

die Elementarzusammensetzung nicht wesentlich änderte⁶⁾. Bei allen diesen Fasern sind die Zahlen für Methoxyl und Lignin sehr niedrig. Mit der Cellulose haben sie insbesondere das Kennzeichen gemeinsam, daß sie mit Schweizers Reagens fast ganz in Lösung gehen.

Neben den z. Tl. großen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung besteht doch ein gemeinsames Kennzeichen für die eben genannten Textilfasern von Ramie, Hanf und Nessel und die Bastfasern der Bäume. Durch Behandlung mit Aufschlußmitteln wird der Zusammenhang der langen Faser sehr viel weniger gelöst als bei den Hölzern und bei Stroh, so daß sie selbst Kochprozesse überstehen, ohne in kleine Teile zu zerfallen. Sicher kann der Kreis der für Textilizwecke verwendbaren Fasern noch erheblich erweitert werden.

Die Untersuchungen, über welche wir hier berichtet haben, sind noch ganz lückenhaft. Sie zeigen aber, wie differenziert die einzelnen Teile der Pflanze aufgebaut sind, und daß demgegenüber das heute übliche primitive Schema ganz unzureichend oder falsch ist.

Die qualitative Fragestellung, ob Pflanzenteile verholzt sind oder nicht, kann man quantitativ auf die Methoxyl- oder Ligninzahl zurückführen. Je nachdem man die eine oder die andere als Kennzeichen nimmt, kommt man zu ganz verschiedenen Schlüssen. Freie Cellulose wird auch in Bastfasern nur in seltenen Fällen gefunden. Zu einem Verständnis der Vorgänge, welche zum Aufbau dieser unter sich so verschiedenen Gewebe führen, fehlen noch die einfachsten Voraussetzungen.

267. Hermann Leuchs: Bemerkungen zu der Arbeit von H. L. Holmes und R. Robinson: Re-examination of the Action of Bromine on Diketonucidine and its Bearing on the Structure of the Alkaloids*) (Strychnine and Brucine).

Im Jahre 1932 habe ich einen Versuch beschrieben¹⁾, bei dem ich durch Einwirkung von 2 Äquival. Brom auf Dioxonucidin²⁾, $C_{17}H_{20}O_3N_2$, das Bromierungsprodukt $C_{17}H_{21}O_4N_2Br$ als Perchlorat erhalten habe. Die genannten Autoren haben nun bei der Wiederholung der Bromierung nur das Ausgangsmaterial, wie es scheint zu 90%, als Salz zurückgewonnen.

Es ist nun völlig verkehrt, wenn sie ihren Mißerfolg durch Vermutungen über experimentelle Mängel meinerseits erklären wollen. Ich selbst habe sicher nicht so gearbeitet, daß ich nur die nach meiner Angabe noch vorhan-

⁶⁾ Unverkennbar ist die Aufnahme von Wasser, durch welche die Stufe $C_6H_{10}O_5$ unter Bildung von wasserreicherer Kohlehydrate überschritten wird.

*) Journ. chem. Soc. London **1939**, 603.

¹⁾ B. **65**, 1237 [1932].

²⁾ Diesen von mir gefundenen Stoff habe ich nie unzutreffend als „Diketonucidin“ bezeichnet, er ist ein cyclisches Monoketamid, wie es auch im Isatin vorliegt.

dene Ausgangsbasis als schwer lösliches Perchlorat auskristallisiert und dann die Mutterlauge mit dem eigentlichen Produkt unberücksichtigt gelassen habe. Vielmehr wurde durch sorgfältiges Fraktionieren das Salz von $C_{17}H_{21}O_4N_2Br$ rein isoliert und ich habe damit zwei stimmende C- und H-Analysen ausgeführt. Berechnet ist: C 41.01, H 4.42; für das ursprüngliche Salz aber C 50.93, H 5.24. Auch das Brom ist qualitativ, natürlich nicht nur in Spuren nachgewiesen worden. Nachträglich wurden auch quantitative Bromanalysen ausgeführt: eine solche findet sich z. B. in der Dissertation von W. Sattler, Berlin 1934. Zudem hatte mein neues Perchlorat einen anderen H_2O -Gehalt, während die Drehung fast dieselbe war wie beim Ausgangssalz; ich habe sie bei erneuter Nachprüfung eher noch weniger abweichend gefunden: $[\alpha]_D^{20}$: + 93° bis + 95°. Ich verwechselte also nicht die Präparate, aber es gibt eben Stoffe mit dem gleichen $[\alpha]_D$, jedoch gerade dann drehen bei stark verschiedenem Mol.-Gew. die Moleküle sicher nicht gleich stark.

In der erwähnten Dissertation ist nun auch schon der Versuch der Einwirkung von Brom auf das Dihydro-dioxonucidin beschrieben, der bis auf die Bildung eines Perbromids negativ verlief. Dieses Ergebnis hat mich angeregt, auch gelegentlich die Bromierung des Dioxonucidins neu untersuchen zu lassen. Hr. H. Grunow hatte diese Versuche Ende 1936 abgeschlossen, ich konnte sie aber erst im Herbst 1938 ergänzend nachprüfen und sie im April-Heft der Berichte veröffentlichen³⁾, gleichzeitig mit der mir zuvor unbekanntem englischen Arbeit. Die früheren Angaben wurden durch uns völlig bestätigt und durch ein besseres Trennungungsverfahren haben wir so erhebliche Mengen reine freie Base $C_{17}H_{21}O_4N_2Br$ erhalten, daß wir auch die Vorgänge bei der Bromierung aufklären konnten. Es bildet sich nicht, wie die englischen Autoren vermuten, ein zersetzlicher Bromkörper mit NBr , der Dioxonucidin zurückliefert, sondern ein sehr beständiges Bromhydrin durch Anlagerung von $HO.Br$ an die alicyclische Doppelbindung des Dioxonucidins⁴⁾. Damit wird deutlich, warum dessen Dihydroderivat mit Brom nicht weiter reagiert.

In der Arbeit ist klar ausgesprochen, daß sich deshalb die Entstehung des Stoffes mit der unveränderten alten Formel $C_{17}H_{21}O_4N_2Br$ nicht mehr als Grund für die Annahme einer Gruppe (a): $N.CO.CO.CH$ im Dioxonucidin (und der entsprechenden im Strychnin) vertreten läßt.

Indes möchte ich darauf hinweisen, daß das gleiche negative Verhalten der Strychninonsäure gegen Brom bisher kein Anlaß gewesen ist, die ihr zugewiesene Formulierung $R.CH.CO.CO.N$: (b) als unzutreffend anzusehen. Immerhin dürften im ersten Fall die anderen Gründe ins Gewicht fallen, die Hr. Robinson öfters vorgebracht hat.

³⁾ H. Leuchs u. H. Grunow, B. **72**, 679 [1939].

⁴⁾ Eine analoge Reaktion ist beim Salz $C_{19}H_{22}O_6N_2 \cdot CH_3Br$ beschrieben: H. Leuchs u. H. L. Louis, B. **72**, 490 [1939].