

Tabelle V.

Nummer des Versuchs	Zusammensetzung der untersuchten Lösung	Nach halbstündigem Erhitzen auf 130° im Autoklaven		
		gewogen As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mg <sub>2</sub>	gespalten g	°/o
31	2.85 g <i>p</i> -phenol-arsinsaures Natrium, OH.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> AsO <sub>3</sub> HNa + 2H <sub>2</sub> O, zu 35 ccm gelöst . . . . .	0.4624	0.8482	33.93
32	Dasselbe + 10 ccm $\frac{n}{1}$ -Natronlauge + 25 ccm Wasser . . . . .	0.0088	0.0161	0.57
33	2.85 g phenol-arsinsaures Natrium + 10 ccm $\frac{n}{1}$ -Salzsäure + 25 ccm Wasser . . . . .	0.8994	1.6490	57.89
34	2.5 g anisol-arsinsaures Natrium + 2 $\frac{1}{2}$ aq, zu 25 ccm gelöst . . .	0.0252	0.0433	1.93

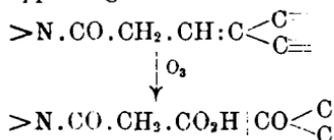
Ebenso — und das ist der Punkt, der oben in Analogie mit dem Arsanilat gesetzt wurde —, erwies sich der Ersatz des Phenol-Wasserstoffs durch die Methylgruppe als geeignet, die Zersetzung einzuschränken.

### 53. Hermann Leuchs und Hubert Rauch: Über die Oxydation des Acetyl-brucinolons. (Über Strychnos-Alkaloide XX.)

(Eingegangen am 16. Januar 1914.)

In einer im Jahre 1912 veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> ist mitgeteilt worden, daß bei der Oxydation des Acetyl-brucinolons, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, außer der Säure C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub> noch eine zweite von der Zusammensetzung C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> in Form ihres krystallisierten Bariumsalzes, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Ba, isoliert werden kann.

Die Bildung des ersteren Oxydationsproduktes, der Acetyl-brucinolonsäure, erfolgt offenbar durch Anlagerung von drei Atomen Sauerstoff an folgende Gruppierung:



<sup>1)</sup> H. Leuchs und G. Peirce, B. 45, 2655 [1912].

Denn es gelang, die Substanz mit konzentrierter Salzsäure zu zerlegen in Malonsäure und das salzsaure Salz einer Curbin genannten Base, wobei natürlich zugleich auch der Acetylrest abgespalten wurde:



Die schon vorher beobachtete leichte Abspaltbarkeit von Kohlendioxyd aus der Säure und die dabei erfolgende Bildung eines neutralen Körpers  $C_{22}H_{24}O_7N_2$  hatten gleichfalls auf das Vorliegen eines Halb-amids der Malonsäure hingewiesen.

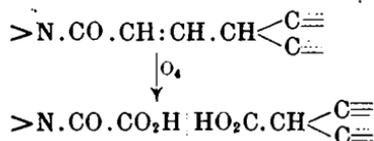
Für die Entstehung der zweibasischen Säure  $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$  kam zunächst die Anlagerung von vier Atomen Sauerstoff an eine andre ungesättigte Gruppe in Betracht, die neben der im ersten Falle reagierenden im Molekül des Acetyl-brucinolons hätte vorhanden sein müssen.

Daß diese Annahme jedoch kaum zutreffend sein kann, geht aus dem Ergebnis der nun ausgeführten Spaltung des Körpers  $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$  mit konzentrierter Salzsäure bei 100° hervor. Dabei wurden, neben Essigsäure, Oxalsäure und das Bis-hydrochlorid einer Aminosäure  $C_{19}H_{22}O_6N_2$  erhalten.



Die Aminosäure wurde durch die Darstellung eines sauren Additionsproduktes mit einem Molekül Phenyl-isocyanat als solche gekennzeichnet.

Dieses überaus ähnliche Verhalten beider Oxydationsprodukte legt den Schluß nahe, daß es sich in beiden Fällen um die Aufspaltung derselben  $>N.CO$ -Gruppe handelt. Nach den gemachten Voraussetzungen enthält das Brucinolon noch eine zweite Amidgruppe. Es ginge daraus also hervor, daß die zweibasische Säure durch Anlagerung von Sauerstoff an folgende Gruppierung entstanden wäre:



Falls dies richtig war, ergaben sich zwei Möglichkeiten für einen derartigen Verlauf der Oxydation: nämlich erstens eine Verschiebung der doppelten Bindung während der Oxydation nach der  $N.CO$ -Gruppe hin:  $>N.CO.CH_2.CH:C < \begin{array}{l} C \\ \equiv \\ C \end{array} \rightarrow >N.CO.CH:CH.CH < \begin{array}{l} C \\ \equiv \\ C \end{array}$  und zweitens die Anwesenheit zweier Isomerer in dem nicht besonders gereinigten, zur Oxydation verwendeten Acetyl-brucinolon.

Um dies zu entscheiden, unternahmen wir Oxydationsversuche mit einem in besonderer Weise dargestellten Brucinolon, das wir über das salzsaure Brucinolon-hydrat I und das freie Brucinolon-hydrat durch Wasserabspaltung daraus bei niedriger Temperatur erhielten. Dieser schon früher angegebene Weg hatte das nach Aussehen, Löslichkeit und Größe der optischen Drehung reinste Präparat geliefert.

Es zeigte sich nun, daß das aus solch reinem Brucinolon bereitete Acetylderivat bei der Oxydation neben zwei auch sonst erhaltenen neutralen Produkten, von denen eines noch nicht bekannt war, tatsächlich nur die Säure  $C_{23}H_{24}O_9N_2$  und zudem in größerer Menge entstehen ließ, während die zweibasische Säure sich hier überhaupt nicht bildete.

Ihre Entstehung bei Verwendung von nicht in besonderer Weise gereinigtem Acetyl-brucinolon deutet deshalb darauf hin, daß in solchen Präparaten ein Isomeres vorhanden ist, das durch einfache Krystallisation nicht oder nur unvollständig entfernt werden kann.

Es ist hier auch darauf hinzuweisen, daß das bei der Spaltung der Brucinolsäure gewonnene Roh-Brucinolon, das nach seinem chemisch-neutralen Charakter kaum etwas anderes als Körper von der Formel des Brucinolons enthalten kann, gelb gefärbt ist und eine Drehung von  $-30^\circ$  aufweist<sup>1)</sup>, während das umkrystallisierte eine solche von etwa  $-35^\circ$ , und das aus dem Brucinolon-hydrat regenerierte eine solche von etwa  $-37.0^\circ$  hat und farblos ist.

Die Versuche, die bisher angestellt worden waren, das Brucinolon durch Umkrystallisieren oder Auskochen ganz farblos zu erhalten oder seine Drehung auf den Höchstwert zu bringen, waren ebenso erfolglos geblieben wie ähnliche beim Acetyl-brucinolon.

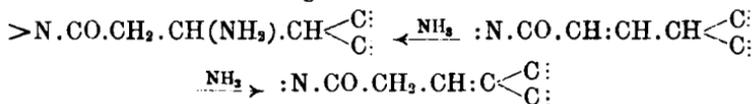
Nachdem uns nun aber die Anwesenheit zweier Isomerer mit verschiebbarer Doppelbindung aus den Ergebnissen der Oxydation mit Sicherheit hervorzugehen schien, haben wir solche Reinigungsversuche wieder aufgenommen, da es doch möglich sein mußte, durch chemische Reagenzien die Doppelbindung vollständig in einen oder andren Sinne zu verschieben oder das eine Isomere durch chemische Umsetzung zu entfernen.

Eine solche Wirkung scheint nun in der Tat das methylalkoholische Ammoniak bei erhöhter Temperatur, etwa  $95^\circ$ , auszuüben. Denn als aus gelbem, ganz rohem Brucinolon ( $\alpha = -29$  bis  $-30^\circ$ ) dargestelltes und nicht umkrystallisiertes Acetylderivat mit fünf Teilen des Mittels im Rohr erhitzt wurde, ging es unter Entfärbung in Lösung und alsbald schieden sich farblose, schöne Krystalle ab, die sich

<sup>1)</sup> B. 45, 209 u. 213 [1912].

nach dem Schmelzbereich und der Drehung ( $\alpha = -35$  bis  $36^\circ$ ) als sehr reines Brucinolon erwiesen. Die Ausbeute daran betrug 83 % der Theorie. Durch einfaches Umkrystallisieren aus Eisessig konnte ihre Drehung auf den konstant bleibenden Wert von  $-37^\circ$  gebracht werden.

In der Mutterlauge befand sich neben Acetamid ein in Wasser leicht löslicher, basischer Körper, der durch Zusatz von Salzsäure zunächst als Gallerte abgeschieden wurde, die aber auf Reiben und Erwärmen in farblosen Prismen krystallisierte. Ihre Menge war  $\frac{3}{4}$  g auf 20 g oder  $3\frac{1}{2}$  % der Theorie. Es handelte sich um das salzsaure Salz einer aus Brucinolon durch Anlagerung von Ammoniak entstandenen starken Base:  $C_{21}H_{25}O_5N_3, HCl$ . Da eine Aufspaltung der Säureamidgruppe des Brucinolons durch Ammoniak nicht wahrscheinlich ist, muß man wohl annehmen, daß die Anlagerung an die oxydierbare Doppelbindung erfolgt und vielleicht an die desjenigen Isomeren, das als Verunreinigung anwesend ist, und das infolge der Lage dieser Doppelbindung zum Carbonyl besonders reaktionsfähig sein muß. Die Ausbeute an salzsaurem Salz würde allerdings nicht ganz der vermutlich zunächst vorhandenen Menge des Isomeren (10—20 %), auf die aus den Ergebnissen der Oxydation zu schließen ist, entsprechen. Es wird also durch das Ammoniak offenbar zugleich auch eine Verschiebung der Doppelbindung bewirkt, die daneben oder in der Hauptsache das Isomere in das eigentliche Brucinolon verwandelt:



Das nach diesem neuen Verfahren gereinigte Brucinolon wurde ebenfalls acetyliert und das nicht umkrystallisierte Derivat oxydiert. Auch dieses lieferte neben den zwei neutralen Produkten ausschließlich die Acetyl-brucinolonsäure,  $C_{23}H_{24}O_9N_2$  (22 %), während von dem schwer löslichen Bariumsalz,  $C_{23}H_{22}O_{10}N_2Ba$ , nichts isoliert werden konnte.

Man kann übrigens auch das Brucinolon selbst durch Behandlung mit Methylalkohol und Ammoniak reinigen, doch ist dabei wegen der geringen Löslichkeit des Stoffes, der zu keiner Zeit überwiegend gelöst ist, die Ausbeute beträchtlich geringer: 45—55 %; der Grad der Reinheit ist derselbe wie bei Verwendung des Derivates. Daneben entsteht mehr des basischen Körpers und eine zu diesem nahe verwandte, um  $300^\circ$  schmelzende Substanz.

Spaltung der acetylierten Säure  $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$  in Essigsäure, das Bis-hydrochlorid einer Aminosäure  $C_{19}H_{22}O_6N_2$  und Oxalsäure.

4 g reines, krystallwasser-haltiges Bariumsalz der Säure  $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$ , die durch Oxydation von rohem Acetyl-brucinolon gewonnen wird,

wurden mit 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19)  $\frac{3}{4}$  Stunden im Wasserbad erhitzt. Den sofort entstandenen Niederschlag von Bariumchlorid verwandelte man durch Zugabe der berechneten Menge 5-n. Schwefelsäure (2 ccm) in einen solchen von Bariumsulfat und saugte ihn schließlich in der Kälte ab, indem man mit 20 ccm Wasser nachwusch.

Das gelbe Filtrat gab bei längerem Stehen in der Kältemischung eine Krystallisation von farblosen, glänzenden, länglichen, sechsseitigen Blättchen, die abgesaugt, mit eiskalter 3-n. Salzsäure nachgewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Die Menge dieses salzsauren Salzes war 1.8 g. Eine zweite Fraktion von 0.9 g des gleichen Stoffes wurde durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum und Aufnehmen des Rückstandes in 12 ccm 3-n. Salzsäure gewonnen und in ähnlicher Weise eine dritte von 0.1 g, so daß die ganze Ausbeute 2.8 g betrug, während 2.9—3 g berechnet sind.

Die letzte Mutterlauge wurde in einer geräumigen Krystallisierschale im Vakuum über Schwefelsäure und Kali völlig eingedunstet. Es blieb ein geringer schmieriger Rückstand, der mit Krystallen durchsetzt war. Diese wurden durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem, trockenem Äther völlig herausgelöst. Ihre Menge war 0.3 g. Sie stellten dann fast farblose Krystalle dar, die keine Brucinreaktion gaben und in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht löslich waren. Die wäßrige Lösung gab mit Calciumchlorid einen weißen, krystallinischen Niederschlag und entfärbte Kaliumpermanganat. Die Substanz schmolz bei 101—102° und ließ sich leicht sublimieren. Nach diesen Eigenschaften handelte es sich zweifellos um Oxalsäure. Die für ein Molekül wasserhaltige Säure berechnete Menge ist 0.7 g.

Die Oxalsäure wurde auf einen etwaigen Gehalt an Malonsäure geprüft, indem sie mit Essigsäureanhydrid gekocht wurde, wobei aus Malonsäure eine gelbrote Säure entsteht, deren Lösung in Eisessig stark gelbgrün fluoresciert. Diese Farbreaktion trat jedoch nicht auf.

Bei einer zweiten Probe wurde die Säure mit wenig Äther extrahiert, der nach dem Verdunsten keinen größeren Rückstand ließ, als der ziemlich geringen Löslichkeit der Oxalsäure in Äther entspricht, der die Malonsäure sehr leicht aufnimmt.

Das zuvor erwähnte salzsaure Salz wurde für die Analyse in 6 Tln. Wasser gelöst und durch Zusatz von  $1\frac{1}{2}$  Raumteilen konzentrierter Salzsäure wieder ausgefällt. Man trocknete das Präparat zunächst an der Luft, dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 78°. Der Gewichtsverlust betrug 13.7—14.4 %; beim Stehen an der Luft wurde er wieder völlig eingebracht. Zur Analyse diente meist lufttrockne Substanz, deren Wassergehalt vorher bestimmt war.

$C_{19}H_{23}O_6N_3, 2HCl$  (447).

Ber. C 51.01, H 5.37, N 6.26, Cl 15.90,  $(OCH_3)_2$  13.9.

Gef. » 50.61, » 5.25, » 6.08, » 15.79, 15.59. » 13.1.

Das Salz sintert von  $225^\circ$  an und schmilzt bei  $235\text{--}236^\circ$  unter Gasentwicklung.

Es ist in Wasser, woraus es in sechsseitigen Prismen krystallisiert, leicht löslich. In konzentrierter Salzsäure, in kaltem Methyl- und heißem Äthylalkohol ist es ebenfalls leicht löslich; aus letzterem Mittel scheidet es sich körnig und nicht deutlich krystallisiert ab. Warmes Aceton nimmt nur sehr wenig auf. Das Salz gibt die Brucin-Reaktion weder mit Salpetersäure allein, noch mit dieser bei Gegenwart von Vitriolöl oder von Silbernitrat. Es entsteht nur eine gelbe Lösung. Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Eisen-, Quecksilber- und Platinchlorid keine Niederschläge; mit letzterem tritt Verfärbung ein.

Die freie Base fiel weder auf Zusatz von Sodalösung noch der berechneten Menge Natronlauge aus, während Schütteln mit Silbercarbonat sofortige Schwärzung der Flüssigkeit zur Folge hatte.

Schließlich wurde noch Umsetzung mit Silbersulfat, Ausfällen des gelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff, der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat versucht. Dabei wurde schließlich ein braunes, in Wasser teilweise lösliches, nicht krystallisierbares Harz erhalten, so daß offenbar Zersetzung eingetreten war.

#### Nebenprodukt der Spaltung.

Bei andren Versuchen, bei denen die Isolierung des beschriebenen salzsauren Salzes erst nach völligem Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit und Extraktion der Oxalsäure mit Äther vorgenommen wurde, erhielten wir in den letzten Mutterlaugen ein durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure fällbares zweites salzsaures Salz in geringer Menge. Es stellte, aus verdünnter Salzsäure umgelöst, glänzende, breite Nadeln dar, die gegen  $272^\circ$  unter Zersetzung schmolzen.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer in verdünnter Salzsäure, leicht in heißem Alkohol. Es zeigt nicht die Brucin-Reaktion.

#### Verbindung der Aminosäure $C_{19}H_{23}O_6N_3$ mit Phenylisocyanat.

1 g des lufttrocknen salzsauren Salzes wurde in 20 ccm Wasser gelöst, bei  $0^\circ$  mit  $\frac{1}{2}$  g trockner Soda und  $\frac{1}{2}$  g Phenylecyanat (etwa 2 Mol.) versetzt und durchgeschüttelt, bis der Geruch des letzteren verschwunden war. Dann saugte man den ausgeschiedenen Diphenylharnstoff ab und extrahierte das Filtrat noch zweimal mit Äther, um auch den gelösten Anteil zu entfernen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein amorpher, flockiger Niederschlag, der abgesaugt, chlorfrei gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Seine Menge war 1 g. Zur Reinigung wurde der Körper in 30 ccm Essigester gelöst. Nach dem Einengen auf 15 ccm schied er sich etwa zur Hälfte in kleinen, farblosen Prismen ab. Für die Analyse wurde er bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Gewichtsverlust etwa 3%. Bei höherer Temperatur scheint eine langsame Abgabe chemisch gebundenen Wassers einzutreten.

$C_{26}H_{27}O_7N_3$  (493). Ber. C 63.28, H 5.48, N 8.52.  
Gef. » 63.48, » 5.34, » 8.37.

Das Derivat schmilzt, rasch erhitzt, gegen 210° unter Zersetzung — Abspaltung von Phenyl-isocyanat.

Es ist in Aceton, Eisessig und Alkohol sehr leicht löslich, in warmem Chloroform ziemlich leicht, in warmem Essigester ziemlich schwer, in Äther und Benzol kaum löslich. Von verdünntem Kaliumbicarbonat und Natronlauge wird es leicht aufgenommen, bei größerer Konzentration fallen schwer lösliche, harzige Salze. Verdünnte Mineralsäuren lösen nicht; Salpetersäure gibt die Brucin-Reaktion.

Darstellung und Oxydation von reinem Acetyl-brucinolon.

Umkrystallisiertes Brucinolon wurde in das gut krystallisierte salzsaure Brucinolon-hydrat I<sup>1)</sup> verwandelt. Aus diesem wurde durch Zusatz der berechneten Menge Natronlauge die freie Aminosäure<sup>1)</sup> gewonnen, die zuerst bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Entfernung des Krystallwassers, dann bei 135° zur Abspaltung des chemisch aufgenommenen Wassers getrocknet wurde. Das so regenerierte Brucinolon wurde mit Alkohol ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert<sup>2)</sup>. Es zeigte eine Drehung von etwa — 37°. Es wurde mit Essigsäureanhydrid acetyliert und das Derivat in der früher angegebenen Weise<sup>3)</sup> mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oxydiert.

Die Isolierung der Produkte wurde nach einem abgeänderten Verfahren vorgenommen, bei dem geringe Mengen (1—2½%) eines neuen, zweiten neutralen Produktes erhalten werden konnten. Die krystallisierbaren Stoffe finden sich in dem Acetonfiltrat vom Manganschlamm und in dem Chloroform-Auszug der schwelligsauren Auflösung des letzteren. Aus dem Aceton wird ein Körper  $C_{23}H_{24}O_6N_2$  durch starkes Einengen gewonnen. Aus dem Chloroform-Rückstand erhält man durch Aufnehmen in wäßrigem Alkohol die Acetyl-brucinolonsäure als Niederschlag. Die Mutterlauge wird im Vakuum von Alkohol befreit, dann mit *n*-Kaliumbicarbonat schwach alkalisch gemacht und zur Entfernung nicht saurer Stoffe mit Chloroform ausgeschüttelt. Dessen ziemlich beträchtlicher Rückstand gibt mit wenig

<sup>1)</sup> B. 42, 3708 [1909].    <sup>2)</sup> B. 45, 213 [1912].    <sup>3)</sup> B. 45, 216 [1912].

Wasser und Essigester angerieben eine geringe Menge farbloser, massiver Krystalle. Die Kaliumbicarbonat-Schicht wird weiter schwach sauer gemacht, völlig von Chloroform befreit und mit der äquivalenten Menge Bariumchlorid versetzt. Bei Anwesenheit der Säure  $C_{23}H_{24}O_8N_2$  scheidet sich dann ihr schwer lösliches Bariumsalz in Nadeln ab.

Nach diesem Verfahren lieferten 10 g gewöhnliches Acetyl-brucinolon:

- 0.5–0.6 g aus Aceton isoliertes Produkt,
- 1.0–1.4 g Acetyl-brucinolonsäure,
- 0.1 g neutrales, aus alkalischer Lösung ausgeschütteltes Produkt,
- 1.0–2.4 g Bariumsalz.

Das gereinigte Acetyl-brucinolon (aus Hydrat) gab:

- 0.60 g Acetonprodukt,
- 1.80 g Acetyl-brucinolonsäure,
- 0.25 g neutrales Produkt II,
- kein Bariumsalz.

Ein in der unten angegebenen Weise durch Ammoniakbehandlung gereinigtes Brucinolon und Acetyl-brucinolon lieferte:

- 0.60 g Acetonprodukt,
- 2.20 g Acetyl-brucinolonsäure (davon 2 g sofort aus der schwefligen Säure ausfallen),
- 0.25 g neutrales Produkt II,
- kein Bariumsalz (Verbrauch nur 2 cem *n*-Alkali).

Neutrales Oxydationsprodukt II des Acetyl-brucinolons.

Dieses Produkt wurde durch Chloroform der Kaliumbicarbonat-Lösung der nach Entfernung der Säure  $C_{23}H_{24}O_8N_2$  bleibenden Stoffe entzogen. Es wurde daraus in folgender Weise gewonnen:

Das Chloroform wurde nach dem Trocknen verdampft. Es blieb ein gelber harziger Rückstand (10 %), der mit wenig warmem Wasser und Essigester aufgenommen wurde. Beim Abkühlen erhielt man fast farblose Krystalle (1–2½ %). Sie wurden für die Analyse aus 30 Thn. heißem Wasser umkrystallisiert. Die abgeschiedenen Doppelpyramiden (<sup>5</sup>/<sub>6</sub>), die teilweise abgestumpft waren, wurden an der Luft sehr schnell gewichtskonstant: Sie enthielten weder Chlor, Schwefel noch Asche. Im Vakuum über Schwefelsäure verloren sie das ganze Krystallwasser, da bei 78° und 100° im Vakuum kein weiterer Verlust eintrat.

$C_{23}H_{24}O_8N_2 + 4H_2O$ . Ber.  $H_2O$  13.64. Gef.  $H_2O$  13.61, 13.76, 13.43, 13.40.

Die getrocknete Substanz nahm an der Luft nur einen Teil des Wassers wieder auf.

$C_{23}H_{24}O_8N_2 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.8. Gef.  $H_2O$  3.74, 4.52.

$C_{23}H_{24}O_8N_2$  (456).

Ber. C 60.53, H 5.28, N 6.15.

Gef. » 60.89, 60.79, » 5.47, 5.91, » 6.30, 6.20, 6.31<sup>1)</sup>, 6.36<sup>1)</sup>.

$C_{23}H_{26}O_8N_2$  (458). Ber. C 60.27, H 5.69.

Der wasserhaltige Stoff wird bei 115—120° trübe und schmilzt klar gegen 200°. Der Schmelzbereich des getrockneten Körpers ist 175—180°. Der Stoff ist in Eisessig sehr leicht löslich, in Aceton leicht, in Chloroform und Essigester ziemlich leicht, in heißem Alkohol schwer, in Äther sehr wenig löslich. Verdünnte Salzsäure oder Alkali nimmt ihn nicht auf. Er gibt die Brucin-Salpetersäure-Reaktion.

Gewinnung von reinem Brucinolon aus rohem Acetylbrucinolon mit Ammoniak.

20 g ganz rohes Brucinolon ( $\alpha$  gegen  $-30^\circ$ ) wurden acetyliert und das Derivat durch Abdampfen des Essigsäureanhydrids und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser als gelbes, krystallinisches Pulver isoliert: 17 $\frac{1}{2}$  g. Durch Ausschütteln des Filtrates mit Chloroform und Verreiben von dessen Abdampfrückstand mit Alkohol wurden noch 2.5 g erhalten. Ausbeute 90 % der Theorie. Es blieben 2 g nicht krystallisierbare Substanz.

Die 20 g Derivat wurden mit 120 ccm bei 20° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak 1 $\frac{1}{2}$  Stunden im Rohr auf 95° erhitzt. Dabei ging die Substanz sehr schnell in Lösung, indem sich die Färbung stark abschwächte, und nach kurzer Zeit begann die Abscheidung fast farbloser Prismen, die das Rohr ganz ausfüllten. Sie wurden schließlich nach kurzem Stehen in Eis abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen. Ihre Menge war mit 0.2 g aus der Mutterlauge 15 g oder 83 % der Theorie; ihr Schmelzbereich war 260—268°; ihre Drehung in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{20} = - \frac{0.77^\circ \cdot 2 \cdot 100}{4.02 \cdot 1.06} = - 36.1^\circ.$$

Sie konnte durch einmaliges Umlösen des Rohproduktes aus Eisessig erhöht werden und blieb dann konstant:

$$I. [\alpha]_D^{20} = - \frac{1.60 \cdot 100^\circ}{4.14 \cdot 1.06} = - 36.6^\circ; \text{ II. } - 36.9^\circ; \text{ III. } - 36.5^\circ.$$

$C_{21}H_{22}O_8N_2$ . Ber. C 65.97, H 5.76.

Gef. » 66.03, » 5.77.

Auch der nicht krystallisierte Rückstand der Acetylierung gab, mit 15 ccm methylalkoholischem Ammoniak eine Stunde auf 95° erhitzt, 1 g

<sup>1)</sup> Mikroanalysen nach F. Pregl.

farblose Prismen, deren Drehung  $-35.9^\circ$  war. Mithin betrug die Gesamtausbeute an reinem Brucinolon auf rohes bezogen etwa 80%.

Brucinolon vom Höchstwert  $-36.5$  bis  $-36.9^\circ$  wurde acetyliert und das wie zuvor isolierte Derivat ohne weitere Reinigung teils zu dem oben beschriebenen Oxydationsversuch verwendet, teils einer erneuten Behandlung mit Methylalkohol und Ammoniak unterworfen. Das erhaltene Produkt zeigte eine Drehung von  $-36.8$  bis  $-37.0^\circ$ , so daß keine Erhöhung mehr eingetreten war.

Hingegen war auch hier eine, wenn schon viel geringere Menge des basischen Körpers  $C_{21}H_{25}O_5N_3$  entstanden, dessen Bildung und Isolierung aus rohem Acetyl-brucinolon anschließend erst beschrieben wird.

#### Base $C_{21}H_{25}O_5N_3$ .

Das bei der Ammoniak-Behandlung von rohem Acetyl-brucinolon erhaltene methylalkoholische Filtrat lieferte, wie erwähnt, beim Einengen noch geringe Mengen Brucinolon und enthielt außerdem in Wasser leicht lösliche Stoffe. Von diesen fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure einer zunächst als Gallerte aus, die aber beim Reiben und Erwärmen in schönen, rechtwinkligen, farblosen Prismen krystallisierte, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Aceton nachgewaschen wurden. Ausbeute  $\frac{3}{4}$  g.

#### Salzsaures Salz, $C_{21}H_{25}O_5N_3, HCl$ .

Für die Analyse wurde die Substanz in 50 Tln. heißem Wasser gelöst und nach dem Filtrieren durch Zusatz von 10 Raumteilen Salzsäure (1.19) ausgefällt, wobei wieder die oben erwähnten Erscheinungen auftraten. Die mit Aceton und Äther gewaschene Substanz war lufttrocken und änderte auch bei  $78^\circ$  und  $100^\circ$  im Vakuum ihr Gewicht nicht.

0.1132 g Sbst.: 0.2387 g  $CO_2$ , 0.0614 g  $H_2O$ . — 0.1364 g Sbst.: 11.6 ccm N ( $16^\circ$ , 762 mm).

$C_{21}H_{25}O_5N_3, HCl$  (435.5). Ber. C 57.86, H 5.97, N 9.65.

Gef. » 57.51, » 6.03, » 9.89.

Das Salz schmilzt gegen  $320^\circ$  unter Zersetzung. Es ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Abkühlen gibt die Lösung ein wasserklares Gel. In heißem Aceton und Methylalkohol ist das Salz kaum löslich. Beim Erhitzen mit Alkalilauge gibt es nach und nach Ammoniak ab. Es gibt die Brucin-Reaktion.

Die freie Base kann der wäßrigen Lösung des Salzes nach Zugabe von Lauge durch Chloroform entzogen werden. Sie bleibt nach

dem Verdampfen des Mittels als farbloser Rückstand. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther sehr schwer, in Essigester schwer löslich. Aus diesem krystallisiert sie in vierseitigen Tafeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen und auf Lackmus und Curcuma alkalisch reagieren.

#### 54. Fritz Ullmann und Erich Illgen: Über Carbazole der Anthrachinon-Reihe.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Technologisch. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1914.)

Vor einiger Zeit haben R. Scholl und W. Neovius<sup>1)</sup> die interessante Beobachtung gemacht, daß durch Behandeln von Carbazol mit Phthalsäureanhydrid die Carbazol-3.6-diphthaloylsäure entsteht, aus der durch Einwirkung von Schwefelsäure das *lin.*-Diphthaloyl-carbazol hervorgeht. Das Produkt läßt sich verküpen, jedoch besitzt die Leukoverbindung nur eine geringe Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwolle und die Färbungen sind alkali-empfindlich. Diese Empfindlichkeit gegen Alkali stimmt mit den Erfahrungen, die F. Ullmann und M. Sone<sup>2)</sup> bei dem vom 2-Amino-anthrachinon sich ableitenden Anthrachinon-1.2-acridon gemacht haben, überein.

Da das von F. Ullmann und P. Ochsner<sup>3)</sup> hergestellte isomere Anthrachinon-acridon diese Empfindlichkeit gegen Alkalien nicht zeigt, so versuchten wir Anthrachinon-carbazole, die sich vom 1-Amino-anthrachinon ableiten, synthetisch aufzubauen. Als beste Methode zur Herstellung derartiger Verbindungen eignete sich ein von C. Graebe und F. Ullmann<sup>4)</sup> aufgefundenes Verfahren, das F. Ullmann in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern<sup>5)</sup> zur Herstellung von zahlreichen Carbazolen vorzügliche Dienste leistete. Die Methode besteht darin, daß ganz allgemein Phenyl-aziminobenzol, sowie dessen Abkömmlinge stark erhitzt werden, wobei unter Abspaltung von Stickstoff Carbazole entstehen.

Dieses Verfahren haben wir nun auf die Anthrachinon-Reihe angewandt, und zwar hat R. Medenwald die ersten diesbezüglichen Versuche ausgeführt.

Für die Herstellung der Azimine haben wir auch eine neue Methode aufgefunden, die darin besteht, daß man 1-Chlor-anthrachinon

<sup>1)</sup> B. 44, 1250 [1911].    <sup>2)</sup> A. 380, 336 [1911].

<sup>3)</sup> A. 381, 6 [1911].    <sup>4)</sup> A. 291, 16 [1896].

<sup>5)</sup> B. 31, 1697 [1898]; A. 332, 82 [1904].