

γ -Amino-pyridin-betain entsteht aus γ -Methoxy-pyridin-betain durch Einwirkung von konz. wäßrigen Ammoniak bei Zimmertemperatur und scheidet sich nach einigen Stunden aus der Lösung in prismatischen, wasserfreien Täfelchen ab. Es kann auch durch Einwirkung von Chlor-essigsäure auf γ -Amino-pyridin gewonnen werden. Zu diesem Zweck erhitzt man eine mit Soda neutralisierte wäßrige Lösung gleicher Teile beider 3 Stdn. zum Sieden, nach dem Erkalten scheiden sich reichliche Mengen des Betains ab. Aus heißem Wasser spitze Prismen oder Täfelchen. Zers.-Pkt. 315°.

0.1673 g Subst.: 26.8 ccm N (14°, 754 mm).

Ber. N 18.42. Gef. N 18.60.

Beim Kochen der Verbindung mit Kalilauge spaltet sich Ammoniak ab unter Bildung von γ -Oxy-pyridin-betain.

401. Hermann Leuchs und Klaus Tessmar: Über das dem Pseudo-strychnin analoge 9-Monoxo-brucin (Über Strychnos-Alkaloide XCVI. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 5. November 1937.)

Vor kurzem wurde berichtet¹⁾, daß man Strychnin $C_{21}H_{22}O_2N_2$ in Gegenwart von Cupritetramminsulfat durch Sauerstoffgas zu dem sog. *ps*-Strychnin $C_{21}H_{22}O_3N_2$ Warnats oxydieren kann. In derselben Weise gelang auch die Umwandlung von Brucin. Aber während beim Strychnin in 8-tägiger Reaktion 38.5% Ausbeute erzielt wurden, lieferte Brucin nach 25 Tage Schütteln nur 6% der bisher unbekanntenen Pseudobase $C_{23}H_{26}O_5N_2$. In einer Menge von 36% konnte es aber erhalten werden, als die Oxydation bei Gegenwart von Fehlingscher Lösung vorgenommen wurde. Dieses neue Verfahren wandelt auch das Strychnin erheblich schneller um, gibt allerdings dann ein schwieriger zu reinigendes Produkt.

Das Pseudo-brucin ließ sich auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Aceton von noch vorhandenem Brucin trennen. Es ist auch in heißem Wasser sehr schwer und in Chloroform nicht leicht löslich. Der Schmelzpunkt schwankt etwas: er liegt bei 258—263° bei dem Präparat aus Aceton und dem aus essigsaurer Lösung abgeschiedenen, bei 268° bei dem heiß mit Ammoniak gefällten. Bei den Drehungen in Chloroform war kaum ein Unterschied zu bemerken: sie waren — 100°/d bzw. — 96.5°/d. Anders als das *ps*-Strychnin scheint also diese Base nicht in verschiedenen Formen auszufallen. Auch beim Perchlorat wurde bisher nur das normale Salz $C_{23}H_{26}O_5N_2 \cdot HClO_4$ beobachtet.

Als Nebenprodukt entstanden ähnlich wie bei der Strychnin-Oxydation geringe Mengen des Brucin-aminoxids²⁾, das schon durch schweflige Säure zu Brucin reduziert wird. Diese Umwandlung erfuhr das *ps*-Brucin erst bei der Behandlung mit Zinkstaub in heißer Salzsäure. Der durch Aufnehmen des Monoxo-brucins entstandene Methyläther war leicht löslich und blieb amorph. Sonst wurden noch dargestellt eine Monobenzal-Verbindung und das nicht mehr basische *N*-Nitroso-*sek. ps*-brucin, das so bezeichnet wird, weil es sich nicht

¹⁾ H. Leuchs, B. 70, 1543 [1937].

²⁾ Da dieses Oxyd aus Brucin mit Wasserstoffperoxyd leicht erhalten wird, kann man in seinem Auftreten den Nachweis von H_2O_2 bei dieser Autoxydation sehen.

wie der Methyläther von einer Base mit tertiärem b-Stickstoff, sondern von einer isomeren mit sekundärem ableitet.

Die katalytische Hydrierung des *ps*-Brucins führte zum Dihydroderivat vom Schmp. 260°, das nun aus Methanol kristallisierte, ebenfalls als Methyläther mit 1 Mol. CH₄O. Es bildete auch ein *N*-Nitrosoderivat von neutralem Charakter.

Alle diese Feststellungen sprechen für die völlige Analogie des *ps*- oder 9-Monoxo-brucins mit dem *ps*-Strychnin.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß nach einer früheren Beobachtung ein anderer Stoff der Brucin-Reihe bei der Einwirkung von Luft ebenfalls ein O-Atom aufnimmt. Es handelt sich um das violette sog. Nitro-hydrochinon-methylsulfid C₂₂H₂₅O₁₀N₃S, das aus dem Nitrochinon-hydrat Methylkakothelin mit Natriumsulfid entsteht³⁾. In Ammoniak-Lösung mit Luft behandelt, verliert es 2 H-Atome und nimmt 1 O-Atom auf. Der Verlust bedeutet die auch sonst leicht erfolgende Oxydation zum Chinon. Der neu eingetretene Sauerstoff wird durch schweflige Säure erst unter Druck bei 100° wieder entfernt, wobei dann zugleich die Chinongruppe reagiert, so daß das violette Hydrochinon-methylsulfid zurückerhalten wird.

Eine weitere Ähnlichkeit mit den Pseudobasen besteht darin, daß außer der normalen Veresterung des vorhandenen Carboxyls noch die Aufnahme eines weiteren O-Alk. erfolgt, allerdings gleichzeitig mit 1 Mol. Wasser. Zu diesem Unterschied kommt der störende Einfluß auf den Übergang Chinon-Hydrochinon, was die Annahme nahelegt, daß der Sauerstoff eher am aromatischen Teil des Moleküls eingetreten ist und etwa das a-NH in N-(OH) verwandelt hat.

Beschreibung der Versuche.

Pseudo- oder 9-Monoxo-brucin.

20 g Brucin schüttelte man mit 40 ccm Chloroform, 10 g Kupfersulfat in 80 ccm Wasser und 160 ccm *n*-NH₃ in Sauerstoff-Atmosphäre 25 Tage bei 20—25°. Dann trennte man das Chloroform ab und zog noch 3-mal mit je 40 ccm aus.

Die wäßrige Schicht engte man im Vak.-Kolben unter öfterem Absaugen von Kupfercarbonat und Hydroxyd ein, worauf sich aus der fast kupferfreien Lösung durch Chloroform ein Harz herausholen ließ. Dieses gab, in HClO₄-Lösung mit Tierkohle behandelt, zuerst rötliche Blättchen, die umkristallisiert bei 210° (unter. Zers.) schmolzen: 1.1—1.2 g dünne glänzende 4—8-seitige Blättchen.

Verlust bei 100°/15: 3.8%.

C₂₃H₂₆O₄N₂, HClO₄ (510.5). Ber. C 54.06, H 5.3. Gef. C 53.52, H 5.4 (M.).
[α]_D²⁰ = 0° (in Wasser oder Wasser-Aceton 1:1 R. Tl.).

Schweflige Säure reduzierte zu Brucinperchlorat, es lag also dessen Aminoxyd⁴⁾ vor.

Den Rückstand der ersten Chloroform-Auszüge verwandelte man mit 200 ccm heißem Wasser und 25 ccm 2-*n*. HClO₄ in die Perchlorate, von denen 16.3 g in der Hitze ungelöst blieben. Aus heißem Wasser fielen wieder 14.5 g. Das Filtrat der 16.3 g lieferte in der Kälte noch 4 g Salz, die, in der 14.5-g-Mutter-

³⁾ B. 51, 1388 [1918]; 55, 3939 [1922].

⁴⁾ A. Pictet u. G. Jenny, B. 40, 1172 [1907].

lauge aufgenommen, 3.2 g reines Perchlorat gaben. In den 17.7 g lag das Salz des Brucins vor.

Die gebliebenen Filtrate zerlegte man mit Ammoniak und Chloroform, dessen Rückstand, mit Aceton übergossen, 1.1 g Krystalle vom Schmp. 240° bis 255° lieferte. Das Gelöste verwandelte man ins Perchlorat (Tierkohle!), das umgelöst wieder 3 g Brucinsalz gab. Aus den Filtraten erhielt man wie zuvor noch 0.4 g Base vom Schmp. 240°. Die Ausbeute von 7% krystallisierte man aus 80 R.-Tln. heißem Aceton unter Einengen zu 6% derben Prismen und Tafeln um, deren Schmp., von 255—263° (unt. Zers.) schwankend, von der Art des Erhitzens abhing.

Verlust bei 100°/15: 8.8%.

$C_{23}H_{20}O_5N_2$ (410). Ber. C 67.32, H 6.34, $(OCH_3)_2$ 15.12.
Gef. „ 67.35, „ 6.16(M.), „ 14.83.

$[\alpha]_D^{20}$: —100°/d (1.4% vom Schmp. 258° in $CHCl_3$, alkoholfrei) I. —96.5°/d (1.2% vom Schmp. 268°, siehe unten. II.)

Die Base⁵⁾ wird mit kaltem Wasser harzig, krystallisiert dann aber wieder: Schmp. wie zuvor; sie ist selbst in heißem Wasser ziemlich schwer löslich. Sie krystallisiert auch aus Chloroform. Aus schwach mineralsaurer Lösung wird sie schon in der Wärme durch überschüss. Natriumacetat z. Tl. in Drusen von Prismen gefällt: Schmp. 258°. Sie halten aber eine Spur Säure zurück. Mit NH_3 in der Hitze werden bei 267—268° schmelzende, lange prismatische Nadeln erhalten. Das Perchlorat bildet Prismen, Tafeln und Säulen, die sich von 220—240° zersetzen.

Verlust bei 100°/1: 3.5%, 5.8%.

$C_{23}H_{20}O_5N_2, HClO_4$ (510.5). Ber. C 54.06, H 5.3, $(OCH_3)_2$ 12.14.
Gef. „ 53.63, „ 5.1(M.), „ 10.5.

Eine aus Methanol umgelöste Probe (Nadeln) war nicht in den Methyläther übergegangen: vergl. OCH_3 -Bestimmung.

$[\alpha]_D^{20}$: +4.4°/d (2.3% bei 110° getr. oder lufttr.).

Methyläther: 0.2 g Base lösten sich in 4 ccm Methanol erst nach einigem Kochen. Die erkaltete Flüssigkeit schied nichts ab und gab, im Exsiccator eingedunstet, ein auch in Äther oder Benzol leicht lösliches Harz. Man fällte aus diesem durch Petroläther ein farbloses Pulver, das um 100° schmolz. Da es amorph war, wurde es nicht analysiert.

Verbesserte Darstellung von Monoxo-brucin.

10 g Brucin in 50 ccm Chloroform und 100 ccm Wasser schüttelte man nach Zugabe von 4.75 g Weinstein, 2.4 g Kupferhydroxyd und 7 ccm 33-proz. Kalilauge mit 3-mal erneuertem Sauerstoff in einer 1-l-Flasche 6—8 Tage auf der Maschine bei 20—25°. Die nach Grün verfärbte Mischung zog man ammoniakalisch 3-mal mit Chloroform aus. Dessen Rückstand wurde als Perchlorat in heißem Wasser mit Tierkohle behandelt. Da sich jedoch so kein reines Brucinsalz mehr entfernen ließ, stellte man wieder die freien Basen her, die beim Aufnehmen in Aceton in einigen Fraktionen 2.75 g und 0.65 g vom Schmp. 250—260° lieferten. Aus den Mutterlaugen konnte man dann 2—3 g Brucinperchlorat abtrennen und aus dessen Filtrat wie oben noch 0.2 g *ps*-Brucin. Ausbeute an diesem: 36%.

⁵⁾ das isomere Brucin-aminoxid bildet farblose Prismen mit 4.5 Mol. H_2O . Schmp. 125°, wasserfrei 199°; α : —1.6° (H_2O).

Die NH_3 -Schicht gab bei vielmaligem weiteren Ausziehen an Chloroform, besonders nach dem Entkupfern durch Eindampfen im Vakuum, etwa 1 g Aminoxyd des Brucins ab, das als Perchlorat abgeschieden wurde.

Benzal-*ps*-brucin.

1 M. M. Base und 0.3 ccm Benzaldehyd löste man in 25 ccm Methanol, fügte in der Hitze noch 10 ccm mit 0.5 g gelöstem Natrium zu und kochte weiter 25 Min. Man verdünnte mit Wasser, machte salzsauer und zog mit Äther aus, dann ammoniakalisch mit Chloroform. Dessen Rest gab aus Benzol-Benzin-Mischung ein krystallines Pulver, das man durch 3-maliges Umfällen aus Essigsäure mit Ammoniak in winzigen Polyedern erhielt. Schmp. 165° (unt. Zers.) nach Sintern von 150° an. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Äther.

Verlust bei $100^\circ/15$: 6.0%.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2$ (498). Ber. C 72.28, H 6.02. Gef. C 72.07, H 6.03 (M.).

N-Nitroso-*sek. ps*-brucin.

1 M. M. Base löste man in 10 ccm *n*-HCl und versetzte bei 0° mit 0.2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser. Es fiel sofort ein krystalliner Niederschlag, der nach 1 Stde. abgesaugt wurde: 0.36 g. Aus ziemlich viel Methanol kam er in farblosen Nadeln vom Schmp. 248° (unt. Zers.). Leicht löslich in Chloroform, nicht in 2-*n*. HCl. Stark linksdrehend.

Verlust bei $100^\circ/15$: 3.7%; 2.5%.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$ (439). Ber. C 62.81, H 5.70, $(\text{OCH}_3)_2$ 14.1, N 9.55.
Gef. ,, 62.02 (M.), ,, 5.89, ,, 14.4, ,, 9.33 (M.).

Reduktion von *ps*-Brucin.

I) Zu Brucin: 0.3 g Base behandelte man in 30 ccm 2.5-*n*. HCl in der Hitze mit 3 g Zinkstaub. Nach 25 Min. arbeitete man mit Ammoniak und Chloroform auf, reinigte über das Perchlorat und krystallisierte die Base aus diesem Salz aus wäßrigem Aceton: 0.2 g Nadeln getrocknet vom Schmp. 178° . Mischprobe mit Brucin ebenso.

II) Zu Dihydro-*ps*-brucin: 1 M. M. Base in 25 ccm 50-proz. Essigsäure nahm mit 50 mg PtO_2 in 10 Min. 26.5 ccm Wasserstoff auf. Ammoniak fällte 0.32 g Quader und Polyeder, deren Schmp. 258 — 260° (unt. Zers.) sich beim Umfällen kaum änderte.

Verlust bei $100^\circ/15$: 0.3 %.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_2$ (412). Ber. C 66.99, H 6.80. Gef. C 67.05, H 6.95 (M.).

$[\alpha]_D^{20}$: +27.6°/d I. +29°/d II. (2% in alkoholfreiem CHCl_3).

Die Base ist in Chloroform sehr leicht löslich; aus Benzol krystallisiert sie gut in derb-polyedrischen Formen. Sie gibt die rote Brucin-Reaktion.

Perchlorat: Es fällt in rhombischen Blättchen.

Methyläther: Die Lösung der Base in Methanol scheidet Prismen vom Schmp. 118° (unt. Aufschäumen) nach Sintern ab. Lufttrocken enthalten sie Methylalkohol.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2 + \text{CH}_4\text{O}$ (458). Ber. $(\text{OCH}_3)_4$ 27.0. Gef. OCH_3 24.2.

Verlust bei 20 — $100^\circ/15$: 6.6, 6.7%. Ber. für CH_4O : 7.0.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2$ (426). Ber. $(\text{OCH}_3)_3$ 21.8. Gef. OCH_3 20.1.

$[\alpha]_D^{20}$: +83°/d I. +85°/d II. (2.5% in CHCl_3).

N-Nitroso-dihydro-*sek. ps*-brucin.

0.2 g Base in 5 ccm *n*-HCl versetzte man bei 0° mit 0.1 g Nitrit in 5 ccm Wasser. Da nichts ausfiel, isolierte man das Produkt mit Chloroform und

löste es aus absol. Alkohol zu kurzen derb-domatischen Prismen um. Es schmolz unscharf von 160—190° zu einem braunen Harz, bei 100° getrocknet von 160—175° (unt. Zers.).

Verlust bei 100°/15: 9.1%, 15%.

C₂₃H₂₇O₆N₃ (441). Ber. C 62.58, H 6.11. Gef. C 62.31, H 6.30 (M.).

402. Erich Thilo: Chemische Untersuchungen von Silikaten, VII. Mitteil.¹⁾: Über das bei der thermischen Zersetzung von Talk entstehende Magnesiummetasilikat.

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

(Eingegangen am 28. Oktober 1937.)

Bei der thermischen Zersetzung des Talkes entsteht neben Wasser nach der Gleichung $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2 = 3MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O$ ein Gemisch von Magnesiummetasilikat und Kieselsäure, aus dem sich die Kieselsäure mit verd. Natronlauge leicht herauslösen läßt. Das zurückbleibende Metasilikat wurde von älteren Autoren²⁾ teils für Enstatit, meist für Klinoenstatit gehalten. H. Haraldsen³⁾ zeigte aber auf Grund röntgenographischer Untersuchungen, daß dieses Metasilikat, das von etwa 900° an aus dem Talk zunächst amorph entsteht und bei zunehmender Glühdauer und -temperatur krystallin wird, weder die Struktur des Enstatits noch die des Klinoenstatits hat und daß es eine neue bisher nicht bekannte Modifikation des MgSiO₃ darstellt. Weiter fand Haraldsen, daß sich dieselbe MgSiO₃-Modifikation auch aus MgO und SiO₂ beim Erhitzen auf 1300—1400° bildet.

Da diese Modifikation, für die der Name Metatalk vorgeschlagen sei, offenbar der Träger der keramisch wertvollen Eigenschaften und der früher (l. c. 2) beschriebenen chemischen Reaktionen des Talkes ist, wurden jetzt Versuche unternommen, um festzustellen, in welcher Beziehung diese Modifikation zu den in der Natur vorkommenden Arten des MgSiO₃, dem Enstatit und Klinoenstatit, steht.

Zu diesem Zweck wurden von allen im folgenden angegebenen Präparaten Debye-Aufnahmen mit ungefilterter FeK α -Strahlung in einer „Kristalloflex-Feinstrukturkamera“ von Siemens gemacht. Zur Aufnahme wurden die pulverigen Präparate mit Collodium auf Glasstäbchen gebracht und etwa 1 Stde. bei 30 KVolt mit 10 Milliampère belichtet. Die Kamera hatte einen Radius von 57.3 mm, so daß die auf den Filmen gemessenen Linienabstände direkt den doppelten Reflexwinkeln (2 ϑ) entsprechen. Mit einem Lineal wurden alle erkennbaren Linien auf 0.1 mm vermessen und dann nach der Haddingschen Formel auf die Stäbchendicke korrigiert. Durch Vergleichsaufnahmen mit reinen Substanzen, durch Aufnahmen mit NaCl-Zusatz und durch Vergleich mit aus der Literatur bekannten Werten, speziell denen von Haraldsen, zeigte sich, daß die so korrigierten Linienlagen auf ± 0.2 mm mit allen gemessenen und theoretisch berechneten Werten übereinstimmten. Die so ermittelten 2ϑ -Werte sind zusammen mit den zugehörigen, visuell geschätzten Intensitäten für eine Auswahl von Präparaten in der Tabelle zusammengestellt und so angeordnet, daß gleiche Reflexionswinkel in einer Reihe stehen.

¹⁾ VI. Mitteil. vergl. B. 70, 2267 [1937].

²⁾ Die ältere Literatur vergl. bei E. Thilo, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 225, 49 [1935]; außerdem: U. S. Bureau of Standards, Journ. Franklin Inst. 220, 505 [1935] u. R. H. Ewell, E. N. Bunting u. R. F. Geller, Journ. Res. nat. Bur. Standards 15, 551 [1935]. ³⁾ Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Beil.-Bd. Abt. A. 61, 139 [1930].