

Man kennt bisher noch zwei Monochlornaphtylamine, nämlich das von Atterberg dargestellte  $\alpha_1 - \alpha_2$  von dem Schmelzpunkt  $85^\circ$ ,  $86^\circ$  und  $\alpha_1 = \alpha_2$  vom Schmelzpunkt  $94^\circ$ . Beide sind von dem oben beschriebenen, welches  $\alpha_1\text{NH}_2 - \beta_1\text{Cl}$  oder  $\alpha_1\text{NH}_2 - \beta_2\text{Cl}$  sein muss, verschieden.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung ist Herr A. Sjöström mir behülflich gewesen und sage ich ihm dafür meinen besten Dank.

Upsala, im Januar 1887, Universitätslaboratorium.

#### 98. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. Februar 1887.)

In meiner letzten Mittheilung über Mononitrobrucin wurde bereits erwähnt, dass dasselbe mit Brom in salzsaurer Lösung behandelt unter Entwicklung von Brompikrin einen krystallinischen, farblosen Körper lieferte, welcher mit Salpetersäure keine Farbenreaction mehr gab. Es wurde damals angekündigt, dass der Verlauf dieser Reaction näher studirt werden sollte. Eine dahingehende Untersuchung zeigte jedoch bald, dass auf diesem Wege schwer die gestellte Aufgabe gelöst werden würde. Die Ausbeute an dem betreffenden Reactionsproduct war, indem der grösste Theil des Nitrobrucins durch Brom in einen braunen nicht krystallisationsfähigen Lack übergeführt wurde, stets eine so geringe, dass man bald zu der Ueberzeugung gelangte, dass die Beschaffung des Untersuchungsmaterials mit viel Schwierigkeiten verknüpft sein müsste.

Die grosse Aehnlichkeit, welche das Kakothelin in vielen Beziehungen mit dem Mononitrobrucin besitzt, liess nun erwarten, dass sich vielleicht dasselbe auch gegen Brom analog, wie dieses, verhalten würde. Zu gleicher Zeit war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Kakothelin beständiger gegen Brom wie das Mononitroproduct im Stande sein könnte, eine befriedigende Ausbeute des gewünschten Untersuchungsobjectes zu liefern. Diese Hoffnung bestätigte sich in vollem Maasse. Mit dem Studium dieser Reaction schien es zweckmässig, eine weitere Untersuchung des Kakothelins zu verbinden, und zwar zu prüfen, welche Veränderung dasselbe durch oxydirende und reducirende Reagentien erleidet. Durch eine spätere Vergleichung der

erzielten Resultate durfte man hoffen, einen näheren Einblick in die Constitution dieses Körpers zu erlangen, um schliesslich die Frage aufzustellen: Ist die demselben von den früheren Forschern zuerkannte Formel beizubehalten oder nicht? Die Eigenschaft des Brucins, gegen Salpetersäure sehr reactionsfähig zu sein, musste bald die Hoffnung rege machen, auf diese Weise Producte zu erzielen, welche zur Aufklärung der Constitution dieses Alkaloids dienen könnten. Das Ergebniss dieser Forschung war die Entdeckung des Kakothelins, eine Substanz, welche nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Laurent<sup>1)</sup>, Rosengarten<sup>2)</sup> und besonders Strecker<sup>3)</sup> als ein Nitrokörper von der Formel  $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5$  anzusehen ist. Bei der Bildung dieses Körpers wurde der Salpetersäure eine Einwirkung dreifacher Art zuerkannt, und zwar sollte sie ausser als nitrirendes Agens theils methylabspaltend, weil Entwicklung von Methylnitrit stattfand, theils oxydirend wirken, indem Oxalsäure in der Reactionsflüssigkeit nachzuweisen war.

Zur Darstellung des Untersuchungsmaterials verfuhr ich in etwas anderer Weise, als wie Strecker angegeben, indem ich nicht Salpetersäure von specifischem Gewicht 1.4, sondern eine etwas schwächere Salpetersäure (spec. Gewicht 1.20) auf Brucin langsam unter Abkühlung einwirken liess. Sobald sich das Alkaloid in der im Ueberschuss hinzugefügten Säure zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst hatte, wurde der Kolbeninhalt in einem Wasserbade von 50 — 60° so lange erwärmt, bis die kirschrothe Farbe in eine gelbrothe umgewandelt worden war. Bei diesem Verfahren schied sich das Kakothelin sofort in kleinen, prächtigen Krystallen aus, während man es sonst in gelben Flocken erhielt, welche umzukrystallisiren, sehr mühsam war.

Die Eigenschaften des so gewonnenen Körpers stimmten mit den von Strecker für das Kakothelin angegebenen überein. Ebenfalls wurde die empirische Formel  $C_{20}H_{22}N_4O_9$  des Kakothelins für denselben festgestellt.

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{22}N_4O_9$
C	51.83	51.42	51.90 pCt.
H	5.10	4.92	4.80 „
N	11.82	—	12.10 „

### I. Oxydation.

Dieser Theil der Untersuchung war darauf bedacht, das Verhalten dieses Nitrokörpers gegen dasjenige Oxydationsmittel (Chromsäure und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 520.

<sup>1)</sup> Jahrgang 1847/48, 361.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1865, 111.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 91, 76.

Schwefelsäure) zu studiren, welches beim Brucin und Strychnin zu dem Abbauproducte  $C_{16}H_{18}N_2O_4$  führte. Es konnte nämlich möglich sein, dass die Veränderung des Brucins bei der Kakothelinbildung sich nur auf die durch die Oxydation zerstörbare Gruppe  $C_7H_5O_2$ , von der schon die Vermuthung<sup>1)</sup> ausgesprochen wurde, dass es der Rest eines dioxymethylirten Benzolringes sei, beschränkt hätte. Zum Mindesten musste erwartet werden, dass die eingetretenen Nitrogruppen in diesem Theil vorhanden sein würden, weil der Körper von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}N_2O_4$  keine Nitroderivate bildet.

Die Oxydation führte zu dem Resultat, dass bei der Kathotelinbildung lediglich der oxydirbare Theil des Brucins eine Veränderung erleidet. Das nach bereits mitgetheiltem Verfahren<sup>2)</sup> isolirte Oxydationsproduct war seinen Eigenschaften nach vollständig identisch mit dem des Brucins, eine Thatsache, welche durch die Analyse weitere Bestätigung fand.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_4$
C	63.33	63.57 pCt.
H	6.52	5.96 >

## II. Reduction.

Der Versuch, das Kakothelin als Nitrokörper in ein Amidoprodukt überzuführen ist bereits von Claus und Röhre<sup>3)</sup> gemacht worden, ohne dabei zu einem positiven Resultate zu gelangen. Sie erhielten unkrystallinische, leicht zersetzbare Körper, welche sich für die Analyse als nicht brauchbar erwiesen. Nachdem es mir gelungen war, das Monamidobrucin<sup>4)</sup> darzustellen, hoffte ich auf dieselbe Weise eine Reduction des Kakothelins ausführen zu können. Der Erfolg hat der Erwartung entsprochen.

Zur Ausführung dieser Operation wurde der Nitrokörper in der Siedhitze so lange mit Zinn und verdünnter Salzsäure behandelt, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden war. Sobald dies der Fall, wurde der Kolbeninhalt vom Zinn in ein Becherglas abgegossen. Beim Erkalten setzte sich ein harziger, mehr oder weniger grüngelb gefärbter Niederschlag zu Boden, welcher bald besonders beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrte. Bei langsamer Ausscheidung aus verdünnter Lösung erhielt man das Zinndoppelsalz in schön ausgebildeten Würfeln. Zur Abscheidung des Zinns aus dieser Doppelverbindung wurde der Niederschlag nach dem Trocknen in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Eindampfen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1917.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2849, XVIII, 777.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 770.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 520.

vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit färbte sich dieselbe blau, und zwar um so mehr, sobald man das in Flocken sich ausgeschiedene Kakothelin zur Reduction verwandt hatte.

Das genügend concentrirte Filtrat lieferte beim Erkalten grosse glänzende Krystalle in guter Ausbeute, welche zur Analyse nochmals aus Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugesetzt war, wodurch sich die Abscheidung des Salzes befördern liess, umkrystallisirt wurden. Nach dem Trocknen bis 150°, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, gelangte das salzsaure Salz zur Analyse:

Gefunden:

C	53.20	H	6.27	N	8.59 pCt.
C	53.52	H	6.19	N	8.80 »

Der Chlorgehalt betrug 14.96.

Die freie Base zu gewinnen empfahl es sich, weil sich dieselbe an der Luft im feuchten Zustande rasch färbte, womit eine Zersetzung verbunden sein konnte, so vorzugehen, dass man das salzsaure Salz in ausgekochtem Wasser löste und nach dem Ueberschichten der Flüssigkeit mit Aether, die Fällung durch Soda vornahm.

Man erhielt auf diese Weise einen anfangs flockigen weissen Niederschlag, welcher bald krystallinisch wurde und sich zu Boden senkte. Rasch ausgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet bestand derselbe aus schwach grün gefärbten Nadeln, welche nach einigen Tagen, ohne dabei zu verharzen, blauschwarz wurden. Ebenso wurden sie durch Eisenchlorid gefärbt. Rasch erhitzt, weil sonst allmähliche Verkohlung eintrat, schmolzen die Krystalle bei 231 bis 232° zu einem braunen Liquidum. In Wasser und Alkohol unlöslich, letzterer wirkte zersetzend, löste sich dagegen die freie Base leicht in Natronlauge mit rothgelber Farbe. Mit Jodmethyl bildete sie eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Ammoniumverbindung, welche bis jetzt noch nicht näher untersucht wurde. Eine Auflösung des salzsauren Reductionsproductes mit Platinchlorid versetzt gab einen schmutziggelben Niederschlag, welcher wegen seiner Unbeständigkeit keine weitere Berücksichtigung fand.

Nach dem Trocknen bei 100°, wobei tiefe Blaufärbung eintrat, wurde folgender Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff für die isolirte Base gefunden.

C	63.98	H	6.14 pCt.
---	-------	---	-----------

Mit den sowohl für das salzsaure Salz, wie für die freie Base erhaltenen Zahlen, war es nicht vereinbar anzunehmen, dass ein dem Kakothelin entsprechendes Diamidoprodukt vorlag, sondern es musste eine Nitrogruppe bei der Reduction vollständig eliminirt worden sein. Dass Letzteres der Fall war, erklärte die Eigenschaft des Reductionsproductes mit Salpetersäure sofort wieder einen diesmal in Wasser sehr leicht löslichen, durch Aetherweingeist als rothes Harz fällbaren

Nitrokörper zu bilden, welcher sich mit Zinnchlorür violett färbte, wie das Kakothelin.

Doch auch ein salzsaures Amidoprodukt von der Formel  $C_{20}H_{25}N_3O_5 \cdot 2HCl$  konnte den Resultaten der Analyse nicht entsprechen. Es blieb daher nur noch übrig als grösste Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass der Kohlenstoffgehalt des Kakothelins stets zu niedrig gefunden worden ist, bedingt durch eine geringe fremde Beimengung, von der es erst nach der Reduction getrennt werden kann. Dass ein solcher beigemengter Körper in der That zu existiren scheint, wurde bei der Rein Darstellung des in dem nächsten Abschnitt beschriebenen Productes beobachtet.

Ich möchte daher dem Kakothelin die Formel  $C_{21}H_{22}N_4O_9$  zuschreiben und zwar schon aus dem Grunde, weil die Formel  $C_{20}H_{22}N_4O_9$  von Strecker mit der Erkenntnis, dass das Brucin behufs Kakothelinbildung nur in dem aboxydirbaren Benzolrest verändert wird, und auch mit sonst beobachteten Thatsachen nicht in Einklang zu bringen ist. Drei Kohlenstoffatome können nicht aboxydirt sein, weil sonst eine Sprengung des Kohlenstoffringes hätte stattfinden müssen, eine Anforderung, welcher weder das Verhalten des Nitro-, noch das des Amidokörpers entspricht.

Unter Zugrundelegung der Formel  $C_{21}H_{22}N_4O_9$  für das Kakothelin, würde sich für das salzsaure Amidoprodukt, welches dadurch entstanden ist, dass nur die eine Nitrogruppe amidirt, die andere dagegen abgespalten wurde, die Zusammensetzung  $C_{21}H_{25}N_3O_5 \cdot 2HCl$  ergeben. Mit den für die so veränderte Formel verlangten Zahlen stimmen die gefundenen überein.

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{25}N_3O_5 \cdot 2HCl$
C	53.20	53.52	53.39 pCt.
H	6.19	6.15	5.72 »
N	8.80	8.59	8.89 »
Cl	14.96	—	15.04 »

Für die freie Base wäre zwar ein zu hoher Kohlenstoffgehalt gefunden. Dieser Umstand ist wohl auf die leichte Zersetzbarkeit derselben beim Trocknen zurückzuführen, wobei sie sich, wie schon angegeben, tief blau färbt.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{25}N_3O_5$
C	63.98	63.15 pCt.
H	6.14	6.26 »

Was die Kakothelinbildung selber anbetrifft, so wäre sie dadurch vor sich gegangen, dass einestheils die beiden Alkyle der Oxymethylgruppen abgesprengt, andernteils zwei Wasserstoffatome durch Nitrogruppen substituiert wurden, und ausserdem Wasseraufnahme stattfand. Die auftretende Oxalsäure ist als Zersetzungsproduct des leicht oxydirbaren Kakothelins selbst anzusehen.

### III. Verhalten gegen Brom.

Vertheilte man fein zerriebenes Kakothelin in salzsäurehaltigem Wasser, und fügte, während die Flüssigkeit kochend erhalten wurde, allmählich Bromwasser hinzu, so trat hier eine ähnliche Reaction ein, wie sie schon beim Mononitrobrucin erwähnt wurde. Der Nitrokörper löste sich allmählich, je nachdem der Prozess mehr und mehr fortschritt, unter Entwicklung von Brompikrin zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit auf, welche mit Zinnchlorür keine bemerkbare Farbenreaction mehr gab. Beim Einengen des Reactionsgemisches bis zur Hälfte erhielt man das salzsaure Salz des entstandenen Körpers in mehr oder minder gelbgefärbten Nadeln. Wurde das Eindampfen nach dem Abfiltriren der Krystallisation weiter fortgesetzt, so schied sich unter stürmischer Bromentwicklung eine harzige Masse ab, aus welcher bis jetzt nichts Krystallisirbares zu isoliren war. Um das erwähnte Salz in farblosem Zustande zu erhalten, wurde dasselbe mehrmals aus heissem Wasser, in dem es leicht löslich war, umkrystallisirt. Hierdurch liess sich jedoch die Reindarstellung nicht bewerkstelligen, und wurde sie erst durch die Behandlung von einer mit Salzsäure versetzten heissen Zinnchlorürlösung erreicht. Das Anfangs in schwach violett gefärbten Nadeln erhaltene Zinndoppelsalz erschien nach nochmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser schneeweiss. Dass auf diese Weise nur eine Verunreinigung beseitigt worden war, ohne dass eine Amidirung stattgefunden, ging später aus der Thatsache hervor, dass das durch Brom entstandene Product überhaupt keine Nitrogruppen mehr enthielt.

Zur Gewinnung des in Frage stehenden Körpers wurde das mit stark salzsäurehaltigem Wasser abgespülte Zinndoppelsalz in reinem Wasser gelöst, darauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die nach dem Abfiltriren vom Schwefelzinn erhaltene Flüssigkeit nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch überschüssiges Silberoxyd von Chlor befreit. Bei dieser Operation wurde Silber gelöst, dessen Abscheidung durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff geschah. Nach dem Eindampfen des vom Schwefelsilber getrennten Filtrats bis zur Trockne wurde der Rückstand mit möglichst wenig heissem Wasser, in dem derselbe ziemlich schwer löslich war, wieder aufgenommen und die erhaltene Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die so isolirte Substanz schied sich beim Erkalten in kleinen harten Prismen und sehr feinen Nadeln aus. Letztere konnten durch Kochen mit Wasser in erstere übergeführt werden. Gegen Lackmuspapier reagirte eine wässrige Lösung stark sauer. Es musste daher durch die Einwirkung von Brom aus dem Kakothelin eine Säure entstanden sein. Denn hier konnte der saure Charakter weder durch Nitrogruppen, wie beim Kakothelin, noch durch eingetretenes Brom bedingt sein, weil erstere fehlten und die Substanz der Prüfung nach bromfrei war.

Eine verdünnte Auflösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt, gab ein in heissem Wasser schwer lösliches, in orangegelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Die Elementaranalyse der freien Säure, sowie ihres Platindoppelsalzes führte zu der Formel  $C_{19}H_{24}N_2O_7$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{24}N_2O_7$
C	57.75	58.16 pCt.
H	6.44	6.12 »
N	7.23	7.14 »
	Gefunden	Ber. für $(C_{19}H_{24}N_2O_7 \cdot HCl)_2 PtCl_4$
C	37.94	38.21 pCt.
H	4.61	4.18 »
Pt.	16.16	16.28 »

Als Krystallwassergehalt wurde ein Molekül gefunden.

Gefunden	Berechnet
4.41	4.39 pCt.

Bei der Feststellung des Schmelzpunktes trat allmähliche Verkohlung ohne Schmelzen ein. Wurde die Säure in einem Röhrchen stark erhitzt, so destillirte ein gelbes, nach Pyridinbasen riechendes Oel, welches an der Luft verharzte.

Zur Betimmung der Basicität wurde das Silbersalz durch Digestiren einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bildete dasselbe sehr feine, seidenglänzende in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Eine Silberbestimmung bewies, dass die Säure einbasisch war.

	Gefunden	Berechnet
Ag	22.06	21.64 pCt.

Das Natrium-, Baryum- und Kupfersalz ebenso gewonnen, wie das Silbersalz, boten wenig Interesse dar, indem sie unkrystallisationsfähige Lacke bildeten. Aus wässriger Lösung wurden sie durch Alkohol in Flocken gefällt. Ein Versuch, den Methylester durch Einwirkung einer berechneten Menge Jodmethyl auf das Silbersalz darzustellen, scheiterte. Ebenso wurde dieses nicht erreicht, sobald die Säure mit der entsprechenden Menge Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung behandelt wurde. Stets gewann man die Säure unverändert zurück. Diese Thatsache erinnerte an das vergebliche Bemühen Laiblin's<sup>1)</sup> Aether der Nicotinsäure durch Einwirkung von Jodmethyl auf ihre Salze darzustellen, und erregte zugleich den Gedanken, es könnte hier ebenfalls eine Säure vorliegen, dessen Carboxylgruppe mit einem Pyridinkern verbunden sei. Sollte diese Ansicht sich bestätigen, so durfte man erwarten, dass, wie es Hantzsch<sup>2)</sup> bei andern Pyridinsäuren nachgewiesen hat, auch hier

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 196, S. 134.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, S. 31.

der Aether des Ammoniumjodids resp. -chlorids existenzfähig sein würde, dagegen der des Ammoniumhydroxyds nicht, weil bei dessen Darstellung sofort durch Silberoxyd Verseifung eintritt. Ein dahingehendes Studium bestätigte diese den Pyridinsäuren zukommende Eigenthümlichkeit auch für die vorliegende Säure, und wurde der thatsächliche Beweis dafür in folgender Weise geliefert.

Zur Darstellung des zur weiteren Untersuchung dienenden Jodmethylats erhitze man die Säure mit der 2—3 fach berechneten Menge Natriummethylat (0.10 Natrium auf 0.50 Substanz) und überschüssigem Jodmethyl, weil so die Reaction am Günstigsten verlief, in methylalkoholischer Lösung einige Stunden im Wasserbade. Die entstandene Ammoniumverbindung bildete nach der Reindarstellung harte, etwas gelbgefärbte, in Wasser nicht sehr schwerlösliche Prismen. Dieselbe wurde nicht weiter untersucht, sondern ein Theil derselben Darstellung in wässriger Lösung mit Chlorsilber, der andere Theil dagegen mit Silberoxyd geschüttelt. Die Filtrate mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt, lieferten so verschiedene Doppelsalze, dass gar kein Zweifel daran sein konnte, dass hier verschiedene Körper vorlagen. Das Platindoppelsalz der mit Chlorsilber behandelten Portion krystallisirte in leichten goldglänzenden Schuppen, welche in heissem Wasser ungemein leicht löslich waren, während die in Nadeln krystallisirende Doppelverbindung der andern mit Silberoxyd geschüttelten Portion sich sehr schwer in heissem Wasser löste. Die Analyse lieferte für das leicht lösliche Doppelsalz folgende Procentzahlen:

C 41.54      H 4.95      Pt 15.42 pCt.

für das schwerlösliche Salz ergab sich durch dieselbe folgende procentische Zusammensetzung<sup>1)</sup>:

C 40.44      H 4.65 pCt.

Hiernach hatte durch die Behandlung mit Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl ausser der Jodmethylatbildung eine Substitution zweier Wasserstoffatome durch Methyl stattgefunden. Von diesen beiden Methylgruppen, war die eine unzweifelhaft die esterbildende wieder durch Silberoxyd abgespalten worden.

Im Folgenden sei eine Zusammenstellung der gefundenen mit den für diese Auffassung berechneten Zahlen gegeben.

I. Leicht lösliches Salz.

	Gefunden	Ber. für $(C_{19}H_{22}(CH_3)_2N_2O_7CH_3Cl)_2PtCl_4$
C	41.54	41.33 pCt.
H	4.95	4.85 »
Pt	15.42	15.23 »

<sup>1)</sup> Der Platingehalt wurde nicht bestimmt, weil dadurch die verschiedene Zusammensetzung beider Salze nicht bewiesen werden konnte.



## II. Schwer lösliches Salz.

	Gefunden	Ber. für $(C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O_7CH_3Cl)_2PtCl_4$
C	40.44	40.46 pCt.
H	4.65	4.65 „

Von weiterem Interesse musste es für die Folge sein, zu erfahren, ob das Ammoniumhydrat der Säure eben solche betainartige Eigenschaft zeigen würde, wie dies bei den betreffenden Verbindungen der Pyridinmonocarbonsäuren meistens der Fall<sup>1)</sup> ist. Der bezügliche Körper, welcher nur aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt erhalten werden konnte, weil derselbe beim Verdunsten des wässrigen Lösungsmittels zu einem Lack eintrocknete, entsprach dieser Erwartung nicht, sondern reagierte stark sauer, in Folge dessen eine betainartige Substanz nicht vorliegen konnte. Diese abweichende Eigenschaft der Säure liesse sich vielleicht dadurch erklären, dass hier die Carboxylgruppe nicht direkt, sondern vermuthlich durch eine Seitenkette mit dem Pyridinring in Verbindung steht.

Um über die Constitution dieser Säure Einiges zu erfahren, schien es auch hier am Zweckmässigsten, dieselbe einer Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure zu unterwerfen. Dadurch musste sich ergeben, ob sich auch die Einwirkung von Brom nur auf den aboxydirbaren Benzolrest beschränkt hatte, indem die beiden Nitrogruppen mit den mit ihnen in Verbindung stehenden Kohlenstoffatomen<sup>2)</sup> als Brompikrin unter Sprengung des Kohlenstoffringes ausgeschieden worden waren, ein Vorgang mit denen noch weitere Reactionen stattfinden mussten, oder ob dieselbe eine weitere Veränderung des Brucinmoleküls bewirkt hatte.

Bei der Oxydation von 0.5 gr Substanz erhielt man ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Platinsalz, dessen Menge zwar nicht für eine genaue Untersuchung hinreichte, dessen Eigenschaften aber mit denen des aus dem Oxydationsproduct des Brucins gewonnenen Doppelsalzes so übereinstimmten, dass es keinem Zweifel unterlag, hier den Körper von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}N_2O_4$  wieder vor sich zu haben. Letzterer konnte aber nur unter Verlust von 3 Atomen Kohlenstoff, 6 Atomen Wasserstoff und 3 Atomen Sauerstoff aus der Säure entstanden sein. Hieraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass ausser der Carboxylgruppe jedes Kohlenstoffatom der Seitenkette eine Hydroxylgruppe besitzen muss, in Folge dessen die Formel  $CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$  die annehmbarste Atomgruppierung in dieser Kette bezeichnen würde. Dass durch Natriummethylat und Jodmethylat ausser der Carboxyl- noch eine Hydroxylgruppe ätherificirt wurde, hängt wohl mit der Thatsache zusammen, dass mehrwerthige ein-

<sup>1)</sup> A. Hantzsch l. c.

<sup>2)</sup> Hier wird die Formel  $C_{21}H_{22}N_4O_9$  für das Kakothelin angenommen.

basische Säuren Neigung haben, mit mehr als 1 Aequivalent der Metalle Salze zu bilden.

Als Resultate dieser Untersuchungen würden sich folgende ergeben:

1. Das Kakothelin besitzt nicht die Zusammensetzung  $C_{20}H_{22}N_4O_9$ , sondern enthält ein Kohlenstoffatom mehr.

2. Im Brucin<sup>1)</sup> ist ausser dem Chinolin<sup>2)</sup> aller Wahrscheinlichkeit nach ein Dioxymethylphenylpyridin, und demnach im Strychnin ein Phenylpyridin enthalten.

3. Alle bis jetzt erhaltenen und näher untersuchten Abbauprodukte des Brucins sind durch Veränderung des dioxymethylirten Benzol-Restes entstanden. Sie liefern bei der Oxydation sämmtlich den Körper von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}N_2O_4$ <sup>1)</sup>. Wegen dieser Beständigkeit des Brucins ist nach Analogien anzunehmen, dass durchgehend eine ringförmige Anordnung der Atome in diesem Körper vorliegt. Das Gleiche gilt vom Strychnin.

## 99. Heinrich Fasbender: Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit zweiwerthigen Mercaptanen und über Polysulfide.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Auf Grund der Erfahrungen, welche E. Baumann und Andere über Verbindungen der Mercaptane mit Aldehyden und Ketonen gewonnen hatten, habe ich mir die Aufgabe gestellt, von zweiwerthigen Mercaptanen ausgehend, entsprechende Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen darzustellen. Die hierbei zu erwartenden Körper würden nach ihrer Constitution geschlossene Ringe bilden, in welchen zwei

<sup>1)</sup> Loebisch und Schoop, Monatsheft VII, S. 609, bemerkten beim Erhitzen des als braunes Pulver erhaltenen Oxydationsproductes mit Natronkalk Indolgeruch. Letzterer ist mir beim Schmelzen von krystallisirter, analysenreiner Substanz mit Kalihydrat nicht aufgefallen, sondern es entwickelte sich Anfangs starker Ammoniakgeruch, bis dieser mehr und mehr verschwand und anstatt dessen ein chinolinartiger auftrat. Brucin zeigte dies Verhalten nicht.

<sup>2)</sup> Oechsner de Coninck, Compt. rend. 99, 1077—79.