

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.

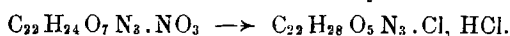
245. Hermann Leuchs und Walter Hintze:
Über die Umwandlungen und die violette Farbreaktion des
Methyl-kakothelins. (Über Strychnos-Alkaloide, XXVIII.)

[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:

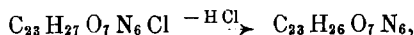


¹⁾ B. 51, 1375 [1918].

Der Nachweis der Chinongruppe für sich wurde geführt durch die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin, wobei ein gelbes Monoxim des Chlormethylats der Kakothelinbase entstand. Diese Kennzeichnung haben wir nun erweitert. Wir stellten durch Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid auch das Semicarbazon als Nitrat $C_{23}H_{27}O_7N_6 \cdot NO_3 + 3H_2O$, ferner als Chlorid aus dem Chlorid als Ausgangsmaterial her. Weiter ließ sich das Monophenylhydrazon als Nitrat $C_{28}H_{30}O_6N_5 \cdot NO_3$ gewinnen.

Um festzustellen, ob das aufgenommene Wasser so angelagert ist, daß die Säureamid-Gruppe $\cdot CO-N<$ des Brucins in $-CO_2H!H-N<$ übergegangen ist, suchten wir das Carboxyl in zweierlei Weisen zu kennzeichnen. Als einfachste und erfolgreich erwies sich die Betain- oder innere Salz-Bildung mit dem quartären N-Atom, die allerdings nicht in allen Fällen eindeutig ist.

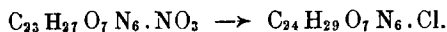
Zu diesem Zweck wurde z. B. aus dem Chlorid des Semicarbazons ein Molekül Salzsäure mit Silberoxyd oder aus den Salzen im allgemeinen ein Molekül Säure durch ein Molekül Lauge herausgenommen. Man erhielt dann ein krystallisiertes Betain:



das mit Säuren leicht die ursprünglichen Salze zurückbildete.

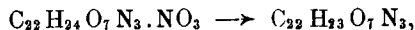
In dem Semicarbazon kann wohl keine andere saure Gruppe als Carboxyl als Ursache der Betain-Bildung angenommen werden.

Der zweite Nachweis des Carboxyls erfolgte durch Veresterung. Das Nitrat des Semicarbazons gab dabei mit Methylalkohol und Salzsäure in der Tat einen Monomethylester:



Aus dem Phenylhydrazon wurde nur ein amorphes Betain erhalten, die Veresterung wurde nicht untersucht.

Das Methyl-kakothelin selbst lieferte hingegen mit einem Molekül Alkali ein gut krystallisiertes Betain:



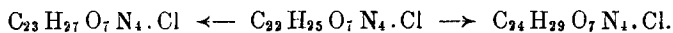
und so kann auch dafür das Carboxyl als nachgewiesen gelten, da nichts für das Vorliegen anderer saurer Gruppen, etwa in Form des Hydrats der Chinongruppe $=C \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ oder einer Isonitrogruppe, spricht.

Andererseits gelang hier die Veresterung nicht, da zwar alkoxylierte Produkte, aber nur amorph erhalten wurden.

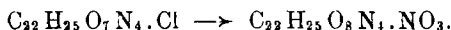
Das schon früher beschriebene Chlorid des Monoxims gab ebenfalls leicht ein krystallisiertes Betain:



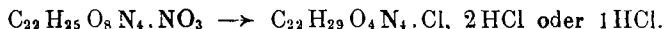
Hier ist allerdings auch eine Beteiligung der Oximgruppe :C:N.OH oder der tautomeren sauren Nitroso-phenol-Gruppe (NO)C:C.OH an der Betainbildung möglich. Die Vermutung, daß trotzdem kein Oxim- oder Phenol-betain vorliegt, wird gestützt durch das Ergebnis der Veresterung. Das Chlorid des Oxims gab nämlich sowohl einen krystallisierenden Monomethyl- als -äthylester:



Aus dem Chlorid des Oxims konnte das Nitrat nur durch Erwärmen mit Metall-Nitraten hergestellt werden. Denn beim Erhitzen schon mit *n*-Salpetersäure wurde das Oxim oxydiert, so daß die Chinon-oxim- oder Nitroso-phenol-Gruppe in die Nitro-phenol-Gruppe überging — eine Reaktion, die auch bei anderen Chinon-monoximen beobachtet worden ist:

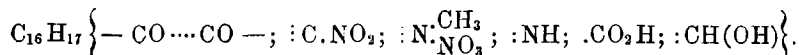


Zur schon vorhandenen ist also hier eine zweite Nitrogruppe gekommen. Auch dieses »Dinitro-phenol«, wie wir es kurz nennen, gab mit einem Molekül Lauge ein krystallisiertes Betain. Außer dem Carboxyl mag man hier auch noch die Phenol- oder eine Isonitrogruppe für die Beteiligung in Betracht ziehen. Die Salze des »Dinitro-phenols« ließen sich mit Zinn und Salzsäure zu einem »Diamino-phenol« reduzieren:



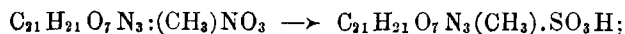
Es kann weniger glatt auch aus dem Nitro-chinon-monoxim gewonnen werden. Seine Salze wirken stark reduzierend.

Die Formel des Methyl-kakothelins kann man nach allen diesen Reaktionen auflösen zu



Seine Chinongruppe gibt sich nun noch in anderer, sinnfälliger Weise zu erkennen, nämlich durch die violette Farbreaktion, die es mit wenig Zinnchlorür oder mit schwelliger Säure zeigt, und deren Ursache die Veränderung der Gruppe durch Reduktion ist.

In der früheren Arbeit¹⁾ wurde die bei der Einwirkung von Natrium-sulfit oder besser -bisulfit eintretende Reaktion untersucht und gefunden, daß zunächst ein farbloses, offenbar normales saures Sulfit des Nitro-chinons entstand:



das dann aber in eine isomere schwarzviolette Verbindung über-

¹⁾ B. 51, 1383 [1918].

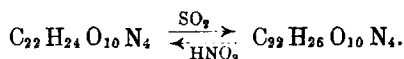
ging, den Träger der Farbreaktion, worin die schweflige Säure sehr fest und komplex gebunden ist.

An sonstigen chemischen Veränderungen war die Verwandlung der Chinon- in die Hydrochinon-Gruppe nachzuweisen, da der violette Körper durch Salpetersäure unter Abgabe von H_2 zu einem rotgelben Sulfit oxydiert und dieses wieder durch schweflige Säure unter Aufnahme von H_2 zum violetten Sulfit reduziert werden konnte.

Da das Ausgangsmaterial das gegen Salpetersäure beständige Nitro-chinon war und isomere Körper vorliegen, so muß durch die Wirkung der schwefligen Säure Wasserstoff von einer Stelle des Moleküls zur Chinongruppe verschoben worden sein. Es wurde angenommen, daß dieser Wasserstoff aus der sekundären Alkoholgruppe des Brucins unter Verwandlung in eine Ketogruppe stamme.

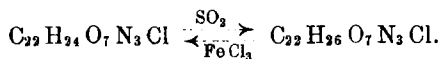
Bei unseren neuen Versuchen untersuchten wir die violetten Verbindungen, die andere Säurereste enthalten.

Sie werden erhalten, wenn man das Methyl-kakothelin und andere solche Salze bei Gegenwart der freien Mineralsäuren mit Schwefeldioxyd behandelt. Aus dem Methyl-kakothelin selbst (oder auch aus den Mutterlaugen von seiner Darstellung) erhielten wir so ein krystallisiertes dunkelviolettes Nitrat, das aber wider Erwarten dem ursprünglichen Salz nicht isomer war, sondern zwei Atome Wasserstoff mehr enthielt:

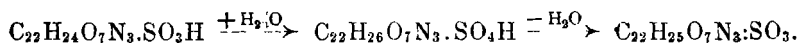


Salpetersäure bewirkte wieder Oxydation zum Chinon, das sich nach Formel und Eigenschaften, besonders der optischen Drehung als identisch mit dem Ausgangsmaterial erwies. Es lag also auch hier ein Hydrochinon vor, aber entstanden durch die reine Reduktionswirkung der schwefligen Säure.

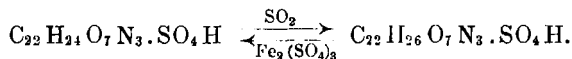
In der gleichen Weise verhielt sich das dem Methyl-kakothelin entsprechende Chlorid; auch hier fand Übergang in das um H_2 reichere violette Hydrochinon statt und führte die Rückoxydation, die aber hier mit Ferrichlorid ausgeführt werden mußte, zum Ausgangsmaterial zurück.



Von einigem Belang war noch die Untersuchung des Salzes einer zweibasischen Säure und zwar besonders des sauren Sulfates. Denn es wäre denkbar gewesen, daß das farblose Sulfit die Reduktion des Chinons unter Übergang in ein saures Sulfat bewirkt und dann Abspaltung von Wasser die Entstehung einer der ursprünglichen isomeren Substanz veranlaßt hätte.



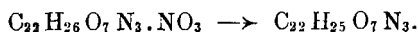
Man hätte dann erwarten können, das aus dem sauren Sulfat des Nitro-chinons auf dem Wege über das violette Sulfat ebenfalls ein solches Anhydrid entstehen würde, das mit jenem identisch wäre. Allein dies war nicht der Fall. Denn mit Schwefeldioxyd bildete sich nur das um H_2 reichere Hydrochinon und bei der Oxydation mit Ferrisulfat wieder das Ausgangsmaterial:



Die Verbindung mit schwefliger Säure nimmt also eine besondere Stellung ein, indem sie allein die Reduktion des Chinons durch Wasserstoff aus dem Molekül selbst bewirkt. Man könnte nun vermuten, daß sie selbst sich mit $:\text{N}-\text{SO}_3-$ und H an die Chinongruppe anlagert, aber dagegen spricht die Tatsache, daß Salpetersäure aus dem violetten Sulfid 2H-Atome aboxydiert, die dann durch Schwefeldioxyd wieder angelagert werden.

Es muß also bei der alten Auffassung bleiben, aber es ist unklar, in welcher Weise der Rest der schwefligen Säure die Oxydierbarkeit der H-liefernden Gruppe erhöht, und es ist nicht sicher, daß diese die Alkoholgruppe des Brucins ist.

Die vorhandenen Reste der Mineralsäuren, die nicht ionisiert, sondern komplex oder wenigstens fester gebunden zu sein scheinen, sind übrigens nicht nötig für das Auftreten der violetten Farbe. Denn durch Erwärmen mit ein (oder 2) Molekülen Alkali konnte man sie abspalten und erhielt ein ebenfalls tief violettes Betain:



Sollten Säurereste eine besondere Rolle für das Auftreten der Farbe spielen, so kann diese jedenfalls auch vom Carboxyl des Nitro-chinons übernommen werden.

Um in den violetten Hydrochinonen die Phenol-Gruppen nachzuweisen, wurde das violette Chlorid mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat gekocht. Man erhielt eine gelbe Lösung, deren Verarbeitung nur nach Erwärmen mit Kaliumbicarbonat ein krystallisiertes, rotgelbes Produkt gab. Es stand in folgender Beziehung zum Chlorid:



war also unter Abspaltung von Salzsäure und von Wasser entstanden, so daß kein Acetylrest vorhanden war, wenigstens nicht in dem mit Bicarbonat behandelten Produkt.

Die Abspaltung von Salzsäure geschieht durch Betain-Bildung; denn mit Salz- oder Salpetersäure erhält man sehr leicht wieder Anlagerungsprodukte: $C_{22}H_{24}O_6N_3 \cdot Cl(.NO_2)$.

Es fragt sich nur, ob ein Carboxyl- oder Phenol-Betain vorliegt. Im ersten Fall müßte aber eine acetylierte :NH-Gruppe vorhanden sein, deshalb ist anzunehmen, daß mit dem NH das Carboxyl zu CO.N: reagiert und der quartäre Stickstoff ein Phenol-betain gebildet hat. Auffällig sind dann vielleicht noch das Verschwinden der violetten Farbe und die fehlende Bindung der zweiten Phenol-Gruppe an Acetyl, das aber durch Bicarbonat wieder abgespalten sein kann.

Durch Reduktion des Betain-anhydrids $C_{22}H_{23}O_6N_3$ mit Zinn und Salzsäure erhielten wir das gleiche Amino-hydrochinon $C_{22}H_{26}O_4N_3Cl, HCl + 2 H_2O$, das auch durch Reduktion des Methyl-kakothelins $C_{22}H_{24}O_7N_3.NO_3$ ¹⁾ entstanden war, dessen Formel aber früher zu $C_{22}H_{28}O_5N_3Cl, HCl + H_2O$ angenommen worden war, obgleich der Verlust bei 100° für 2 H₂O sprach, weil dieser teilweise als Abgabe von chemisch gebundenem Wasser angesehen wurde. Anscheinend wird also auch bei der Reduktion des Methyl-kakothelins ein Molekül Wasser in der gleichen Weise abgespalten wie durch Essigsäure-anhydrid aus dem violetten Hydrochinon. Indessen wechselt die Zusammensetzung der Chloride des Amins stark, wenn man den bei 100° und 20 mm beständigen Teil als Grundlage der Formel nimmt, und zwar bekommt man diese verschiedenen Formen durch einfaches Erhitzen mit Alkoholen, so daß diese chemischen Veränderungen, wenn es sich um solche handelt, jedenfalls sehr leicht eintreten.

Es wurden so gewonnen und analysiert:

- I. $C_{22}H_{26}O_5N_3Cl, HCl$ (HCl wird bei 100° abgegeben).
- II. $C_{22}H_{28}O_5N_3Cl + 2 H_2O$ (2 H₂O sind an der Luft aufgenommen).
- III. $C_{22}H_{28}O_5N_3Cl, HCl$ (kein Verlust bei 100°).

Das Anhydrid des Amino-hydrochinons scheint also nur in salzsaurer Lösung zu bestehen und daraus zu fallen, während sonst chemische Bindung von Wasser erfolgt.

Semicarbazon aus dem Methylnitrat des »Nitro-chinons«.

1.08 g Nitrat wurden in 30 ccm heißem Wasser gelöst. Bei Zugabe von 0.21 g salzsaurem Semicarbazid (1½ Mol.) in 5 g Wasser wurde die rötliche Lösung gelb. Man erhitzte noch ½ Std. und kühlte in Eis. Dabei schieden sich schwefelgelbe chlorfreie Krystalle

¹⁾ B. 51, 1383 [1918].

aus, deren Menge 0.95 g war. Zur Reinigung löste man sie in 80 Tln. Wasser von 100°, filtrierte und versetzte in der Kälte mit etwas Salpetersäure. Man erhielt weißförmige Krystalle, die an der Luft getrocknet wurden.

$C_{23}H_{27}O_7N_6.NO_3 + 3 H_2O$ (615). Ber. C 44.87, H 5.87, 3 H_2O 8.78.

Gef. » 44.89, » 5.51, » 8.58.

Semicarbazon aus dem Chlormethylat.

Die Umsetzung wurde in der gleichen Weise ausgeführt. Die dunkelgelb gewordene Lösung (2 g + 30 g + 0.4 g) versetzte man mit $\frac{1}{6}$ Vol. 12-n. Salzsäure und mit dem 4-fachen Vol. Alkohol. Bei langsamem Abkühlen schieden sich feine hellgelbe Nadeln aus, zum Teil an den Wandungen zu Büscheln und Wäzchen vereinigt. Die Ausbeute an mit Alkohol und Äther gewaschener Substanz war 1.55 g. Das Chlorid ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Die Krystalle verloren bei 100° 4.89 % und nahmen an der Luft 4.64 % wieder auf. Für $1\frac{1}{2}$ Mol. sind 4.8 % berechnet.

$C_{23}H_{27}O_7N_6Cl$ (584.5). Ber. Cl 6.63. Gef. Cl 6.67.

Betain aus dem Semicarbazon-chlormethylat.

1.12 g des wasserhaltigen Chlorids wurden in 20 ccm Wasser gelöst und frisch gefälltes Silberoxyd in geringem Überschuß zugegeben. Das Oxyd löste sich tiefrot, ehe es sich mit dem Chlor umsetzte. Sobald alles Chlor als Chlorsilber gefällt war, färbte sich die hellgelbe Lösung bleibend tiefrot. Man saugte dann ab und titrierte mit einigen Tropfen n-Salzsäure auf hellgelb zurück, wobei wieder etwas Chlorsilber ausfiel. Der Umschlag war sehr scharf. Man filtrierte nach dem Erwärmen mit wenig Tierkohle und versetzte in der Wärme mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung. Beim langsamen Abkühlen auf 20° krystallisierten gelbe Nadeln und kurze dicke Prismen aus. Endlich stellte man 1 Std. in Eis und saugte ab. Beim Waschen mit Alkohol färbten sich die Krystalle rot, wohl infolge von Wasserverlust, da auch beim Kochen mit Alkohol und Trocknen bei 100° Dunkelfärbung eintrat. Zufügung von Wasser färbt wieder gelb. Die Ausbeute war 0.75 g.

Der Verlust bei 100° war 16.24 %, die Aufnahme an der Luft 10.3 %.

$C_{23}H_{26}O_7N_6$ (498). Ber. C 55.41, H 5.22, N 16.87.

Gef. » 55.21, » 5.34, » 16.43.

Die wäßrige reingelbe Lösung des Betains reagierte auf Lackmus neutral. Sie löste frisch gefälltes Silberoxyd mit tiefroter Farbe; ein krystallinisches Salz ließ sich jedoch nicht gewinnen.

Das Betain läßt sich einfacher und in besserer Ausbeute durch Versetzen der Semicarbazonsalze mit einem Molekül $n/10$ -Alkali und kurzes Erwärmen herstellen.

Methylester des Semicarbazon-chlormethylats.

0.6 g wasserhaltiges Nitrat wurden in 15 ccm Methylalkohol aufgeschlämmt und trocknes Salzsäuregas ohne Kühlung eingeleitet. Nach 15 Minuten war eine klare tiefgelbe Lösung entstanden, die man auf dem Wasserbad erwärmte und noch $\frac{1}{2}$ Std. stehen ließ. Darauf überschichtete man mit 20 ccm trockenem Äther, wobei an der Grenzschicht ein hellgelber amorpher Niederschlag entstand, der sich allmählich absetzte, aber nicht krystallinisch wurde. Nach 24 Stdn. saugte man ihn ab, deckte mit Äther und löste ihn ätherfeucht in 10 ccm Methylalkohol. Beim Einengen auf etwa 5 ccm setzten sich schon in der Wärme am Boden Krystalle ab. Man ließ langsam erkalten, da bei starker Kühlung wieder das amorphe Produkt ausfiel, saugte nach 1 Std. ab und wusch mit Aceton. Man erhielt 0.4 g hellgelbe, kurze dicke Prismen, zum Teil an den Enden zugespitzt.

$C_{24}H_{29}O_7N_6Cl + 2\frac{1}{2}H_2O$ (593.5). Ber. H_2O 7.6. Gef. H_2O 7.6 (bei 100°).

0.1052 g trockn. Sbst. (d. U.): 0.2014 g CO_2 , 0.0525 g H_2O . — 0.0895 g trockn. Sbst. (d. U.): 0.0239 g $AgCl$. — 0.1645 g getrockn. Sbst.: 0.0686 g AgJ (Zeisel).

$C_{24}H_{29}O_7N_6Cl$ (548.5). Ber. C 52.49, H 5.29, Cl 6.46, $(OCH_3)_1$ 5.65.

Gef. » 52.21, » 5.54, » 6.61, » 5.50.

Das Estersalz ist leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heißem Methylalkohol, unlöslich in Äther und Aceton.

Phenylhydrazon aus dem »Nitro-chinon«.

3.24 g Methylnitrat ($\frac{6}{1000}$ Mol.) wurden in 160 g Wasser heiß gelöst und in der Hitze mit 1.2 g salzsaurem Phenylhydrazin (1.5 Mol.) in 5 ccm *n*-Salpetersäure versetzt. Es entstand sofort ein gallertiger brauner Niederschlag, der aber im Gegensatz zu dem in salzsaurer Lösung erhaltenen beim Reiben und Zugabe von 15 ccm 5-*n*. Salpetersäure krystallisierte. Man saugte in der Hitze ab und erhielt 2 g braunes Hydrazon. Das Filtrat war violett gefärbt und gab nur amorphe Ausscheidungen. Das Rohprodukt löste man in 300 ccm Wasser von 100°, filtrierte und versetzte in der Hitze mit 30 ccm 5-*n*. Salpetersäure. Die ausgeschiedenen glänzenden, braunroten, symmetrisch schief abgeschnittenen Prismen saugte man in der Hitze unter Nachwaschen mit Alkohol und Äther ab. Ihre Menge war 1.6 g.

$C_{28}H_{30}O_6N_5 \cdot NO_3 + 3H_2O$ (648). Ber. H_2O 8.33. Gef. H_2O 7.25, 6.6 (bei 100°).

$C_{28}H_{30}O_9N_6$ (594). Ber. C 56.56, H 5.05.

Gef. » 56.76, 56.83, » 5.02, 5.39.

Das Hydrazon löst sich in Ammoniak und Laugen mit rotvioletter Farbe; mit starker Kalilauge entsteht ein rotvioletter krystallinischer Niederschlag.

Mit 1 Mol. Natronlauge entstand offenbar das Betain als amorpher Niederschlag, der auch durch Umsetzen in verdünnter heißer Lösung und Eindampfen im Vakuum nur in Form amorpher Fäden zu erhalten war und deshalb nicht analysiert wurde. Mit Salpetersäure bildete sich wieder das Nitrat.

Betain aus dem Methylnitrat des »Nitro-chinons«
(der Kakothelin-base).

Das Betain wurde zuerst aus dem sauren Methylsulfat der Base durch Fällen mit der berechneten Menge Baryt hergestellt. Einfacher arbeitete man so: 2.16 g Methylnitrat wurden in 10 Tln. Wasser gelinde erwärmt, dann durch Zugabe von 4 ccm *n*-Lauge (1 Mol.) völlig gelöst und kurz auf dem Wasserbad erhitzt. Die warme rotgelbe Flüssigkeit versetzte man mit soviel Aceton, daß beim Reiben Abscheidung hellbrauner schmaler Prismen erfolgte. Man ließ erkalten, saugte ab und wusch mit Aceton und Äther. Die Ausbeute war 1.6 statt 1.8 g.

Das Betain löste sich in 100—105 Tln. Wasser von 100°, fiel jedoch kaum wieder aus; man mußte deshalb einengen und wieder mit Aceton fällen.

Der Verlust bei 100° war 2.1 %.

$C_{22}H_{23}O_7N_3$ (441). Ber. C 59.85, H 5.21.

Gef. » 59.47, » 5.33.

Mit Säuren gibt das Betain unter Anlagerung die entsprechenden Salze des Nitro-chinons, die leicht rein zu erhalten sind.

Veresterung des »Nitro-chinons«.

Mit Äthylalkohol und Salzsäure ging das Chlormethylat nicht in Lösung. Auch mit Methylalkohol, der löste, schien das Salz im wesentlichen unverändert zu sein; erst als 3 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt wurde, wurde nach dem Fällen mit Äther aus Alkohol ein amorphes Produkt erhalten, das getrocknet 4.6 statt 6.3 % Methoxyl enthielt. Ähnliche Stoffe schienen aus dem Betain zu entstehen.

Betain aus dem »Nitrochinon-monoxim-chlormethylat«.

1.59 g wasserhaltiges Chlorid ($\frac{3}{1000}$ Mol.) wurden in 100 ccm siedendem Wasser mit der berechneten Menge Silberoxyd versetzt. Das Chlorsilber schied sich so gut filtrierbar ab. Beim Erkalten krystallisierten aus der grünlich-gelben Lösung feine gelbe Nadelchen, die abgesaugt und mit Aceton trocken gewaschen wurden. Ihre Menge war 0.6 g; sie enthielten nur Spuren von Chlor. Die Mutterlauge gab beim Einengen im Vakuum auf 30 und 10 ccm noch 0.25 und 0.1 g gelbe dünne Prismen, die ganz chlorfrei waren.

Das Betain löste sich in 40—45 Tln. Wasser von 100° und fiel schon in der Wärme in glänzenden, zerbrechlichen Nadeln aus. Man gewann so $\frac{7}{10}$ wieder.

Die Substanz verpufft beim Verbrennen.

$C_{22}H_{24}O_7N_4 + 4 H_2O$ (528). Ber. C 49.99, H 6.07, H_2O 13.64.

Gef. » 49.87, » 6.10, » 13.58 (bei 110°).

Die wäßrige Lösung des Betains bildete, mit Salzsäure erwärmt, die glänzenden Nadeln des Chlormethylats zurück, was durch ihre Analyse (H_2O , Cl) bestätigt wurde. Das Betain wird einfacher durch Erwärmen der Oximsalze mit einem Molekül $\frac{n}{10}$ -Lauge dargestellt.

Methylester des »Nitrochinon-monoxim-chlormethylats«.

1.5 g Oxim in 50 ccm Methylalkohol gingen beim Einleiten von Salzsäure mit roter Farbe allmählich in Lösung. Die Flüssigkeit war im durchfallenden Licht rotgelb, im auffallenden fluorescierte sie rot. Sie wurde mit Äther überschichtet, wobei an der Berührungsstelle zunächst ein amorpher gelber Niederschlag entstand, der aber später in zu Würzchen vereinigten Nadeln überging, die allmählich in fest zusammenhängender Schicht den Boden bedeckten. Nach dem Absaugen wurde bis zur Entfernung der Salzsäure mit Methylalkohol gewaschen. Die Ausbeute war 1.35 g.

Die Krystalle hatten einen grünlichen oder bräunlichen Schimmer, ihr Pulver war gelb. Sie waren in Wasser leicht löslich; in absolutem Methyl- und Äthylalkohol fast unlöslich. Sie lösten sich in 35—40 R.-Tln. heißem 90-proz. Methylalkohol, krystallisierten aber nur in geringer Menge wieder aus. Man fällte sie deshalb wieder durch Überschichten mit Äther zu $\frac{1}{3}$.

$C_{23}H_{27}O_7N_4Cl + 3 H_2O$ (560.5). Ber. H_2O 9.64. Gef. H_2O 9.33.

0.0919 g trockn. Sbst. (d. U.): 0.1830 g CO_2 , 0.0459 g H_2O . — 0.2268 g getrockn. Sbst. (d. U.): 0.0972 g AgJ (Zeisel) I. — 0.2340 g getrockn. Sbst. (d. U.): 0.1030 g AgJ (Zeisel) II.

$C_{23}H_{27}O_7N_4Cl$ (506.5). Ber. C 54.49, H 5.33, $(OCH_3)_4$ 6.12.

Gef. » 54.31, » 5.55, » I. 5.66, II. 5.82.

Äthylester des »Nitrochinon-monoxim-chlormethylats«.

Eine Aufschlammung von 1 g Oxim in 30 ccm absolutem Alkohol sättigte man mit trockner Salzsäure, erhitze dann kurze Zeit auf dem Wasserbad und ließ über Nacht stehen. Da sich nur etwa die Hälfte des Oxims mit roter Farbe gelöst hatte, bewirkte man durch halbstündiges Kochen am Rückflußkühler völlige Lösung. Die ebenfalls fluoreszierende gelbrote Flüssigkeit wurde filtriert und mit Äther überschichtet. Es entstand eine grünliche Fällung, die aber nicht krystallinisch wurde. Man saugte sie ab, wusch mit Alkohol und löste

sie in 10 ccm heißem absoluten Alkoh. Beim Abkühlen kam zuerst ein amorpher gelber Niederschlag, der sich nach einiger Zeit krystallinisch absetzte. Die Krystallform war jedoch nicht zu erkennen.

$C_{24}H_{29}O_7N_4Cl + 4 H_2O$ (592.5). Ber. H_2O 12.15. Gef. H_2O 11.3.

$C_{24}H_{29}O_7N_4Cl$ (520.5). Ber. C 55.32, H 5.57.

Gef. » 55.20, » 5.71.

Das Estersalz ist in Wasser sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer, leicht in heißem. Die bei der Äther-Fällung zuerst entstehende amorphe Form hält viel Salzsäure zurück und ist deshalb sehr hygroskopisch.

Methylnitrat des »Nitrochinon-monoxims«.

1 g des Chlormethylats des Oxims wurde mit 20 g Wasser und 3 g Salpeter eine halbe Stunde gekocht. Lösung trat nicht ein, auch sonst war keine Veränderung zu sehen. Nach dem Abkühlen in Eis wurde abgesaugt und mit Wasser und Aceton trocken gewaschen. Man erhielt 1 g gelbe Nadelchen, die nur schwache Chlor-Reaktion zeigten. Zum Umkrystallisieren löste man sie in 30 ccm heißem Wasser. Nach Zugabe von 3 g Salpeter erwärmt man noch 5 Minuten auf dem Wasserbade, wobei sich schon in der Hitze gelbe Nadeln abschieden. Durch Absaugen in der Kälte erhielt man 0.9 g chlorfreies Salz.

$C_{22}H_{25}O_7N_4NO_3 + 2H_2O$ (555). Ber. H_2O 6.49.

Gef. » 6.49, 6.46 (bei 120°).

$C_{22}H_{25}O_7N_4NO_3$ (519).

Ber. C 50.84, H 4.83.

Gef. » 50.71, » 5.00.

Oxydation des »Nitrochinon-monoxims« zum Di-nitrophenol.

1 g Chlormethylat des Oxims wurde mit 15 ccm *n*-Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Es erfolgte zunächst Lösung mit gelbroter Farbe unter starkem Geruch nach Stickoxyd und dann schon in der Hitze die Abscheidung derber Prismen von zinnoberroter Farbe, deren Pulver rotbraun war. Nach dem Abkühlen in Eis, Absaugen und Decken mit Wasser und Aceton erhielt man 0.95 g. Der Verlust bei 100° war 0.74 %.

$C_{22}H_{25}O_8N_4NO_3$ (535). Ber. C 49.34, H 4.67, N 13.1.

Gef. » 49.50, 49.30, » 4.6, 4.7, » 12.8.

Das Salz löst sich in 60 Th. Wasser von 100° mit gelbroter Farbe und fällt beim Ansäuern bei 0° zu 95 % wieder aus. Es ist in verdünnten Alkalien mit gelbroter Farbe löslich. Mit Vitriolöl entsteht ohne Gasentwicklung eine tief carminrote Flüssigkeit. Schweflige Säure gibt keine Farbreaktion.

Chlormethylat des »Dinitro-phenols«.

0.75 g des Nitrats wurden mit 1.5 ccm 12-*n*. Salzsäure im Wasserbade erwärmt. Ohne völlige Lösung färbten sich die roten Krystalle gelb. Die nach dem Vermischen mit 6 ccm Alkohol abgesaugten Krystalle wurden nochmals mit 1 ccm Salzsäure und 4 ccm Alkohol behandelt. Der rein gelbe sehr fein krystallinische Niederschlag wog nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aceton 0.55 g.

Das Salz färbte sich beim Stehen an der Luft unter ständigen, sehr kleinen Verlusten etwas dunkler. Bei 100° und 140° verlor es 11.16 %; doch zeigte die Analyse, daß davon noch ein Teil zurückgehaltene Salzsäure war. Zur weiteren Reinigung wurde deshalb das Salz in 15 Tln. heißem Wasser (gelbrote Farbe) gelöst. Bei 0° und Ausäuern fiel jedoch nur eine sehr geringe Menge orangefarbener Krystalle aus. Als über das Filtrat aufgekocht wurde, schieden sich schon in der Hitze reichlich orangerote Krystalle, dünne Stäbchen und Nadeln ab. Die Ausbeute beim Umlösen betrug so $\frac{3}{4}$. Das Pulver der Krystalle war dunkelgelb.

$C_{22}H_{25}O_8N_4Cl + H_2O$ (526.5). Ber. H_2O 3.42. Gef. H_2O 3.26 (bei 100°).

$C_{22}H_{25}O_8N_4Cl$ (508.5). » C 51.92, H 4.91, Cl 6.98.

Gef. » 51.98, » 4.85, » 7.09.

Betain aus den »Dinitro-phenolsalzen«.

0.52 g Chlorid ($\frac{1}{1000}$ Mol.) wurde in 50 ccm Wasser heiß gelöst, filtriert und mit 1 ccm *n*-Lauge versetzt. Es fiel sofort ein gelber Niederschlag kurzer winziger Nadeln oder Prismen. Man saugte bei 0° ab, wusch gründlich mit Wasser aus, dann mit Aceton und Äther, und trocknete an der Luft. Die Ausbeute war 0.5 g.

$C_{22}H_{24}O_8N_4 + 2H_2O$ (508). Ber. H_2O 7.09. Gef. H_2O 7.56 (bei 100°).

$C_{22}H_{24}O_8N_4$ (472). » C 55.93, H 5.08.

Gef. » 55.73, » 5.38.

Das Betain löst sich in heißem Wasser sehr schwer, 1:1100—1200, krystallisiert aber daraus in gelben Nadeln und dünnen Prismen. Am besten reinigt man es durch Lösen und Ausfällen mit äquivalenten Mengen *n*-Lauge und -Säure.

Reduktion des Methylnitrats des »Dinitrophenols« und des »Nitrochinon-monoxim-chlormethylats«.

Man übergieß 1 g des Dinitro-phenol- oder des Oxim-Salzes mit 5 ccm 12-*n*. Salzsäure und fügte 1 g Zinnpulver zu. Das Phenol löste sich schnell, das Oxim erst allmählich auf. Die Temperatur stieg auf 30—40° und wurde auf dieser Höhe gehalten. Die Farbe

der anfangs roten Lösung wurde dunkelbraun, wobei sich oft ein schwärzlicher Niederschlag bildete, der jedoch beim Schütteln wieder verschwand, dann rotgelb. Hier schied sich meist eine zähe, rote Masse ab, die durch Verdünnen mit Wasser gelöst wurde. Man führte dann die Reduktion bei 100° zu Ende.

Da das Zinndoppelsalz des »Diamino-phenols« keine gute Beschaffenheit hat, entzinnnte man die farblos gewordene Lösung, filtrierte vom Zinnsulfür und dampfte im Vakuum zur Trockne ein. Den gelblichen Rückstand behandelte man nochmals in Wasser gelöst mit Schwefelwasserstoff.

Nach dem Eindampfen löste man die gelbliche Masse in wenig 20 proz. Salzsäure und fällte mit viel Alkohol. Nach längerem Stehen schieden sich aus der schwärzlich-violetten Lösung farblose, rechtwinklige Blättchen ab, die nach dem Waschen mit Alkohol einen schwach rötlichen Anflug hatten.

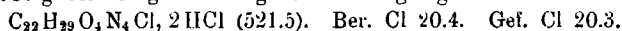
Das lufttrockne Salz wurde bei 50—55° und 15 mm über P₂O₅ getrocknet. Es verlor 9.29 % Wasser ohne Abgabe von Salzsäure, die sich bei 78° schon abspaltete.



Ber. C 45.88, H 6.44, Cl 18.49, H₂O 9.39.

Gef. » 45.87, » 6.56, » 18.41, » 9.29.

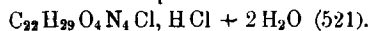
0.0987 g bei 55° getr. Salz gaben 0.0810 g AgCl.



Die Mutterlauge der Blättchen wurde im Vakuum zur Trockne gebracht. Die grünliche Masse wurde aus wenig Wasser mit Alkohol gefällt. Die dunkelvioletten Lösung gab ebensolche Würzchen aus keilförmigen und prismatischen Krystallen, und dann beim Eindunsten lange, fast farblose Prismen.

Man löste die ganze Menge in 3 Tln. Wasser bei gelinder Wärme und versetzte mit 10 Tln. Alkohol. Man erhielt die Hälfte zurück in langen, farblosen Prismen, die zum Teil stern- oder bündelförmig vereinigt waren.

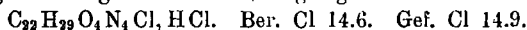
Das Krystallwasser wurde erst bei 60—70° völlig abgegeben; bei höheren Temperaturen wurde Salzsäure abgespalten.



Ber. C 50.63, H 6.54, Cl 13.6, H₂O 6.91.

Gef. » 50.33, » 6.68, » 13.4, » 6.98.

0.0865 g bei 70° getr. Subst.: 0.0520 g AgCl.



Die ganze Ausbeute betrug nur wenig mehr als die Hälfte der berechneten.

Beide Salze sind in Wasser und 5-n. Salzsäure sehr leicht löslich, etwas schwerer in 12-n. Säure; fast unlöslich in absolutem Alko-

hol. Die wäßrige Lösung ist durch Oxydation schwärzlich-violett gefärbt, die saure ist etwas heller.

Die Salze des »Diamino-phenols« wirken stark reduzierend z. B. auf ammoniakalische Silberlösung.

Methylnitrat der Kakothelinbase und des »Hydrochinons« daraus.

Eine bessere Ausbeute an dem Nitrat als durch Kochen¹⁾ erhält man durch $\frac{1}{4}$ -ständiges Erwärmen der bei 0—10° aus 76 g Brucin-dimethylsulfat und 380 ccm 5-n. Salpetersäure hergestellten roten Lösung auf 50—60°. Die Farbe geht dabei unter Gasentwicklung in orange über. Die beginnende Krystallisation wird durch Zugabe von 760 ccm Wasser und Abkühlen vervollständigt. Die Menge der 7.4 % Wasser enthaltenden Krystalle war 54 g oder 68 % der berechneten.

Aus der Mutterlauge konnte kein Nitrat mehr durch Einengen oder Abstumpfen der Säure gewonnen werden. Wohl aber ließ es sich durch Behandlung mit schwefliger Säure noch in erheblicher Menge nachweisen. Man versetzte mit Natriumsulfit und leitete Schwefeldioxyd ein, wobei die Lösung dunkelviolett wurde. Nach dem Aufkochen schieden sich metallisch glänzende dunkelviolette Krystalle ab, die nach dem Abkühlen auf 0° abgesaugt und mit 2-n. Salpetersäure und Aceton gewaschen wurden. Ihre Menge war 8 g oder 11—12 %.

Für die Analyse wurden sie in etwa 70 Tln. heißem Wasser, das etwas Schwefeldioxyd enthielt, gelöst und in der Kälte nach Zugabe von Salpetersäure bis zur Normalität in nun schwefelfreien Stäbchen und Nadeln fast völlig wieder abgeschieden. Man wusch mit verdünnter Säure und Aceton und trocknete an der Luft.

$C_{22}H_{26}O_{10}N_4 + H_2O$ (524). Ber. C 50.38, H 5.34, H_2O 3.43.

Gef. » 50.50, » 5.40, » 3.83 (bei 100°).

$C_{22}H_{24}O_{10}N_4 + H_2O$ (522). Ber. » 50.55, » 4.98.

In andern Proben war übrigens der Wassergehalt nur 0.8—0.86 %, auch wurden bisweilen vielleicht im Zusammenhang damit andere Formen wie segmentartige und rhombisch schiefwinklige Blättchen beobachtet.

Auch aus dem reinen rotgelben Methylnitrat wurden die schwarz-violetten Krystalle in einer Ausbeute von 90—95 % erhalten, als man in seine heiße Lösung in 50 R.-Tln. n-Salpetersäure Schwefeldioxyd einleitete und die Abscheidung in der Kälte vervollständigte.

¹⁾ B. 51, 1381 [1918].

Man reinigte wie zuvor. Der Wassergehalt verschiedener Proben war schwankend: 1.75 %, 2.16 %, 0.85 % und 0.78 % (bei 100°). Die Analysen sind deshalb auf wasserfreie Substanz umgerechnet.

$C_{22}H_{26}O_{10}N_4$ (506). Ber. C 52.17, H 5.14.
Gef. » 51.76, 51.96, » 5.34, 5.18.

$C_{22}H_{24}O_{10}N_4$ (504). Ber. » 52.38, H 4.76.

Die Krystalle lösen sich in Vitriolöl unter Oxydation durch die freiwerdende Salpetersäure mit brauner Farbe; nach längerem Stehen krystallisiert anscheinend das gelbe saure Methylsulfat der Kakothelinbase aus.

Oxydation des violetten »Hydrochinons« zum orangefarbenen »Chinon-methylnitrat«.

1 g Krystalle wurde mit 3 ccm 5-n. Salpetersäure im Wasserbade erwärmt, bis lebhafte Entwicklung von Stickoxyd und Abscheidung orangefarbener Krystalle erfolgte. Man verdünnte auf 15 ccm und kühlte in Eis. Die Menge war 0.8 g. Farbe und Krystallform stimmten mit denen des orangefarbenen Ausgangsmaterials überein, auch wurde beim Kochen mit wenig Wasser der Übergang in die rubinroten, wasserfreien Tafeln beobachtet.

Als Wassergehalt wurde gefunden: 7.48 %, 7.79 %, 8.55 % und 7.91 %.

$C_{22}H_{24}O_{10}N_4$ (504). Ber. C 52.38, H 4.76.
Gef. » 52.26, 52.34, » 4.75, 4.80.

Zur weiteren Identifizierung wurden für das ursprüngliche (I.) und das zurückgebildete Salz (II.) die Drehungen in etwa 1.7-proz. wäßriger Lösung bestimmt. Es zeigte:

$$\text{I) } [\alpha]_D^{15} = + \frac{135.9^0}{d} \quad \text{II. } [\alpha]_D^{15} = + \frac{138.0^0}{d}$$

Chlormethylat der Kakothelinbase.

Das Chlorid kann aus dem Nitrat durch zweimaliges Verreiben mit kalter 12-n. Salzsäure oder durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen z. B. von 1.5 g Nitrat mit 4 g Kochsalz in 15 ccm Wasser hergestellt werden. Im zweiten Falle ging ohne Lösung die Farbe von orange in gelb über. Man filtrierte in der Kälte und wusch mit Eiswasser, dann mit Alkohol. Die Ausbeute war 1.2 g.

Zur Reinigung löste man in 20 ccm heißem Wasser und versetzte mit 2 ccm 12 n. Salzsäure. Nach längerem Stehen in Eis hatte sich ein feinkörniger, gelber Niederschlag gebildet, dessen Menge nach dem Absaugen 0.9 g war. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° 9.17 % Wasser; bei 140° erhöhte sich der Verlust auf 9.84 %. Das

Salz wurde dabei orangefarben; an der Luft nahm es 9.6 % wieder auf unter Gelbwerden.

$C_{22}H_{24}O_7N_3Cl + 3H_2O$ (531.5). Ber. H_2O 10.16. Gef. H_2O 9.84.

$C_{22}H_{24}O_7N_3Cl$ (477.5). » C 55.29, H 5.02, Cl 7.42.

Gef. » 54.88, » 5.16, » 7.66.

» » 54.71, » 5.22.

In Wasser löst sich das Salz bei 100° 1:15. Die Farbe der Lösung ist orangerot.

Es krystallisiert daraus auf Zusatz von Salzsäure in kleinen, gelben, dreieckigen Täfelchen, teilweise mit abgestumpften Ecken. Eine 2.12-proz. Lösung in Wasser zeigte:

$$[\alpha]_D^{15} = + \frac{143.6^\circ}{d}.$$

Reduktion des »Chlormethylats«.

In eine heiße Lösung von 2.5 g des gelben Chlorids in 35 ccm Wasser und 3 ccm 12-n. Salzsäure leitete man schweflige Säure ein. Dann kochte man, um ein schwefelfreies Produkt zu bekommen, die violette Flüssigkeit, bis der Geruch nach Dioxyd verschwunden war, und ließ langsam auf 20° abkühlen. Die ausgefallenen violetten Nadeln saugte man ab und deckte einmal mit 10-proz. Säure, dann mit Aceton: 2.2 g. Für die Analyse waren sie an der Luft getrocknet.

$C_{22}H_{26}O_7N_3Cl + 3H_2O$ (533.5). Ber. H_2O 10.12. Gef. H_2O 10.8 (bei 100°).

$C_{22}H_{26}O_7N_3Cl$ (479.5). » C 55.06, H 5.42, Cl. 7.40.

Gef. » 54.94, » 5.49, » 7.49.

Die violetten Krystalle lösen sich in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäure mit gelbbrauner Farbe, die beim Verwässern in violett übergeht. Es scheiden sich dann dunkelviolette zu Warzen vereinigte Prismen ab, die nach Form und Schwefelgehalt das unten beschriebene violette Sulfat darstellen.

Rückoxydation zum »Chinon«.

Die Oxydation gelingt hier leicht mit Eisenchlorid. 1.06 g des Chlorids ($\frac{2}{1000}$ Mol.) wurden mit 12 ccm 10-proz. Ferrichloridlösung im Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen der braunen Flüssigkeit mit 6 ccm 5-n. Salzsäure kühlte man in Eis. Beim Reiben setzten sich am Glas langsam gelbe Krystalle ab. Ihre Menge betrug nach dem Auswaschen mit Säure und Alkohol 0.85 g. Sie verloren bei 100° und 140° 8.23 % unter Orangefärbung und nahmen an der Luft unter Gelbwerden 8.28 % wieder auf.

$C_{22}H_{24}O_7N_3Cl$ (477.5). Ber. C 55.29, H 5.06, Cl 7.42.
Gef. • 55.35, » 5.23, • 7.47.

Die optische Drehung einer 1.9-proz. Lösung in Wasser war:

$$[\alpha]_D^{15} = + \frac{145.5^\circ}{d} \text{ gegen } + \frac{143.6^\circ}{d}$$

des Ausgangsmaterials.

Saures Methylsulfat der Kakothelinbase.

Bei der Umwandlung des schwer löslichen Nitrats ins Sulfat muß man dafür sorgen, daß die Salpetersäure zerstört wird.

Als Ausgangsmaterial diente das violette Hydrochinonmethylnitrat (das Chinon kann wohl ebensogut verwendet werden).

1.4 g davon wurden mit 3 ccm 50-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Entwicklung von Stickoxyd lösten sich die Krystalle rotgelb auf. Man fügte dann gepulvertes Ferrosulfat zu, solange ein Zusatz noch Gas entwickeln ließ. Nach dem Verdünnen auf 8 ccm begann schon in der Wärme die Abscheidung gelber Krystalle. Man saugte sie bei 0° ab und deckte sie mit Eiswasser und Aceton. Ihre Menge war 1.2 g. Es waren vierseitige Blättchen und Tafeln, daneben kurze Prismen. Das Salz löst sich in 3—4 Tln. Wasser von 100° mit tief rotgelber Farbe, auch in kaltem Wasser ziemlich leicht.

Der Verlust bei 100° war 2.71 %; während für $1H_2O$ 3.23 % berechnet ist.

$C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot SO_4H$ (539). Ber. C 48.98, H 4.64, S 5.95.
Gef. » 49.02, » 4.90, » 6.09, 6.29.

Die Fällung des Bariumsulfats wurde hier wie in den folgenden Fällen in der Kälte vorgenommen. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert, aufgekocht, abgekühlt und filtriert. Die siedende, salzsaure Lösung des Salzes gab bei mehreren Versuchen nie einen Niederschlag mit Chlorbarium. Erst beim Abkühlen fiel das Bariumsulfat sehr langsam aus.

Die Drehung einer 1.67-proz. Lösung des Sulfats in Wasser ergab:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+129.5^\circ}{d} \text{ I.) und } \frac{+131.7^\circ}{d} \text{ II.)}$$

Das Sulfat konnte auch aus dem gelben Chlorid durch Erhitzen mit Schwefelsäure hergestellt werden (Drehung II!).

Saures Methylsulfat des »Hydrochinons«.

1.1 g gelbes Sulfat wurde, in 25 ccm *n*-Schwefelsäure gelöst, mit Schwefeldioxyd behandelt. Die violett gewordene Flüssigkeit wurde

gekocht, bis der Geruch des Dioxyds verschwunden war. Schon in der Hitze schieden sich reichlich dunkelviolette lange Prismen ab. Man kühlte noch in Eis, saugte ab und deckte mit wenig Eiswasser und Aceton. Die Ausbeute war 1 g.

$C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot SO_4H + H_2O$ (559).

Ber. H_2O 3.22. Gef. H_2O 4.7, 3.8, 3.7 (bei 100°).

$C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot SO_4H$ (541).

Ber. C 48.79, H 5.00, S 5.92.

Gef. » 49.05, 48.69, 48.63, » 5.25, 5.17, 5.15, » 6.15.

Das Bariumsulfat mußte auch hier in der Kälte gefällt werden.

Zur Rückverwandlung in das gelbe Chinonsalz wurden 0.9 g mit 5 ccm Wasser und 1 g Ferrisulfat auf 100° erwärmt, wobei sich die violetten Krystalle nach und nach rotbraun lösten. Beim Abkühlen in Eis schieden sich 0.8 g große gelb- bis orangefarbene Krystalle aus. Man löste sie in 4 g heißem Wasser und gab in der Kälte 0.5 ccm Schwefelsäure zu, worauf langsam 0.65 g kleine reingelbe, vierseitige Blättchen ausfielen. Sie verloren bei 100° 4.8 % Wasser.

$C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot SO_4H$ (539). Ber. C 48.98, H 4.64, S 5.95.

Gef. » 48.70, » 4.75, » 6.15.

Die optische Drehung einer 1.8-proz. Lösung in Wasser ergab:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+131.8^\circ}{d}$$

Violettes Betain des »Hydrochinons«.

$\frac{1}{1000}$ Mol. des violetten Chlorids oder Nitrats wurde im Wasserstoffstrom mit 10 ccm Wasser gekocht und dazu 1 ccm *n*-Lauge zugefügt. Alsbald schieden sich aus der violetten Lösung dreiseitige Spieße ab, die man bei 0° absaugte und mit Wasser und Aceton deckte. Ausbeute 0.35 g. Man löste sie aus 100 Tln. Wasser von 100° im Wasserstoffstrom um. Beim Abkühlen erschienen sofort schiefe vier- oder fünfseitige Blättchen von schwarzvioletter Farbe: $\frac{2}{3}$.

Lufttrocken verloren sie bei 100° 11.7 %. Für $3H_2O$ sind 10.9 % berechnet.

$C_{22}H_{25}O_7N_3$ (443). Ber. C 59.60, H 5.64.

Gef. » 59.82, » 5.71.

Das Betain löst sich in Laugen mit kornblumenblauer Farbe, die durch Oxydation schnell grün und grüngelb wird; in Ammoniak und Soda zuerst mit violetter, dann grüner und gelber Farbe. Auch beim Stehen in wäßriger Lösung an der Luft entsteht allmählich eine braungelbe Flüssigkeit.

Bei einem Versuch blieben 0.6 g in 120 ccm Wasser warm gelöst unter Sauerstoffdruck über Nacht stehen. Aus der braungelben Lösung fällte Ace-

ton 0.4 g braune krystallinische Substanz, die in Wasser leicht löslich, anscheinend nicht mit dem Betain aus dem Nitro-chinon identisch war.

»Hydrochinon-chlormethylat« und Essigsäureanhydrid.

3 g violettes Chlorid wurden mit 30 ccm Anhydrid und 1 g geschmolzenem Natriumacetat gekocht. Nach 15 Minuten hatten sich die violetten Krystalle mit gelber Farbe gelöst. Bei Zugabe von Äther setzte sich am Boden eine schmierige gelbe Masse ab, die man durch Filtrieren oder Abgießen gewann. Man löste sie in wenig Methylalkohol und erwärmte mit 60 ccm einer 10-proz. Kaliumbicarbonat-Lösung kurze Zeit. Beim Abkühlen schieden sich aus der dunkelroten Lösung rotgelbe flache Nadeln in Büscheln ab. Man saugte ab, wusch mit Wasser, Alkohol und Äther. Die Ausbeute war 1.8 g.



Ber. H_2O 7.8. Gef. H_2O 6.6, 6.7 (bei 100°), 6.9 (d. Aufnahme).

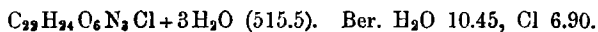
$C_{22}H_{22}O_6N_2$ (525). Ber. C 62.12, H 5.41, N 9.88.

Gef. » 61.91, 61.62, » 5.65, 5.72, » 9.76, 9.8.

Die Krystalle waren in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in organischen Mitteln unlöslich. Von heißem Wasser verlangten sie etwa 200 Tle., krystallisierten aber kaum zur Hälfte in den gleichen Formen wieder aus. Sie lösten sich nicht in einer kalten Lösung von Kaliumbicarbonat, in Soda schwer mit rotgelber Farbe, in Ammoniak zum Teil mit braunvioletter. Alkalien nahmen leicht mit bleibender violetter Farbe auf, die beim Ansäuern gelb wurde und mit Alkali wiederkehrte. Säuren lösten mit hellgelber Farbe, auch schweflige Säure, ohne daß sie beim Stehen oder Erwärmen Violettfärbung bewirkte. Diese trat hingegen auf, wenn man das Anhydrid mit starken Säuren, etwa 5-n. Schwefelsäure, einige Zeit kochte.

Chlorid und Nitrat aus dem Betain-anhydrid.

Beim Übergießen mit 12-n. Salzsäure wurde es gallertig. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Erwärmen und Reiben erhielt man rotgelbe, längliche sechsseitige Tafeln.



Gef. » 9.9, » 6.83 (bei 100°).

Das orangefarbene Pulver der Krystalle wurde beim Trocknen hellgelb und an der Luft unter Aufnahme von Wasser wieder orange.

Zur Darstellung des Nitrats löste man 0.46 g ($\frac{1}{1000}$ Mol.) des Anhydrids in 8 ccm schwach erwärmtem Wasser und einem Molekül Salpetersäure. Beim Abkühlen entstand eine ölige Fällung, die sich beim Erwärmen mit noch etwas Säure und Reiben in gelbe, sechs-

seitige Täfelchen verwandelte. Man saugte bei 0° ab und deckte mit Wasser und Aceton. Die Menge war 0.42 g. Der Verlust bei 100° war 0.9%.

$C_{22}H_{24}O_6N_3 \cdot NO_2$ (488). Ber. C 54.10, H 4.92, N 11.48.

Gef. » 54.01, » 5.22, » 11.50.

Schweflige Säure verändert die Krystalle nicht. In Alkali lösen sie sich mit rotvioletter Farbe, wobei zunächst das Betain entsteht, das durch allmähliche Zugabe von Alkali oder rückwärts von Säure in rotgelben Nadeln abgeschieden werden kann.

Reduktion des Betain-anhydrids $C_{22}H_{22}O_6N_3$.

Durch Erwärmen von 1 g Betain mit 20 ccm 5-n. Salzsäure und 1 g Zinnpulver erhielt man eine farblose Lösung. Sie wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und entzinnt. Das Filtrat vom Zinnsulfür dampfte man im Vakuum auf 5 ccm ein und fällte mit 40 ccm Alkohol. Man erhielt fast farblose drei- oder sechseckige oder trapezoide Tafeln, die mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Ausbeute an aschefreiem Salz war 0.85 g. Bei 100° und 15 mm über P_2O_5 verlor es 2 Mol. Wasser, ohne daß völlige Konstanz eintrat.

0.1166 g lufttr. Subst. in je 2 Stdn.: 8.0 mg; 0.7 mg; 0.2–0.3 mg.

0.1125 g lufttr. Subst.: 0.2153 g CO_2 , 0.0650 g H_2O . — 0.1194 g lufttr. Subst.: 0.0682 g AgCl.

$C_{22}H_{26}O_4N_3Cl, HCl + 2H_2O$ (504).

Ber. C 52.38, H 6.15, Cl 14.09, $2H_2O$ 7.14.

Gef. » 52.20, » 6.42, » 14.13, » 7.46.

Bei 100° war keine Salzsäure abgespalten worden:

0.1074 g Subst. (bei 100° getr.): 0.0650 g AgCl.

$C_{22}H_{26}O_4N_3Cl, HCl$ (468). Ber. Cl 15.15. Gef. Cl 14.97.

Die Verbindung ist nach der Analyse, Krystallform und Verhalten identisch mit dem Salz des »Amino-hydrochinons« aus dem Methylnitrat der Kakothelinbase (B. 51, 1383 [1918]).

Mit Alkohol gingen die Tafeln in die B. 51, 1383 [1918] beschriebenen Nadeln über, die lufttrocken der Formel $C_{22}H_{26}O_5N_3Cl, HCl$ entsprechen. Es wurde nun festgestellt, daß der bei 100° eintretende Verlust Abgabe von Salzsäure ist.

0.0876 g lufttr. Subst. verloren bei 100° u. 20 mm in 3 Stdn. 0.0064 g.

$C_{22}H_{26}O_5N_3Cl, HCl$ (486). Ber. HCl 7.52. Gef. HCl 7.3.

Das getrocknete Salz hatte an der Luft 2 Mol. Wasser wieder aufgenommen und enthält ungefähr halb soviel Chlor als das ursprüngliche lufttrockne:

$C_{22}H_{28}O_5N_3Cl + 2H_2O$ (485.5). Ber. $2H_2O$ 7.42, Cl 7.31.
 Gef. » 7.55 (d. Aufn.), » 8.09.

Beim Lösen in wenig Methylalkohol und längerem Kochen nach Zugabe von Äthylalkohol (oder auch durch rasches Eindampfen der reinen methylalkoholischen Lösung) gingen das ursprüngliche Salz und auch die Nadeln in farblose, rechteckige oder quadratische Tafeln über, die lufttrocken ebenfalls die Formel $C_{22}H_{28}O_5N_3Cl$, HCl hatten, aber unter 20 mm bei 100° konstant blieben, also weder Wasser noch Salzsäure abgaben.

0.1116 g lufttr. Subst.: 0.2220 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.1290 g lufttr. Subst.: 0.0770 g $AgCl$.

$C_{22}H_{28}O_5N_3Cl, HCl$ (486). Ber. C 54.32, H 5.97, Cl 14.62.
 Gef. » 54.25, » 6.38, » 14.77.

Sie konnten durch Lösen in Methylalkohol und kurzes Erwärmen nach Zugabe von Äthylalkohol wieder in die Nadeln übergeführt werden. Das Gelingen der Versuche hängt jedoch von Zufällen, wohl der Impfung, ab.

246. G. Schroeter: Salo-salicylid und die polymeren Salicylide.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Tierärztl. Hochschule Berlin.]
 (Eingegangen am 31. Oktober 1919.)

In einer Abhandlung in den *Annalen der Chemie*¹⁾ habe ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit O. Eisleb das den Diacyl-piperazinen oder Dipeptid-anhydriden entsprechende cycl. Anhydrid der Anthranilsäure, das Dianthranilid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} - \text{CO} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} C_6H_4$, beschrieben. Der Vergleich dieses Körpers mit den damals bekannten

¹⁾ A. 367, 101 [1909]. — Als Ergänzung zu dieser Abhandlung bemerke ich folgendes. Bei der Spaltung der Diarylsulfon-dianthranilide mit kalter konz. Schwefelsäure haben wir früher nur das gelbe Anthranoyl-anthranilsäure-O-anhydrid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} = \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} - \text{O} \end{smallmatrix}$, erhalten. Wenn man aber statt konz. Schwefelsäure Monohydrat oder schwach rauchende Schwefelsäure anwendet, so erhält man bis zu 60 % der Theorie neben dem gelben O-Anhydrid das isomere Dianthranilid, das früher nur über das Acetylderivat (l. c. S. 152) erhältlich war: 10 g Di-*p*-toluolsulfon-dianthranilid wurden in 30 g Schwefelsäure-monohydrat gelöst und die Lösung nach 24-stündigem Stehen in Eiswasser gegossen. Der ausfallende gelbliche Niederschlag war größtenteils in Natronlauge löslich. Aus der alkalischen Lösung wurden durch CO_2 2.5 g Dianthranilid, Schmp. 330° , ausgefällt. In der Bicarbonat-Lösung