

## Nitrit-Nitrat-Bestimmungen:

0.0368 g  $\text{NaNO}_2$  und 0.0602 g  $\text{KNO}_3$ , gelöst in 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ : 13.3 ccm N und 14.7 ccm NO (17°, 750 mm).

Ber. 0.0075 g N, 0.0246 g  $\text{NO}_2$ , 25.3 %  $\text{NO}_2$ , 0.0179 g NO,

Gef. 0.0076 » » 0.0248 » » 25.6 » » 0.0180 » »

Ber. 0.0369 g  $\text{NO}_3$ , 38.0 %  $\text{NO}_3$ .

Gef. 0.0372 » » 38.3 » »

0.0726 g  $\text{NaNO}_2$  und 0.1205 g  $\text{KNO}_3$ , gelöst in 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ : 27.1 ccm N und 30.2 ccm NO (20°, 734 mm).

Ber. 0.0147 g N, 0.0484 g  $\text{NO}_2$ , 25.1 %  $\text{NO}_2$ , 0.0357 g NO,

Gef. 0.0149 » » 0.0489 » » 25.3 » » 0.0356 » »

Ber. 0.0739 g  $\text{NO}_3$ , 38.3 %  $\text{NO}_3$ .

Gef. 0.0736 » » 38.1 » »

0.0726 g  $\text{NaNO}_2$  und 0.1205 g  $\text{KNO}_3$ , gelöst in 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ : 27.0 ccm N und 30.3 ccm NO (21°, 734 mm).

Ber. 0.0147 g N, 0.0484 g  $\text{NO}_2$ , 25.1 %  $\text{NO}_2$ , 0.0358 g NO,

Gef. 0.0147 » » 0.0485 » » 25.1 » » 0.0356 » »

Ber. 0.0739 g  $\text{NO}_3$ , 38.3 %  $\text{NO}_3$ .

Gef. 0.0735 » » 38.1 » »

0.1105 g  $\text{NaNO}_2$  und 0.1806 g  $\text{KNO}_3$ , gelöst in 30 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ : 40.6 ccm N und 44.9 ccm NO (21°, 742 mm).

Ber. 0.0224 g N, 0.0737 g  $\text{NO}_2$ , 25.3 %  $\text{NO}_2$ , 0.0536 g NO,

Gef. 0.0225 » » 0.0737 » » 25.3 » » 0.0533 » »

Ber. 0.1108 g  $\text{NO}_3$ , 38.0 %  $\text{NO}_3$ .

Gef. 0.1102 » » 37.8 » »

Marburg, Chemisches Institut.

### 107. Kurt Heß: Über den Guvacin-methylester (Guvacollin) und sein natürliches Vorkommen.

[Aus dem Chemischen Institut der Naturwiss.-mathem. Fakultät der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 26. März 1918.)

Vor kurzer Zeit <sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß Guvacin und Arecain ungesättigte Abkömmlinge der Isonipecotinsäure (Hexahydropyridin- $\gamma$ -carbonsäure) sind. Die Carboxylgruppe konnten wir dabei auch durch Veresterung des aus Guvacin dargestellten Arecains mit Äthylalkohol nachweisen, wobei sonderbarerweise gleichzeitig eine Entmethylierung stattfindet, so daß der Äthylester des Guvacins erscheint.

<sup>1)</sup> B. 51, 806 [1918].

Eine direkte Methylierung des Guvacins mit Methylalkohol und Salzsäure war Jahns, dem Entdecker dieser Alkaloide, nicht möglich gewesen, so daß damals diesen Körpern eine falsche Konstitution gegeben worden war. Als wir der Firma Merck von unseren Befunden über die wahre Zusammensetzung der Jahns'schen Alkaloide Kenntnis gaben, übersandte sie uns schöne Krystalle eines neuen Präparates, das auch aus der Arecanuß isoliert worden war. Die Substanz geht, wie Merck mitteilt, durch Verseifung in Guvacin über. In dem Präparat handelte es sich um das bromwasserstoffsäure Salz des Methylesters des Guvacins. Wir haben dieses natürliche Präparat mit einem von uns aus Guvacin künstlich dargestellten Methylester identifizieren können.

Es ist also interessant, daß, genau wie das Arecaidin, auch das Guvacin sich mit seinem Methylester in der Pflanze vergesellschaftet findet. Der Methylester des Arecaidins ist von Jahns als Arecolin bezeichnet worden. Wir schlagen vor, den Methylester des Guvacins im Sinne Jahns' mit dem Namen Guvacolin zu benennen. Es ist möglich, daß sich auch noch der Ester des Arecains in der Pflanze vorfindet.

Ähnlich wie das Arecolin und die Ester der von uns synthetisch bereiteten *N*-Methyl-tetrahydro- $\Delta^2$ -picolinsäure, verseift sich auch der Methylester des Guvacins sehr leicht bei der Berührung mit Alkali. Die Empfindlichkeit ist im letzteren Fall so groß, daß man beim Ausäthern einer frischbereiteten Lösung des Esters in Alkali durch eintretende Verseifung erhebliche Verluste an Ester hat. Wir haben daher den Ester nicht als Öl isoliert, sondern ihn für die Analyse in das zumal aus Aceton schön krystallisierende Bromhydrat übergeführt.

#### Verseifung des Guvacolins.

5 g bromwasserstoffsäures Salz des Guvacolins wurden mit 4 g Barythydrat in 40 ccm Wasser 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Darauf wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vom Baryt befreit und die schwefelsäurefreie Lösung im Vakuum eingedunstet. Dabei schied sich das bromwasserstoffsäure Guvacin krystallin ab. Die trockenen Krystalle ließen sich gut aus heißem absolutem Alkohol umlösen. Dabei erschien die Substanz in wohlausgebildeten Nadeln. Schmp. 280° unter Aufschäumen. Die Ausbeute ist quantitativ. Vor der Analyse wird bei 100° im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet.

0.1068 g Sbst.: 0.1364 g  $CO_2$ , 0.0446 g  $H_2O$ . — 0.2100 g Sbst.: 0.1507 g AgBr.

$C_6H_{10}NO_2Br$  (208.01) Ber. C 34.61, H 4.84, Br 38.42.  
Gef. » 34.83, » 4.67, » 38.79.

Zum Unterschied von dem Bromhydrat des Methylesters ist das Bromhydrat der Säure in kaltem und warmem Aceton nahezu unlöslich, wodurch beide Verbindungen leicht von einander zu trennen sind.

Veresterung des Guvacins mit Methylalkohol und Salzsäure.

2 g Guvacin wurden mit 40 ccm einer gesättigten Salzsäure-Methylalkohol-Lösung 12 Stunden am Rückflußkühler in einem Schliffkolben gekocht. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingedunstet und der sirupöse Rückstand mit 25-proz. Bromwasserstoffsäure verrieben. Beim Einstellen im Vakuumexsiccator über Natronkalk trat allmählich Krystallisation ein. Beim Verreiben des Krystallrückstandes mit warmem Aceton blieb ein Teil ungelöst. Dieser Anteil war das Bromhydrat unveränderter Säure. Nach dem Abfiltrieren hinterließ die Lösung einen Sirup, der aus dem Bromhydrat des Methylesters bestand und der beim Verreiben erstarrte. Das Bromhydrat des Esters ließ sich gut aus Aceton umlösen, in dem es leicht in der Wärme, schwer dagegen in der Kälte löslich ist. Beim Abkühlen der warmen Lösung erschien es in kurzen, prismatischen Krystallen, die manchmal würfelähnlich waren. Beim Abdunsten der Acetonlösung auf einem Uhrglas hinterblieben eisblumenförmige Gebilde. Die Substanz schmilzt bei 144—145°. Der Mischschmelzpunkt mit dem uns von Merck übersandten Präparat war derselbe.

0.1104 g Sbst.: 0.1538 g  $CO_2$ , 0.0534 g  $H_2O$ . — 0.2052 g Sbst.: 0.1722 g AgBr.

$C_7H_{12}NO_2Br$  (222.02) Ber. C 37.84, H 5.45, Br 36.00.  
Gef. » 37.99, » 5.41, » 35.71.

In Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol löst sich die Substanz spielend. Der freie Ester ist ein basisches Öl von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie sie neulich von uns für die isomeren Substanzen beschrieben worden sind.