

427. Hermann Leuchs, Werner Gladkorn und Emil Hellriegel:
Verschiedene Beobachtungen an Brucin-Abkömmlingen.
(Über Strychnos-Alkaloide, XXXXI.)

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

(Eingegangen am 22. Oktober 1923.)

Die Arbeit enthält Versuche über die Spaltung der Brucinol- und der Dihydro-brucinonsäure in Brucinolon, $C_{21}H_{22}O_5N_2$, und seine Iso-Form durch die Wirkung von methylalkoholischem Ammoniak (statt wie bisher von wäßriger Lauge), wobei das erste neben Glykolsäure bei 100° ziemlich glatt und in reiner Form entstand, das Isobrucinolon aus der Dihydrosäure nur schwierig und in geringer Menge. In beiden Fällen traten einige Prozent Amino-dihydro-brucinolon, $C_{21}H_{25}O_5N_3$ ¹⁾, auf, dessen Bildung aus den beiden bezüglich einer Gruppe $R_1 \cdot CH(OH) \cdot R_2$ als stereoisomer angesehenen Säuren nicht leicht zu erklären ist.

Vom Isobrucinolon wurde mit verd. Salpetersäure noch das früher kurz erwähnte²⁾ rote Chinon $C_{19}H_{16}O_5N_2$ dargestellt und mit schwefliger Säure zu dem farblosen Hydrochinon $C_{19}H_{18}O_5N_2$ reduziert. Die Nitro-derivate beider Körper sind schon beschrieben²⁾.

Die Oxydation des Acetyl-isobrucinolons mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung, die Aufschluß über die Beziehung der Isoform zu Brucinolon geben sollte, verlief ungünstig. Es wurde nur ein neutrales Produkt (bis zu 12%) krystallisiert erhalten, dessen Formel nach der Analyse $C_{23}H_{26}O_8N_2$ d. i. die eines Dioxy-dihydro-acetyl-isobrucinolons war. Es erwies sich als verschieden von einem ähnlichen Stoff aus Acetyl-brucinolon-b³⁾, dessen isomere Formel und Gehalt an einem veresterbaren Hydroxyl nun durch die Darstellung eines Monacetylderivates, das folglich zwei Estergruppen enthält, nachgewiesen werden konnte. Das weitere Hydroxyl scheint wohl als tertiäres nicht zu reagieren.

Die sauren Oxydationsprodukte blieben amorph, immerhin ließen sich erwartete Eigenschaften feststellen, wie Rotfärbung mit Eisenchlorid, Abgabe von Kohlendioxyd beim Erhitzen, Zerfall durch saure Hydrolyse in ein salzsaures Salz, vielleicht salzsaures Curbin, während Isocurbin erwartet wurde, und eine stickstoff-freie Säure, anscheinend Malonsäure. Diese Befunde machen wahrscheinlich, daß Isobrucinolon dieselbe oxydierbare Gruppe: $N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : C : C_2$, wie Brucinolon-b enthält und durch ihre Öffnung eine Säure liefert, die, wie die Acetyl-brucinolonsäure, zugleich Halbamid der Malonsäure und Keton ist. In der Hoffnung auf besseren Erfolg bei einem anderen Ester wurde auch das Benzoyl-isobrucinolon dargestellt, doch bot seine Oxydation keine Vorteile.

Weiter sind einige Derivate des Brucinolon-b beschrieben: der Benzoesäure-ester, die Phenylcyanat-Verbindung des Brucinolon-Hydrats I, die früher⁴⁾ amorph, inzwischen krystallisiert erhalten wurde, und das Brucinolon-diäthylphosphat, $(C_2H_5O)_2P(O)O \cdot C_{21}H_{21}O_4N_2$, worin die drei sauren Hydroxyle durch 2 Mol. Alkohol und 1 Mol. Brucinolon verestert sind. Es wurde bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Brucinolon und Aufarbeitung mit Alkohol gewonnen. Diese Umsetzung hatte durch Austausch des Hydroxyls gegen Chlor die Möglichkeit liefern sollen, dieses

¹⁾ B. 47, 373 [1914], 55, 3734 [1922]. ²⁾ B. 45, 3413, 3418, 3419 [1912].

³⁾ B. 47, 377 [1914]. ⁴⁾ B. 45, 212 [1912].

durch Wasserstoff zu ersetzen oder es als Salzsäure unter Bildung einer oxydierbaren C:C-Bindung abzuspalten.

Schließlich wurde die bei den Oxydationsversuchen erwähnte Acetyl-brucinolonsäure, $C_{25}H_{24}O_9N_2$ ⁵⁾, noch nach einer neuen Richtung untersucht. Daß sie ein Halbamid der Malonsäure ist, war schon durch ihre Hydrolyse zu dieser Säure und dem salzsauren Curbin, $C_{18}H_{20}O_5N_2$ ⁵⁾, wie durch die Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen nachgewiesen worden. Den dabei entstehenden Körper $C_{22}H_{24}O_7N_2$, das *O,N*-Diacetyl-curbin, benutzten wir, um auch die Anwesenheit der Ketogruppe festzustellen, die sich bei der Oxydation gebildet haben sollte. Dies gelang leicht durch Kochen mit alkohol. Hydroxylamin, doch trat dabei Abspaltung des *O*-Acetyls ein, so daß das Produkt die Formel $C_{20}H_{23}O_6N_3$ eines *N*-Acetyl-curbin-oxims hat. Dieses Oxim wollten wir nach Beckmann umlagern, um im Molekül eine neue Stelle leichter Hydrolysierbarkeit zu schaffen. Unter Absehung von stärkeren Mitteln ließen wir Acetylchlorid bei 100° einwirken. Wir erhielten nur einen Körper $C_{24}H_{27}O_8N_3$, der als Triacetylderivat des Curbin-oxims erscheint und dies auch offenbar ist, da seine Hydrolyse salzsaures Curbin lieferte. Er enthält wohl außer an N und O Acetyl in der C:N.OH-Gruppe.

Beschreibung der Versuche.

Spaltung der Dihydro-brucinonsäure durch Ammoniak.

Während nach 3-stdg. Erhitzen von 2 g Säure mit 20 ccm Methylalkohol-Ammoniak auf 100° 1.8 g unverändert aus dem auch in der Hitze z. T. ungelösten Ammoniumsalz zurückgewonnen wurden, waren nach 24 Stdn. nur 0.6 g Ausgangssäure geblieben. Die faßbaren Produkte waren 0.2 g in Alkohol schwer löslicher neutraler Stoff (Isobrucinolon) neben einem leichter löslichen amorphen, und 0.3 g des Salzes $C_{21}H_{25}O_5N_3 \cdot HCl$ ⁶⁾ des Amino-dihydro-brucinolons, das der Chloroformschicht der nichtsauren Stoffe durch $n/2$ -HCl entzogen war.

Auch wäßriges Ammoniak von 25% veränderte bei 15° in 3 Wochen die Säure nur zu 20%. 12-stdg. Erhitzen auf 100° (oder 6-stdg. auf 120°) gab bei weitgehendem Verbrauch der Säure nur etwa 0.1 g rohes Isobrucinolon und 0.25–0.3 g salzsaures Salz.

Das Isobrucinolon der einzelnen Versuche war identisch. Aus Eisessig umkrystallisiert und darin optisch untersucht, zeigte es

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{0.140 \times 200}{0.743 \times 1.06} = + 35.9^\circ (\pm 5^\circ),$$

während das Produkt aus dem Hydrat⁷⁾ +34° gedreht hatte.

Unreines Isobrucinolon läßt sich durch Acetylieren und 1-stdg. Erhitzen des Esters mit 10 R.-Tln. Methylalkohol-Ammoniak auf 100° mit etwa 90% Ausbeute reinigen. Aminbildung wurde nicht beobachtet. Nach dem Umlösen aus Eisessig wurde der Schmp. 312–315° gefunden und die Drehung des aus dem Rohprodukte dargestellten Acetylderivates in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{0.75^\circ \times 200}{3.24 \times 1.055} = + 22^\circ.$$

Die Drehung gereinigten Esters aus reinstem Isobrucinolon hatte +21.6°, +22.3°, +22.9° ergeben.

⁵⁾ B. 45, 205, 217, 2653 [1912].

⁶⁾ B. 47, 373 [1914], 55, 3734 [1922].

⁷⁾ B. 45, 3418 [1912].

»Chinon« aus Isobrucinolon.

0.5 g gaben bei 0° mit 3 ccm 5-n. Salpetersäure eine rote Lösung, woraus sich sofort derbe, längliche Prismen von leuchtend roter Farbe abschieden. Nach 15 Min. saugte man ab und wusch mit Säure und Wasser. Die Ausbeute war 0.37 g, und das Filtrat gab mit Schwefeldioxyd noch 0.05 g des Hydrochinons. Der Körper wurde im Exsiccator getrocknet und verlor dann bei 105° und 15 mm über P_2O_5 noch Wasser.

Ber. $\frac{1}{2} H_2O$ 2.49. Gef. $\frac{1}{2} H_2O$ 2.49.

$C_{19}H_{16}O_5N_2$ (352). Ber. C 64.77, H 4.55. Gef. C 64.39, H 4.58.

Das Chinon ist meist unlöslich, Alkalien lösen unter Zersetzung; aus 5-n. HNO_3 kann es durch Verwässern in Krystallen mit schlechter Ausbeute zurückgewonnen werden. Es verkohlt gegen 300°.

»Hydrochinon«.

Das aus 0.9 g Isobrucinolon hergestellte Chinon mit Mutterlauge verdünnte man mit 30 ccm Wasser und leitete Schwefeldioxyd ein. Dabei entfärbte sich sowohl der Niederschlag als die Lösung. Man saugte das Rohprodukt ab und löste es in 3 Fraktionen in 1 l kochendem Wasser. Alle drei Auszüge lieferten neben langen, schief abgeschnittenen Prismen und feinen Nadeln gedrungene domatische Prismen, diese besonders bei langsamem Abkühlen. Die Fraktionen gaben die gleichen Mengen, im ganzen 0.6 g und die gleichen Analysenwerte.

Lufttrocken verloren sie bei 100° und 15 mm 0.2–0.5 %.

0.0992 g getr. Stbst. (aus 1 u. 2): 0.2321 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.1367 g getr. Stbst. (aus 3): 0.3216 g CO_2 , 0.0643 g H_2O .

$C_{19}H_{18}O_5N_2$ (354). Ber. C 64.40, H 5.08. Gef. C 63.92, 64.18, H 4.99, 5.26.

Der Körper bräunt sich bei 320° und schmilzt unter Zersetzung bei 325–328°. Er verhält sich sonst ganz ähnlich dem Derivat des Brucinolons.

Oxydation von Acetyl-isobrucinolon.

2 g reiner Ester wurden bei 0° in Aceton mit 2 g Kaliumpermanganat ($S_2^{O_8}$) oxydiert, mit schwefliger Säure aufgearbeitet und mit Bicarbonat die sauren Stoffe den Chloroform-Auszügen entzogen. Diese hinterließen dann beim Eindampfen bis zu 12 % sechsseitige Prismen, die man aus wenig heißem Alkohol unkrystallisierte. Aus absolutem schieden sich anscheinend wasserfreie, größere, sechsseitige Prismen ab, bei Gegenwart von Wasser winzige Nadeln.

Der Verlust bei 105° und 15 mm war 5.07 und 5.3 %.

$C_{23}H_{26}O_8N_2$ (453). Ber. C 60.26, H 5.68. Gef. C 59.99, 60.36, H 5.55, 5.74.

Der Körper, das Dioxy-dihydro-acetyl-isobrucinolon, schmilzt bei 245°. Er löst sich in heißem Wasser leicht und krystallisiert daraus in feinen Nadeln. Eisessig, Chloroform, Alkalien, nicht Soda, lösen leicht. Erst konz. Salpetersäure färbt rot.

Die der Bicarbonat-Lösung nach Ansäuern durch Chloroform entzogenen Säuren blieben amorph wie auch ihre Salze. Die sauren Stoffe schmolzen im Capillarrohr bei 180° unter Abgabe von Kohlendioxyd; mit Eisenchlorid zeigten sie Rotfärbung. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Wasserbade lieferten sie wenig verfilzte Nadeln, die bei 270° schmolzen und auch nach Aussehen und Löslichkeit dem salzsauren Curbin glichen.

Bei 100° und 15 mm kaum Verlust. — 0.0437 g getr. Stbst.: 0.0154 g AgCl.

$C_{18}H_{20}O_5N_2, HCl$ (380). Ber. Cl 9.35. Gef. Cl 8.72.

Als weiteres Spaltstück konnte nach dem Eindunsten durch Äther eine Spur krystallisierte N-freie Säure isoliert werden, die nach der leichten Löslichkeit und dem Ausbleiben der Fällung mit CaCl_2 nicht Oxalsäure, sondern jedenfalls Malonsäure war.

Benzoyl-isobrucinolon.

0.4 g Isobrucinolon wurden mit 2 g Benzoesäure-anhydrid und 0.02 g Natriumbenzoat $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100° erhitzt. Die klare Lösung wurde mit Äther verdünnt, aus dem nach dem Filtrieren das Produkt auskrystallisierte. Eine weitere Menge (i. g. 0.3 g) gab der Niederschlag nach dem Behandeln in 6 ccm Alkohol mit Tierkohle in Form großer Nadeln. Man erhielt das Rohprodukt aus 35 R.-Tln. Alkohol in der Kälte zu $\frac{2}{3}$ wieder in sehr feinen, leichten Nadeln.

Der Verlust bei 100° und 15 mm: 1.6 %.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$ (486). Ber. C 69.14, H 5.35, Gef. C 69.01, H 5.67.

Der Ester wurde bei 240° gelb, sinterte dann und schmolz, schnell erhitzt, bei 250° gelbbraun. Er ist in Eisessig und Chloroform leicht löslich, in Aceton etwa 1:300 R.-Tln.

Er hatte in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{2.1^\circ \times 200}{4.006 \times 1.06} = + 99^\circ.$$

Die Oxydation des Esters mit der gleichen Menge Permanganat in Aceton lieferte nur eine amorphe Säure. Das anscheinend sehr unreine Produkt gab bei 180° Kohlendioxyd ab und zeigte mit Eisenchlorid Rotfärbung. Auch die neutralen Oxydationsprodukte krystallisierten nicht.

Spaltung der Brucinolsäure durch Ammoniak³⁾.

Man erhitzte 20 g Brucinolsäure, die noch Dihydro-brucinonsäure enthält, mit 100 ccm Methylalkohol-Ammoniak im Rohr 3 Stdn. auf 100° . Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. erschienen an Stelle der Krystalle des Ammoniumsalzes die des Brucinolons. Man erhielt 10 g davon, farblos und vom Schmelzbereich 260 – 268° . Die Drehung in Eisessig war:

$$[\alpha]_D^{22} = - \frac{0.68^\circ \times 200}{3.49 \times 1.06} = - 37.3^\circ (\text{I.}), - 37.2^\circ (\text{II.}).$$

Das Filtrat lieferte nach Eindampfen durch Ansäuern 1.5 g der Dihydro-brucinonsäure, wobei man vorher mit Chloroform ausgeschüttelt hatte. Aus der Mutterlauge der Dihydro-säure wurden 2 g Glykolsäure in der üblichen Weise isoliert.

Der Chloroformschicht entzog man durch verd. Salzsäure das Amino-dihydro-brucinolon, wovon 0.9 g als Salz $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3\text{HCl}$ gewonnen wurden. Das Chloroform enthielt dann noch 1 g ziemlich reines Brucinolon.

4 g Brucinolsäure gaben mit 40 ccm wäßrigem Ammoniak von 25 % nach 3 Tagen 2.75 g gelbliches Brucinolon; es schmolz trübe und unscharf von 260 – 272° und hatte $[\alpha]_D^{22} = - 32.5^\circ$, nach dem Umlösen aus Eisessig erst $- 33.7^\circ$, war also ziemlich unrein.

Benzoyl-brucinolon-b.

0.38 g reines Brucinolon erhitzte man mit 0.1 g Natriumbenzoat und 1.2 g Benzoesäure-anhydrid 3 Stdn. auf 100° , wobei es sich allmählich auflöste. Man verdünnte mit Äther und filtrierte den Niederschlag sofort ab, da das Produkt alsbald in Drusen von Nadeln auskrystallisiert.

³⁾ Die Brucinonsäure blieb, mit 40 R.-Tln. methylalkoholischem Ammoniak 3 Stdn. auf 100° erhitzt, fast ganz unverändert.

Eine weitere Menge erhielt man durch Aufnehmen des Niederschlags in absol. Alkohol, Absaugen und Einengen des Filtrats im Exsiccator. Die Ausbeute war 0.32 g. Man löste aus 20 R.-Tln. Alkohol um und trocknete die zu $\frac{4}{5}$ erhaltenen sechsseitigen Prismen an der Luft.

Der Verlust bei 100° und 15 mm über P_2O_5 war 8.3%.

0.1194 g getr. Stbst.: 0.3026 g CO_2 , 0.0575 g H_2O .

$C_{28}H_{26}O_6N_2$ (486). Ber. C 69.14, H 5.35. Gef. C 69.14, H 5.39.

Das Derivat schmilzt bei 235–236° ohne Zersetzung.

Es löst sich sehr leicht in Eisessig und Chloroform, in Essigester ziemlich leicht, in den Alkoholen schwer, in der Hitze leicht, in Aceton schwer (1:250 R.-Tle.). Wasser, verd. Säuren und Alkalien lösen nicht, konz. verändern.

Die Lösung des Esters in Eisessig zeigte:

$$[\alpha]_D^{16} = - \frac{4.61^\circ \times 200}{5.87 \times 1.06} = -148^\circ.$$

Brucinolon-diäthylphosphat.

1 g Brucinolon-b wurde in 10 ccm Chloroform gelöst und bei –20° mit 5 g Phosphorpentachlorid unter Umschütteln versetzt. Dabei fiel ein gelbbrauner, amorpher Niederschlag. Nach 10 Min. brachte man ihn durch Zugabe von 40 ccm absol. Alkohol wieder leicht in Lösung. Die farblose Flüssigkeit dampfte man im Vakuum bei höchstens 30° ein, wobei Krystallisation erfolgte. Man spülte mit wenig absol. Alkohol aus dem Kolben und saugte nach 1 Stde. Stehen in Eis ab. Die Ausbeute an dem 2-mal aus Alkohol umkrystallisierten Produkt, großen, farblosen Blättchen, war 0.5 g.

Verlust der lufttrocknen Substanz bei 135° und 15 mm über P_2O_5 :

$C_{25}H_{31}O_8N_2P + H_2O$ (536). Ber. H_2O 3.35. Gef. H_2O 3.03, 3.08.

$C_{25}H_{31}O_8N_2P$.

Ber. C 57.92, H 5.99, N 5.41, Mol.-Gew. 518.

Gef. » 58.66, 57.56, 57.56, 57.72, » 6.22, 6.15, 6.06, 6.16, » 5.67, » 4.92%.

Bei der Zeiselschen Bestimmung gaben 0.0772 g Stbst. 0.1407 g AgJ, während für $(OCH_3)_2 + (OC_2H_5)_2$ 0.1399 g berechnet sind.

Der Körper schmilzt bei 232–235°. Er ist in Eisessig und Chloroform sehr leicht löslich, in warmem Alkohol leicht, in Essigester und Aceton etwas schwerer. Verd. Säuren und Soda nehmen ihn nicht auf.

Phenylisocyanat-Verbindung des Brucinolon-Hydrats I.

Die Darstellung erfolgte wie früher¹⁰⁾. Nach dem Absaugen des Diphenylharnstoffs wurde noch der gelöste durch Ausäthern entfernt. Dann übersäuerte man und brachte den amorphen Niederschlag durch Impfen mit Krystallen, die durch Eindunsten seiner Essigester-Lösung gewonnen waren, zur Krystallisation. Die Ausbeute war 80% der berechneten. Der Harnstoff kann aus wasserhaltigem Aceton durch Eindunsten zu derben, domatischen Prismen umgelöst werden.

$C_{28}H_{29}O_7N_3 + H_2O$ (537). Ber. H_2O 3.55. Gef. H_2O 4.22 (bei 100° und 15 mm).

Der Stoff schmilzt unter Aufschäumen bei 191–192° wie der früher völlig analysierte amorphe. Er ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwerer in Aceton, noch mehr in Essigester und sehr wenig in Chloroform. Mit Wasser gekocht, schmilzt er nicht wie die amorphe Probe.

Diacetyl-dioxy-dihydro-brucinolon-b.

0.5 g lufttrocknes Dioxy-dihydro-acetyl-brucinolon¹¹⁾ wurden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.2 g wasserfreiem Acetat 1 Stde. auf 100° erhitzt. Dann schied man durch kaltes Wasser und Bicarbonat 0.36 g farblose Krystalle ab.

⁹⁾ 2.02-proz. Lösung in Eisessig: Depression 0.16°.

¹⁰⁾ B. 45, 212 [1912].

¹¹⁾ B. 47, 377 [1914]. Dessen Formel halten wir nun für die zutreffende.

Für die Analyse fällte man sie aus wenig Eisessig durch die doppelte Menge Wasser als klare rechtwinklige, auch trapezförmige Tafeln.

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_{25}H_{28}O_3N_2$ (500). Ber. C 60.00, H 5.6, N 5.6. Gef. C 60.15, H 5.88, N 5.68, 5.83.

Der Ester bräunt sich und sintert von 240° an und schmilzt unter Zersetzung gegen 280°. Er ist in heißem Wasser, Alkohol, Aceton schwer löslich, in Chloroform ziemlich leicht. Seine Drehung in Eisessig war:

$$[\alpha]_D^{20} = - \frac{3.08^\circ \times 200}{3.89 \times 1.06} = -149.2^\circ.$$

Der Versuch, das Diacetyl-curbin¹²⁾ bei 100° weiter zu acetylieren, zeigte, daß es dabei völlig unverändert blieb.

Oxim des N-Acetyl-curbins.

0.86 g Diacetyl-curbin¹²⁾ ($2/_{1000}$ Mol.) kochte man in 20 ccm Alkohol mit 0.42 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) in 0.5 ccm Wasser und 0.6 ccm 10-n. Lauge 1.5 Stdn. Nach dem Verdampfen im Vakuum nahm man den amorphen Rückstand in 20 ccm Wasser auf, worauf sich sofort 0.7 g glänzende rechtwinklige Prismen abschieden. Die Mutterlauge gab noch 0.05–0.1 g davon. Man löste das Oxim aus 45 Tln. heißem Wasser um und trocknete an der Luft.

$C_{20}H_{23}O_6N_3 + H_2O$ (419). Ber. H_2O 4.30. Gef. H_2O 4.08 (bei 100° und 15 mm). $C_{20}H_{23}O_6N_3$ (401). Ber. C 59.85, H 5.73, N 10.48. Gef. C 59.59, H 5.59, N 10.77, 10.83.

Das Oxim schmilzt bei 185–187°. Es ist in Eisessig und Essigester leicht löslich, in Aceton und warmem Chloroform ziemlich leicht, in Alkohol schwer. Verd. Laugen nehmen leicht auf, verd. Salzsäure nicht. Salpetersäure färbt rot.

Oxim und Acetylchlorid.

Man erhitzte 0.5 g wasserfreies Oxim mit 10 ccm Chlorid 2 Stdn. im Rohr auf 95°. Die Lösung wurde braun und schied etwas dunkles Pulver ab. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade kamen Krystalle heraus, die man nach dem Aufnehmen des Rückstandes in wenig Methylalkohol abfiltrierte. Man erhielt 0.25 g von bräunlicher Farbe, und noch 0.1 g eines anderen Stoffes aus der Mutterlauge. Dieser zeigte aus Alkohol mit Tierkohle unkrystallisiert sehr spitzige Doppelpyramiden, die sich von 250° an gelb färbten und bei 275° unter Zersetzung schmolzen. In verd. Alkali löste er sich nicht. Die 0.25 g löste man aus 20 ccm Methylalkohol mit Tierkohle zu farblosen rechtwinkligen Prismen um.

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_{24}H_{27}O_8N_3$ (485). Ber. C 59.35, H 5.57, N 8.66.
Gef. » 59.04, 59.43, 59.09, » 5.71, 5.70, 5.86, » 8.65, 8.41.

Die Zahlen sprechen für ein Triacetylderivat des Curbin-oxims. Der Körper schmilzt langsam erhitzt bei 199–200° unter Zersetzung; sonst kann man bis 210° finden. Er ist in Eisessig, Chloroform, Aceton leicht löslich, schwer in Alkohol und Essigester. Weder verd. Lauge noch Salzsäure nimmt ihn auf. Eine ganz reine Probe von 0.15 g schied nach $1/2$ -stdg. Erhitzen mit 3 ccm konz. Salzsäure auf 100° und Verdünnen der braunen Lösung 0.03 g fast farblose Nadeln ab. Aus verd. Salzsäure umgelöst, wurden sie glänzend und rein weiß, waren in heißem Wasser mäßig leicht, in Salzsäure schwer löslich. Auch nach dem Schmp. 270° handelte es sich um salzsaures Curbin¹³⁾.

¹²⁾ B. 45, 218 [1912]. ¹³⁾ B. 45, 2657 [1912].