

68. Hermann Leuchs und Heinz Zander: Über Umsetzungen der vier isomeren Brucin-sulfonsäuren. (Über Strychnos-Alkaloide, XXXVIII.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Januar 1923.)

Während die Brucin-sulfonsäure I mit kalter verd. Salpetersäure ein isolierbares rotes Chinon $C_{21}H_{20}O_7N_2S$ ¹⁾ lieferte, entstanden bei den anderen drei nur rote Lösungen eines solchen. Das Vorhandensein von mehr oder weniger des Chinons in ihnen ergab sich aus der stärkeren Einwirkung von Salpetersäure durch nachträgliches Erhitzen, wobei die rote Lösung aus Säure IV 70%, die aus Säure II und III 20–36% an krystallisierten, orange-farbenen »Nitro-chinon-hydraten« $C_{21}H_{21}O_{10}N_3S$ abschieden. Ein diesen Stoffen isomerer Nitrokörper war auch aus dem Chinon der Säure I gewonnen und durch verschiedene Umwandlungen gekennzeichnet²⁾ worden.

Einige dieser Reaktionen haben wir auch bei dem Nitro-chinon aus Säure II, die in größerer Menge zugänglich ist, durchgeführt.

Mit salzsaurem Semicarbazid lieferte es ein gelbes Monosemicarbazon $C_{23}H_{24}O_{10}N_6S$, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein »Amino-hydrochinon-hydrochlorid«, $C_{21}H_{23}O_7N_3S$, HCl, indem das vorher angelagerte Wasser aus $CO_2H|HN$: zu $C(O):N$: wieder abgespalten wurde. Die gelinde Reduktion nur mit schwefliger Säure führte zu einem violetten »Nitro-hydrochinon-hydrat« $C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$, das sich ebenso wie der analoge Körper aus der Säure I mit alkoholischer Salzsäure zu einem violetten Diäthylderivat mit den Gruppen $-CO_2C_2H_5$ und chinoidem $=N(O)OC_2H_5$ verestern ließ. Kochen mit Essigsäure-anhydrid bewirkte den Eintritt von 3 Acetylresten, wovon 2 die Hydrochinongruppe substituieren, während die dritte den von der Isonitrogruppe an das :N.R.-Atom zurückgewanderten Wasserstoff ersetzen soll, ein Vorgang, der das Verschwinden der violetten Farbe und Auftreten der gelben zur Folge hat. Nähere Darlegungen zu diesen Umsetzungen finden sich in der angegebenen Arbeit³⁾.

Von den Brucin-sulfonsäuren III und IV konnten außer den schon erwähnten Nitro-chinon-hydraten die zu ihnen gehörigen Hydrochinone $C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$ durch Reduktion mit schwefliger Säure dargestellt werden, die gleichfalls schwarz- und rotviolette krystallisierte Körper waren und deshalb auch eine durch Umlagerung entstandene neue chinoide Gruppierung enthalten dürften.

Während sich auch bei der Säure IV das rote Chinon $C_{21}H_{20}O_7N_2S$ nicht isolieren ließ, schied ihre salpetersaure Lösung bisweilen leuchtend rote Tafeln ab, die sich nach der Analyse als eine Verbindung von $C_{21}H_{20}O_7N_2S$ mit HNO_2 erwiesen, wie sie auch aus der Säure I erhalten³⁾ worden war. Sie verloren sowohl beim trocknen Erhitzen wie mit Wasser salpetrige Säure, ohne daß jedoch das Chinon faßbar wurde. Ihre Reduktion mit schwefliger Säure gab farblose Krystalle, offenbar des Hydrochinons $C_{21}H_{22}O_7N_2S$.

Das Nitro-chinon-hydrat aus Säure I, das auf dem Wege über das isolierbare rote Chinon I auch aus Gemengen der Sulfonsäuren rein und da-

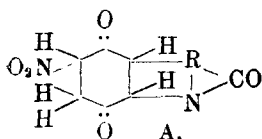
¹⁾ H. Leuchs und W. Geiger, B. 42, 3072 [1909].

²⁾ H. Leuchs und K. Fricker, B. 45, 1244 [1922].

³⁾ B. 45, 1244 [1922].

her leichter zu gewinnen ist, haben wir benutzt, um den Abbau, den Brom beim Kakothelin¹⁾ und Methyl-kakothelin²⁾ bewirkt, auch bei einer ähnlich konstituierten Sulfonsäure durchzuführen.

Als erstes Produkt entstand hierbei ein krystallisierter Körper $C_{21}H_{23}O_{11}N_3SBr_2$, der sich durch einen Mehrgehalt von Br_2 und H_2O von dem Nitro-chinon-hydrat unterscheidet. Das Wasser könnte auch Krystallwasser sein, da der Körper wegen seiner Veränderlichkeit nur bei 20° im Vakuum getrocknet werden durfte. Jedoch scheint eine weitgehende Umwandlung eingetreten zu sein. Denn durch schweflige Säure wurde das Brom zwar wieder entfernt, aber ohne daß sich das violette Nitro-hydrochinon zurückgebildet hätte. Das vielmehr gelbliche Produkt hatte die Formel $C_{21}H_{23}O_9N_3S$. Die Nitrogruppe ist in ihm noch anzunehmen, da es sich mit Zinn und Salzsäure zu einem farblosen Aminsalz $C_{21}H_{25}O_7N_3S$, HCl reduzierten ließ, das mit Kalilauge gekocht Ammoniak entwickelte. Der Mindergehalt von einem Sauerstoff in dem neuen Nitrokörper gegenüber dem Nitro-chinon-hydrat läßt sich durch eine Wasserabspaltung aus $:NH, HO_2C$ zu $:N.CO$ erklären, dann müssen aber 4 Wasserstoffatome aufgenommen sein. Sie könnten den Nitro-chinon-Kern völlig reduziert haben unter Er-



satz des angelagerten Broms und Wassers, falls dieses chemisch gebunden ist, etwa nach dem Schema (A) oder einer tautomeren Form davon. Von dem Brom sitzt sicher ein Atom am Nitro-C-Atom. Dies geht aus dem Verhalten des Bromkörpers beim Kochen mit Wasser hervor. Dabei trat der Geruch nach

Brom-nitro-methanen auf. Als Produkt der Hydrolyse wurde in einer Ausbeute von $\frac{1}{3}$ der Theorie eine bromfreie Säure $C_{19}H_{22}O_9N_2S$ isoliert. Sie erwies sich nach ihrer Zusammensetzung als durchaus analog der aus Kakothelin mit Brom dargestellten Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$. Sie enthält nur außerdem noch die Sulfonsäuregruppe, und dies ist bemerkenswert, da dieser Rest demnach nicht in den aromatischen Kern des Brucins eingetreten sein kann, der ja bei dieser Aufspaltung zerstört wird.

Der Nitrokörper $C_{21}H_{23}O_9N_3S$ gab mit Brom ein Produkt $C_{21}H_{23}O_9N_3SBr_2$, das von dem ersten Bromkörper völlig verschieden ist, mit schwefliger Säure nicht bromfrei wird, jedoch beim Kochen mit Wasser ebenfalls nach Brompikrin riecht. Diese Hydrolyse konnte noch nicht weiter untersucht werden.

Beschreibung der Versuche.

»Nitro-chinon-hydrat« aus Brucin-sulfonsäure II.

1.5 g lufttrockne Sulfonsäure II wurden in 7.5 ccm 5-n. Salpetersäure aufgenommen. Die rote Lösung wurde mit 15 ccm Wasser versetzt und 15 Min. im Wasserbade erhitzt. Sie färbte sich heller, und nach wenigen Minuten schieden sich Krystalle ab. Nach längerem Stehen in Eis wurde abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Zur Reinigung wurde der Körper (0.35 g) in wenig Kaliumbicarbonat-Lösung gelöst und mit 5-n. Salpetersäure neutralisiert. Nach kurzem Erhitzen erfolgte Krystallisation (0.20—0.25 g).

¹⁾ B. 55, 2403 [1922].

²⁾ B. 55, 3948 [1922].

Die Krystalle verloren beim Trocknen bei 130° im Vakuum¹⁾ über Phosphor-pentoxyd 1.1—1.8 Mol. Krystallwasser.

$C_{21}H_{21}O_{10}N_3S$ (507). Ber. C 49.70, H 4.14.
Gef. » 49.84, 49.46, » 4.35, 4.29.

Das Nitro-chinon-hydrat II krystallisiert in orangefarbenen, sechseckigen, domatischen Prismen oder rechteckigen Tafeln; ihr Pulver ist dunkelgelb.

Sie sind in heißem Wasser sehr schwer löslich; beim Erkalten ist die Krystallisation sehr unvollständig. Sie sind schwer löslich in verd., leicht in konz. Mineralsäuren, auch in Alkalien, die jedoch leicht zersetzen.

Monosemicarbazon aus Nitro-chinon-hydrat II.

0.36 g sehr fein gepulvertes Hydrat II wurden mit 0.15 g salzsaurem Semicarbazid (2 Mol.) und 40 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Sde. am Rückflußkühler gekocht. Lösung trat nicht ein, sondern allmählich nahm der Rückstand eine citronengelbe Färbung an. Der krystallinische Niederschlag wurde bei 0° abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.28 g. Zur Reinigung wurde das Semicarbazon in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst und durch Verdünnen mit dem 20-fachen Volumen Wasser wieder zu 85% in citronengelben, dünnen Nadeln oder Prismen gefällt.

Die Krystalle verloren bei 100° im Vakuum 2.66% Wasser.

$C_{22}H_{24}O_{10}N_6S$ (564). Ber. C 46.81, H 4.26.
Gef. » 46.71, » 4.51.

Der Körper ist sehr schwer löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren, leicht löslich in konz. Salzsäure und in Alkalien. In Laugen löst sich das Semicarbazon mit dunkelroter Farbe, beim Ansäuern kehrt die hellgelbe zurück.

Reduktion des Nitro-chinon-hydrats II zum Amino-hydrochinon-Chlorhydrat II.

0.5 g Nitrokörper II wurden unter gelindem Erwärmen in 15 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit 0.5 g granuliertem Zinn versetzt. Die Lösung färbte sich dunkelrot bis violett, da das Nitro-chinon-hydrat II zunächst zum Hydrochinon reduziert wurde. Bei weiterem Erwärmen auf 50—60° wurde die Lösung allmählich farblos. Sie wurde mit 90 ccm Wasser verdünnt, entzinkt und im Exsiccator eingedampft, wobei sich das Amino-hydrochinon-Chlorhydrat in derben farblosen Prismen abschied. Die Krystalle wurden mit wenig verd. Salzsäure herausgespült, abgesaugt, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet (0.32 g).

Sie verloren bei 100° 4.28% Wasser.

$C_{21}H_{23}O_7N_3S, HCl$ (497.5). Ber. C 50.65, H 4.82.
Gef. » 50.40, 50.54, » 5.04, 5.06.

Das Chlorhydrat ist in organischen Mitteln unlöslich, in Wasser und verd. Salzsäure ziemlich schwer löslich. Aus verd. Salzsäure läßt es sich umkrystallisieren. Es ist leicht löslich in konz. Salzsäure und Alkalien. In alkalischer Lösung wird es durch den Luftsauerstoff unter Rotfärbung oxydiert.

¹⁾ Alle Analysensubstanzen wurden unter 15 mm Hg über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Reduktion des Nitro-chinon-hydrats II mit schwefliger Säure zum Nitro-hydrochinon-hydrat II.

0.6 g wurden mit 60 ccm halbesättigter schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Die Lösung färbte sich bald dunkelviolett, und nach 6 Stdn. war das Chinon vollständig in das Hydrochinon umgewandelt, das sich in dichten, krystallisierten Krusten abschied. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit etwas SO₂-haltigem Eiswasser und Alkohol gewaschen und kurze Zeit an der Luft getrocknet. (0.46 g).

Dasselbe schwarzviolette Produkt wurde erhalten, wenn der Nitrokörper II in 50 Tln. kochendem Wasser suspendiert und Schwefeldioxyd eingeleitet wurde. Die Ausbeuten waren in beiden Fällen annähernd die gleichen.

Zur Analyse wurden die im Rohr dargestellten Krystalle verwandt. Sie verloren bei 100° 3 Mol. Krystallwasser.

Ber. 3 H₂O 9.59. Gef. 3 H₂O 9.52.

C₂₁H₂₃O₁₀N₃S (509). Ber. C 49.51, H 4.52.

Gef. » 49.33, » 4.70.

Der Körper krystallisiert in schwarzvioletten Prismen oder Nadeln, die zu dichten Büscheln vereinigt sind. Gepulvert ist er dunkelviolett.

Er ist in Wasser und verd. Salzsäure ziemlich schwer löslich, in konz. Salzsäure mit dunkelvioletter und in Alkalien mit dunkelblauer Farbe leicht löslich. Durch verd. Salpetersäure, Ferrichlorid, Wasserstoffsulfoxyd und andere Oxydationsmittel wird er sofort, in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff langsamer zum Nitro-chinon-hydrat II zurückoxydiert.

Diäthylester des Nitro-hydrochinon-hydrats II.

0.55 g wurden in 28 ccm absol. Alkohol suspendiert und bei Zimmertemperatur mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Dann wurde mit 20 ccm absol. Alkohol verdünnt und 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich das Hydrochinon mit dunkelroter Farbe löste. Aus der filtrierten Lösung schied sich der Ester über Nacht in rotvioletten, breiten Nadeln aus. Bei -10° wurde abgesaugt, mit Alkohol chlorfrei gewaschen und an der Luft getrocknet (0.33 g). Aus der Mutterlauge schieden sich nach mehrtägigem Stehen noch 0.16 g gut ausgebildete Krystalle ab.

Die Nadeln verloren bei 100° 12.39%.

C₂₅H₃₁O₁₀N₃S (565). Ber. C 53.10, H 5.49, (O C₂H₅)₂ 15.93.

Gef. » 52.92, » 5.68, » 14.77 (nach Zeisel).

Der Ester ist in Alkohol so gut wie unlöslich, in Wasser und verd. Mineralsäuren ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Alkalien; in alkalischer Lösung wird er langsam zum Nitro-chinon-hydrat zurückoxydiert, analog den Di-estern aus dem reduzierten Kakothelin.

Triacetylderivat des Nitro-hydrochinon-hydrats II.

0.5 g fein gepulvertes Hydrochinon wurden mit 5 g Essigsäure-anhydrid und 0.1 g geschmolzenem Natriumacetat gekocht. Es ging allmählich mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Erhitzte man die klare Lösung noch kurze Zeit weiter zum Sieden, so fiel plötzlich ein dichter, gelber Niederschlag des Acetylderivats, der unter gleichen Bedingungen manchmal krystallisiert und manchmal amorph war. Die Krystalle wurden bei 0° abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Eiswasser und wieder mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.58 g.

Zur Analyse wurden die Krystalle verwandt. Sie verloren bei 100° 7.74%.

C₂₇H₂₉O₁₃N₃S (635). Ber. C 51.02, H 4.60, N 6.61.

Gef. » 51.06, » 4.81, » 6.35.

Das Acetylderivat krystallisiert in kurzen Nadeln oder fünfeckigen Tafeln. Es ist in organischen Mitteln unlöslich, in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht löslich in 50-proz. Essigsäure; beim Erkalten fällt es jedoch unvollständig und amorph. Durch Alkalien wird es verseift.

Nitro-chinon-hydrat aus Brucin-sulfonsäure III.

0.5 g Säure III wurden in 2.5 ccm 5-n. Salpetersäure bei 10° gelöst und die rote Flüssigkeit, die nichts abschied, 15 Min. im Wasserbade erhitzt, wobei sie heller wurde. Es fielen orangefarbene, sechseckige Täfelchen aus, die bei 0° abfiltriert wurden. Ihre Menge war 0.18 g oder 36%.

Sie verloren lufttrocken bei 130° und 15 mm: 9.51% Wasser (ber. 3 H₂O 9.62%).

C₂₁H₂₁O₁₀N₃S (507). Ber. C 49.70, H 4.14.

Gef. » 49.51, » 4.26.

Der Körper ist in verd. Salpetersäure beträchtlich löslich, sehr schwer in heißem Wasser und krystallisiert daraus beim Einengen in spitzigen, vierseitigen Tafeln.

Nitro-hydrochinon-hydrat III.

0.2 g Chinon löste man in 10 ccm halbgesättigter schwefliger Säure und erhitzte die zunächst nur schwach violette Flüssigkeit zum Sieden. Dabei schieden sich glänzende, schwarzviolette, trapezoide Prismen oder längliche Blättchen aus. Man saugte in der Kälte ab und deckte mit Alkohol und Äther. Die Ausbeute war 0.16 g.

C₂₁H₂₃O₁₀N₃S + 3 H₂O (563). Ber. C 44.77, H 5.15, H₂O 9.58.

Gef. » 44.92, 44.75, » 5.0, 4.96, » 8.85.

Falls nicht fest gebundenes Wasser vorliegt, werden die Kohlenstoff-Werte etwas zu niedrig. Die Ursache, vielleicht einen Gehalt an schwefliger Säure, konnten wir nicht mehr feststellen. Der Körper ist in heißem Wasser etwas löslich, mehr in schwefliger Säure, in heißem Methylalkohol nur sehr wenig.

Chinon-nitrit aus Brucin-sulfonsäure IV.

0.3 g Säure IV wurden bei 0—10° in 1.5 ccm 5-n. Salpetersäure gelöst. Beim Reiben schieden sich leuchtend rote, rautenförmige Tafeln aus, die man absaugte und auf Ton abpreßte.

0.1208 g Subst. (lufttr.): 0.1912 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.1686 g Subst. (lufttr.) verloren bei 100° und 15 mm 0.0353 g.

C₂₁H₂₀O₇N₂S, HNO₂ + 5 H₂O (581).

Ber. C 43.37, H 5.34, 5 H₂O 15.49, 5 H₂O + HNO₂ 23.58.

Gef. » 43.17, » 5.44, Verl. 20.8.

Beim Trocknen bei 100° wurde nicht nur das Wasser abgegeben, sondern auch der größte Teil der salpetrigen Säure, wie an der Farbe und dem Geruch des Dampftraumes zu erkennen war. Der getrocknete Körper löste sich in Wasser fast völlig leicht auf, ohne zu krystallisieren. Die Lösung wurde mit Schwefeldioxyd violett. (Reaktion auf entstandenen Nitrokörper.) Die roten Tafeln sintern im Röhrchen um 100° stark und werden allmählich braun ohne zu schmelzen. Sie sind in heißem Wasser ziemlich löslich, krystallisieren aber auch beim Einengen nicht wieder aus (Hydrolyse!). Schweflige Säure reduziert zu dem farblosen Hydrochinon, das aus heißem Wasser gut in Prismen oder glänzenden Dreiecken krystallisiert.

»Nitro-chinon-hydrat« aus Brucin-sulfonsäure IV.

0.5 g reine Säure IV wurden lufttrocken bei 10° in 2.5 ccm 5-n. Salpetersäure gelöst. Die entstandene dunkelrote Flüssigkeit verdünnte man mit 2.5 ccm Wasser und erhitzte sie 10 Min. auf 100°. Dabei fielen unter Aufhellung orangefarbene, domatische Prismen, die fast alle zu Doppelzwickeln vereinigt waren. Ihre Menge war nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser 0.36 g. Für die Analyse trocknete man sie bei 100° im Vakuum.

$C_{21}H_{21}O_{10}N_3S + H_2O$ (525). Ber. H_2O 3.43. Gef. H_2O 3.62.

$C_{21}H_{21}O_{10}N_3S$ (507). Ber. C 49.70, H 4.14.

Gef. » 49.75, » 4.35.

Der Nitrokörper ist in heißem Wasser sehr schwer löslich und kristallisiert beim Abkühlen in kurzen Prismen.

»Nitro-hydrochinon-hydrat« aus Brucin-sulfonsäure IV.

Die Reduktion bewirkte man durch mehrtägiges Stehenlassen oder 1/2-stündiges Erhitzen im Rohr auf 100° mit 50 Tln. halbgesättigter schwefeliger Säure. Man erhielt im ersten Falle glänzende, flache, hellrotviolette Nadeln, im zweiten dunkelrotviolette Prismen, die schon bei 100° ausfielen. Die Ausbeute war 60—80%. Die mit Aceton und Äther trocken gewaschenen Nadeln verloren bei 100° und 15 mm Wasser.

$C_{21}H_{23}O_{10}N_3S + 3H_2O$ (563). Ber. $3H_2O$ 9.59. Gef. $3H_2O$ 10.2.

0.0757 g getr. Stbst.: 0.1378 g CO_2 , 0.0306 g H_2O .

$C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$ (509). Ber. C 49.51, H 4.52.

Gef. » 49.65, » 4.49.

Beide Formen des Körpers lösen sich zunächst in Methylalkohol reichlich, bald aber scheidet sich eine andere Form, kurze Prismen, wieder vollständig ab. Äthylalkohol nimmt nicht auf, heißes Wasser sehr schwer.

Nitro-chinon-hydrat aus Säure I und Brom.

1 g fein gepulvertes Chinon übergieß man bei 15—20° mit 30 ccm gesättigtem Bromwasser. Ohne völlige Lösung erschienen nach einigen Minuten gelbliche, kleine, schiefe Täfelchen oder kurze Prismen. Man ließ verschlossen über Nacht stehen, saugte ab und deckte mit Wasser, Alkohol und Äther. Die Ausbeute war 1.2 g.

Die lufttrockne Substanz wurde analysiert.

$C_{21}H_{23}O_{11}N_3Br_2S + 2H_2O$ (721).

Ber. C 34.95, H 3.74, Br 22.20, S 4.44, N 5.81, $2H_2O$ 4.99.

Gef. » 34.93, 34.73, » 3.77, 3.73, » 22.04, » 4.28¹⁾, » 6.0, » 5.05.

Der Bromkörper ist in kaltem Wasser schwer löslich, heißes nimmt nur unter Zersetzung auf. An der Luft wird er dunkler gelb und beginnt nach Bromnitro-methanen zu riechen. Aus Jodkalium scheidet er Jod ab. Das Produkt, das erst mit schwefeliger Säure auskristallisiert, scheint im wesentlichen der Körper $C_{21}H_{23}O_9N_3S$ zu sein (vergl. unten). Das Krystallwasser mußte bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über P_2O_5 entfernt werden, da höhere zersetzend wirkt. Offenbar das gleiche Produkt entstand in der Hitze: 1.08 g Chinon in 10 ccm Wasser versetzte man bei 70—80° mit 1.28 g Brom (8 At.) in 2 ccm Bromwasserstoffsäure. Es trat Lösung ein, worauf man schnell auf 30° abkühlte, filtrierte und über Nacht stehen ließ. Man erhielt

¹⁾ Mit Natriumsuperoxyd.

0.95 g gelbliche, rautenförmige Tafeln, die wie zuvor behandelt und an der Luft getrocknet wurden. Sie verloren im Vakuum bei 20° 5.2% und gaben ähnliche Analysenzahlen wie der erste Körper.

Einwirkung von schwefliger Säure auf den Bromkörper.

1 g des in der Kälte, oder Wärme hergestellten Stoffes löste man in 20 ccm wäßriger schwefliger Säure. Die gelb bleibende Flüssigkeit schied bei 2-tägigem Stehen 0.3 g glänzende, gelbe Täfelchen ab und nach Einengen des Filtrats im Exsiccator noch 0.1—0.2 g Krystalle. Man kochte sie zuerst mit 30 Tln. Wasser aus und krystallisierte den Rest aus etwa 450 Tln. heißem Wasser zu 50% gelblichen, schief-vierseitigen Täfelchen um. Luft-trocken verloren sie bei 95° (oder 130°) im Vakuum 10.95 und 11.1% Wasser.

Ber. C 36.79, Br 3.39. Gef. C 36.51, Br 3.52.
 $C_{21}H_{23}O_9N_3S$ (493). Ber. C 51.12, H 4.66, N 8.52.
 Gef. » 50.70, 51.30, » 4.70, 4.89, » 8.69.

Der Körper ist frei von Brom, enthält aber Schwefel. Er ist in Alkohol kaum, in heißem Methylalkohol sehr schwer löslich und krystallisiert daraus in dreiseitigen Tafeln. Ammoniak nimmt leicht auf, Natriumacetat ziemlich leicht, verd. Säure nur wenig. Aus heißer 5-n. Salpetersäure krystallisieren derbe Prismen.

Reduktion von $C_{21}H_{23}O_9N_3S$ durch Zinn und Salzsäure.

1 g Nitrokörper ging bei 20° mit 5 ccm 12-n. Salzsäure und Zinn sofort in Lösung. Am nächsten Tage verdünnte man die klare gelbliche Flüssigkeit auf 50 ccm, worauf 0.6 g farblose, längliche Blättchen ausfielen. Man saugte sie ab, wusch gründlich mit n. Salzsäure aus und trocknete auf Ton an der Luft. Das Produkt, ein Hydrochlorid, war frei von Zinn. Der Rückstand des entzinnten Filtrats gab aus wenig n. Salzsäure noch 0.2 g Salz.

$C_{21}H_{25}O_7N_3S, HCl + 3H_2O$ (553.5). Ber. C 45.52, H 5.78, $3H_2O$ 9.76.
 Gef. » 45.28, » 5.70, » 9.92.

Das Krystallwasser wurde selbst bei 130—150° im Vakuum nur langsam abgegeben, aber schließlich wurde völlige Konstanz ohne merkbare Zersetzung erreicht.

Das Salz ist in heißem absol. Alkohol nicht löslich, in Methylalkohol kaum, ziemlich leicht in Wasser und 12-n. Salzsäure, schwer in 5-n. Säure. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine vergängliche Weinrotfärbung, beim Kochen mit Kalilauge ohne Färbung Ammoniak. Wenig Natriumacetat fällt allmählich chlorfreie klare Tafeln von gips-ähnlichen Zwillingen.

Nitrokörper $C_{21}H_{23}O_9N_3S$ und Brom.

Man schlämmte 0.5 g als feines Pulver in 5 ccm Wasser auf und versetzte mit 15 ccm Bromwasser. Als ein großer Teil in Lösung gegangen war, filtrierte man, ehe Krystallisation begann. Auf dem Filter behielt man etwa 0.25 g des Ausgangsmaterials, die Lösung lieferte 0.3 g flache polyedrische, fast farblose Krystalle, die man nach 1 Stde. absaugte, mit kaltem Wasser wusch und auf Ton trocknete.

Bei 20° und 15 mm über P_2O_5 verloren sie 2.05%, bei 95° nichts weiter.

$C_{21}H_{23}O_9N_3SBr_2$ (653). Ber. C 38.59, H 3.52, N 6.43.
 Gef. » 38.32, 38.44, » 3.52, 3.44, » 6.40.

Der Körper scheidet aus Jodnatrium sofort Jod ab. Längeres Stehen mit schwefliger Säure macht ihn nicht bromfrei: Beim Kochen mit Wasser ist Brompikrin zu riechen.

Hydrolyse des bromierten Körpers.

Man kochte 10 g davon mit 50 ccm Wasser bis zum Verschwinden des Brompikrin-Geruches, behandelte dann mit Tierkohle und engte das hellgelbe Filtrat im Exsiccator stark ein. Dabei schieden sich 0.2—0.25 g gelbliche Nadeln ab. Zur Reinigung löste man sie in 60 Tln. heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle und erhielt durch Eindunsten im Exsiccator nun weiche, farblose Nadeln oder harte, flächenreiche, kurze, derbe Prismen und Polyeder.

Die lufttrocknen Nadeln verloren bei 130° und 15 mm 11.0 und 10.44% H_2O . (Ber. $3H_2O$ 10.63.)

$C_{19}H_{22}O_9N_2S$ (45%). Ber. C 50.22, H 4.85, N 6.17, S 7.05,
Gef. » 49.90, 50.56, 50.23, » 4.94, 4.94, 5.27, » 6.28, 6.50, » 6.95.

Proben der Prismen verloren 3.3 und 3.9% Wasser. (Ber. 1 Mol. 3.8% .)

Die Sulfonsäure ist in kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion schwer löslich, leichter in verd. Mineralsäuren, besonders Salpetersäure, leicht in wäßrigem Bicarbonat. Salzsäure fällt aus der nicht zu verdünnten Lösung farblose Polyeder oder flächenreiche Prismen.

Der in der Hitze und der in der Kälte hergestellte Bromkörper verhielten sich bei der Hydrolyse gleich.

69. Richard Willstätter und Richard Kuhn: Über Maßeinheiten der Enzyme.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1922.)

Für die Bestimmung der Mengen (Ausbeuten) und Konzentrationen (Reinheitsgrade) verschiedener Enzyme dienen Maßeinheiten, die auf Grund der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten festgesetzt wurden. Sie waren willkürlich zu wählen, da die Enzyme noch nicht in reinem Zustand vorliegen. Diese Maße empfiehlt es sich einheitlich und gleichsinnig so aufzustellen, daß

1. die Ausbeuten in »Enzymeinheiten« angegeben,
2. die enzymatischen Konzentrationen durch »Enzymwerte«, nämlich durch die Anzahl der Enzymeinheiten in gewissen Substanzmengen

bestimmt werden. Dadurch soll erreicht werden, daß in allen Fällen die Zahlen direkt proportional werden den Mengen und enzymatischen Konzentrationen der Präparate, während bisher in einem Teil der Fälle die Konzentration von Enzympräparaten durch den Zeitwert ausgedrückt wird, der ihr umgekehrt proportional ist.