

Rechnet man mit diesen Zahlen und setzt das Molekulargewicht gleich 194.112, so findet man:

für α -Methylglykosid $v_m = 132.61$ ml, für β -Methylglykosid $v_m = 133.26$ ml.

Als Molekularrefraktion findet man sowohl nach meiner Berechnungsmethode⁹⁾ wie nach der Gladstone-Daleschen Mischungsformel:

für α -Methylglykosid $M = 70.17$, für β -Methylglykosid $M = 70.55$.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denjenigen, die ich früher für α - und β -Glucose gefunden habe⁹⁾, nämlich für:

	v_m	M
α -Glucose . . .	111.23 ml	62.68,
β -Glucose . . .	111.65 „	63.07,

so findet man folgende Differenzen:

	v_m	M
α -Methylglykosid \div α -Glucose	21.38 ml	7.49
β -Methylglykosid \div β -Glucose	21.61 „	7.48

Es kann mithin nach diesen Ergebnissen nicht mehr zweifelhaft sein, daß in der Tat das α -Methylglykosid der α -Glucose und das β -Methylglykosid der β -Glucose in Bezug auf Konstitution und Raumanordnung entspricht.

Hrn. stud. chem. J. Minnsaas, welcher mir bei den experimentellen Arbeiten wertvolle Hilfe geleistet hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

352. Hermann Leuchs und Seizo Kanao: Versuche mit dem Hydrazon der Brucinonsäure. (Über Strychnos-Alkaloide, XXXXIV.)

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

(Eingegangen am 22. September 1924.)

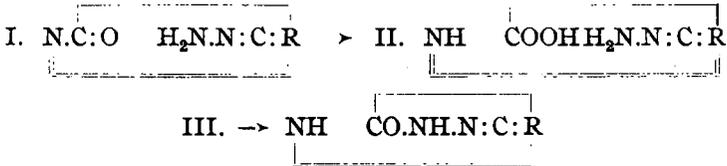
Im Gegensatz zur Brucinolsäure spaltet sich die Brucinonsäure durch Natronlauge nicht glatt in Glykolsäure und einen Körper $C_{21}H_{20}O_5N_2$, der das zu dem Alkohol Brucinolon $C_{21}H_{22}O_5N_2$ gehörige Keton sein müßte. Um doch zu diesem Körper zu gelangen, wurde unternommen, die genannte Ketosäure oder ihre Derivate in anderer Weise, nämlich nach Curtius über ihre Azide abzubauen. Es konnte so das Oxim der Brucinonsäure in eine Verbindung $C_{21}H_{23}O_5N_3$ verwandelt¹⁾ werden, die als das Hydrat des Oxims vom Keton $C_{21}H_{20}O_5N_2$ erscheint.

Zu den neuen Versuchen diente das leicht zu gewinnende Hydrazon der Brucinonsäure, das unter gewissen Schwierigkeiten den Äthylester und weiter leicht das Hydrazid lieferte. Dieses gab bei der Einwirkung von salpetriger Säure (2 Mol.) unter Gasentwicklung ein krystallisiertes Azid. Es lag offenbar das der freien Brucinonsäure vor; denn, wie ein besonderer Versuch zeigte, geht auch das Hydrazon der Säure selbst mit salpetriger Säure in die Brucinonsäure über. Im Einklang damit wurden nach dem Verkothen des Azids neben zurückgebildeter Ketosäure gegen 40% eines krystallisierten Stoffes erhalten, der nach seiner Formel $C_{21}H_{22}O_5N_2$ ein Hydrat des freien Ketons $C_{21}H_{20}O_5N_2$ darstellt. Es wurden also auch hier wie in den beiden früher untersuchten Fällen²⁾ zwei C-Atome, offenbar in Gestalt von Formaledehyd, neben Kohlendioxyd entfernt.

⁹⁾ B. 57, 1603 [1924]. ⁹⁾ B. 57, 1599 [1924].

¹⁾ B. 56, 1780 [1923]. ²⁾ B. 57, 1318 [1924].

Der Versuch, aus dem Hydrat Wasser abzuspalten, um zu dem anfangs erwähnten Keton zu kommen, konnte noch nicht ausgeführt werden, ebenso wenig der, es zu oximieren, wobei das Abbauprodukt des Oxims der Brucinonsäure entstehen müßte. Eine solche Identifizierung wäre erwünscht; denn es wurde darauf hingewiesen, daß die Veresterung des Brucinonsäure-hydrazons nicht einfach verläuft. Nur unter milden Bedingungen wurde der als Material für die besprochenen Versuche dienende Ester, der bei 182° schmilzt, als Hauptprodukt in leidlicher Ausbeute gewonnen. Daneben entstand aber ein isomerer Ester vom Schmp. 250°, den stärkere Veresterung ausschließlich lieferte. Diese Isomerie könnte räumlicher Art sein, bedingt durch die Hydrazon-Doppelbindung (R₁)(R₂)C:N.NH₂. Wahrscheinlicher ist aber, daß eine Umlactamisierung nach folgendem Schema vorliegt:



Für diese Annahme spricht die Beobachtung, daß der Ester vom Schmp. 250°, obgleich in Chloroform leicht löslich, nur schwer völlig dadurch der verwässerten Reaktionsflüssigkeit entzogen wird. Der Grund dafür scheint uns zu sein, daß in ihr noch z. T. die in Chloroform schwer lösliche Zwischenstufe II vorhanden ist, die erst nach und nach in III übergeht.

Hydrazon der Brucinonsäure.

2 g Säure kochte man 1 Stde. mit 0.64 g Hydrazin-hydrat und 30 ccm absol. Alkohol, wobei die Lösung bald farblose Krystalle abschied. Man saugte sie bei 0° unter Nachwaschen ab. Die erhaltene Menge von 1.7 g Salz löste man in 17 ccm Wasser und fügte 3.4 ccm *n*-HCl zu. Es fiel ein amorpher Niederschlag, der beim Reiben schnell krystallisierte. Man löste aus 30 bis 40 Tln. heißem Wasser zu derben, körnigen Gebilden um: 1.6 g.

C₂₃H₂₆O₇N₄ + 3 H₂O (524). Ber. H₂O 10.31. Gef. H₂O 10.46 (95° u. 15 mm).

C₂₃H₂₆O₇N₄ (470). Ber. C 58.73, H 5.53, N 11.92. Gef. C 58.57, H 5.78, N 11.89.

Das Hydrazon schmilzt bei 203° schaumig. Es ist in Chloroform und heißem absol. Alkohol leicht löslich, ohne gut daraus zu krystallisieren. Es wird leicht aufgenommen von *n*-HCl, *n*-KHCO₃ und von Natriumacetat-Lösung. Aus Bicarbonat wird es durch Chloroform nicht ausgezogen. Das Hydrazon gab in salzsaurer Lösung mit 1.5 Mol. Natriumnitrit sofort Stickstoff. Mit Chloroform, dann Wasser und Essigester erhielt man $\frac{2}{3}$ Brucinonsäure (Krystallform; Schmelzpunkt).

Hydrazon des Brucinonsäure-äthylesters.

Man löste 3 g Hydrazon in 60 ccm absol. Alkohol in der Hitze, kühlte in Eis und fügte 60 ccm ebenfalls kalten absol. Alkohol mit 8% HCl zu. Die klare gelbe Lösung blieb 4 Stdn. in Eis, worauf man sie in 360 ccm kalte Bicarbonat-Lösung goß. Man zog 3-mal mit Chloroform aus, dessen Rückstand (2 g) aus 12 ccm gewöhnlichem Alkohol 1.25 g Prismen abschied, die bei 180° schmolzen, während die zweite Fraktion von 0.1 g weniger rein war. Man löste die 1.25 g aus 12.5 ccm heißem absol. Alkohol um. Dabei blieben 0.13 g eines bei 250° schmelzenden Körpers ungelöst und wurden entfernt

Der Verlust bei 95° u. 15 mm war 4.4—5.3 %.

0.0945 g getr. Subst.: 0.1355 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{25}H_{30}O_7N_4$ (498). Ber. C 60.24, H 6.02, 3 AgJ 141.7.
Gef. „ 59.81, 60.08, „ 6.30, 6.23, „ 143.4.

Der Ester schmilzt auch nach dem Trocknen bei 178—182° blasig. Er ist in Chloroform leicht löslich, sehr schwer in heißem Wasser (derbe, rechtwinklige Prismen, Schmp. 180°). Er wird leicht von *n*-HCl aufgenommen, nicht von Bicarbonat oder Ammoniak.

Die Bicarbonat-Lösung gab durch weiteres öfteres Ausziehen mit Chloroform noch 0.4—0.5 g des bei 250° schmelzenden Stoffes, der glatt in folgender Weise zu gewinnen ist:

Isomerer Ester $C_{25}H_{30}O_7N_4$.

2.5 g Brucinonsäure-hydrazon übergieß man bei 0° mit 25 ccm absol. Alkohol (mit 10% HCl). Dann ließ man bei 0—25° stehen, wobei nach und nach Lösung eintrat, der bald Krystallisation folgte. Nach 1 Stde. verdünnte man mit 25 ccm absol. Alkohol und saugte bei 0° ab. Den Niederschlag wusch man in Chloroform-Lösung mit Bicarbonat, verdampfte und kochte den Rückstand mit 20 ccm absol. Alkohol auf. Durch Absaugen nach dem Erkalten erhielt man 1.45 g und aus dem Filtrat noch 0.25 g oder 70% d. Th.

Man krystallisierte aus 350 R.-Tln. heißem absol. Alkohol um. Zuerst schieden sich sechsseitige Blättchen oder Prismen ab, in der Kälte bestanden nur schief vierseitige Täfelchen.

Sie verloren bei 95° u. 15 mm 0.2—0.9 %.

$C_{25}H_{30}O_7N_4$ (498). Ber. C 60.24, H 6.02, N 11.24, 3 AgJ 141.7.
Gef. „ 60.22, 60.03, „ 6.10, 6.35, „ 11.00, „ 142.6.

Der Ester sintert und schmilzt bei 248—250°. Er ist in Chloroform leicht löslich, kaum in Wasser oder Bicarbonat; er löst sich leicht in 3-*n*. HCl, schwerer in *n*-HCl.

Aus Sprit, worin er viel leichter löslich ist als in absol. Alkohol (1:50), krystallisierten prismatische Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt, die 3.9% Wasser enthielten. Der Körper zeigte in Eisessig

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-3.54^\circ \times 200}{3.91 \times 1.06} = -171^\circ.$$

Die Verarbeitung des salzsauer alkohol. Filtrates gab nur amorphe Stoffe.

Hydrazon des Brucinonsäure-hydrazids.

0.5 g Ester (Schmp. 182°) versetzte man mit 0.25 g Hydrazin-hydrat und 3 ccm absol. Alkohol. Man erhitzte 10 Min. auf dem Wasserbade, wobei nach Lösung beim Verdampfen Nadeln krystallisierten. Die festgewordene Masse kochte man mit 5 ccm absol. Alkohol auf und saugte bei 0° ab: 0.4 g vom Schmelzbereich 186—204°. Man löste aus 50 R.-Tln. gewöhnlichem Alkohol zu 0.32 g feinen Nadeln und Prismen um.

Der Verlust bei 95° u. 15 mm war 14.5 %.

$C_{25}H_{28}O_8N_4$ (484). Ber. C 57.02, H 5.79, N 17.36, $(OCH_3)_2$ 12.82.
Gef. „ 56.94, 57.20, „ 5.92, 6.00, „ 16.91, —

Der Körper sintert von 188° an stark und ist gegen 210° blasig geschmolzen. Er ist in Chloroform leicht löslich, in kaltem Wasser sehr leicht, mit neutraler Reaktion.

Abbau des Hydrazids des Brucinonsäure-hydrazons.

Man löste 1.13 g lufttrockenes Hydrazid ($\frac{2}{1000}$ Mol.) bei 0° in 40 ccm $n/5$ -HCl (4 Mol.) und fügte allmählich 0.32 g Natriumnitrit (2 Mol.) in wenig Wasser zu. Es entstand eine klargelbe, durch Stickstoff-Entwicklung schäumende Lösung, die später einen amorphen, weiter krystallinischen Niederschlag kleiner Prismen abschied, dessen Menge nach $1\frac{1}{2}$ —2 Std. Stehen bei 15° 0.65 g betrug. Der Schmelzbereich war 208 — 220° . Es dürfte das Azid der Brucinonsäure vorliegen. Zur Verkokung erhitzte man das Filtrat und die 0.65 g mit 50 ccm Wasser getrennt oder auch zusammen auf 100° , wobei sich Stickstoff entwickelte und Formaldehyd neben Stickstoffwasserstoffsäure zu riechen war. Man versetzte bei 0° mit 10 ccm n -KHCO₃ und schüttelte öfters mit Chloroform aus. Die alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern 0.3 g Brucinonsäure, während das Chloroform einen festen Stoff hinterließ, dessen Menge nach dem Auskochen mit 20 ccm Alkohol 0.37 g betrug. Man löste in etwa 800 R.-Tln. heißem absol. Alkohol, erhielt aber erst durch Eindampfen auf $\frac{1}{5}$ anscheinend einheitliche Spieße und breite Nadeln. Da sie nach der Analyse (gef.: C 62.12, 62.47, H 5.78, 5.70) nicht rein waren, krystallisierte man sie aus 100 Tln. heißem Eisessig zu kleinen, derben, rechtwinkligen Prismen um.

Der Verlust bei 95° (u. 150°) u. 15 mm war 0.3%.
C₂₁H₂₃O₆N₂ (398). Ber. C 63.33, H 5.52, N 7.03. Gef. C 63.05, H 5.60, N 6.82, 7.10.

Der Körper beginnt sich von 270° an zu zersetzen, stärker gegen 305° . Er ist in Chloroform und in heißem Wasser schwer löslich, erst beim Einengen fallen aus Wasser lanzettförmige Krystalle. Verdünnte HCl oder Bicarbonat löst nicht, n -Lauge ziemlich leicht.

Die übersättigte Lösung in Eisessig zeigt:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{+0.04^\circ \times 200}{0.94 \times 1.05} = +8.1^\circ.$$

Hrn. Dr. W. Rob. Leuchs verdanken wir einige ergänzende Versuche.

353. Oskar Seide: Über die Einwirkung von Natriumamid auf das β -Picolln.

[Aus d. Laborat. f. Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Moskau.]

(Eingegangen am 25. August 1924.)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumamid auf Pyridin-Homologe¹⁾ habe ich das β -Picolln in dieser Hinsicht studiert und gefunden, daß es ebenfalls unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von aminierter Base reagiert. Man konnte erwarten, daß sich bei dieser Reaktion die beiden theoretisch möglichen Isomeren I und II bilden werden. Der Versuch zeigte aber, daß sich nur ein monoaminiertes Picolin, und zwar I mit guter Ausbeute, bildet. Dasselbe würde in das entsprechende Chlor-picollin verwandelt und weiter zur Chlor-nicotinsäure oxydiert. Letztere Säure erwies sich identisch mit der aus α -Oxy-nicotinsäure²⁾ durch Phosphorpentachlorid erhältlichen α -Chlor-

¹⁾ O. A. Seide, *J.* 50, 534 (C. 1923, III 1022); B. 57, 791 (C. 1924, II 44).

²⁾ Philips, A. 288, 264 [1895].