

31. P. Karrer: Über Chelerythrin.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. November 1916.)

Das Papaveraceen-Alkaloid Chelerythrin ist bis heute sehr wenig untersucht worden. Eigentlich das einzige, was wir von ihm wissen und im wesentlichen E. Schmidt und seiner Schule verdanken, ist die empirische Zusammensetzung, sowie diejenige einiger Salze und Doppelsalze.

Mich interessierte dieses Alkaloid, abgesehen von anderen Eigenchaften, hauptsächlich noch deshalb, weil die farblose Alkaloidbase intensiv gefärbte gelb-orange Salze liefert, eine Eigenschaft, die wir sonst bei keinem anderen Alkaloid antreffen, und die auf interessante und besondere Verhältnisse hinzuweisen schien.

E. Schmidt¹⁾ hat mit seinen Mitarbeitern, König, Tietz und R. Fischer, für Chelerythrin die empirische Formel $C_{21}H_{17}NO_4$ aufgestellt, die sich namentlich aus der Analyse der Salze mit Mineralsäuren ergab. Für eine aus alkoholhaltigen Medien umkristallisierte Chelerythrinbase stimmte die Analyse auf die Bruttoformel $C_{21}H_{17}NO_4, C_2H_5.OH$, während ein anderes Präparat der Chelerythrinbase, das nicht mit Alkohol in Berührung gekommen war, die Zusammensetzung $C_{21}H_{17}NO_4, \frac{1}{2} H_2O$ aufwies.

Die Methoxylbestimmung, von Tietz ausgeführt, ergab zwei Methoxylgruppen.

Wenn ich noch anfühe, daß E. Schmidt salzaures, jodwasserstoffsäures Chelerythrin, ferner Chelerythrin-Platinchlorid und Chelerythrin-Goldchlorid untersucht und beschrieben hat, so dürfte die ganze neuere Literatur über diese Pflanzenbase erwähnt worden sein.

Zu meinen Untersuchungen benutzte ich ein Präparat der Firma E. Merck, das durch vielfältige Krystallisation gereinigt worden war. Die Angaben von Schmidt und seinen Schülern konnte ich alle im wesentlichen bestätigen. Im besonderen wies die Analyse der Chelerythrin-salze auf die Formel $C_{21}H_{17}ON_4, HX$, diejenige der alkoholhaltigen Chelerythrinbase auf die Formel $C_{21}H_{17}NO_4, C_2H_5.OH$ und diejenige eines Chelerythrin-präparates, das nie mit Alkohol in Berührung gekommen war, auf die Formel $C_{21}H_{17}NO_4, \frac{1}{2} H_2O$.

Auffällig erscheint nun vor allem, worauf schon Schmidt hingewiesen hat, daß das eine Moleköl Alkohol des alkoholhaltigen Präparates und das $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser des wasserhaltigen Präparates auch bei Temperaturen bis zu 150° nicht abgegeben werden. Da-

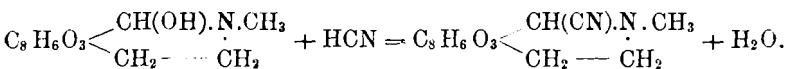
¹⁾ Ar. 231, 150 u. ff. [1893]; 239, 412 [1901].

gegen wird der Alkohol durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt und kann dann durch Geruch und Jodoform-Probe nachgewiesen werden. Die Eigenschaft, daß Alkohol und Wasser selbst bei der hohen Temperatur von 150° nicht entweichen, dürfte wohl den Schluß zulassen, daß es sich hier nicht um Krystallwasser und Krystallalkohol handelt, sondern daß Wasser und Alkohol in festerer, chemischer Bindung stehen. Auffällig und unbedingt weiterer Aufklärung bedürftig bleibt die Tatsache, daß $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser 1 Mol. Alkohol vertreten soll.

Das Chelerythrin hat sich als eine sehr reaktionsfähige Substanz erwiesen.

Wenn man eine Lösung von Chelerythrin-Chlorhydrat in Wasser mit einer Cyankaliumlösung versetzt, so fällt augenblicklich ein rein weißer Niederschlag aus. Er gibt mit Säuren keine Färbung mehr, löst sich auch darin nicht mehr auf, ist also kein Chelerythrin mehr. Die Analyse stimmte scharf auf die Formel $C_{22}H_{18}N_2O_4$, es ist also ein Cyanrest eingetreten. Die Formel der Verbindung darf deshalb aufgelöst werden in $C_{21}H_{18}NO_4 \cdot CN$. Für was für ein Atom oder was für eine Atomgruppe tritt nun der Cyanrest substituierend ein?

Wir kennen andere Alkalioide, wie z. B. das Kotarnin, wo solche Cyanderivate sich ganz ähnlich leicht und nach derselben Methode bilden wie hier beim Chelerythrin. Dort wird jeweilen eine Hydroxylgruppe durch den Cyanrest ersetzt:



An ähnliche Verhältnisse könnte man darum auch beim Chelerythrin denken, dann müßten wir dem Chelerythrin aber die Formel $C_{21}H_{17}NO_4 + H_2O = C_{21}H_{19}NO_5$ zuweisen. Wir werden weiter unten wieder darauf zurückkommen.

Natürlich wäre auch denkbar, wenn auch weniger wahrscheinlich, daß der Cyanrest für ein Wasserstoffatom substituierend eintritt, wie das u. a. bei manchen Pyropin- und Acridinfarbstoffen u. a. bekannt ist¹⁾). Eine Eutscheidung zwischen diesen Möglichkeiten soll hier vorerst nicht versucht werden.

Zu entscheiden wäre noch die Frage, ob der Cyanrest an einem Kohlenstoffatom oder an dem Stickstoffatom sitzt, oder ob zwischen den beiden Formen (wie z. B. beim Cyan-kotarnin) Tautomerie herrscht²⁾.

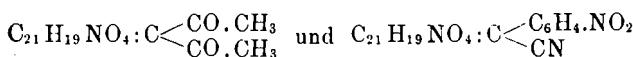
¹⁾ Vergl. z. B. P. Ehrlich u. L. Benda, B. 46, 1931 u. ff. [1913].

²⁾ Hantzsch u. Kalb, B. 32, 3131 [1899]; 33, 2203 [1900]. M. Freund, Preuß u. Bamberg, B. 33, 2201 [1900]; 35, 1739 [1902].

Unser Cyanid aus dem Chelerythrin enthält die Cyangruppe jedenfalls viel fester gebunden, als das Cyan-kotarnin. Eine alkoholische Lösung von Silbernitrat scheidet allerdings beim Kochen schnell Silbercyanid aus, aber durch alkoholische Lauge wird Cyan in merkbarem Betrag nicht abgespalten, durch kochende konzentrierte Salzsäure wird das Cyanid nur sehr langsam unter Rückbildung von Chelerythrin zersetzt, verdünnte Säuren sind ohne jeden Einfluß. Aus allem darf geschlossen werden, daß eine *C*-Cyanverbindung vorliegt. Die Möglichkeit einer Tautomerie mit einem *N*-Cyanderivat soll indessen nicht bestritten werden.

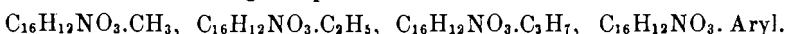
Chelerythrin gibt mit Phenylhydrazin ein schön krystallisiertes Phenylhydrazon; die Pflanzenbase enthält demnach eine Aldehyd- oder Ketongruppe. Das Phenylhydrazon des Chelerythrins besitzt die Bruttoformel $C_{21}H_{19}NO_4:N.NH.C_6H_5$.

Als Carbonylverbindung reagiert Chelerythrin auch sehr leicht mit Körpern, die saure Methylengruppen enthalten. Die Kondensationsprodukte mit Acetyl-aceton und *p*-Nitro-benzylcyanid wurden näher untersucht. Ihnen kommen die Formeln:



zu. Sie haben, wie das Cyanid des Chelerythrins keine basischen Eigenschaften mehr, lösen sich also nicht mehr in Säuren, obgleich der Stickstoff im Molekül nicht verändert wurde.

Mit Grignard-Lösung reagiert Chelerythrin leicht unter geringer Gasentwicklung. Beim Zersetzen mit Wasser und Abdampfen der Ätherauszüge bleiben die neuen Verbindungen krystallisiert zurück. Ihre Zusammensetzung entspricht den Formeln



Sie enthalten also alle das gemeinsame Radikal $C_{16}H_{12}NO_3$, das sich von den in Frage stehenden Chelerythrinformeln $C_{21}H_{17}NO_4$ oder $C_{21}H_{19}NO_5$ durch ein Weniger der Gruppe C_5H_5O resp. $C_5H_7O_2$ unterscheidet. Es liegt hier der eigenartige Fall vor, daß durch das Grignard-Reagens die Abspaltung einer Kohlenstoffkette erfolgt, über deren Natur allerdings noch nichts ausgesagt werden kann. Um eine Bezeichnungsweise zu haben, nenne ich das Radikal $C_{16}H_{12}NO_3$. Chelalbin, die einzelnen Verbindungen, also Methyl-chelalbin, Äthyl-chelalbin usw. Sie haben keine basischen Eigenschaften mehr und lösen sich in Säuren nicht mehr auf, obgleich der Stickstoff des Chelerythrins in ihnen erhalten ist.

Durch saure Reduktionsmittel, wie Zinn oder Zink und Salzsäure wird Chelerythrin reduziert. Es wurde bisher eine gut krystallisierte Verbindung isoliert, deren Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{19}NO_4$

entspricht, die also anscheinend durch Reduktion der Carbonylgruppe des Chelerythrins zur Alkoholgruppe entstanden ist. Auch diese als Hydro-chelerythin zu bezeichnende Verbindung hat keine basischen Eigenschaften mehr.

Versuche, Chelerythin zu methylieren, fielen negativ aus, ebenso der Versuch, mittels Jodlösung ein Oxydationsprodukt zu gewinnen.

Aus den mitgeteilten experimentellen Tatsachen ergibt sich nun Folgendes: Die Analysen des Cyanids, des Phenylhydrazons und der Verbindungen von Chelerythin mit Methylenkörpern könnten zur Annahme verleiten, als ob in allen diesen Derivaten einfach eine Addition von HCN, $\text{H}_2\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$ resp. Methylenverbindungen an das Chelerythinmolekül $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ stattgefunden hätte. Da aber von den Eigenschaften dieser Körper keine einzige für, dagegen sehr zahlreiche gegen Additionsverbindungen sprechen, so bleibt uns nur die Annahme übrig, daß das Chelerythin auch in der Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (d. h. mit 1 H_2O mehr) auftreten kann, wenn wir nicht die vorerst etwas willkürliche Annahme machen wollen, daß die oben angeführten Chelerythin-Derivate alle ein besonders gebundenes Mol. Wasser enthalten, wie wir das allerdings für das Chelerythin selbst auch annehmen.

Der zweite Schluß, den wir ziehen dürfen, ist folgender: Es wurde gezeigt, daß Chelerythin eine Keton- oder Aldehydgruppe enthält. Bei allen Reaktionen, welche diese Carbonylgruppe verändern, bekommt man Verbindungen, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzen, obgleich an ihrem Stickstoff keine Veränderung eingetreten ist. Das Cyanid des Chelerythrins, die Kondensationsprodukte aus Methylenverbindungen und Chelerythin, die homologe Reihe der Alkyl- und Aryl-chelalbine, das Dihydro-chelerythin, sie alle sind keine Basen mehr. Daraus folgt, daß im Chelerythin nicht das Stickstoffatom, sondern eine andere Gruppe Träger der basischen Funktion sein muß, oder mit anderen Worten: Chelerythin ist das erste und wohl auch einzige Alkaloid, in welchem die basische Funktion nicht vom Stickstoff, sondern von einem anderen Atom erfüllt wird. Welcher Art dieses Atom ist, muß die weitere Untersuchung zeigen. Unter allem Vorbehalt möchte ich die Vermutung aussprechen daß es sich vielleicht um ein basisches Sauerstoffatom handelt. Das würde erklären, warum die Basizität der Chelerythin-Derivate immer dann verschwindet, wenn die Carbonylgruppe verändert resp. in eine andere Funktion übergeführt wird. Ferner läßt sich auf Grund dieser Annahme verstehen, warum die Chelerythrinbase farblos, die Salze aber intensiv gefärbt sind: Oxoniumsalze können farbig sein, gewöhn-

liche, durch Absättigung des Stickstoffs entstandene doch wohl nicht. Manche Salze, z. B. das Chlorhydrat, des Chelerythrins sind auch gegen höhere Temperaturen merkwürdig unbeständig, im Gegensatz zu der so äußerst beständigen Base. Das Chlorhydrat wird schon bei 100° mißfarbig braun, zersetzt sich und wird in Wasser teilweise unlöslich, selbst wenn man noch mehr Säure zufügt. Es muß demnach schon bei 100° eine weitgehende Veränderung eingetreten sein, die aus der Auffassung als Oxoniumsalz leicht, sonst aber kaum erklärlieb ist. Von vielen Oxoniumsalzen ist bekannt, daß sie das Säuremolekül leicht abgeben.

Es sei ferner noch darauf hingewiesen, daß wir das alkoholhaltige Chelerythrin dann am besten wohl auch als oxoniumartige Verbindung auffassen, in welcher das Alkoholmolekül von dem basischen Sauerstoff gebunden wird. Das erklärt dann zur Genüge die feste Bindung.

Experimenteller Teil.

Chelerythrin.

Chelerythrin, von der Firma E. Merck bezogen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert (man löst in heißem 96-prozentigen Alkohol und verdünnt mit heißem Wasser), schmolz einmal bei 172°, eine andere Probe bei 175°. Letzteres Präparat wurde daraufhin nochmals aus etwas verdünnterem Alkohol umkristallisiert, wonach es schon bei 160° zusammenfloß. Der Schmelzpunkt variiert somit sehr mit der Art des Krystallisationsmittels. Aus 96-prozentigem Alkohol umkristallisiert, zeigte Chelerythrin z. B. einmal den Schmelzpunkt von 182°.

Die Analyse obiger Präparate verschiedener Darstellung ergab:

| | |
|---|--------------------|
| 0.1122 g Sbst.: 0.2904 g CO ₂ , 0.0540 g H ₂ O. — } | aus verdünntem |
| 0.1405 g Sbst.: 0.3607 g CO ₂ , 0.0747 g H ₂ O. — } | Alkohol. |
| 0.1667 g Sbst.: 0.4287 g CO ₂ , 0.0833 g H ₂ O. — } | aus 96-prozentigem |
| 0.1666 g Sbst.: 2.25 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl. | Alkohol |

C₂₁H₁₇NO₄, C₂H₅.OH. Ber. C 70.23, H 5.85, N 3.56.
Gef. » 70.58, 70.02, 70.14, » 5.35, 5.95, 5.59, » 3.78.

Ein Präparat, das einmal aus 96-prozentigem Alkohol und hierauf 4-mal aus Essigester umkristallisiert worden war, schmolz bei 199° (unkorr.) und gab folgende Analysenzahlen:

0.0990 g Sbst.: 0.2551 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 5.2 ccm N (28°, 750 mm). — 0.1624 g Sbst.: 1.9 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Säure.

C₂₁H₁₇NO₄, C₂H₅.OH. Ber. C 70.23, H 5.85, N 3.56.
Gef. » 70.28, » 5.92, » 3.82, 3.28.

Alkoholfreies Chelerythrin wurde dargestellt, indem das schön krystallisierte Chlorhydrat in Wasser gelöst und hierauf mit Soda

(unter Kühlung) die Base gefällt wurde. Ein Präparat schmolz bei 244°, das andere bei 250°. Die Analyse ergab:

0.1524 g Sbst.: 0.3932 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.0988 g Sbst.: 0.2550 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

C₂₁H₁₇NO₄, 1/2H₂O. Ber. C 70.78, H 5.06.
Gef. » 70.36, 70.39, » 5.12, 4.72.»

Das Chlorhydrat selbst, das 48 Stunden lang im Hochvakuum (1 mm Druck) über Phosphorpentoxyd und Stangenkali getrocknet war, zeigte folgende Zusammensetzung:

0.1632 g Sbst.: 0.3744 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 0.0541 g AgCl.

C₂₁H₁₇NO₄, H₂O, HCl. Ber. C 62.76, H 4.98, Cl 8.84.
Gef. » 62.57, » 4.68, » 8.86.

Wurde dagegen 5 Tage lang getrocknet, so entwich auch noch das letzte Molekül Wasser, so daß die Verbindung jetzt die Zusammensetzung C₂₁H₁₇NO₄, HCl aufwies.

0.1546 g Sbst.: 0.0565 g AgCl. — 0.1504 g Sbst.: 0.0580 g AgCl.
C₂₁H₁₇NO₄, HCl. Ber. Cl 9.21. Gef. Cl 9.03, 9.5.

Cyanid aus Chelerythrin.

Zur Darstellung wurde 1 g alkoholfreies Chelerythrin in etwas Wasser und der gerade zur Lösung notwendigen Menge Salzsäure gelöst und zu dieser warmen, orangefarbenen Lösung eine solche von 2 g Cyankalium gefügt. Die gelbrote Farbe verschwindet momentan, und es fällt ein rein weißer amorpher Niederschlag aus, der sich in Säuren nicht mehr löst, davon auch nicht mehr gelb gefärbt wird, also kein unverändertes Ausgangsprodukt mehr enthalten kann. Er schmolz nach dem Trocknen bei 120° bei 222°. Aus verdünntem Alkohol (man löst in Alkohol und verdünnt die heiße Flüssigkeit mit heißem H₂O) krystallisiert dieses Cyanerivat in Täfelchen und Blättchen, die den Schmelzpunkt von 221° aufwiesen, der sich also durch das Umkrystallisieren nicht verändert hatte. Die Analyse ergab:

0.1635 g Sbst.: 0.4212 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1087 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 740 mm).

C₂₂H₁₈N₂O₄. Ber. C 70.58, H 4.81, N 7.46.
Gef. » 70.26, » 4.76, » 7.57.

Bei der Darstellung eines anderen Präparates wurde von einem bei 199° schmelzenden Chelerythrin ausgegangen, das nach der oben gegebenen Vorschrift durch Krystallisation aus Alkohol und Essigester erhalten worden war. Im übrigen wurde ganz ebenso verfahren. Dieses Cyanid schmolz nach der Krystallisation aus Alkohol und nach dem Trocknen bei 120° bei 248°. Auch hier also ein Unterschied der

Schmelzpunkte, je nach der Vorbehandlung des Chelerythrins. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{22}H_{18}N_2O_4$ sehr gut stimmende Werte:

0.1606 g Sbst.: 0.4163 g CO_2 , 0.0741 g H_2O . — 0.1584 g Sbst.: 0.4094 g CO_2 , 0.0629 g H_2O . — 0.0532 g Sbst.: 3.7 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{22}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 70.58, H 4.81, N 7.46.
• Gef. » 70.70, 70.49, » 5.16, 4.44, » 7.76.

Das so aus Chelerythrin gewonnene Cyanid ist eine farblose Substanz ohne basische Eigenschaften. In Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung scheidet beim Zusatz von Silbernitrat beim Kochen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einigem Stehen Silbercyanid aus. Durch verdünnte Salzsäure wird die Cyanverbindung nicht angegriffen, konzentrierte Säure bewirkt beim längeren Kochen Spaltung unter Rückbildung von Chelerythrin. Gegenüber Natronlauge ist die Substanz recht indifferent.

Chelerythrin-phenylhydrazon.

Zur Darstellung werden 0.5 g Chelerythrin in ca. 30 ccm Alkohol unter Zusatz von 1 ccm Eisessig gelöst, hierauf eine Lösung von 10 Tropfen Phenylhydrazin und 6 Tropfen Eisessig in 2 ccm Wasser zugefügt und dieses Gemisch 5 Minuten im Kochen erhalten. Beim Erkalten und Anreiben der Glaswand krystallisiert dann das Phenylhydrazon schnell aus, es ist rein weiß. Der Schmelzpunkt wechselt, je nachdem was für ein Chelerythrinpräparat als Ausgangsprodukt verwendet wurde. So schmolz das Hydrazon des Chelerythrins von 199° bei 158°.

Zur Analyse wurde teils das direkt auskrystallisierte, mit Alkohol ausgewaschene und bei 90—100° getrocknete Präparat, teils ein solches, das nochmals aus Alkohol umkrystallisiert worden war, verwendet. Auch wurden Phenylhydrazone verschieden hoch schmelzender Präparate benutzt.

0.1639 g Sbst.: 0.4263 g CO_2 , 0.0822 g H_2O . — 0.1530 g Sbst.: 0.3975 g CO_2 , 0.0804 g H_2O . — 0.1600 g Sbst.: 0.4176 g CO_2 , 0.0780 g H_2O . — 0.1860 g Sbst.: 14.3 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{21}H_{19}NO_4$: N.NH.C₆H₅.

Ber. C 71.17, H 5.53, N 9.23.
Gef. » 70.94, 70.86, 71.18, » 5.61, 5.88, 5.46, » 8.72.

Das Chelerythrin-phenylhydrazon färbt sich schon nach kurzer Zeit (einigen Tagen) selbst im Hochvakuum gelb und endlich braun; es tritt dabei Zersetzung ein.

Verbindung aus Chelerythrin und Acetylaceton.

Zu einer Lösung von 1 g Chelerythrin in 100 ccm Alkohol werden 2.5 g Acetylaceton und 2 ccm doppeltnormaler Sodalösung zuge-

fügt und dieses Gemisch 2 Minuten im Sieden erhalten. Hierauf wird heiß filtriert. Beim Erkalten krystallisieren schneeweisse, große, filzige Nadeln aus, sie werden abgenutscht und mit Alkohol, dann mit Wasser sehr gut ausgewaschen. Aus Alkohol wird umkrystallisiert und bei 110° getrocknet.

Dieses Anhydroprodukt löst sich in Säuren nicht mehr, wird auch von ihnen nicht gelb gefärbt oder erst beim Kochen, wobei voraussichtlich Spaltung in die Komponenten erfolgt. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{21}H_{19}NO_4:C(CO.CH_3)_2$.

0.1587 g Sbst.: 0.4067 g CO_2 , 0.0789 g H_2O . — 0.1748 g Sbst.: 0.4472 g CO_2 , 0.0851 g H_2O . — 0.1212 g Sbst.: 3.7 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{21}H_{19}NO_4:C(CO.CH_3)_2$. Ber. C 69.78, H 5.63, N 3.13.
Gef. » 69.89, 69.77, » 5.56, 5.45, » 3.47.

Verbindung aus Chelerythrin und *p*-Nitro-benzylcyanid.

Man gewinnt die Verbindung, indem man 1 g Chelerythrin und 1 g *p*-Nitro-benzylcyanid in 100 ccm Alkohol mit 2 ccm doppelnormaler Sodalösung kocht. Beim Erkalten der filtrierten Flüssigkeit krystallisiert dann das Anhydroprodukt aus. Es ist gelblich, unlöslich in Säuren, hat keine basischen Eigenschaften mehr.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.1126 g Sbst.: 18.5 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{21}H_{19}NO_4:C< \begin{matrix} C_6H_4.NO_2 \\ CN \end{matrix}$. Ber. N 8.25. Gef. N 8.58.

Methyl-chelalbin.

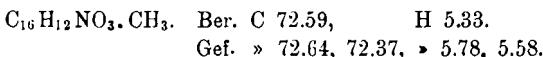
Aus 1.2 g Magnesiumspänen, 5.6 g Jodmethyl und absolutem Äther wird eine Grignard-Lösung bereitet. Hierauf werden 2 g alkoholfreies Chelerythrin als feines Pulver eingetragen. Beim Eintragen des Chelerythrins färbt sich dieses zuerst für einen Augenblick rotgelb. Die Farbe ist die gleiche wie diejenige der Chelerythrin-salze. Vielleicht röhrt die Färbung von einer intermediär entstehenden Additionsverbindung her, von einer Art Oxoniumverbindung mit dem organischen Magnesiumsalz. Nach Bruchteilen einer Sekunde verschwindet die Farbe wieder, man beobachtet schwache Gasentwicklung. Dann wird noch 5 Minuten auf dem Wasserbade gekocht, hierauf mit Wasser zersetzt, gut durchgemischt und die Ätherschicht abgetrennt. Diese hinterlässt nach dem Trocknen und Abdunsten weiße Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Der Schmelzpunkt differiert sehr mit dem Krystallisierungsmittel.

Das Methyl-chelalbin ist ein rein weißer, schön krystallisierter Körper, der keine basischen Eigenschaften mehr aufweist. Die Ver-

bindung ist in verdünnten Säuren ganz unlöslich, in konzentrierten löst sie sich beim Erhitzen, fällt jedoch beim Verdünnen wieder aus. Äther löst sie sehr leicht auf, Alkohol viel schwerer.

Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.1610 g Sbst.: 0.4288 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.1639 g Sbst.: 0.4349 g CO₂, 0.0817 g H₂O.



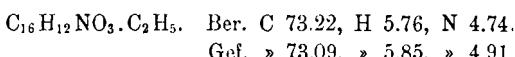
Äthyl-chelalbin.

Die Darstellung geschieht analog derjenigen des Methylchelalbins. Man verwendet 1.2 g Magnesium, 6.2 g Jodäthyl, 2 g Chelerythrin (alkoholfrei). Auch hier färbt sich das Chelerythrin beim Eintragen auf einen Augenblick orange. Der abgedunstete Äther hinterläßt weiße Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Das Äthyl-chelalbin gibt mit Säuren keine Färbung. Es ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, löst sich in mäßig konzentrierter erst beim Kochen und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Der basische Charakter ist ganz verschwunden.

Zur Analyse wurde bei 115° getrocknet.

0.1656 g Sbst.: 0.4438 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.1150 g Sbst.: 5.0 ccm N (21°, 756 mm).

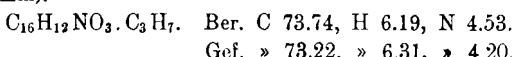


Propyl-chelalbin.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wird wie bei den niedrigeren Homologen verfahren. Man verwendet eine Grignard-Lösung aus 1.2 g Magnesium, 7 g Propyljodid, ferner 2 g Chelerythrin. Die Aufarbeitung geschieht wie oben. Aus 96-proz. Alkohol krystallisiert die Verbindung sehr schön. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, gibt mit Säuren keine Färbung und löst sich darin nicht auf.

Die Analyse des bei 115° getrockneten Präparates ergab:

0.1642 g Sbst.: 0.4408 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.1109 g Sbst.: 4.2 ccm N (23°, 748 mm).



Die Schmelzpunkte der homologen Reihe der Alkyl-chelalbine sind durchweg abhängig von dem Krystallisationsmittel, ferner dem Schmelzpunkt des benutzten Chelerythrins usw. Die Schmelzpunkte fallen mit der homologen Reihe, so daß z. B. die Propylverbindung den

niedrigsten Schmelzpunkt innerhalb der drei oben beschriebenen Isomeren zeigt.

Reduktion des Chelerythrins. Dihydro-chelerythrin.

2 g Chelerythin werden in 400 ccm Wasser und 70 ccm Salzsäure ($s = 1.12$) heiß gelöst und in die siedende Flüssigkeit in nicht zu großen Portionen gekörntes Zink oder Zinkstaub eingetragen und die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis die anfangs orange gefärbte Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. Die ganze Reduktion dauert gewöhnlich 2–3 Stunden. Dann wird die noch stark saure Lösung ausgeäthert und der Äther verdampft. Beim Anreiben krystallisiert hierauf die Substanz. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert und zeigt den Schmelzpunkt von 143–144°. Der neue Körper ist rein weiß, in Säuren unlöslich und wird davon nicht gefärbt. Er soll noch genauer untersucht werden.

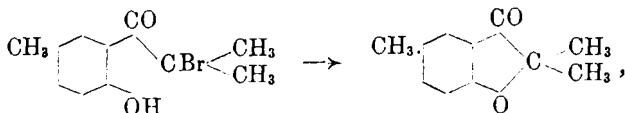
0.1901 g Sbst.: 0.5033 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 4.5 ccm N (19°, 756 mm).

C₂₁H₁₉NO₄. Ber. C 72.17, H 5.48, N 4.01.
Gef. » 72.21, » 5.57, » 4.36.

**32. K. v. Auwers: 1.1.4-Trimethyl-cumaranon und
3.6-Dimethyl-chromanon.**

(Eingegangen am 23. Dezember 1916.)

Vor einiger Zeit¹⁾) teilte ich mit, daß die Überführung des *o*-[α -Brom-isobutyro]-*p*-kresols in ein dreifach methyliertes Cumaranon,



unerwartete Schwierigkeiten bot, denn bei der Behandlung des bromierten Ketons mit Ätzalkalien, Alkalicarbonaten oder Natriumacetat, Mitteln, die in ähnlichen Fällen glatt zum Ziel führen, wurde lediglich das Bromatom gegen Hydroxyl ausgetauscht. Erst durch Kochen mit Dimethyl- oder Diäthylanilin konnte der Ringschluß erzwungen werden.

¹⁾ B. 47, 2334 [1914].