

Durch Bromwasserstoff-Eisessig wird das Sulfoxyd zu dem bereits von Gattermann¹⁾ beschriebenen [4-Amino-1-anthrachinonyl]-methyl-sulfid reduziert, dessen Schmelzpunkt wir aber etwas höher, bei 210°, fanden.

0.1486 g Sbst.: 0.1239 g BaSO₄.

C₁₅H₁₁O₂NS. Ber. S 11.24. Gef. S 11.45.

Aus dem alkalischen Filtrat des Sulfoxydes fällt Salzsäure eine in Soda lösliche Verbindung, die sich als Sulfinsäure erweist, und die unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs nebenher entstanden ist.

4-Amino-anthrachinon-1-sulfinsäure (VIII).

Durch die alkalische Lösung der Amino-anthrachinon-sulfensäure leitet man einen Luftstrom, bis die grüne Farbe der Lösung einer rein roten Platz gemacht hat. Dies dauert einige Stunden. Aus der roten Lösung fällt beim Ansäuern die Sulfinsäure aus, die man so reinigt, daß man sie in wenig Sodalauge löst, die Lösung mit viel Wasser verdünnt, von Ungelöstem abfiltriert und nun mit Säuren wieder abscheidet. Rote Nadeln, die unter Zersetzung bei 191° schmelzen.

0.1180 g Sbst.: 0.0934 g BaSO₄.

C₁₄H₉O₄NS. Ber. S 11.16. Gef. S 11.23.

Das Kaliumsalz der Sulfinsäure ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert in bronzeglänzenden Nadeln. In Eisessiglösung wird die Säure durch Bromwasserstoff zum 4-Amino-1-anthrachinonyl-schwefelbromid reduziert.

244. Hermann Leuchs und Walter Hintze: Übergang der Methyl-ammoniumsalze aus Brucin und Apomethyl-brucin in Chinone.

(Über Strychnos-Alkaloide, XXVII.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1919.)

Das Salz der quartären Ammoniumbase, das leicht durch Anlagerung von Dimethylsulfat an Brucin entsteht, zeigt ebenso wie das Brucin selbst die rote Farbreaktion mit Salpetersäure, die auf Chinonbildung beruht. Aus der bei 0° entstehenden roten Lösung läßt sich aber hier das Chinon nicht in freier Form oder als Salz abscheiden; deshalb wurde zu seinem Nachweis sofort bei 0° mit

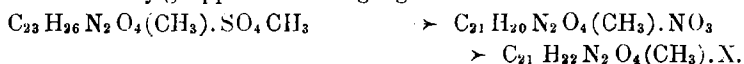
¹⁾ loc. cit. S. 159.

Schwefeldioxyd reduziert, wobei das Hydrochinon teils an Salpeter-, teils an Schwefelsäure gebunden auskrystallisierte.

Zur Reinigung verwandelte man das Gemisch durch gelindes Erwärmen mit 12-n. Salzsäure und Verdünnen mit Wasser in das schön krystallisierende Chlorid, das Chlormethylat des Bisapomethylbrucins. Das Chlorid wird je nach der Temperatur und Anwesenheit von Verunreinigungen in Blättchen oder Pyramiden erhalten, beide mit einem Molekül Krystallwasser von der Formel $C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3 \cdot Cl + H_2O$, während sich aus Methylalkohol Prismen mit 2 H_2O abscheiden.

Aus dem Chlorid ließ sich durch vorsichtiges Erhitzen mit Salpetersäure das Nitrat, $C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3 \cdot NO_3 + H_2O$, erhalten, während die Formel des sauren Sulfats $C_{21}H_{24}O_5N_2(CH_3) \cdot SO_4H$ zu sein scheint, da das überschüssige Molekül Wasser selbst bei 140° im Vakuum nicht abgegeben wurde, also offenbar chemisch gebunden ist. Beim Umlösen aus 12-n. Salzsäure entstand jedoch wieder das wasserärmere Chlorid. Es ist wahrscheinlich, daß das Wasser zur Öffnung der Säureamid-Gruppe des Brucins gedient hat, und es würde dann anzunehmen sein, daß nur ein zweibasischer Säurerest wie der der Schwefelsäure durch Salzbildung mit dem entstandenen :NH die Gruppierung $\cdot CO_2H | NH$ beständig macht.

Das Hydrochinon entsteht nach folgendem Schema unter Reduktion des zunächst gebildeten Chinons, dieses selbst durch Oxydation zweier Methoxygruppen des Ausgangsmaterials:



Zur Rückverwandlung in das Chinon und zur Isolierung erwies sich Chromsäure in Salzsäure als brauchbar. Man erhielt damit eine in Wasser schwer lösliche, krystallisierte, leuchtend rote Doppelverbindung $C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot CH_3 \cdot Cl, H_2CrO_4$, die analog zusammengesetzt ist wie die Verbindung aus Bisapomethylbrucin¹⁾ selbst.

Eine ähnliche Oxydation erfolgte beim Erhitzen des Hydrochinons mit Hydroxylamin in Salzsäure, was sofort zum Monoxim des Chinons führte, einer in schönen gelben Nadeln ausfallenden Substanz. Es hatte jedoch nicht die einfachste Formel $C_{22}H_{24}O_4N_3Cl$, sondern enthielt daneben noch ein Molekül Salzsäure und je nach den Bedingungen entweder 4 Moleküle Wasser, wovon etwas durch weitere Salzsäure ersetzt war, oder 2 Moleküle Krystallwasser.

Durch Einwirkung kalter Salpetersäure geht das Chlorid in das analoge Nitrat, gelbe Prismen der Formel $C_{22}H_{24}O_4N_3(NO_3) \cdot HNO_3 + 2H_2O$ über.

¹⁾ B. 44, 2145 [1911].

Das Nitrat wird durch kaltes Wasser hydrolysiert; es scheiden sich aus der zunächst entstehenden roten Lösung leuchtend rote Prismen der Zusammensetzung $C_{22}H_{24}O_4N_3(NO_3), H_2O + H_2O$ aus, worin also die angelagerte Salpetersäure durch ein Molekül Wasser ersetzt ist. Bei Zugabe von Säure erhält man wieder eine gelbe Lösung und das gelbe Nitrat.

Auch das gelbe Dichlorid des Monoxims liefert das Hydrat; nur muß man hier die überschüssige Salzsäure, die umkehrend wirkt, entfernen. Dies geschieht durch Trocknen bei 130° und Lösen in Wasser oder besser durch Zugabe von einem Molekül Lauge. Es entsteht dann eine rote Lösung, woraus man feine rote Nadeln der Formel $C_{22}H_{24}O_4N_3Cl, H_2O$ gewinnt, die sich ebenso wie das rote Nitrat verhalten.

Als Ort, wo die abgespaltene Säure angelagert war, darf man wohl die Ketogruppe des Chinon-oxims annehmen. So ist eine Verbindung des Phenanthrenchinons mit Salpetersäure beobachtet¹⁾ worden. Durch Hydrolyse von $:C \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ONO}_3 \end{smallmatrix}$ oder $:C = O \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix}$ würde dann zunächst ein Hydrat entstehen, das durch Umlagerung in eine Pseudobase übergehen könnte, worauf die starke Farbänderung hindeutet.

Durch ein zweites Molekül Lauge läßt sich auch das gebliebene Chlor als Salzsäure abspalten. Man erhält dann orangerote Prismen, $C_{22}H_{25}O_5N_3$, die betain-artige Natur haben müssen. Die Oximgruppe oder vielleicht das angelagerte Wasser wird bei der Bildung beteiligt sein.

Das gelbe Nitrat des Oxims bildet sich nur mit mäßig warmer Säure; in der Hitze wird es dadurch weiter verändert. Es tritt Nitrierung ein und gleichzeitig wird die Chinon-oxim- oder Nitroso-phenol-Gruppe zur Nitro-phenol-Gruppe oxydiert und ein Molekül Wasser angelagert. Das entstehende Nitrat $C_{22}H_{25}O_{11}N_3$ ist identisch mit dem Oxydationsprodukt des Oxims vom Methyl-kakothelin und wird daraus einfacher gewonnen²⁾.

Das Chlormethylat des Bisapomethyl-brucins gibt auf dem Wege über das Chinon schon bei $50-60^\circ$ mit 5-n. Säure das Methylnitrat der Kakothelinbase oder Methyl-kakothelin. Hingegen tritt mit konzentrierter Säure bei 0° nur Chinon-Bildung ein ohne Nitrierung, so daß es hier im Gegensatz zum Bisapomethyl-brucin³⁾ selbst nicht gelang, ein nitriertes, aber nicht hydratisiertes Chinon zu gewinnen.

¹⁾ B. 35, 343 [1902].

²⁾ Vergl. die folgende Arbeit.

³⁾ B. 44, 3044 [1911].

Hydrochinon aus Brucin-dimethylsulfat.

3 g des Salzes der quartären Base wurden bei 0° in 15 ccm Wasser gelöst und 7.5 ccm eiskalte 14.5-n. Salpetersäure zugefügt. In die entstandene gelbrote Lösung leitete man nach 20 Minuten wieder bei 0° Schwefeldioxyd ein, wobei sie langsam hellgelb wurde und einen amorphen, gelblichen Niederschlag ausschied. Durch gelindes Erwärmen oder Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser wurde unter teilweiser Lösung Umwandlung in ein farbloses, krystallinisches Produkt bewirkt. Man erhielt dreiseitige oder trapezoide Blättchen, deren Menge nach dem Absaugen und Auswaschen mit Aceton 2—2.5 g betrug.

Sie lösten sich in etwa 35 Tln. Wasser von 100°, fielen jedoch nicht wieder aus. Sie verloren unter 15 mm über P_2O_5 bei 100° und 140° 4.13% Wasser und nahmen an der Luft 4.2% wieder auf.

Ihre vollständige Analyse zeigte die Abwesenheit von Methoxyl und das Vorliegen eines Gemisches von etwa 40% des sauren Sulfats und 60% des Nitrats vom Hydrochinon.

Bei einem anderen Versuch wurde jedoch zufällig das reine Nitrat erhalten. Es krystallisierten nämlich aus der reduzierten Lösung farblose, glänzende Prismen mit schiefen oder dachförmigen Enden, die in heißem Wasser sehr leicht (1:4), in kalter 2-n. Salpetersäure sehr schwer löslich waren.

Durch Trocknen bei 100°¹⁾ verloren sie 4.1% Wasser und nahmen an der Luft 3.9% wieder auf.

$C_{22}H_{25}O_7N_3 + H_2O$ (461). Ber. H_2O 3.9. Gef. H_2O 4.1.

$C_{22}H_{25}O_7N_3$ (443). Ber. N 9.48. Gef. N 9.52.

Die Salpetersäure war nachweisbar durch die Rötung, die auf Zusatz von Schwefelsäure eintrat.

Das gleiche Salz wurde in fast quantitativer Ausbeute erhalten, als man das Chlorid mit 25 Tln. 2-n. Salpetersäure, die etwas Schwefeldioxyd enthält, gelinde erwärmte und langsam unter Reiben abkühlen ließ, da sich das Nitrat leicht, besonders aus reinem Wasser amorph abscheidet.

Chlormethylat des Bisapomethyl-brucins.

Die Krystalle des Nitrat-Sulfat-Gemisches lösten sich leicht in 4 R.-Tln. 12-n. Salzsäure. Beim Verdünnen mit 16 Tln. Wasser wurde

¹⁾ In den lufttrocknen Substanzen wurde der Wassergehalt hier wie in den folgenden Fällen durch Erhitzen über P_2O_5 unter etwa 15 mm Druck bestimmt und bei den übrigen Analysenzahlen in Rechnung gestellt, da zur Analyse, wenn nichts anderes angegeben ist, stets lufttrockne Proben verwendet wurden.

die farblose Lösung rotbraun und es krystallisierten farblose, vierseitige, spitzige Doppelpyramiden aus. Sie wurden nach dem Absaugen mit 5 *n*. Säure und Aceton gewaschen. Die Ausbeute war bei einem Versuch mit 10 g trockenem Brucin-dimethylsulfat 6.5 g oder 80% der berechneten.

$C_{22}H_{25}O_4N_2Cl + H_2O$ (434.5). Ber. H_2O 4.14. Gef. H_2O 4.56 (bei 100%).

$C_{22}H_{25}O_4N_2Cl$ (416.5). Ber. C 63.39, H 6.00, Cl 8.52.

Gef. » 63.24, » 6.36, » 8.65.

Mit Eisenchlorid gibt das Salz eine rotgelbe Lösung, mit Ferro- oder Ferrisalz und etwas Bicarbonat eine bleibende tiefblaue Farb-reaktion.

Die Doppelpyramiden lösten sich in etwa 8 Tln. Wasser von 100°. Bei langsamem Abkühlen und Ansäuern fielen glänzende, sechsseitige Blättchen aus. Bei sofortiger starker Kühlung erhielt man ein Gemisch beider Formen, wovon die Pyramiden allmählich in die Blättchen übergingen. Geringe Mengen von Salpetersäure oder salzsaurem Hydroxylamin beschleunigten den Übergang, während schweflige Säure ihn stark verzögert. Man kann deshalb durch Lösen in schwefliger Säure, Versetzen mit Salzsäure und schnelle Abkühlung auch die Doppelpyramiden ganz rein erhalten. Diese lösen sich schon in weniger als 4 R.-Tln. 12-*n*. Salzsäure, woraus sich alsbald aber $\frac{1}{5}$ an Blättchen abscheiden.

Die Blättchen hatten den gleichen Wassergehalt und die gleiche Zusammensetzung wie die Pyramiden.

$C_{22}H_{25}O_4N_2Cl + H_2O$ (434.5) Ber. H_2O 4.14. Gef. H_2O 4.60 (bei 100%).

$C_{22}H_{25}O_4N_2Cl$ (416.5). Ber. C 63.39, H 6.00.

Gef. » 63.13, » 6.27.

Auch die optische Drehung etwa 2.15-proz. Lösungen in Wasser stimmte überein:

Pyramiden: $[\alpha]_D^{17} = +6.54^\circ$, Blättchen: $[\alpha]_D^{16} = +6.44^\circ$.

Das Chlorid verlangt beim Kochen gegen 24 R.-Tle. 5-*n*. Säure zur Lösung, in der Kälte 5-mal so viel. In absolutem Alkohol ist es schwer löslich, in Methylalkohol in der Kälte und bei gelinder Wärme ziemlich leicht, bis sich schwerer lösliche Prismen abscheiden. Sie verloren bei 100° 8.67%, während für 2 Wasser 7.95% berechnet sind. An der Luft wurden zunächst langsam 7.3% wieder aufgenommen, dann ein Teil wieder abgegeben, so daß Konstanz bei 4.5% eintrat, was dem Übergang ins Monohydrat entspricht. Das getrocknete Salz enthielt kein Methoxyl.

Saures Methylsulfat des Bisapomethylbrucin-Hydrats.

0.8 g des Nitrat-Sulfat-Gemisches wurden in 20 ccm kochendem Wasser gelöst, filtriert und bei 0° mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Es fielen dabei 0.75 g farblose, dreieitige Täfelchen aus. Ihr Gewichtverlust bei 100° war 2.5 %.]

$C_{22}H_{27}O_5N_2 \cdot SO_4H$ (496). Ber. C 53.22, H 5.64, S 6.39.

Gef. » 53.25, » 5.82, » 6.55.

Bei 140° trat ein weiterer Verlust von 0.5 % ein und dann immer von 0.1 %, so daß sich wahrscheinlich chemisch gebundenes Wasser abspaltet. Diese Abspaltung wurde nicht beobachtet bei 0.7 g von einem Salz, das aus der heißen Lösung von 0.8 g Gemisch mit 5-n. Säure erhalten worden war. Es krystallisierte in glänzenden Prismen mit symmetrisch schief abgeschnittenen Enden.

Diese Probe verlor bei 100° nur 0.86 % Wasser und änderte auch bei 140° ihr Gewicht nicht mehr.

$C_{22}H_{27}O_5N_2 \cdot SO_4H$ (496). Ber. C 53.22, H 5.65, S 6.39.

Gef. » 53.23, » 5.91, » 6.41.

Beide Proben gaben in siedender Lösung mit Chlorbarium keine Fällung, aus der kalten wurde jedoch die Schwefelsäure völlig niedergeschlagen, eine Eigentümlichkeit, die auch das später zu beschreibende saure Methylsulfat der Kakothelin-Base zeigt. Daß das angelagerte Wasser nicht sehr fest gebunden ist, zeigt folgender Versuch: Ein Gemisch der beiden Sulfatproben wurde in 12-n. Salzsäure gelöst; beim Verwässern krystallisierten die Doppelpyramiden des Chlor-methylats aus. Daß dieses vorlag und nicht etwa ein Hydrat davon, zeigte die Analyse:

$C_{22}H_{25}O_4N_2Cl$ (416.5). Ber. C 63.39, H 6.00, Cl 8.51.

Gef. » 63.05, » 6.26, » 8.34.

$C_{22}H_{27}O_5N_2Cl$ (434.5). Ber. » 60.77, » 6.21, » 8.16.

Oxydation des Hydrochinon-chlormethylats zum Chinon.

Chinonbildung erfolgte auch mit Eisenchlorid, aber für die Isolierung ist es besser, mit Chromsäure zu oxydieren. 0.5 g Chlorid wurden unter Erwärmen in 10 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm einer Lösung von Chromsäure in 5-n. Salzsäure (1 : 2) versetzt. Der anfangs amorphe, leuchtend rote Niederschlag wurde beim Stehen in Eis krystallinisch. Nach dem Abfiltrieren wurde er mit Aceton gewaschen und trocken gesaugt: 0.4 g.

Die Krystalle lösten sich leicht in verdünnten Säuren, schwer in kaltem Wasser und in 35—40 Tln. Wasser von 100°, fielen jedoch daraus in der Kälte amorph. In organischen Mitteln sind sie kaum löslich; den amorphen Stoff löste jedoch Aceton und hinterließ beim Eindunsten leuchtend rote, dreieckige, schildförmige Blättchen.

Zur Analyse diene die lufttrockne Substanz.

$C_{22}H_{23}O_4N_2Cl, H_2CrO_4$ (532.5). Ber. C 49.59, H 4.69, Cl 6.66, Cr 9.76.
Gef. » 49.65, » 4.74, » 6.26¹⁾, » 9.93²⁾

Monoxim des Chinons aus dem Chlormethylat des Bis-
apemethyl-brucins.

0.9 g dieses Chlorids ($\frac{2}{1000}$ Mol.) wurden mit 0.7 g salzsaurem Hydroxylamin ($\frac{1}{100}$ Mol.) und 6 ccm 2-n. Salzsäure 30 Minuten auf 100° erhitzt. Die rotviolette Lösung dunstete man im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure ein. Es schieden sich lange, goldgelbe, prismatische Nadeln ab, deren Menge nach dem Abpressen auf Ton 0.4–0.8 g war. Zur Reinigung von etwa beigemengten Salzen behandelte man bei 0° mit wenig 5-n. Säure und trocknete auf Ton an der Luft.

Die Analyse sprach zunächst für einen Gehalt von 4 Mol. Wasser, doch ist ein Teil davon durch Salzsäure ersetzt, die zusammen mit dem angelagerten Molekül Salzsäure erst bei 100° abgegeben wird.

$C_{22}H_{24}O_4N_3Cl, HCl + 4H_2O$ (538).

Ber. C 49.07, H 6.14, N 7.81, Cl 13.19, H_2O 13.38.

Gef. » 49.37, » 6.35, » 7.65, » 15.21, » 11.13, 11.05 (bei 80°).

Bei 100° war der Verlust 19.6%, für $HCl + 4H_2O$ sind 20.1% berechnet.

Unterbrach man das Einengen der roten Lösung im Exsiccator, sobald die Krystallisation begonnen hatte, so fiel beim Reiben langsam ein Pulver sehr kurzer, meist sechsseitiger Prismen. Sie wurden auf Ton von der Mutterlauge befreit, verloren lufttrocken bei 78° 2 Mol. Wasser und nahmen etwas weniger wieder auf.

0.0853 g getr. Subst.: 0.0510 g AgCl. — 0.0889 g getr. Subst. (d. U.): 7.1 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{22}H_{24}O_4N_3Cl, HCl + 2H_2O$ (502).

Ber. H_2O 7.73. Gef. H_2O 8.66, 6.9 (d. A.)

$C_{22}H_{24}O_4N_3Cl, HCl$ (466). Ber. Cl 15.20, N 9.02.

Gef. » 14.80, » 9.23.

Offenbar die gleichen Krystalle erhält man durch Anstellen der Reaktion mit der halben Menge, aber 5-n. Salzsäure. Sie scheiden sich beim Abkühlen sofort aus der hier mehr braunvioletten Lösung und zwar in einer Ausbeute von 0.6 g.

Auch durch Umlösen des Rohproduktes aus etwa 2 Tln. Wasser werden gelbe Prismen erhalten, die lufttrocken bei 78° 7.44% verlieren und wasserfrei (d. U.) 15.20% Cl enthielten, wovon die Hälfte

¹⁾ Unmittelbare Fällung. ²⁾ Durch Glühen.

bei 130° als Salzsäure fortging. Das Oxim ist in Methylalkohol sehr leicht löslich, schwer in Alkohol, nicht in Aceton, ziemlich leicht in 12-n. Salzsäure, schwerer in 5-n. Säure.

Man erhält es daher aus 2 Tln. Wasser auf Zusatz von 1 Tl. 12-n. Säure zu $\frac{1}{5}$ in gelben Prismen. Von Alkalien wird das Oxim mit gelbroter Farbe aufgenommen. In Wasser löst es sich mit rot-gelber Farbe, die auf Zusatz von Säure gelb wird.

Nitrat des Monoxims und Hydrats davon.

0.4 g des Chlorids wurden mit 2.5 ccm 5-n. Salpetersäure übergossen, wobei meist vorübergehend Lösung, stets aber schnell Abscheidung kurzer, sehr kleiner gelber Prismen erfolgte. Man erwärmte noch 10 Minuten auf 40° und kühlte in Eis. Man saugte ab und wusch mit einigen Tropfen 5-n. Säure, dann mit Aceton und Äther. Ausbeute 0.35 g.

Der chlorfreie Stoff verlor bei 80° 2 Mol. Wasser, ohne daß völlige Konstanz eintrat.

$C_{22}H_{24}O_4N_3NO_3, HNO_3 + 2H_2O$ (555). Ber. H_2O 6.5. Gef. H_2O 6.7.

$C_{22}H_{24}O_4N_3NO_3, HNO_3$ (519). Ber. C 50.88, H 4.81, N 13.49.

Gef. » 50.59, » 4.90, » 13.14.

Mit kaltem Wasser geht das Salz zunächst leicht mit roter Farbe in Lösung, dann fallen rote Krystalle aus. 1.4 g gaben, in 14 ccm Wasser von 20° gelöst, bei 0° 1.1 g leuchtend rote, kurze Prismen. Sie lösten sich leicht in 30 Tln. heißem Wasser und schieden sich bei 0° zu $\frac{1}{5}$ als Prismen, Körner oder Tafeln wieder ab. Mit Aceton trocken gewaschen, verloren sie bei 100° 4.25% und nahmen an der Luft ebenso viel wieder auf. Bei 130° trat kein weiterer Verlust ein.

$C_{22}H_{26}O_8N_4 + H_2O$ (492). Ber. H_2O 3.66. Gef. H_2O 4.25.

$C_{22}H_{26}O_8N_4$ (474). Ber. C 55.70, H 5.48, N 11.82.

Gef. » 55.60, 55.35, » 5.51, 5.42, » 12.18.

Die rote Lösung des Salzes in Wasser wird auf Zusatz von Salpetersäure, auch Salz- oder schwefliger Säure wieder gelb. Auch beim Chlorid kann man das rote Salz erhalten.

Chlorid des Oxim-hydrats.

1.5 g des Oximdichlorids wurden in 3 ccm Wasser mit 3 ccm «-Lauge (1 Mol.) versetzt. Aus der roten Lösung kamen auf Reiben feine, rote Nadeln heraus, die abgesaugt und auf Ton abgepreßt wurden. Mit der aus dem Filtrat erhaltenen Menge war es 1 g.

Für die Analyse löste man noch zweimal aus 2–4 Tln. heißem Wasser um und trocknete die sehr voluminöse Masse auf Ton.

Der Gewichtsverlust bei 75° und 15 mm war 16.25%. Für $5\text{H}_2\text{O}$ sind 16.74% berechnet.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$ (447.5). Ber. C 59.00, H 5.80.
Gef. » 59.34, » 5.79.

Bei 100° erfolgten ständige kleine Verluste von 0.2–0.1%, anscheinend unter Abgabe von Salzsäure oder gebundenem Wasser. Die rote Lösung des Salzes wird auf Zusatz von Säure wieder gelb.

Betain aus dem Oxim.

1.5 g salzsaures Oxim wurden in 2 ccm Wasser mit 6 ccm *n*-Lauge (2 Äquiv.) versetzt. Beim Reiben und Abkühlen schieden sich leuchtend orangerote Prismen oder Nadeln ab. Ihre Menge war 0.9 g. Sie wurden aus 5 Tln. heißem Wasser umgelöst und bei 0° etwa zur Hälfte zurückgewonnen. Sie wurden mit Aceton und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ (537). Ber. H_2O 23.8. Gef. H_2O 22.5 (95%).
 $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3$ (411). Ber. C 64.24, H 6.08.
Gef. » 64.31, » 6.08.

Bei 130° änderte die dunkelgelb gewordene Substanz das Gewicht nicht weiter; an der Luft wurde etwa 1 Mol. Wasser wieder aufgenommen. Gef. 4.46. Ber. 4.2. Das Betain ist in Wasser mit gelbroter Farbe, in Säuren und Alkalien mit gelber löslich. Aus Wasser scheidet es sich auch in anderen Formen ab, besonders aus der eingegengten heißen Lösung. Es wurden derbe, schiefe und rechtwinklige Tafeln, auch prismatische Säulen und Prismen mit Doma beobachtet. Es handelt sich vermutlich um wasserärmere Verbindungen.

Oxydation und Nitrierung des Oxims.

1 g des salzsauren Oxims wurde mit 3 ccm 5-n. Salpetersäure im Bad auf etwa 80° erhitzt. Nach dem Übergang ins Nitrat entstand eine gelbrote Lösung, die beim Erhitzen plötzlich lebhaft Stickoxyd entwickelte und grünbraun wurde. Durch Reiben erzielte man die Abscheidung kleiner Prismen. Nach einer Minute verdünnte man mit 3 ccm Wasser und kühlte in Eis. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aceton erhielt man etwa 20% Krystalle.

Man löste sie in 60 Tln. heißem Wasser, woraus beim Abkühlen alsbald orangefarbene Prismen, beim Einengen breite Tafeln kamen. Auf Zusatz von etwas Salpetersäure fiel die Substanz sofort fast völlig aus. Lufttrocken verlor sie bei 100° 0.9–1.1% Wasser.

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{N}_5$ (535). Ber. C 49.34, H 4.67.
Gef. » 49.43, » 4.84.

Da die Substanz bei der Verbrennung verpufft, wurde sie mit Kupferoxyd gemischt.

Der Körper, ein Nitrat, ist nach allen Eigenschaften identisch mit dem später zu beschreibenden Oxydationsprodukt des Oxims aus dem Methylnitrat der Kakothelinbase.

Salpetersäure und das Chlormethylat des Bisapomethylbrucins.

0.2 g Chlorid gaben mit 10 und 2.5 R.-Tln. konz. Salpetersäure bei 0° nur rote Lösungen, woraus durch Verdünnen mit Eis kein Niederschlag erhalten werden konnte, die auch mit Schwefeldioxyd nicht violett, sondern farblos wurden, so daß offenbar nur Chinonbildung ohne Nitrierung eingetreten war.

Beim kurzen Erwärmen von 0.2 g mit 2 ccm 5-n. Säure auf 50—60° erfolgte hingegen, besonders nach dem Abkühlen, die Abscheidung dreiseitiger, rotgelber Tafeln (0.15 g), die sich nach ihrem Verhalten, besonders dem Übergang in die wasserfreie Form beim Kochen, als das Methylnitrat der Kakothelinbase erwiesen. Es gelang also hier nicht, wie beim Hydrochinon aus Brucin selbst, die oxydierende Nitrierung ohne gleichzeitige Anlagerung von Wasser.

245. Hermann Leuchs und Walter Hintze:
Über die Umwandlungen und die violette Farbreaktion des
Methyl-kakothelins. (Über Strychnos-Alkaloide, XXVIII.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1919.)

Als Methyl-kakothelin bezeichnen wir das Nitrat, das sich vom Kakothelin dadurch ableitet, daß es statt H und NO₃ am tertiären Stickstoffatom CH₃ und NO₃ angelagert enthält. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurden einige Umsetzungen dieses Methylnitrats der Kakothelinbase untersucht, die es im Einklang mit der Entstehung aus Brucin-dimethylsulfat über das rote Chinon als nitriertes und hydratisiertes Chinon erscheinen ließen, wobei die Rolle des angelagerten Wassers unbestimmt blieb.

Chinon- und Nitrogruppe wurden zugleich bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure angegriffen, und man erhielt aus dem orangefarbenen Nitro-chinon ein farbloses Amino-hydrochinon:



¹⁾ B. 51, 1375 [1918].