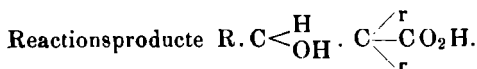


verhalten sich anders, indem mit Aldehyden nicht nur primäre, sondern auch secundäre Säuren reagiren. Dieser Unterschied zwischen Ketonen und Säuren erklärt sich durch den schwächeren Einfluss der Carboxyle auf das benachbarte Kohlenstoffatom, doch giebt sich der stereochemische Einfluss auch hier kund in minderer Stabilität der



Der oben beschriebene Isobutylacetondicarbonsäureester ist mit dem Aethyläther der Tetramethylacetondicarbonsäure isomer, von dem es bewiesen ist, dass einige seiner Ketonreactionen gedämpft sind. Es war von Interesse, diese Reactionen auch hier zu verfolgen.

Der Isobutyläther reagirt mit Phenylhydrazin ebenso leicht, wie der nicht substituirte Acetondicarbonsäureäthylester. Beim Vermischen der Reagentien erwärmt sich das Gemisch beträchtlich (bis 40°) und wird Wasser abgespalten.

Ebenso leicht reagirt Isobutyläther mit Phosphorpentachlorid. Schon in der Kälte geht die Reaction heftig vor sich unter Entwicklung von Salzsäure; auf dem Wasserbade ist die Reaction in einigen Minuten beendet. Die Analyse des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Oels ergab 17.2 pCt. Chlor, was einem Gemisch von Mono- und Dichlorproduct entspricht.

Der Chloräther wird leicht durch Salzsäure verseift; die saure Lösung krystallisirt beim Abdampfen zu nadelförmigen Krystallen der β -Chlorglutaconsäure.

Damit ist wieder einmal bewiesen, dass die schwache Reactionsfähigkeit der tetrasubstituirten Acetondicarbonsäureester nur durch den hohen Grad der Substitution zu erklären ist — also durch den stereochemischen Einfluss.

Odessa, Universität.

378. M. Scholtz: Ueber Bebirin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Im Jahre 1843 untersuchte Maclagan¹⁾ die Rinde eines im britischen Guyana heimischen Baumes, *Nectandra Rodici*, welche als Heilmittel gegen die intermittirenden Fieber dieser Colonie in Gebrauch sein sollte. Maclagan fand in derselben zwei Körper basischer Natur, von denen er den einen, *Sepeerin*, nur als braunen, harzartigen

¹⁾ Ann. d. Chem. 48, 106.

Körper isoliren konnte, während er den andern als amorphes, gelbes Pulver erhielt.

Diese Substanz nannte er Bebeerin, da der Baum, von dem sie stammte, den Namen Bebeerubaum führte. Die Schreibweise Bebeerin ist von denjenigen, die sich nach Maclagan mit diesem Körper beschäftigten, beibehalten worden, doch findet sich in einigen Lehrbüchern auch der Name Bebirin, der auch hier angewendet werden soll. Maclagan schlug in einer späteren, gemeinsam mit Tilley ausgeführten Arbeit¹⁾ vor, zur Trennung des Bebirins von Gerbstoff, welcher ihm hartnäckig anhafte, das aus der schwefelsauren Lösung durch Ammoniak gefällte Alkaloïd mit Bleihydroxyd zu mischen und die Mischung mit absolutem Weingeist auszuziehen. Für die so gewonnene Base stellte er die Formel auf: $C_{35}H_{20}NO_8$ ($C = 6$).

Mit demselben Gegenstande beschäftigte sich später v. Planta²⁾, der, da das von Maclagan eingeschlagene Verfahren noch keine völlige Abscheidung des Gerbstoffes gestattete, dadurch eine innigere Mischung des Alkaloïds mit Bleihydroxyd zu erzielen suchte, dass er das Behirin in Essigsäure löste, die Lösung mit essigsaurem Blei versetzte und so lange Kalilauge hinzufügte, als noch ein Niederschlag von Bebirin-Bleihydroxyd entstand, der nach dem Trocknen mit Aether extrahirt wurde. Dem so gewonnenen weissen, amorphen Pulver schrieb v. Planta die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ zu.

Einige Jahre später untersuchte Walz³⁾ die chemischen Bestandtheile von *Buxus sempervirens*, dessen Rinde und Blätter damals als Heilmittel gegen das Wechselfieber empfohlen wurden. Im Buxbaum hatte zuerst Fauré⁴⁾ ein Alkaloïd, das Buxin, nachgewiesen, welches Walz als ein gelbliches, amorphes Pulver erhielt, und das er als identisch mit Bebirin erkannte. Schliesslich wurde noch das Alkaloïd einer dritten Pflanze mit Bebirin identificirt, nämlich das von Wiggers⁵⁾ in der Wurzel von *Cissampelos Pareira* aufgefundenene Pelosin, für welches Bödeker⁶⁾ die Zusammensetzung $C_{15}H_{21}NO_3$ ermittelte, während Flückiger⁷⁾ seine Identität mit Bebirin und Buxin feststellte. Alle die genannten Forscher betonen die leichte Veränderlichkeit des Alkaloïds, sowie seine Unfähigkeit, zu krystallisiren oder krystallisirte Salze zu bilden.

Heute kommt unter dem Namen Bebeerinum purum ein braunes Pulver in den Handel, das nur zum kleinsten Theil aus der reinen Base besteht und in der Hauptmasse jedenfalls Oxydationsproducte

¹⁾ Ann. d. Chem. 55, 105.

²⁾ Ann. d. Chem. 77, 333.

³⁾ Neues Jahrbuch d. Pharm. 12, 302 u. 14, 15.

⁴⁾ Journ. de Pharm., Juillet 1830.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 33, 81.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 69, 54.

⁷⁾ N. Jahrb. d. Pharm. 31, 257.

derselben darstellt. Hieraus kann man das Bebirin in ziemlich reinem Zustande durch Extraction mit Aether gewinnen, die aber zur völligen Erschöpfung der Masse sehr lange fortgesetzt werden muss, da das Alkaloid, welches hierbei als ein gelbliches Pulver gewonnen wird, in Aether nur wenig löslich ist. Hingegen löst es sich mit Leichtigkeit in Alkohol, um sich beim Verdunsten desselben wieder in amorphem Zustande abzuscheiden. Ebenso verhält es sich gegen Chloroform und Aceton. Bei den Versuchen, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, aus welchem das Alkaloid in krystallisirtem Zustande gewonnen werden kann, stellte es sich heraus, dass dasselbe ein eigenthümliches Verhalten gegenüber dem Methylalkohol zeigt. Es löst sich in demselben, ebenso wie in Aethylalkohol, schon in der Kälte mit Leichtigkeit auf, während sich aber aus der äthylalkoholischen Lösung das Alkaloid erst beim Verdunsten in amorphem Zustande wieder abscheidet, beginnt in der methylalkoholischen Lösung nach kaum einer Minute eine lebhaftete Krystallausscheidung, sodass die Flüssigkeit nach kurzer Zeit in einen Krystallbrei verwandelt ist. Die Krystalle stellen kleine, glasglänzende, völlig farblose Prismen dar, während die braun gefärbte Mutterlauge sämtliche Unreinigkeiten enthält, die dem amorphen Bebirin noch beigemengt waren. Die nächstliegende Vermuthung, dass der krystallisirte Körper Krystallalkohol enthalte, bestätigte sich nicht. Vielmehr lässt sich derselbe bis über 200° ohne Veränderung erhitzen und giebt Analysenzahlen, welche scharf auf die von Bödeker und Flückiger für Bebirin aufgestellte Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ stimmen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}NO_3$.

Procente: C 72.24, H 7.02, N 4.68.

Gef. » » 72.27, 72.17, » 7.07, 7.31, » 4.82.

Der Körper stellt mithin eine krystallisirte Modification des Bebirins dar, welche ganz andere physikalische Eigenschaften zeigt, als das amorphe Alkaloid. Während dieses bei 180° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt des krystallisirten Körpers bei 214° . Das amorphe Bebirin löst sich in Aethylalkohol mit grosser Leichtigkeit, das krystallisirte hingegen ist darin schwer löslich. Auch in Methylalkohol löst es sich selbst beim Kochen nur wenig. Aus beiden Alkoholen scheidet es sich beim Erkalten wieder in krystallisirtem Zustande aus. Ganz anders verhält es sich gegen Aceton und Chloroform. In diesen löst es sich in reichlicher Menge, um beim Verdunsten des Lösungsmittels in amorphem Zustande zurückzubleiben, und zeigt dann wieder den niedrigen Schmelzpunkt. Die eigenthümliche Wirkung des Methylalkohols zeigt sich noch deutlicher, wenn man das amorphe Alkaloid in Aethylalkohol löst und einige Tropfen Methylalkohol hinzufügt. Die Krystallausscheidung geht dann bedeutend langsamer vor sich, aber schliesslich wird alles Bebirin in den krystallisirten

Zustand übergeführt. Lässt man die salzsaure Lösung des krystallisierten Bebirins verdunsten, so hinterbleibt auch das salzsaure Salz in krystallisiertem Zustande, und zwar in sehr kleinen, büschelförmig zusammenstehenden Nadeln, die bei 259—260° schmelzen. Hingegen konnten die Metaldoppelsalze bisher nicht krystallisiert erhalten werden.

Das Verhalten der Base gegen salpetrige Säure liess erkennen, dass das Stickstoffatom ein tertiäres ist. Dementsprechend bildet sie, mit Methylalkohol und Jodmethyl mehrere Stunden auf 100° erhitzt, ein Jodmethylat, welches in feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert und bei 268—270° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$.

Procente: C 51.70, H 5.44, J 28.79.

Gef. » » 51.46, » 5.59, » 28.64.

Zur Feststellung der Natur der Sauerstoffatome des Bebirins wurde dasselbe mehrere Stunden mit Salzsäure im geschlossenen Rohre erhitzt, doch fand hierbei die Bildung von Chlormethyl oder Chloräthyl nicht statt. Die Löslichkeit des Alkaloids in Natronlauge machte es wahrscheinlich, dass dasselbe eine Hydroxylgruppe von Phenolnatur enthält, doch war die Darstellung einer Acetyl- und Benzoylverbindung wegen der leichten Zersetzlichkeit des Alkaloids nicht ohne Schwierigkeiten. Wird dasselbe längere Zeit mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so entsteht ein weisser, amorpher Körper, der keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, sich weder in Säuren, noch in Alkalien, sehr leicht aber in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löst. Derselbe konnte bisher nicht in einheitlichem Zustande erhalten werden, sondern gab bei wiederholter Darstellung stets verschiedene Analysenzahlen. Die Darstellung einer Acetylverbindung gelingt aber, wenn man das krystallisierte Bebirin in Essigsäureanhydrid löst und nur kurze Zeit auf 40—50° erwärmt. Man erhält dann eine bei 147—148° schmelzende Verbindung, die sich nicht mehr in Natronlauge, aber mit Leichtigkeit in Säure löst und, wie die Analyse zeigt, ein Monoacetylderivat des Bebirins darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}NO_3 \cdot COCH_3$.

Procente: C 70.38, H 6.74.

Gef. » » 70.28, » 6.78.

Auch die Benzoylverbindung konnte nicht auf dem gewöhnlichen Wege hergestellt werden, da beim Behandeln des Bebirins mit Natronlauge und Benzoylchlorid stets chlorhaltige Producte erhalten wurden. Erwärmt man aber das Alkaloid einige Zeit mit Benzoëssäureanhydrid bis zum Schmelzen des Gemisches, so erhält man eine bei 139—140° schmelzende Monobenzoylverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}NO_3 \cdot COC_6H_5$.

Procente: C 74.44, H 6.20, N 3.46.

Gef. » » 74.19, » 6.36, » 3.43.

Demnach gehört eins der drei Sauerstoffatome des Bebirins einer Hydroxylgruppe an. Eine Aldehyd- oder Ketongruppe konnte nicht nachgewiesen werden. Ebenso wenig gelang eine Spaltung des Alkaloïds durch Erwärmen mit wässrigen Alkalien. Der Versuch, durch Oxydation zu gut charakterisirten Abbauprodukten zu gelangen, scheiterte anfangs an der ausserordentlich grossen Empfindlichkeit des Alkaloïds gegen Oxydationsmittel. Beim Erwärmen selbst mit verdünnter Salpetersäure wird ein Körper saurer Natur in braunen, amorphen Flocken gefällt, durch übermangansaures Kali und Chromsäure wird die Base vollständig zerstört. Schliesslich gelang es durch Einwirkung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung ein einheitliches Oxydationsproduct zu erhalten. Die Base wurde in Natronlauge gelöst und mit Ferricyankalium versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde durch Zusatz von Chlorammonium ein gelber Körper basischer Natur ausgefällt, der, aus Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisirt, oberhalb 260° verkohlt, ohne zu schmelzen. Wie die Analyse zeigt, ist der Körper durch Entziehung von 2 Atomen Wasserstoff und Eintritt eines Atoms Sauerstoff aus Bebirin entstanden:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}N_3O_4$.

Procente: C 69.00, H 6.07, N 4.47.

Gef. » » 69.07, 68.88, » 6.30, 6.28, » 4.48.

Das Bebirin ist optisch activ, und zwar dreht es den polarisirten Lichtstrahl stark nach links. Die Drehung einer 1.6 procentigen absolut alkoholischen Lösung von 28° betrug im Decimeterrohr -3.835 , woraus sich berechnet $[\alpha]_D = -298$.

379. Clemens Montemartini: Ueber Dimethyl-2-3-pentandisäure (α - β -Dimethylglutarsäure).

(Eingegangen am 3. August.)

In einem in den »Rendiconti dell' Accademia dei Lincei« erschienenen Aufsatz¹⁾ habe ich gezeigt, dass man bei der Einwirkung des Natriummethylmalonsäureesters auf den Ester der γ -Chlorbuttersäure zwei Säuren erhält, von welchen die eine fest, krystallinisch, mit dem Schmelzpunkte bei 63° war und als α -Methyladipinsäure charakterisirt wurde (welche vor einiger Zeit von Perkin auf anderem Wege erhalten worden war²⁾), die andere dagegen war flüssig und konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

¹⁾ Vol. IV, 110.

²⁾ Chemiker-Ztg. 1895, 115.