

69. Hermann Leuchs, Fritz Osterburg und Hans Kaehn:
Über die Umsetzungen des Kakothelins. (Über Strychnos-
Alkaloide, XXX.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

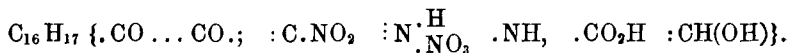
(Eingegangen am 7. Januar 1922.)

Die Formel des aus Brucin und Salpetersäure entstehenden sog. Kakothelins ist zu $C_{21}H_{21}O_7N_3, HNO_3$ anzunehmen¹⁾, während J. Tafel²⁾ $C_{21}H_{22}O_7N_3, HNO_3$ für richtig gehalten hatte.

Im Einklang mit der Bildung des Körpers aus Brucin über ein Chinon³⁾:



läßt sich seine Formel ähnlich der des Methyl-kakothelins⁴⁾ auflösen zu:



Die diesen typischen Gruppen entsprechenden Umwandlungsprodukte ließen sich nun in der Tat erhalten. So wurde das Carboxyl durch Darstellung eines Methyl- und Äthylesters, beide als salzsaure Salze kristallisiert gewonnen, nachgewiesen.

Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure wirkte zugleich auf die Nitro- und die Chinon-Gruppe unter Zuführung von 4 Atomen Wasserstoff und lieferte das salzsaure Salz $C_{21}H_{25}O_5N_3, 2HCl$ eines »Amino-hydrochinons«.

Mit salzsaurem Semicarbazid reagierte nur das eine Carbonyl zu einem gelben Monosemicarbazon-Nitrat, ebenso gab salzsaures Hydroxylamin ein gelbes Monoximsalz der Formel $C_{21}H_{25}O_7N_4, HCl$. Beim Kochen mit Phenyl-hydrazin-Hydrochlorid tauschte es den Oxim- gegen den Phenyl-hydrazon-Rest zu $C_{27}H_{37}O_6N_5, HCl$ aus.

Die Salze des Oxims, die alle gut kristallisieren, dissoziieren, mit Wasser gekocht, leicht zur freien Base. Das Nitrat konnte deshalb nur in der Kälte hergestellt und nicht umkristallisiert werden, da warme verd. Salpetersäure es sehr schnell oxydiert und zwar zum Kakothelin und nicht zu einem Dinitrokörper, wie dies beim Oxim des Methyl-kakothelins der Fall ist.

Die Reduktion des Oxims mit Zinn und Salzsäure gab unter Wasserabspaltung ein »Diamino-phenol« $C_{16}H_{17} \{ :C(OH) \dots C.NH_2; :C.NH_2; \ddot{N}; :N.CO; :CH(OH)\}$, das als Trihydrobromid $C_{21}H_{24}O_3N_4, 3HBr$ isoliert wurde.

¹⁾ B. 43, 1042 [1910].

²⁾ A. 304, 30 [1898].

³⁾ B. 44, 2136 [1911].

⁴⁾ B. 52, 2206 [1909].

Auch in dem Oxim wurde das Carboxyl durch die Darstellung eines Methylesters, $C_{22}H_{24}O_7N_4$, der als salzsaures Salz und als freie Base krystallisierte, nachgewiesen. Beim Erhitzen mit Ammoniak in Methylalkohol auf 100° reagierte nicht die Estergruppe, sondern es wurde die Chinon-oxim- in die Chinon-oxim-imin-Gruppe oder das tautomere Nitroso-phenol in das Nitroso-amin verwandelt, so daß das gelbgrüne Produkt die Zusammensetzung $C_{22}H_{23}O_6N_5$ hatte.

Die Anwesenheit des tertiären N-Atoms schließlich wurde in der freien Base des Kakothelins durch ihre Vereinigung mit 1 Mol. Dimethylsulfat zu $C_{21}H_{21}O_7N_3$, $(CH_3)_2SO_4$ festgestellt.

Damit sind alle typischen Gruppen des Kakothelins gekennzeichnet, bis auf die NH- und die sekundäre Alkoholgruppe. Diese ist auch im Brucin selbst nicht nachweisbar, und auf ihr Vorhandensein ist nur aus den Ergebnissen der Brucin-Oxydation mit Permanganat geschlossen worden.

Darstellung des Kakothelins¹⁾.

Die in der Kälte hergestellte rote Lösung aus 39.4 g trockenem Brucin in 200 ccm 5-n. Salpetersäure erhitze man $\frac{1}{4}$ Stde. auf $50-60^\circ$, wobei sie rotgelb wurde und Krystalle abschied. Zu ihrer völligen Gewinnung ließ man einige Stunden in Eis stehen und saugte sie dann ab unter Nachwaschen mit n-Säure, Aceton und Äther.

Die Ausbeute war 43.5—45 g oder 86—89 % der berechneten. In das Filtrat leitete man Schwefeldioxyd ein, wodurch nach und nach die Farbe dunkelviolett wurde. Über Nacht hatten sich aus der Lösung dunkelviolette Nadelbüschel abgeschieden: 1.04 g oder 2.3 %. In ihnen liegt das hydrochinon-artige Reduktionsprodukt des Kakothelins²⁾ vor. Beim Übergießen mit Vitriolöl oxydierte die freigewordene Salpetersäure zum gelben Sulfat der Kakothelin-Base.

Methylester der Kakothelin-Base: Hydrochlorid.

1 g freie Base³⁾ in 20 ccm Methylalkohol ging beim Einleiten von Salzsäuregas in Lösung, und beim Erwärmen auf dem Wasserbade schieden sich dafür feine, rotbraune Nadeln ab, deren Menge durch Einengen und Abkühlen größer wurde. Man saugte sie ab, wusch mit dem gleichen Mittel, dann mit Aceton und Äther.

Die Ausbeute war 0.8 g. Zur Reinigung nahm man in 50 ccm heißem Methylalkohol auf und schied das Salz durch Einleiten von Salzsäure und Einengen auf 20 ccm wieder ab.

¹⁾ vergl. Hanssen, B. 20, 452 [1887].

²⁾ vergl. die nächste Abhandlung.

³⁾ Monfang und Tafel, A. 304, 45 [1898].

Lufttrocken verlor es bei 100° und 15 mm langsam Wasser (?).

$C_{22}H_{24}O_7N_3Cl + H_2O$ (495.5). Ber. H_2O 3.6. Gef. H_2O 4.10, 4.8 (3.7 d. Aufn.).

$C_{22}H_{24}O_7N_3Cl$ (477.5). Ber. C 55.29, H 5.02, OCH_3 6.49, N 8.80.

Gef. » 55.17, » 5.23, » 6.34, » 8.65.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Mit Bicarbonat entsteht ein amorpher, in mehr Wasser löslicher Niederschlag. Heißer, absoluter Alkohol löst schwer, Aceton sehr wenig.

Hydrochlorid des Äthylesters.

Die Darstellung erfolgte wie zuvor. Beim Abkühlen entstand ein zunächst amorpher, dann krystallisierender Niederschlag, der sich auch nach dem Übersichten mit Äther bildete. Man löste aus Alkohol und Chlorwasserstoff zu kleinen Nadeln um, die leicht gallertig fallen.

$C_{22}H_{26}O_7N_3Cl + 3H_2O$ (545.5).

Ber. H_2O 9.9. Gef. H_2O (?) 10.6 (bei 100° und 15 mm).

$C_{22}H_{26}O_7N_3Cl$ (491.5). Ber. C 56.15, H 5.29.

Gef. » 56.13, 55.98, » 5.51, 5.18.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; mit Bicarbonat entsteht eine amorphe Fällung; in heißem Alkohol löst es sich ziemlich schwer, kaum in Aceton.

Reduktion des Kakothelins¹⁾.

3 g Nitrat wurden mit 2 g Zinn und 20 ccm konz. Salzsäure behandelt, bis die Lösung über braun und violett farblos geworden war. Man verdünnte mit Wasser, entzinnte, dampfte im Vakuum ein und behandelte nochmals in derselben Weise. Den Rückstand nahm man in 4 ccm 5-n. Salzsäure und 4 ccm Wasser auf und stellte die Lösung in den Exsiccator. Über Nacht hatten sich 1.2 g treppenförmig gelaagerte, derbe Tafeln abgeschieden, die auf Ton abgepreßt wurden.

Man löste sie nur durch Aufnehmen in 4 Tln. Wasser und Zugabe von 2 R.-Tln. 12-n. Salzsäure und erhielt so 3-, 4- und 5-seitige Tafeln ($\frac{2}{3}$ bei 0°).

Sie verloren selbst bei 110° nichts am Gewicht.

$C_{21}H_{25}O_5N_3, 2HCl$. Ber. C 53.39, H 5.72, N 8.89, Cl 15.04.

Gef. » 53.61, » 5.89, — , » 14.97.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Aceton fast unlöslich, in Methylalkohol und in 12-n. Salzsäure leicht, schwerer in 5-n. Säure.

¹⁾ vergl. Hanssen, B. 20, 453 [1887]. Seine Analysenzahlen stimmen besser auf die um 2H Atome reichere Formel.

Mit Ammoniak wurde das gelöste Salz erst gelb, dann braun; mit Alkali gelb, dann braun und braunviolett und endlich rotgelb. Beim Erwärmen ging diese rotgelbe Farbe über violett, farblos, schwach oder tiefblau in eine bleibende gelbe über. Die Übergänge sind nicht stets alle zu beobachten.

Semicarbazon der Kakothelin-Base: Nitrat.

5.08 g Kakothelin wurden mit 120 ccm Wasser und 1.67 g salzsaurem Semicarbazid ($1\frac{1}{2}$ Mol.) in 10 ccm Wasser gekocht. Das Kakothelin löste sich zuerst dunkelrot, die Flüssigkeit wurde aber bald heller rotgelb. Nach 10 Min. fügte man 25 ccm 5-n. Salpetersäure zu und ließ erkalten, wobei auf Reiben ein rein gelber Körper in langen Nadeln auskrystallisierte. Seine Menge war nach dem Absaugen, Decken mit $2\frac{1}{2}$ -n. Säure, Aceton und Äther 5.33 g oder 89 % der berechneten.

Zur Reinigung löste man das Nitrat in 25 Tln. heißem Wasser, filtrierte und gab in der Hitze 5 R.-Tle. 5-n. Säure zu, wodurch man es fast völlig zurück gewann.

Das lufttrockne Salz enthielt Wasser.

$C_{22}H_{24}O_7N_6, HNO_3 + 3H_2O$ (601). Ber. H_2O 9.0. Gef. H_2O 9.85 (bei 100°), 10.86
 $C_{22}H_{24}O_7N_6, HNO_3$ (547). Ber. C 48.27, H 4.57.
 Gef. » 48.11, » 4.76.

Das Nitrat löst sich in weniger als 10 Tln. heißem Wasser und krystallisiert daraus in Nadeln.

Auf Zusatz von 3 ccm n-Lauge zu 1.8 g Nitrat in 72 g heißem Wasser krystallisierte beim Abkühlen die freie Base in hellgelben Nadeln und kurzen, derben Prismen aus: 1.3 g.

Aus 80–90 Tln. Wasser von 100° erhielt man $\frac{5}{6}$ wieder.

$C_{22}H_{24}O_7N_6 + 4H_2O$ (556). Ber. H_2O 12.95. Gef. H_2O 13.84, 13.99.
 $C_{22}H_{24}O_7N_6$ (484). Ber. C 54.55, H 4.96.
 Gef. » 54.41, » 5.25.

Der Körper löst sich in Ammoniak, Laugen und Bicarbonat mit rotgelber Farbe.

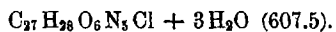
Phenyl-hydrason der Kakothelin-Base: Hydrochlorid.

1 g des salzsauren Oxims (vergl. unten) wurde mit 100 ccm Wasser aufgekocht und mit 0.4 g Phenyl-hydrazin-Hydrochlorid ($1\frac{1}{2}$ Mol.) in 10 ccm Wasser versetzt; gleichzeitig gab man 5 ccm 5-n. Salzsäure zu. Die Farbe der Lösung schlug alsbald von gelb nach gelbbraun um. Der entstehende amorphe Niederschlag wurde bei weiterem Kochen und Reiben krystallinisch. Nach 1 Stde. saugte

man in der Hitze die gut ausgebildeten vier- oder sechseckigen Täfelchen von hellbrauner Farbe ab, deren Menge nach dem Waschen mit Säure und Aceton 0.9 g war.

Auch die salzsaure Kakothelin-Base selbst gab in ähnlicher Weise das Derivat, doch ist wegen Nebenreaktionen die Ausbeute nur etwa $\frac{1}{3}$ so groß.

Zum Umkrystallisieren löste man 0.9 g in 200 ccm Wasser und 2 ccm 5-n. Säure, filtrierte und gab weiter in der Hitze noch 10 ccm 5-n. Säure zu, worauf wieder die Täfelchen erschienen.



Ber. H_2O 8.88. Gef. H_2O 8.77, 8.60 (bei 100°), 8.7 (d. Aufn.).

$C_{27}H_{28}O_6N_5Cl$ (553.5). Ber. C 58.54, H 5.06, N 12.64.

Gef. » 58.46, » 5.42, » 12.67.

Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich. Von verd. Alkalien oder Ammoniak wird es mit weinroter Farbe aufgenommen, von Bicarbonat-Lösung mit gelber, von Vitriolöl mit hellroter.

Freies Phenyl-hydrazon.

1.82 g Salz ($\frac{3}{1000}$ Mol) wurden in 480 ccm Wasser von 100° gelöst und durch Zugabe von 3 ccm *n*-Lauge die freie Base gefällt. Sie schied sich sofort in braungelben Prismen ab, die in der Kälte abfiltriert und ausgewaschen 1.5 g wogen. Sie wurden ohne weiteres lufttrocken analysiert.

$C_{27}H_{27}O_6N_5 + 4H_2O$ (589). Ber. H_2O 12.22. Gef. H_2O 12.34, 13.40.

$C_{27}H_{27}O_6N_5$ (517). Ber. C 62.67, H 5.22.

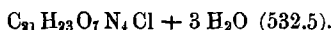
Gef. » 62.42, « 5.38.

Das Hydrazon löste sich in etwa 7000—8000 Tln. Wasser von 100° und krystallisiert daraus in prismatischen Nadeln.

Oxim der Kakothelinbase.

5.08 g Kakothelin ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden mit 100 ccm Wasser auf 100° erhitzt. Völlige Lösung trat erst nach Zufügung von 1.05 g salzsaurem Hydroxylamin ($\frac{1.5}{100}$ Mol.) in 10 ccm Wasser ein. Aus der merklich heller gewordenen Lösung schieden sich bald feine, gelbe Nadeln ab. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. versetzte man mit 20 ccm 5-n. Salzsäure und saugte bei 0° ab. Nach dem Decken mit *n*-Säure, Aceton und Äther erhielt man 5.0—5.08 g oder 95 % der berechneten Ausbeute.

Zur Analyse löste man die Nadeln in 115—120 Tln. heißem Wasser, filtrierte und ließ durch Zugabe von 13 ccm 5-n. Säure aus $\frac{n}{2}$ -Säure fast völlig wieder auskrystallisieren.



Ber. H_2O 10.19. Gef. H_2O 10.6, 10.9, 10.1 (100°, 15 mm).

$C_{21}H_{23}O_7N_4Cl$ (478.5). Ber. C 52.67, H 4.80, N 11.7.

Gef. » 52.84, 52.65, » 4.83, 4.97, » 12.1.

Das Salz löst sich in heißem Wasser unter Hydrolyse mit einem geringen Rückstand. Von $\frac{1}{2}$ -Salzsäure werden beim Kochen 400—440 R.-Tle. erfordert. In warmem Aceton und Alkohol ist es sehr schwer löslich, mehr in Methylalkohol und 12-n. Salzsäure. Ammoniak und verd. Alkali lösen gelb; starkes Kali gibt gelbe Nadeln eines Salzes. Zinnchlorür erzeugt eine rote Färbung, Zink und Säure eine grünliche, schließlich farblos werdende. Schwefeldioxyd färbt nicht violett.

Freies Oxim.

5.32 g des lufttrocknen Oximsalzes wurden mit 125 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und mit 10 ccm *n*-Lauge versetzt. Der vorher hellgelbe Niederschlag wurde braungelb, ohne zu verschwinden. Nach 1 Stde. kühlte man die neutrale Flüssigkeit in Eis, saugte ab und wusch mit Wasser und Aceton. Die Ausbeute an chlorfreier Substanz betrug 4.5 g = 88 % der berechneten.

Für die Analyse löste man sie aus heißem Wasser, 1800 Tln., um, woraus sie sich zu $\frac{3}{4}$ in gelben Nadelchen abschied.

$C_{21}H_{22}O_7N_4 + 4H_2O$ (514). Ber. H_2O 14.0. Gef. H_2O 13.7 (109%).

$C_{21}H_{22}O_7N_4$ (442). Ber. C 57.01, H 4.98.

Gef. » 57.16, » 4.96.

Das Oxim ist in Aceton und heißem Alkohol kaum löslich, in heißem Methylalkohol schwer.

Das schwefelsaure Salz wurde durch Aufnehmen der Base in heißem Wasser und Zugabe von 5-n. Schwefelsäure beim Abkühlen in langen, dünnen, gelben Nadeln erhalten. Mit Säure und Aceton gewaschen, enthielt es Krystallwasser.

$(C_{21}H_{22}O_7N_4)_2, H_2SO_4 + 4H_2O$ (1054). Ber. H_2O 6.84 Gef. H_2O 6.64.

+ 6 H_2O (1090). Ber. H_2O 9.91. Gef. H_2O 9.20.

$(C_{21}H_{22}O_7N_4)_2, H_2SO_4$ (982). Ber. S 3.26. Gef. S 3.06.

Es löste sich in rund 100 R.-Tln. *n*-Schwefelsäure (oder getrocknet in 110 R.-Tln.) und schied sich in der Kälte fast völlig in Nadeln wieder ab.

Das essigsaurer Salz wurde in gleicher Weise in gelben Nadeln erhalten:

$C_{21}H_{22}O_7N_4, C_2H_4O_2 + 4H_2O$ (574).

Ber. H_2O 12.5. Gef. H_2O 11.5, 11.8, 12.3.

$C_{23}H_{26}O_9N_4$ (502). Ber. C 54.99, H 5.18.

Gef. » 55.37, » 5.16.

Das Salz löst sich in 36 R.-Tln. kochender 3-n. Säure und scheidet sich bei 15° zu $\frac{5}{6}$ wieder ab.

Das salpetersaure Salz wurde durch 2-stündiges Digerieren von 1 g des gepulverten Oxims mit 5 ccm 5-n. Salpetersäure in der Kälte dargestellt. Man erhielt 1 g, das sich in etwa 400 ccm Wasser von 100° löste, aber unter

Dissoziation, denn das Auskrystallisierte verlangte nun schon 1250 Tle. Wasser und gab Analysenzahlen, die für C nur 1 % unter dem Wert der freien Base lagen. Deshalb wurde das in der Kälte aus 1 g Base und 60 ccm 5-n. Säure hergestellte Salz nach dem Waschen mit Aceton und Äther ohne weiteres analysiert.

Die Prismen verloren bei 109° und 12 mm Wasser:

$C_{21}H_{22}O_7N_4, HNO_3 + H_2O$ (523). Ber. H_2O 3.44. Gef. H_2O 4.08.

$C_{21}H_{22}O_7N_4, HNO_3$ (505). Ber. C 49.90, H 4.56.

Gef. » 49.46, » 4.80.

Das bromwasserstoffsäure Salz löste sich in 125 R.-Tln. kochender $\frac{1}{2}$ -Säure und fiel bei 20° zu $\frac{9}{10}$ wieder aus.

Gewichtsverlust des lufttrocknen Salzes bei 100° und 15 mm:

$C_{21}H_{22}O_7N_4, HBr + 3 H_2O$ (577). Ber. H_2O 9.36. Gef. H_2O 8.84.

$C_{21}H_{24}O_7N_4, HBr$ (523). Ber. Br 15.29. Gef. Br 15.13.

Oxydation des Oxims zum Kakothelin.

1 g freies Oxim oder salzsaures Salz wurde mit 25 ccm 2 $\frac{1}{2}$ -n. Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Nach 15 Min. schieden sich rotgelbe Krystalle aus der roten Lösung ab, die man in der Kälte absaugte. Ausbeute: 0.6 g.

Die Analyse des lufttrocknen Rohproduktes ergab:

$C_{21}H_{21}O_7N_3, HNO_3 + H_2O$ (508).

Ber. H_2O 3.55. Gef. H_2O 3.74 (bei 109° und 12 mm).

$C_{21}H_{21}O_7N_3, HNO_3$ (490). Ber. C 51.43, H 4.48, N 11.43.

Gef. » 51.29, » 4.63, » 11.50.

Diese Werte stimmen auf das Kakothelin. In der Tat zeigte das Salz auch die Violettfärbung mit Schwefeldioxyd und die glatte Oximbildung mit salzsaurem Hydroxylamin.

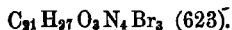
Bei einem anderen Versuch blieben 0.25 g freies Oxim mit 2.5 ccm konz. Salpetersäure in der Kälte über Nacht stehen. Versetzen mit 5 ccm Wasser ergab 0.125 g rötliche Krystalle, die ebenfalls Kakothelin waren.

Reduktion des Oxims zum »Diamino-phenol«.

3 g salzsaures Oxim wurden mit 30 ccm 12-n. Salzsäure und 3 g Zinnpulver zuerst bei 0°, dann $\frac{1}{2}$ Stde. bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich nach Zugabe von 30 ccm Wasser bei 40–60° behandelt. Man erhielt so eine zuerst dunkelrote, dann fast farblose Lösung. Die entzinnte Flüssigkeit hinterließ, im Vakuum eingedampft, einen amorphen, bräunlichen Stoff. Man konnte ihn nur so krystallisieren, daß man in 1 ccm 9-n. Bromwasserstoffsäure und 6 ccm Methylalkohol löste und über Schwefelsäure und Kali eindunstete. Man

erhielt 0.75 g farblose bis schwach bräunliche Nadeln oder spitze, dreiseitige Blättchen, die auf Ton abgepreßt wurden.

Man trocknete sie für die Analyse über P_2O_5 bei 15 mm und 20° , dann bei 60° . Bei 100° trat kaum mehr ein Verlust ein; im ganzen verloren sie 2 bis 23%, 17.80%, 100° .



Ber. C 40.45, H 4.33, Br 38.52, OCH_3 0.0.

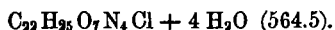
Gef. » 40.45, » 4.58, » 38.29, » 0.0 (nach Zeisel).

Das Salz löst sich in kaltem Wasser und Methylalkohol leicht, ebenso in warmem Äthylalkohol. Ammoniak färbt braun, ebenso Natronlauge, die in der Hitze Ammoniak abspaltet und rotviolett färbt.

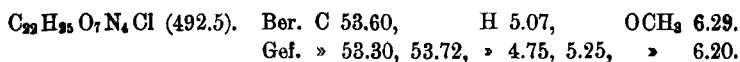
Methylester des Oxims der Kakothelinbase.

1 g Hydrochlorid des Oxims ging in 10 ccm Methylalkohol beim Einleiten von trockner Salzsäure bald rot fluorescierend in Lösung, und später krystallisierte das Salz des Esters in gelben Prismen oder Nadeln aus. oder konnte durch Kühlen in Eis und Versetzen mit 10 ccm Methylalkohol abgeschieden werden. Die Ausbeute war nach dem Waschen mit säurehaltigem Methylalkohol und Äther 0.8 g.

Aus seiner Lösung in 70 R.-Tln. heißem Methylalkohol fiel das Salz in der Kälte erst nach Zugabe von Chlorwasserstoff, dann aber fast ganz, wieder aus.



Ber. H_2O 12.75. Gef. H_2O (?) 10.91, 11.76 (bei 100° und 15 mm).



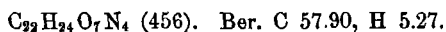
Gef. » 53.30, 53.72, » 4.75, 5.25, » 6.20.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, kaum in Aceton.

Das Hydrochlorid des Äthylesters wurde nur in gallertiger Form gewonnen, ebenso der freie Äthylester.

Der freie Methylester wurde aus der wäßrigen (oder methylalkoholischen) Lösung des Hydrochlorids durch die berechnete Menge Lauge abgeschieden. Man erhielt zunächst eine gelbgrüne, amorphe Fällung, die bald in hellbraune Nadelchen überging.

Der Verlust bei 80° und 15 mm über P_2O_5 war 2.8%.



Gef. » 57.60, » 5.45.

Der Ester ist in Wasser kaum löslich, leicht in Säuren und Ammoniak, schwer in heißem Methylalkohol, woraus er umzukrystallisieren ist.

»Nitroso-amin-Methylester« aus dem Oxim-ester.

1 g Hydrochlorid wurde mit 20 ccm $\frac{3}{4}$ -gesättigtem Methylalkohol-Ammoniak 2 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Die zuerst ausgefallenen gelbgrünen Prismen gingen dabei in Lösung, und an ihre Stelle traten 0.5 g nitrogrüne Prismen, die in der Kälte abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen wurden. Sie waren frei von Chlor und wurden ohne weiteres analysiert.

Bei 100° und 15 mm verloren sie 1.1 und 0.9 %.

$C_{29}H_{25}O_6N_5$ (455).

Ber. C 58.02, H 5.49, N 15.37, OH_2 6.8.

Gef. » 57.75, 57.80, » 5.79, 5.44, » 15.42, 15.25, » 7.3.

Der Körper ist in Wasser und Ammoniak schwer löslich; leicht in Säuren. Laugen lösen ziemlich schnell und liefern beim Kochen Ammoniak.

Die beim Versetzen des Oxim-ester-Salzes mit Methylalkohol-Ammoniak in der Kälte ausfallenden gelbgrünen, 6-seitigen Prismen sind offenbar ein leicht zersetzliches Salz des Oxim-esters. Sie lösten sich in Wasser oder Methylalkohol zunächst leicht, bis unter Entbindung von Ammoniak der freie Ester auskristallisierte.

Dimethylsulfat-Verbindung der Kakothelinbase.

1 g Base kochte man in 40 ccm Methylalkohol mit 0.3 g reinem Dimethylsulfat 2 Stdn. und saugte in der Kälte die gelbbraunen, sechsseitigen Täfelchen ab. Für die Analyse kann man das Salz gut aus Eisessig umkristallisieren.

Es verlor bei 80° und 15 mm 2.64 %.

$C_{23}H_{27}O_{11}N_3S$ (553). Ber. C 49.89, H 4.89.

Gef. » 49.55, » 5.14.

Das Salz löst sich in Wasser ziemlich leicht, schwer in Eisessig, sehr schwer in Methylalkohol.