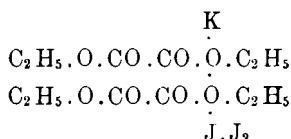


halogeniden¹⁾. Wie in diesen Fällen dürfte auch hier eine Oxoniumverbindung²⁾ vorliegen, für die die Strukturformel:



wahrscheinlich ist. Auch hier ist es ätherartig gebundener Sauerstoff, welcher die Tendenz zur Betätigung von vier Valenzen zeigt.

Es sind Anzeichen vorhanden, daß die Fähigkeit zur Bildung von Oxoniumperjodiden eine allgemeine Eigenschaft der Carbonsäureester ist, und daß die betreffenden Additionsverbindungen nur durch den Grad der Dissoziation unterschiedlich sind. Die Untersuchungen, die auch für die Theorie der Esterifizierung und Verseifung von Belang sind, werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

87. P. Karrer: Über die Brechwurzel-Alkaloide. II.³⁾

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

(Eingegangen am 3. März 1917.)

Carr und Pyman⁴⁾ hatten durch Oxydation von Emetin mit Ferrichlorid gelbe Salze einer Base gewonnen, die sie als »Rubremetin« bezeichneten und für die sie die Zusammensetzung $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4$, HX ermittelten⁴⁾. Sie faßten diese Verbindungen als Salze einer quaternären Ammoniumbase auf, die zwar nicht durch Soda, wohl aber durch Natronlauge zerlegt würden.

In meiner ersten Mitteilung über die Brechwurzel-Alkaloide hatte ich ein durch Oxydation von Emetin mit Jodlösung erhaltenes gelbes Jodid einer quaternären Base beschrieben, das als Dehydroemetinjodid bezeichnet worden war. Es war jedoch gegen Natronlauge völlig indifferent, ließ sich sogar daraus umkrystallisieren, weshalb es als verschieden von dem Rubremetinjodid der englischen Forscher aufgefaßt werden mußte.

Der nähere Vergleich der beiden Verbindungen hat nun ergeben, daß ein Unterschied nicht besteht, und daß Rubremetin von Carr

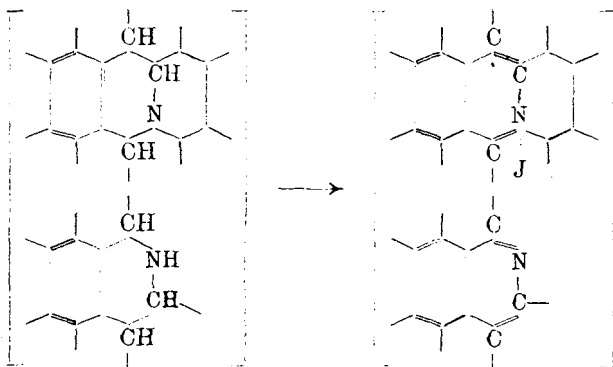
¹⁾ G. Stadnikoff, B. 47, 2133 [1914].

²⁾ Vergl. auch F. Henrich, Theorien der organischen Chemie (Braunschweig 1912), 316.

³⁾ I. Mitt., B. 49, 2057 [1916]. ⁴⁾ Soc. 105, 1591 u. ff.

und Pyman mit meinem Dehydroemetin identisch ist. Meine früheren Angaben über die Eigenschaften der Salze des Dehydroemetins kann ich in vollem Umfange aufrecht erhalten. Die Salze werden durch Natronlauge nicht zerlegt, lassen sich aus verdünnter Natronlauge umkrystallisieren. Durch stärkere Natronlauge werden sie dagegen aus den wäßrigen Lösungen einfach ausgesalzen und fallen, wie die Analyse zeigte, unverändert aus. Dies mag den Irrtum von Carr und Pyman verschuldet haben.

Als Zusammensetzung des Dehydroemetiniodids hatte ich in der ersten Mitteilung die Formel $C_{29}H_{32}N_2O_4J$ angegeben, wobei nur bezüglich des Wasserstoffs ein Vorbehalt gemacht worden war. Heute, wo wir in das Emetinmolekül einen etwas besseren Einblick haben, gebe ich ihm die Formel $C_{29}H_{33}N_2O_4J$, also mit 1 H mehr. Durch Analyse ist diese Differenz selbstverständlich nicht zu entscheiden; die damals mitgeteilten Analysendaten stimmen auch auf beide Formeln gleich gut. Dagegen wird die neue Formel, die nur 7 Wasserstoffatome weniger hat als das Emetin, der Auffassung gerecht, wonach bei der Oxydation des Emetins zum Dehydroemetin zwei Tetrahydroisochinolinkerne oxydiert werden, von denen der eine ein sekundäres Stickstoffatom, der andere ein tertiäres, zwei Ringen zugleich angehörendes Stickstoffatom enthält, wie es folgende Formeln zeigen:



Carr und Pyman hatten versucht, Dehydroemetin (Rubremetin) zu reduzieren¹⁾. Mit Zinn und Salzsäure erhielten sie selbst nach zweitägigem Kochen ein negatives Resultat. Natrium in Alkohol schien dagegen eine Veränderung der Substanz zu bewirken. Näheres darüber erfahren wir nicht.

Die schwierige Reduzierbarkeit des Dehydroemetins wäre mit meiner früheren Annahme, daß in dem Dehydroemetin in gewisser Beziehung ein komplizierter gebauter Verwandter des Berberins vor-

¹⁾ l. c. S. 1629.

liegt, kaum vereinbar gewesen. Ich habe darum die Reduktion des Dehydroemetins ebenfalls versucht. Dabei zeigte sich, daß diese Verbindung sogar merkwürdig leicht reduziert werden kann, und zwar sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung. Die Reaktionsprodukte waren unter den von mir gewählten Bedingungen verschieden, wenn in saurer, bezw. alkalischer Lösung gearbeitet wurde.

Ich beschreibe heute das Reduktionsprodukt des Dehydroemetins, wie wir es aus saurer Lösung (Reduktion mit Zinkstaub) gewonnen haben. Dieses ist eine schneeweiße Substanz von der Zusammensetzung $C_{29}H_{10}N_2O_4$, also derjenigen des Emetins. Vom Emetin ist sie jedoch verschieden. Ich nenne sie deshalb Isoemetin. Außer durch manche physikalische Unterschiede, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit der Salze usw., unterscheidet sie sich vom Emetin auch in der Farbenreaktion mit Diazosulfanilsäure; Emetin kuppelt mit dieser Diazoverbindung nur in sodaalkalischer Lösung; wird diese Reaktionsflüssigkeit angesäuert, so bleibt sie gelb. Isoemetin kuppelt schon neutral; bei Sodazusatz tritt klare Lösung ein. Wird diese nun angesäuert, so schlägt die Farbe in tief blauviolett um.

Mit dem Emetin teilt das Isoemetin die Unfähigkeit zur Krystallisation. Aber auch die Salze des Isoemetins konnten bisher leider nicht krystallisiert gewonnen werden. Trotz der vorzüglich stimmenden Analysenzahlen steht deshalb ein exakter Beweis für die Einheitlichkeit der Verbindung noch aus; das Vorliegen eines Isomeren-Gemisches bleibt möglich, wenn auch nicht gerade wahrscheinlich.

Zur Kontrolle der Zusammensetzung des Isoemetins und in der Hoffnung, krystallisierende Produkte zu gewinnen, wurde das Isoemetin mit Jodmethyl und Soda vollständig methyliert. Hierbei gewann leicht das *N*-Methyl-isoemetin-dijodmethyolat $C_{29}H_{39}N_2O_4 \cdot CH_3 \cdot (CH_2J)_2$. Die gut stimmenden Analysen bestätigten die Formel und damit auch diejenige des Isoemetins. Zur Krystallisation zeigte die Verbindung aber auch keine Neigung.

Die Toxizitätsprüfung an Mäusen ergab, daß Emetin und Isoemetin bei intravenöser Injektion annähernd gleich giftig sind (Isoemetin war um eine Kleinigkeit ungiftiger), während bei subkutaner Injektion die erträglichen Dosen recht weit auseinanderliegen, indem von dem Isoemetin ungefähr das 4-fache der Emetindosis von Mäusen ertragen wird.

Experimenteller Teil.

Isoemetin.

1.8 g Dehydroemetinjodid werden in 120 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig in der Hitze gelöst. Dazu fügt man 4.5 ccm konzentrierte

Schwefelsäure und kocht nun am Rückflußkühler, indem man nach und nach 15 g Zinkstaub einträgt. Die anfangs orange gefärbte Flüssigkeit wird schon nach 10—15 Minuten farblos und behält höchstens noch einen Stich ins Gelbliche bei. Nachdem man 1—1½ Stunden hat kochen lassen, wird von dem unverbrauchten Zinkstaub abgenutscht, das klare Filtrat mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und zweimal ausgeäthert. Die Ätherlösung wird zur völligen Entfärbung mit etwas Tierkohle geschüttelt und nachher mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die das Isoemetiu hierbei aufnimmt. Diese, vom Äther befreite, salzsaure Lösung wird dann mit Ammoniak unter guter Kühlung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei das Isoemetin in schneeweißen Flocken ausfällt. Gute Kühlung ist bei dem Ausfällen nötig, weil sonst leicht Verharzung des niedrig schmelzenden Isoemetins eintritt.

Das so gewonnene, über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknete Isoemetin schmilzt nicht ganz scharf zwischen 50—55°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser, Alkalien. Mit Diazosulfanilsäure zeigt es die im theoretischen Teil beschriebene Farbenreaktion. Mit Natriumnitrit und Salzsäure gibt Isoemetin Braunfärbung, im Gegensatz zu Emetin, wo die Farbe kaum verändert wird. Isoemetin ist sehr lichtempfindlich und färbt sich bei Tageslicht bald gelb.

Da infolge des tiefen Schmelzpunktes ein richtiges Trocknen der Base nicht glückte, wurden zur Analyse die Salze benutzt. Das Bromhydrat und das Jodhydrat erhält man leicht durch Fällen der absolut alkoholischen, mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, resp. Jodwasserstoffsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzten Lösung des Isoemetins mit Äther.

Die Analyse des bei 110° getrockneten bromwasserstoffsäuren Salzes ergab:

0.1350 g Sbst.: 0.2687 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1389 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.1481 g Sbst.: 0.0858 g AgBr.

C₂₉H₄₀N₂O₄, 2HBr (642.39). Ber. C 54.18, H 6.59, Br 24.89.

Gef. » 54.28, 54.00, » 6.50, 6.47, » 24.65.

Analyse des bei 110° getrockneten jodwasserstoffsäuren Salzes:

0.1485 g Sbst.: 0.2565 g CO₂, 0.744 g H₂O. — 0.0781 g Sbst.: 0.0501 g AgJ.

C₂₉H₄₀N₂O₄, 2HJ (736.35). Ber. C 47.26, H 5.74, J 34.49.

Gef. » 47.11, » 5.61, » 34.68.

N-Methyl-isoemetin-dijodmethylat.

1.2 g Isoemetin werden in einer Mischung von 20 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser gelöst, dazu 2 g calcinierte Soda und 4 g Jod-

methyl gefügt, und die Mischung 3—4 Stunden am Rückfluß gekocht. Darauf wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedunstet, bis sich der größte Teil des Alkohols verflüchtigt hat, und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung hinterläßt, auf dem Wasserbade eingedunstet, einen braunen, pulvrigen Rückstand, der in heißem Wasser aufgenommen und mit Tierkohle gekocht wird. Beim Erkalten der filtrierten Lösung setzt sich das *N*-Methyl-isoemetin-dijodmethylat amorph und harzig an den Wänden des Gefäßes ab. Zur Reinigung wird es noch zweimal aus kochendem Wasser, event. unter Tierkohle-Zusatz, umgeschieden, wobei der sich zuerst absetzende Anteil, der noch ein wenig gelb gefärbt war, abgetrennt wurde. Schließlich wird die so gereinigte Verbindung in absolutem heißem Alkohol aufgenommen und diese Lösung in dünnem Strahl in absoluten Äther gegossen. Dabei fällt das *N*-Methyl-isoemetin-dijodmethylat in weißen Flocken aus, die abgenutscht und mit Äther gewaschen wurden.

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist nicht scharf, er liegt etwa zwischen 185—195° (unkorr.).

Alle Krystallisationsversuche blieben ergebnislos. Aus Alkohol setzt sich die Verbindung amorph ab. Aus Wasser fällt sie bei gewöhnlicher Temperatur harzig, bei starkem Abkühlen flockig aus; doch schon beim Anwärmen auf gewöhnliche Temperatur ballen sich diese Flocken zu einer halbfesten, wachsähnlichen Masse zusammen.

0.1105 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2003 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1502 g Sbst.: 0.0896 g AgJ.

C₂₉H₃₉N₂O₄·ClI₃·(CH₃J)₂. Ber. C 49.33, H 6.21, J 32.63.

Gef. » 49.44, » 6.20, » 32.25.

88. Lothar Wöhler und F. Martin: Über neue Fulminate und Azide.

[Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Technischen Hochschulen Karlsruhe und Darmstadt.]

(Eingegangen am 16. Februar 1917.)

I. Fulminate.

In den Untersuchungen über die Konstitution der Knallsäure bildeten den Schlußstein die Molekulargewichts-Bestimmungen am wasserfreien Natriumsalz der Knallsäure. Durch Messung von Gefrierpunkts-erniedrigung und Leitfähigkeit seiner wäßrigen Lösung führen sie zu der Formel: CNONa¹⁾. Die Darstellung des Natriumfulminats glückte

¹⁾ L. Wöhler, B. 38. 1351 [1905]; 43, 754 [1910].