnen wurde.

Die letzte Mutterlauge gab mit verdünnter Salzsäure nur Fällungen von amorphen, in Wasser leicht löslichen, schwarz-grünlichen Substanzen, die wohl durch Oxydation an der Luft entstanden waren. Ebenso wenig konnten durch Chloroform aus der schwach alkalisch gemachten Endlösung bestimmte Körper extrahiert werden.

Hydrochlorid $C_{18}H_{20}O_5N_2, HCl$ oder salzsaures Curbin.

Für die Analyse wurde das Hydrochlorid I in 80—90 Teilen $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure durch Kochen gelöst. Nachdem man soviel 5-n. Säure zugefügt hatte, daß die Flüssigkeit $2\frac{1}{2}$ -normal war, ließ man langsam abkühlen. Man erhielt in sehr guter Ausbeute glänzende, farblose Nadeln, die mit verdünnter Säure gewaschen und über Schwefelsäure und Kali getrocknet wurden. Bei 76° im Vakuum über Phosphorpentoxyd verlor das Präparat Wasser; auch im evakuierten Exsiccator konnte es völlig getrocknet werden.

0.1003 g Sbst.: 0.2093 g CO_2 , 0.0518 g H_2O . — 0.1689 g Sbst.: 0.3519 g CO_2 , 0.0864 g H_2O . — 0.1795 g Sbst.: 11.8 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1705 g Sbst.: 0.0655 g AgCl (nach Carius). — 0.1633 g Sbst.: 0.0610 g AgCl (nach Carius).

$C_{18}H_{20}O_5N_2, HCl$ (380.5).

Ber. C 56.77, H 5.52, N 7.36, Cl 9.33.

Gef. » 56.91, 56.82, » 5.75, 5.68, » 7.52, » 9.50, 9.25.

Das Salz ist in heißem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in gallertigen Nadeln, noch schwerer in absolutem Alkohol; es löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure, ziemlich leicht in Eisessig. Mit verdünnter Salpetersäure färbt es sich rotbraun, dann schnell gelb.

Das Salz bräunt sich, im Capillarrohr erhitzt, gegen 265° und schmilzt bei 270° .

Das gleiche Salz bildete sich auch aus dem Körper $C_{22}H_{24}O_7N_2$ (Diacetyl-curbin), der durch Kohlendioxyd-Abspaltung aus der Acetyl-brucinolonsäure erhalten wird.

0.2 g Substanz wurden feingepulvert mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade erhitzt. Dann wurde in Kältemischung gekühlt, der Niederschlag von der dunklen Mutterlauge abgesaugt und mit wenig kalter, verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Ausbeute 0.1 g. Der Vergleich der so gewonnenen feinen Nadeln mit dem aus Acetyl-brucinolonsäure gewonnenen salzsauren Curbin ließ keinen Unterschied hervortreten. Auch bei der Mischprobe zeigte sich keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Gewinnung der freien Base Curbin.

0.15 g salzsaures Curbin (aus Acetyl-brucinolonsäure) wurden in 10 ccm Wasser suspendiert und mit 0.4 ccm *n*-Lauge, der berechneten Menge, versetzt. Nach Zufügung weiterer 0.04 ccm war die Reaktion der Flüssigkeit alkalisch. Das Salz schien dabei völlig in Lösung zu gehen, aber alsbald erschien daneben ein teils krystallinischer, teils amorpher, farbloser Niederschlag, während die Nadeln des Salzes schließlich völlig verschwunden waren. Nach 2-stündigem Digerieren wurde die Base abgesaugt, die nach dem Waschen mit Wasser ganz frei von Chlor war: 0.08—0.09 g.

Das Präparat stellte eine grauweiße Masse dar. Es löste sich fast gar nicht in heißem Wasser, Äther, Chloroform, Aceton, Petroläther, Essigester. In Alkohol war es nur sehr wenig löslich. In heißem Eisessig war es schwer löslich und krystallisierte daraus in feinen Nadeln, jedoch jedenfalls als Salz, da Zugabe von Wasser sofort Lösung bewirkte. Mit verdünnter Salpetersäure gab es die rote Brucin-Reaktion erst beim Erwärmen. Es war ohne jeden Geschmack. Der Schmelzpunkt lag bei 322° .

Das erwähnte, aus Acetyl-brucinolonsäure entstandene Hydrochlorid II wurde aus salzsaurem heißem Wasser (etwa 100 Tln.) umkrystallisiert. Man erhielt gelbliche, sehr spitze, vierseitige Blättchen, die bei 238 — 240° unter Zersetzung schmolzen. Das an der Luft getrocknete Präparat verlor im Vakuum über Schwefelsäure Wasser:

0.0149 g Subst.: 0.0015 g H_2O .

Bei 76° im Vakuum über Phosphorpentoxyd blieb das Gewicht konstant. An der Luft wurde die gleiche Menge Wasser wieder aufgenommen.

11.60 mg trockne Subst. (durch Umrechnung): 4.78 mg AgCl (Mikroanalyse nach F. Pregl). Gef. Cl 10.19.

Oxydation des Acetyl-brucinolons.

Die Reaktion wurde genau nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ ausgeführt. Für die völlige Extraktion der entstandenen Säuren genügt 4—5-maliges Ausschütteln mit dem halben Volumen Chloroform. Die Acetyl-brucinolonsäure wurde wie früher isoliert: die Hauptmenge direkt aus der alkoholischen Lösung des Extraktionsrückstandes, weitere aus der mit Essigester versetzten wäßrigen Lösung der Säuren durch längeres Stehenlassen im Eisschrank. Die letzten so gewonnenen Fraktionen bestanden jedoch aus einer anderen Substanz (Menge etwa 0.3 %), die sauer reagierte und in Kaliumbicarbonat löslich war, von 200° an sinterte und unter Gasentwicklung bei 230—235° schmolz. Aus Alkohol krystallisierte sie in sehr kleinen Mengen gelblicher Prismen, bei längerem Kochen damit entstanden schwerer lösliche Krystalle, die sich aus ihrer Lösung nicht mehr abschieden.

Die schließlich bleibende Mutterlauge der sauren Oxydationsprodukte wurde mit Wasser verdünnt und bei 0° mit gepulvertem Baryt versetzt.

Bei einem Versuch mit 100 g umkrystallisiertem Acetyl-brucinolon war das Volumen 600 ccm und die bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion verbrauchte Menge Baryt 40 g. Schon während der Neutralisation schied sich ein voluminöser Niederschlag sehr feiner weißer Nadeln aus, der schließlich abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wurde. Die Menge des über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Salzes war 25 g.

Bei einem zweiten Versuch, zu dem das aus der Mutterlauge gewonnene Acetyl-brucinolon, also jedenfalls ein unreineres Produkt verwendet wurde, war die Ausbeute an Bariumsalz nur 14%.

Für die Analyse diente teils ein Rohprodukt, das nach Abtrennung einer ersten, geringen, unreinen Fällung direkt abgeschieden war, teils durch Umkrystallisieren des Rohsalzes aus einigen 100 Tln. heißem Wasser durch Abkühlen oder Konzentrieren gewonnene Präparate.

Das lufttrockne Salz verlor bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd wechselnde Mengen Wasser (12—15%).

Analyse der wasserfreien Substanz: 0.1280 g Subst.: 0.2064 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1629 g Subst.: 6.5 ccm N (25°, 744 mm). — 0.1168 g Subst.: 0.0370 g BaCO₃ oder 0.0442 g BaSO₄. — 0.2038 g Subst.: 0.1568 g AgJ (nach Zeisel).

¹⁾ B. 45, 216 [1912].

$C_{23}H_{22}O_{10}N_2Ba$ (623.4). Ber. C 44.27, H 3.53, N 4.49, Ba 22.04.

Gef. » 43.98, » 3.61, » 4.51, » 22.05, 22,28.

Ber. $2CH_3$ 4.81. Gef. CH_3 4.91.

Das Salz ist in heißem Wasser sehr schwer löslich. In der Kälte scheidet sich nur ein sehr geringer Teil langsam in feinen Nadeln ab. Auch heißer Alkohol löst kleine Mengen.

Die aus dem Salz isolierte Säure konnte bisher noch nicht krystallisiert erhalten werden. Sie stellte einen gelblichen, dicken Sirup dar, der sich an der Luft, besonders in der Wärme schnell rötlich färbte.

Neutrales Oxydationsprodukt des Acetyl-brucinolons.

Die alten Angaben über die Eigenschaften dieser Substanz konnten wir bestätigen. Dagegen gab die Analyse eines aus Alkohol umkrystallisierten Präparates Werte, die auf eine andere Formel stimmen würden:

$C_{22}H_{22}O_6N_2$ (410).

Ber. C 64.39, H 5.37, N 6.83, $(CH_3)_1$ 3.66.

Gef. « 64.30, 64.23, 64.32, » 5.56, 5.74, 5.61, » 6.89, CH_3 7.24, 7.20.

Diese Formel eines Acetyl-monoapomethyl-brucinolons kann aber nicht zutreffen, da das Produkt nach der Zeiselschen Bestimmung noch zwei Methoxylgruppen enthält.

In der Tat scheint das so umkrystallisierte Präparat trotz des einheitlichen Aussehens noch unrein zu sein, denn nach dem Umlösen aus wenig heißem Eisessig wurden andere Werte gefunden:

0.1012 g Sbst.: 0.2406 g CO_2 , 0.0508 g H_2O .

Gef. C 64.84, H 5.58.

Sie nähern sich den alten Zahlen C 65.35, H 5.25 und würden gut auf ein Produkt von der Zusammensetzung des Acetyl-brucinolons stimmen:

$C_{23}H_{24}O_6N_2$ (424). Ber. C 65.09, H 5.67, N 6.66.

Behandlung des Nebenproduktes I $C_{21}H_{24}O_6N_2$ mit Natronlauge¹⁾.

Beim Erwärmen von 3 g des Körpers $C_{21}H_{24}O_6N_2$ mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen n -Natronlauge entstanden 50% Brucinolon. Aus dem alkalischen Filtrat von diesem konnten andere Produkte durch Ausschüteln mit Chloroform in folgender Weise isoliert werden:

Der Rückstand von diesem wurde in 5 ccm gewöhnlichem Alkohol aufgenommen, wobei sehr schnell eine krystallinische Abschei-

¹⁾ H. Leuchs und J. F. Brewster. B. 45, 215 [1912].

dung erfolgte. Sie wurde nach 5 Minuten abgesaugt und mit wenig Alkohol gedeckt. Ihre Menge war 0.2 g. Sie bestand nach ihrer Löslichkeit in Lauge und in Alkohol, nach der Form der Krystalle und ihrem Schmelzpunkt aus unverändertem Produkt $C_{21}H_{24}O_6N_2$, das vielleicht auch etwas Brucinolon enthielt.

Das alkoholische Filtrat wurde im Vakuum eingedunstet und lieferte dabei langsam massive Krystalle (0.6 g). Zur Reinigung wurden sie in wenig kaltem Aceton gelöst und von einer starken Trübung abfiltriert, die im wesentlichen aus dem schwer löslichen Ausgangsmaterial und aus Brucinolon bestand. Dann dampfte man ein und krystallisierte den Rückstand aus 10 Volumteilen gewöhnlichem Alkohol um. Die so reichlich gewonnenen, schwach grünlich-gelben, ziemlich massiven, länglichen Krystalle von unregelmäßiger Form (Schmelzpunkt gegen 180°) waren noch unrein. Sie wurden deshalb mit 5 ccm Benzol aufgekocht. Ohne Rücksicht auf einen bleibenden Niederschlag ließ man über Nacht stehen und filtrierte diesen dann ab. Man erhielt 0.15 g farblose Substanz von höherem Schmelzpunkt.

Die Benzollösung wurde eingedampft, der Rückstand zuerst aus wenig heißem Alkohol, dann aus etwas mehr kochendem Wasser umkrystallisiert, aus dem sich das Produkt in gelblichen, glänzenden, breiten Prismen ausschied. Das trocken gesaugte und 1—2 Stunden an der Luft aufbewahrte Präparat verlor im Vakuum über Schwefelsäure das ganze Krystallwasser:

0.1311 g Sbst.: 0.0069 g H_2O . — 0.4031 g Sbst.: 0.0240 g H_2O .
Gef. H_2O 5.27, 5.95.

Die getrocknete Substanz veränderte an der Luft ihr Gewicht nicht.

0.1001 g Sbst.: 0.2413 g CO_2 , 0.0525 g H_2O . — 0.1207 g Sbst.: 0.2920 g CO_2 , 0.0596 g H_2O .

$C_{21}H_{23}O_5N_2$ (382). Ber. C 65.97. H 5.73.
Gef. » 65.75, 65.97, » 5.83, 5.49.

Die Substanz ist nach der Analyse isomer mit Brucinolon; wir bezeichnen sie als Krypto-brucinolon.

Sie schmilzt bei 188 — 190° ; sie ist in Chloroform, Aceton, Eisessig sehr leicht löslich, in Alkohol und Wasser in der Hitze ziemlich leicht, sehr wenig in Äther.

Sie gibt die rote Brucin-Reaktion, reagiert neutral und ist nicht löslich in verdünnten Laugen und Säuren. Beim Erwärmen mit 10 Tln. konzentrierter Salzsäure im Wasserbad verwandelte sie sich in ein salzsaures Salz, das in Wasser und verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich war, aus Alkohol in Nadeln krystallisierte und gegen 240° schmolz.

Das bei der Reinigung des Krypto-brucinolons durch Aufnehmen in Benzol gewonnene, darin schwer lösliche Produkt wurde zunächst aus 2 ccm warmem Aceton umkrystallisiert. Die bei starker Kühlung ausgefallenen, farblosen, länglichen Blättchen wurden dann aus 4 ccm heißem Wasser umgelöst. Man erhielt seideglänzende, breite Nadeln oder Blättchen, die bei 220° sinterten, bei 227—228° schmolzen.

Das 2 Tage lang an der Luft getrocknete Präparat verlor im Vakuum über Schwefelsäure Wasser:

0.1511 g Sbst.: 0.0310 g H₂O.

C₂₁H₂₄O₆N₂ + 6 H₂O (508). Ber. H₂O 21.26. Gef. H₂O 20.51.

0.1087 g Sbst. (bei 78° getr.): 0.2387 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 6.28 mg Sbst. (bei 78° getr.): 0.396 ccm N (23°, 764 mm) (Mikroanalyse nach F. Pregl).

C₂₁H₂₄O₆N₂ (400). Ber. C 63.00, H 6.00, N 7.00.

Gef. » 62.78, » 6.02, » 7.11.

Die Substanz ist in Soda nicht löslich, jedoch leicht in verdünnter Lauge. Von verdünnter Salzsäure wird sie nicht aufgenommen; sie gibt die Brucin-Reaktion.

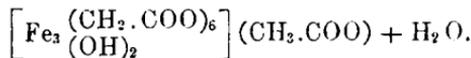
Nach der Analyse liegt eine mit dem Ausgangsmaterial isomere Substanz vor: wir bezeichnen sie als Nebenprodukt II C₂₁H₂₄O₆N₂.

348. R. F. Weinland und Alfred Herz: Über Ferribenzoate.

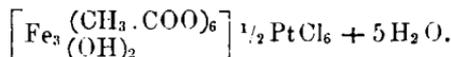
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen].

(Eingegangen am 14. August 1912.)

In Gemeinschaft mit E. Gussmann¹⁾ hatte der eine von uns früher nachgewiesen, daß der bekannten Essigsäure-Eisenchlorid-Reaktion die Bildung einer komplexen Hexaacetato-triferribase zugrunde liegt, und daß die in krystallisiertem Zustande erhaltenen Ferriacetate²⁾ Acetate jener Base vorstellen. Man erhält z. B. aus einer Lösung von Ferrihydroxyd in Eisessig das Monoacetat der Base:



Wir erwähnen von Salzen dieser Base noch das sehr charakteristische, ausgezeichnet krystallisierte, ziegelrote Chloroplatinat:



¹⁾ B 42, 3881 [1909]; Z. a. Ch. 66, 157 [1910]; 67, 250 [1910].

²⁾ Die Konstitution eines neuerdings von E. Späth (M. 33, 235 [1912]; C. 1912, I, 1985) aus Ferrinitrat und Essigsäureanhydrid dargestellten Ferriacetates der Formel Fe(CH₃.COO)₃ ist noch nicht geklärt.