

ccm	von Vers.-Nr.	nahm auf ccm H <sub>2</sub> O	bis Scheidung bei ccm H <sub>2</sub> O	in ccm	
				wäßrig.	amylalkohol. Phase
(6) 4.I	3	(3.34) 1.5	(3.84) 1.8	1.35	4.55
(6) 4.I	5	(3.37) 1.15	3.62 1.3	0.55	5.35
(6) 4.I	2	(3.36) 1.55	(3.61) 1.7	0.50	5.30

Ergebnis: Die Maximalmenge H<sub>2</sub>O wurde hiernach auf 3.4–3.5 g bei 6 ccm originaler HCl-Amylalkohol-Lösung angenommen, d. h. auf 1.4 g HCl oder das 2.4–2.5-fache der enthaltenen Menge HCl.

4) Orientierender Versuch im System: Äthylalkohol-HCl-H<sub>2</sub>O; Material stammt von Versuch 2 der Tabelle zu I. Der Gehalt an HCl wurde nach erfolgter Mischung mit H<sub>2</sub>O als Durchschnitt vor und nach den Viscositäts-Bestimmungen festgestellt.

(HCl-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .OH) ccm	enthaltend g HCl	g H <sub>2</sub> O	V in Min.	Temp.
7	2.57	0.00	6	13°
7	2.65	0.50	11	13°
7	2.42	1.00	18	13°
7	2.55	1.54	19 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	13°
7	2.69	2.20	18 <sup>2</sup> / <sub>3</sub>	13°
7	2.60	3.42	17	13°

Bemerkung: Die Eigen-viscositäten von wäßriger Salzsäure einerseits und von Mischungen Äthylalkohol-Wasser andererseits liegen bei weitem unterhalb der in der Tabelle enthaltenen Werte.

# 118. Riko Majima, Harusada Suginome und Heibei Shimanuki: Über die Molekularformel des Oxonitins und über Oxonin (IX. Mitteil. über Aconitum-Alkaloide<sup>1)</sup>).

(Eingegangen am 22. Februar 1932.)

Vor etwas mehr als einem Jahre<sup>2)</sup> berichteten Späth und Galinovsky, daß die bisher für Oxonitin, einem Oxydationsprodukt des Aconitins, angegebenen Molekularformeln nach Carr<sup>3)</sup>: C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>9</sub>N, nach Brady<sup>4)</sup>: C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>9</sub>N, nach Barger<sup>5)</sup>: C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>9</sub>N oder C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>O<sub>9</sub>N, nach Majima und Suginome<sup>6)</sup>: C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>O<sub>10</sub>N sämtlich zu klein seien, und gaben die wesentlich größere Molekularformel C<sub>32</sub>H<sub>43</sub>O<sub>12</sub>N an. Ihre Ansicht stützte sich auf verschiedene genaue Analysen-Ergebnisse, unter denen die Bestimmung der Benzoylgruppe und des Stickstoffs im Oxonitin besonders ins Gewicht fielen. Neuerdings teilte Henry<sup>7)</sup> mit, daß er bei der Verbrennung von Oxonitin

<sup>1)</sup> Die letzten Mitteilungen: A. 476, 171–214 [1929].

<sup>2)</sup> B. 63, 2994 [1930].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1912, 2241.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1913, 1821.

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London 1915, 231.

<sup>6)</sup> B. 58, 2047 [1925].

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 1931, 581.

einen den Resultaten von Späth und Galinovsky nahekommenden Wert erhalten habe. Da er aber, ebenso wie wir, keine Methylimidgruppe im Oxonitin auffinden konnte, und da bei der Oxydation von Aconitin zu Oxonitin Acetaldehyd gebildet wurde, schloß er, die Formel  $C_{31}H_{41}O_{12}$  od.  $C_{31}H_{39}O_{12}N$ , die um  $CH_2$  kleiner als die Späthsche Formel ist, sei für Oxonitin richtiger. Inzwischen wiederholten Späth und Galinovsky<sup>8)</sup> die Methoxylbestimmung des sorgfältig gereinigten Oxonitins und kamen wiederum zu ihrer Formel gut entsprechenden Ergebnissen. Für die Methylimidgruppe fanden sie 1.88 % gegenüber dem berechneten Wert von 4.58; sie nehmen dementsprechend die Existenz einer schwer nachweisbaren  $N(CH_3)$ -Gruppe an und wollen ihre Formel vorläufig noch weiter aufrecht erhalten.

Bald nach der ersten Späthschen Mitteilung wiederholten wir die Analyse und die Benzoylgruppen-Bestimmung des aus Aconitin dargestellten Oxonitins. Schon früher berichteten wir über zwei neue, vom Oxonitin abgeleitete Derivate: Pyroxonitin und Pyroxonin; jetzt führten wir nochmals die Analyse und die Benzoylgruppen-Bestimmung des Pyroxonitins, sowie die Analyse des Pyroxonins aus. Dabei erhielten wir in der Hauptsache den Analysenwerten von Späth und Henry nahe kommende Resultate. Daß wir früher, vielleicht durch ungenügende Verbrennung oder aus irgendwelchen anderen Gründen, einen etwas kleineren C-Wert und einen etwas größeren N-Wert fanden, müssen wir nunmehr zugeben. Damals führten wir die N-Bestimmung des Oxonitins selbst nicht aus, und erschlossen seine Molekularformel lediglich aus dem C- und H-Gehalt, sowie aus den Analysen-Resultaten beim Pyroxonitin und Pyroxonin.

Wenn man die Analysen-Ergebnisse überprüft, so findet man die Werte für Oxonitin und Pyroxonitin etwas mehr der Henryschen Formel angenähert. Aber der C-Wert ist beim Pyroxonitin zu groß. Vielleicht war unsere Substanz noch nicht ganz rein; sobald wir noch mehr Material bekommen können, wollen wir neue Versuche über diese Frage anstellen.

Wir führten auch die Methoxyl- und Methylimidgruppen-Bestimmung für diese drei Verbindungen aus, wobei wir leider für die Methoxylgruppe keine so guten Ergebnisse wie Späth und Galinovsky<sup>9)</sup> erzielen konnten. Auch für die Methylimidgruppe konnten wir, obwohl wir bis auf  $360^\circ$  erhitzten und 2-mal destillierten, beim Oxonitin keinen größeren Wert als 1.18 % und beim Pyroxonitin und Pyroxonin nur noch niedrigere, zwischen 0.22—0.88 liegende Werte fanden. Deshalb betrachten wir die Existenz einer Methylimidgruppe als sehr fraglich; jedenfalls bedarf es noch weiterer Untersuchungen, um diese Frage endgültig zu beantworten.

Als wir die Benzoylgruppen-Bestimmung beim Oxonitin ausführten, konnten wir die sich durch Verseifung des Benzoyls und der Acetylgruppe daraus bildende Verbindung in schönen Krystallen erhalten. Sie enthält  $4H_2O$  als Krystallwasser, das erst durch Erwärmen bis auf  $140-150^\circ$  entfernt werden kann. Die Verbindung, die wir Oxonin nennen, zeigt keinen scharfen Schmp. Bei der Analyse gab Oxonin auch etwas besser mit der Henryschen Formel übereinstimmende Werte. Für eine Methylimidgruppe im Oxonin kamen wir auch nur zu einem ganz niedrigen Wert.

Auf Grund unserer neuen Beobachtungen müssen wir unsere alte Formel für Oxonitin nunmehr als irrtümlich aufgeben. Wenn wir auch bezüglich der

<sup>8)</sup> B. 64, 2202 [1931].

<sup>9)</sup> loc. cit.

Frage, welche der beiden Formeln, die von Henry oder die von Späth, die richtigere ist, vorläufig mehr der Formel von Henry zuneigen, so bedarf es natürlich zur endgültigen Entscheidung noch weiterer, genauerer Untersuchungen.

Beim Pyroxonitin, Pyroxonin und Oxonin befürchten wir ebenfalls eine noch etwas ungenügende Reinigung. Aber trotz des Materialmangels möchten wir doch unseren Standpunkt betreffs der Molekularformel des Oxonitins klarstellen und teilen deshalb hier unsere bisher erhaltenen Ergebnisse mit. Sobald wir neues Material erhalten können, wollen wir diese Verbindungen noch weiter untersuchen.

### Beschreibung der Versuche.

Oxonin,  $C_{22}H_{35}O_{10}N$ .

1 g Oxonitin wurde mit einem Gemisch von 25 ccm Alkohol, 5 ccm Wasser und 3 g Kaliumhydroxyd 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Dann destillierte man den Alkohol aus der leicht gelblich gefärbten Lösung ab, versetzte den Rückstand mit Wasser, säuerte ihn mit Phosphorsäure an und schüttelte mit Äther aus<sup>10)</sup>. Die wäßrige Lösung wurde mit Alkali neutralisiert und bei ganz schwach alkalischer Reaktion auf dem Wasserbade eingeeengt; dann wurde mit Methylalkohol versetzt und von dem unlöslichen Salz abfiltriert. Beim Eindampfen des Filtrats erstarrte der Rückstand allmählich zu einer krystallinen Masse. Das Lösen in Methylalkohol, Filtrieren und Eindampfen des Filtrats wurde einige Male wiederholt, bis sich der Rückstand ganz klar in Methylalkohol löste. Nach dem Lösen des letzten Rückstandes in ein wenig Methylalkohol und Zufügen von Aceton bis zur beginnenden Trübung schieden sich nach einiger Zeit schöne, prismatische Krystalle aus. Sie enthielten  $4H_2O$  als Krystallwasser, von welchem beinahe die Hälfte gegen  $120^\circ$ , der Rest erst durch Erwärmen auf  $140-150^\circ$  entfernt werden konnte. Diese wasser-freie Substanz erweicht gegen  $160^\circ$ , sintert gegen  $170^\circ$  und schmilzt bei  $175^\circ$  zu einer dicken, an der Krystallwand haftenden Flüssigkeit. Diese Unbestimmtheit des Schmp. rührt vielleicht von der allmählich beginnenden Zersetzung her. Hier seien die Gewichtsverluste beim Trocknen, die Ergebnisse der Analysen und der quantitativen Bestimmungen der  $CH_3O$ - und  $CH_3N$ -Gruppe dieser Verbindung, die natürlich ganz aschenfrei war, angegeben.

4.839 mg Sbst. verloren bei  $110-120^\circ$  0.342 mg  $H_2O$ , bei  $140-150^\circ$  0.623 mg  $H_2O$ . — 30.884 mg Sbst.: 3.788 mg  $H_2O$  (bei  $140-150^\circ$ ). Vorläufig nach der Henryschen Formel berechnet, erhält man die folgenden Werte:

$C_{22}H_{35}O_{10}N + 4H_2O$ . Ber.  $2H_2O$  6.60,  $4H_2O$  13.20.

Gef.  $H_2O$  7.06,  $H_2O$  12.87, 12.27.

3.584 mg Sbst. (getrocknet): 7.256 mg  $CO_2$ , 2.525 mg  $H_2O$ . — 2.106 mg Sbst.: 4.247 mg  $CO_2$ , 1.529 mg  $H_2O$ . — 2.888 mg Sbst.: 0.080 ccm N ( $18.3^\circ$ , 750.7 mm). —

<sup>10)</sup> Durch Verdampfen des Äthers aus dieser Lösung kann man das Gewicht der darin gelösten Benzoesäure und somit die Benzoylgruppe bestimmen. In genau derselben Weise wurde die Benzoylgruppe beim Pyroxonitin bestimmt; aber im letzteren Falle färbte sich die Lösung beim Erwärmen mit alkohol. Kali rötlich-braun. Diese Färbung verschwand beim Ansäuern. Diese starken Farbunterschiede zwischen Oxonitin und Pyroxonitin scheinen die bei der Bildung dieses letzteren eingetretene konstitutionelle Veränderung zu verraten.

7.435 mg Sbst.: 0.191 ccm N (18°, 750.9 mm). — 4.478 mg Sbst.: 7.777 mg AgJ (CH<sub>3</sub>.O), 0.239 mg AgJ (CH<sub>3</sub>.N). — 2.604 mg Sbst.: 4.550 mg AgJ (CH<sub>3</sub>.O), 0.140 mg AgJ (CH<sub>3</sub>.N).

C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>O<sub>10</sub>N. Ber. C 55.78, H 7.45, N 2.96, CH<sub>3</sub>.O 26.20, CH<sub>3</sub>.N 6.13.

Gef. C 55.21, 55.00, H 7.88, 8.12, N 3.21, 2.97, CH<sub>3</sub>.O 22.94, 23.08, CH<sub>3</sub>.N 0.65, 0.22.

Analysen-Resultate mit Oxonitin, Pyroxonitin, Pyroxonin und Oxonin.

Außer beim Oxonin sind genauere Daten der Kürze halber weggelassen. Die Analysen wurden von Dr. Schöller, Berlin, Dr. Saito, Sapporo und Hrn. Shimanuki, Sendai ausgeführt.

Ber.			Gef.			
	nach Späth	nach Henry	Mittelwert	einzelne Werte nach Dr. Schöller	nach Dr. Saito	nach Shimanuki
Oxonitin	C <sub>32</sub> H <sub>43</sub> O <sub>12</sub> N	C <sub>31</sub> H <sub>41</sub> O <sub>12</sub> N				
	C 60.63	60.06	60.26	60.33, 60.38	60.08	—
	H 6.84	6.67	6.57	6.31, 6.83	6.58	—
	N 2.21	2.26	2.19	2.19, 2.18	—	—
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO 16.58	16.95	16.33	—	—	16.33
	CH <sub>3</sub> .O 19.59	20.05	18.20	—	19.34	18.05, 17.20
	CH <sub>3</sub> .N 4.58	—	0.94	—	1.01	1.18, 0.63
Pyroxonitin	C <sub>30</sub> H <sub>39</sub> O <sub>10</sub> N	C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> O <sub>10</sub> N				
	C 62.79	62.22	63.10	62.95, 62.86	63.33, 63.27	—
	H 6.86	6.67	6.91	6.73, 6.95	7.08, 6.88	—
	N 2.44	2.51	2.42	2.45, 2.46	2.36	—
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO 18.31	18.77	17.40	—	—	17.40
	CH <sub>3</sub> .O 21.63	22.17	19.47	—	20.93	18.54, 19.03
	CH <sub>3</sub> .N 5.09	—	0.55	—	0.68	0.47, 0.52
Pyroxonin	C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> O <sub>8</sub> N	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> O <sub>8</sub> N				
	C 61.16	60.38	59.93	60.02, 59.97	59.85, 59.90	—
	H 7.33	7.15	7.55	7.52, 7.42	7.68, 7.59	—
	N 3.10	3.20	2.97	2.80	2.92, 2.66	3.24, 3.24
	CH <sub>3</sub> .O 27.48	28.36	27.07	—	25.10, 25.52	30.60 (?)
	CH <sub>3</sub> .N 6.42	—	0.62	—	0.88, 0.58	0.41
Oxonin	C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> O <sub>10</sub> N	C <sub>22</sub> H <sub>35</sub> O <sub>10</sub> N				
	C 56.64	55.78	55.11	—	—	55.21, 55.00
	H 7.65	7.45	8.00	—	—	7.88, 8.12
	N 2.87	2.96	3.09	—	—	3.21, 2.97
	CH <sub>3</sub> .O 25.45	26.20	23.01	—	—	22.94, 23.08
	CH <sub>3</sub> .N 5.95	—	0.44	—	—	0.65, 0.22

Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan.