Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Erlangen.

Ueber die Oxydationsprodukte des Akonins.

Von Heinrich Schulze.

(Eingegangen den 1. IV. 1908.)

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift im Anschluß an eine Untersuchung über das Aconitin aus *Aconitum Napellus*¹⁾ auch über Versuche zur Oxydation des aus dem Aconitin durch Hydrolyse entstehenden Akonins berichtet.

Es gelang damals aus dem Gemische der Oxydationsprodukte mit Chromsäure das salzsauere Salz einer Base zu isolieren, der die Formel $C_{24}H_{37}NO_8$ bzw. $C_{24}H_{35}NO_8$ zugeschrieben wurde. Diese Base enthält gegenüber dem Akonin, in dessen Molekül vier Methoxylgruppen vorhanden sind, nur noch drei, während die Methylimidgruppe des Akonins in der neuen Base noch erhalten geblieben ist. Die Entstehung des Körpers aus dem Akonin war schon damals durch folgende Gleichung interpretiert worden

Bei der weiteren Untersuchung hat sich zunächst gezeigt, daß der neuen Base, die ich auch weiter noch als Oxydationsprodukt Ia bezeichne, die schon in der früheren Mitteilung als wahrscheinlichere bezeichnete Formel $C_{24}H_{35}NO_8$ zukommt. Durch Behandeln mit Acetylchlorid wurde ein Tetraacetylderivat des neuen Körpers erhalten; da dieser ferner drei Methoxylgruppen enthält, so ist die Funktion von sieben seiner Sauerstoffatome damit aufgeklärt, während die des achten Sauerstoffatoms bisher nicht ermittelt werden konnte. Vielleicht ist aber auch hier das letzte Sauerstoffatom in Form von Hydroxyl vorhanden, ich erinnere dabei an das ganz analoge Verhalten des Akonins, in dessen Molekül sich ebenfalls nicht mehr als vier Acetylreste einführen lassen, während in ihm zweifellos fünf alkoholische Hydroxylgruppen enthalten sind²⁾.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 224 (1906), 136—159; 165—196.

²⁾ Arch. d. Pharm. 224 (1906), 156.

Die ungesättigte Natur des Oxydationsproduktes Ia, die sich durch das Reduktionsvermögen seiner schwefelsauren Lösung gegenüber Permanganat kundgab, die im Gegensatz steht zum Verhalten des Akonins, das sich bei der gleichen Reaktion als gesättigt erweist, deutete schon darauf hin, daß durch die Oxydation eine tiefgreifende Veränderung im Aufbau des Akonins eingetreten sei. Diese Vermutung wird durch das Verhalten der neuen Base gegen Jodmethyl zur Gewißheit. Während nämlich das Akonin auf keine Weise mit Jodmethyl zur Reaktion gebracht werden kann, gelingt die Darstellung eines Jodmethyllates des Oxydationsproduktes mit Leichtigkeit. Welcher Art allerdings diese strukturelle Umwandlung ist, entzieht sich bisher unserer Kenntnis.

Ferner ist es dann gelungen aus dem Gemisch der Oxydationsprodukte das Chlorhydrat eines neuen Körpers zu isolieren, dem sowohl basische, wie saure Eigenschaften zukommen. Ich bezeichne dieses Produkt vorläufig als Oxydationsprodukt IIa. Wie aus den Analysen seines Baryumsalzes, sowie seines Methylesters hervorgeht, liegt in ihm eine Monokarbonsäure vor. Die Analyse hat dann weiter ergeben, daß die neue Substanz, ebenso wie das Oxydationsprodukt Ia drei Methoxylgruppen und eine Methylimidgruppe enthält. Berücksichtigen wir ferner, daß der Amidosäure die Formel $C_{24}H_{33}NO_9$ zukommt, und daß diese sich von der Formel des Oxydationsproduktes Ia nur dadurch unterscheidet, daß zwei Wasserstoffatome der letzteren bei ihr durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, so liegt die Vermutung nahe, daß die beiden Körper zueinander im Verhältnis von Säure zum zugehörigen Alkohole stehen.

Zu gunsten dieser Annahme spricht, daß, wie im experimentellen Teile ausgeführt wird, bei der Oxydation des Akonins mit einer größeren Menge von Chromsäure das Oxydationsprodukt IIa in größerer Menge entsteht, während bei Verringerung des Oxydationsmittels die Menge des Oxydationsproduktes Ia wesentlich überwiegt. Ferner wäre anzuführen, daß es, wenn auch mit recht schlechter Ausbeute, gelungen ist, durch Oxydation der Base $C_{23}H_{35}NO_8$ zur Amidosäure zu gelangen. Auch die Ähnlichkeit in der spezifischen Drehung der Chlorhydrate, wobei die der Amidosäure, dem höheren Molekulargewichte entsprechend, etwas kleiner ist, als die des Alkamins, könnte man für diese Hypothese ins Feld führen. Allerdings müßte dann, was überraschend wäre, bei der Oxydation des Akonins ein primärer Alkohol entstanden sein. Hoffentlich wird die weitere Untersuchung Klarheit über diesen Punkt schaffen.

Oxydation des Akonins.

20,0 g Akoninchlorhydrat wurden mit Hilfe von Silbersulfat in das schwefelsauere Salz verwandelt und dieses in 1 Liter Wasser gelöst. Zu je 100 ccm dieser Lösung gab man 1,0 g Chromsäure und 1,5 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärmte diese Mischung auf dem Wasserbade, wobei ihre Farbe allmählich von Rotgelb in Grün überging.

Nach Verlauf etwa einer Stunde zeigte die Mischung im durchfallenden Lichte eine rein grüne Färbung; die Oxydation war somit vollendet. Die zehn Portionen wurden dann vereinigt, mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und mit Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Nach dem Abfiltrieren des aus Chromhydroxyd und Baryumsulfat bestehenden Niederschlages säuerte ich das blanke gelblich gefärbte Filtrat wieder schwach mit Schwefelsäure an und dampfte bei mäßiger Wärme auf ein kleines Volumen ein. Die erkaltete braun gefärbte Lösung wurde mit Aetzbaryt stark alkalisch gemacht, vom ausgeschiedenen Baryumsulfat abfiltriert und fünfzehnmal mit Chloroform ausgeschüttelt.

Die Chloroformlösungen lieferten, nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Lösungsmittels, beim freiwilligen Verdunsten eine braungefärbte amorphe Masse, die das Oxydationsprodukt Ia in unreiner Form darstellt.

Die vom Oxydationsprodukte Ia befreite barytalkalische Schicht wurde nun mit Salzsäure angesäuert, wobei die braune Lösung eine wesentlich hellere Farbe annahm, und dann eingedampft. Den teilweise krystallinisch erstarrten Rückstand nahm ich mit möglichst wenig Wasser auf und versetzte die wässrige Lösung mit soviel heißem absolutem Alkohol, daß die Mischung ca. 85% Alkohol enthielt und erwärmte dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Durch dieses Verfahren wird das Chlorbaryum, das sonst in der Kälte, wie es scheint als Organosol, zum Teil in Lösung bleibt und nur schwer ganz entfernt werden kann, völlig ausgefällt.

Aus der zur Sirupdicke eingedampften barytfreien Lösung krystallisierten nach längerem Stehen helle, derbe Prismen aus, deren Isolierung anfänglich Schwierigkeiten machte, die aber leicht dadurch ziemlich rein erhalten werden konnten, daß sie samt der braungefärbten Mutterlauge auf poröse Tonteller gestrichen und in einen Exsikkator gebracht wurden, dessen Boden mit Wasser bedeckt war.

Der Tonteller sog dann die Mutterlauge völlig auf, und der neue Körper blieb schon in ziemlich reiner Form zurück. Die Aus-

beute an diesem Körper ist wechselnd, 1,5—2,5 g. Dieses Produkt, das den Charakter einer Amidosäure besitzt, möchte ich als Oxydationsprodukt IIa bezeichnen.

Die Mutterlaugen dieses Körpers enthalten noch beträchtliche Mengen von alkaloidartigen Stoffen, deren Isolierung mir bisher nicht gelungen ist.

Die verhältnismäßig schlechten Ausbeuten, die das eben geschilderte Verfahren liefert; aus 20 g Akoninchlorhydrat wurden ca. 1,0 g salzsaures Oxydationsprodukt Ia und durchschnittlich 2,0 g salzsaures Oxydationsprodukt IIa erhalten, regte zu Versuchen an, durch Variierung der Menge des Oxydationsmittels zu einem besseren Resultate zu gelangen.

Bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, daß durch die Verringerung der Menge der zur Oxydation benützten Chromsäure die Ausbeute an Oxydationsprodukt Ia steigt, während die an Oxydationsprodukt IIa sinkt. Als zweckmäßigste Darstellungsweise für das Oxydationsprodukt Ia hat sich die folgende erwiesen:

20,0 Akoninchlorhydrat wurden in das Sulfat verwandelt und dieses nach 15 g konzentrierter Schwefelsäure zu 750 ccm wässriger Lösung aufgefüllt. In 75 ccm dieser Lösung wurden mit 25 ccm 1%iger Chromsäure (ein Sauerstoff auf ein Molekül Akonin; Gehalt der Lösung war auf jodometrischem Wege bestimmt) oxydiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in der oben beschriebenen Weise. Es konnte so die Ausbeute an Chlorhydrat des Oxydationsproduktes Ia auf 4—5 g gesteigert werden, die Menge an salzsauerem Oxydationsprodukt IIa sank dagegen auf 0,5 bis höchstens 1,0 g.

Oxydationsprodukt Ia. $C_{24}H_{35}NO_8$.

Die Darstellung des salzsaueren Salzes dieser Base und dessen Eigenschaften habe ich bereits in der früheren Mitteilung über diesen Gegenstand geschildert¹⁾. Nachzutragen ist nur noch, daß das Salz optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend ist.

1,8173 g (= 1,6406 wasserfreies Salz) wurden in Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 49,8518 g. $d_{20}^{20} = 1,016$. Drehung im 200 mm-Rohr bei 20° und Na-Licht = + 3,70°. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 54,37^\circ$.

Ferner war in der früheren Mitteilung noch unentschieden gelassen, ob dieser Base die Formel $C_{24}H_{37}NO_8$ oder die um zwei Wasserstoffatome ärmere $C_{24}H_{35}NO_8$ zukomme. Ich habe deshalb nochmals mit besonders sorgfältig gereinigtem Materiale die

¹⁾ Arch. d. Pharm. 224 (1906), 195.

Elementaranalyse des salzsauerem Salzes ausgeführt, und diese hat gezeigt, daß die Base zweifellos die auch schon früher als wahrscheinlichere bezeichnete Zusammensetzung $C_{24}H_{35}NO_8$ besitzt. Zur Analyse war das salzsauere Salz, das drei Moleküle Krystallwasser enthält, im Vakuum bei 100° bis zur Konstanz getrocknet worden. Die Verbrennungen wurden im offenen Rohre ausgeführt, während die in der früheren Mitteilung gegebenen Zahlen nach Liebig erhalten waren.

0,1992 Substanz: 0,4187 CO_2 , 0,1309 H_2O

0,2254 Substanz: 0,4749 CO_2 , 0,1473 H_2O

0,1992 Substanz: 0,4180 CO_2 , 0,1322 H_2O

$C_{24}H_{37}NO_8 \cdot HCl$: Ber. C 57,17% H 7,60%

$C_{24}H_{35}NO_8 \cdot HCl$: Ber. C 57,40% H 7,23%

Gef. C 57,32; 57,46; 57,24% H 7,35; 7,21; 7,42%

Die freie Base stellte ich, da die Umsetzung des salzsauerem Salzes mit Silberkarbonat keine zufriedenstellenden Resultate ergab, in der Weise her, daß die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Soda alkalisch gemacht und mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt wurde. Die Chloroformlösungen trocknete ich mit Natriumsulfat, destillierte dann das Chloroform zum größten Teile ab und verjagte den Rest davon im Vakuum über Aetzkalk. Der hierbei hinterbliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst und die Lösung, die keine Chlorreaktion gab, im Vakuum über Aetzkalk eingedunstet. Die Base wurde so als fast farblose amorphe Masse erhalten, die in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich ist; in krystallisierter Form konnte ich sie nicht erhalten. Im Kapillarrohr erhitzt, schmilzt sie unscharf zwischen $157-160^{\circ}$.

Das goldchloridchlorwasserstoffsauere Salz ist in Wasser verhältnismäßig leicht löslich. Aus konzentrierterer Lösung des salzsauerem Salzes fällt es durch Goldchlorid als gelbe amorphe Masse aus, die bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit zu einem gelben Oele zusammenschmilzt. Bei dem Versuche dieses Goldsalz aus Alkohol-Aether zu krystallisieren, erhielt ich trotz Anwesenheit überschüssigen Goldchlorids das salzsauere Salz der Base zurück.

Das jodwasserstoffsauere Salz wurde durch Neutralisieren der Lösung der freien Base mit farbloser Jodwasserstoffsäure erhalten. Beim Einengen der so erhaltenen Lösung hinterblieb das Salz als weiße Krystallmasse, die aus Alkohol-Aether in feinen weißen Nadelchen krystallisiert, die denen des salzsauerem Salzes durchaus gleichen. Das Salz enthält drei Moleküle Krystall-

wasser, die es beim Erhitzen im Vakuum auf 100° leicht abgibt. Das Salz schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden, unscharf zwischen 220° und 230° . Wasserfreies und wasserhaltiges Salz zeigen den gleichen Schmelzpunkt.

0,4140 Substanz: 0,0336 Verlust

$C_{24}H_{35}NO_8HJ + 3aq.$: Ber. Verlust 8,35%. Gef. Verlust 8,11%

0,3728 Substanz: 0,1468 AgJ

$C_{24}H_{35}NO_8HJ$: Ber. J 21,39%. Gef. J 21,28%

Das Sulfat aus dem salzsauerem Salz durch doppelte Umsetzung mit Silbersulfat in sehr geringem Ueberschusse, Ausfällen des überschüssigen Silbers mit Schwefelwasserstoff und vorsichtiges Eindampfen der Lösung dargestellt, wurde nur als schwach gelblich gefärbte, spröde hornartige Masse erhalten, die ich nicht in krystallinische Form überführen konnte.

Tetraacetylderivat der Base $C_{24}H_{35}NO_8$.

1,0 g des salzsauerem Salzes des Oxydationsproduktes Ia ließ ich im zugeschmolzenen Rohre drei Tage mit einem reichlichen Ueberschusse von Acetylchlorid stehen. Das überschüssige Acetylchlorid wurde dann auf dem Wasserbade verjagt und der zurückbleibende farblose Sirup in Wasser gelöst. Diese Lösung überschichtete ich im Scheidetrichter mit Aether, gab dann Sodalösung im Ueberschuß hinzu und schüttelte sofort durch, um das in Freiheit gesetzte Reaktionsprodukt möglichst schnell der Einwirkung des Alkalis zu entziehen. Die Extraktion mit Aether wurde dreimal wiederholt, die Aetherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieben dabei weiße Krystalldrusen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadelchen ergaben, die sich unter dem Mikroskop als derbe Prismen erwiesen.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser. Schmelzpunkt 233° unter Aufschäumen. Ausbeute 0,8 g.

Die Analyse zeigte, daß vier Acetylgruppen in das Molekül der Base $C_{24}H_{35}NO_8$ eingetreten waren; die Zahl der Methylgruppen hatte keine Veränderung erlitten. Die Bestimmung der abgespaltenen Essigsäure geschah in der früher beim Tetraacetylakonin¹⁾ beschriebenen Weise.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 224 (1906), 177.

0,3993 Substanz: Verbraucht zur Titration der abgespaltenen Essigsäure 25 ccm n_{10} Ba(OH)₂ = 0,1501 Essigsäure.

0,4015 Substanz: Verbraucht 25,2 ccm n_{10} Ba(OH)₂ = 0,1513 Essigsäure.

0,2967 Substanz: 0,3296 AgJ (Methoxylbestimmung), 0,1027 AgJ (Methylimidbestimmung).

Ber. Essigsäure 37,91% OCH₃ 14,69% NCH₃ 2,37%

Gef. Essigsäure 37,59; 37,67% OCH₃ 14,68% NCH₃ 2,21%

Das goldchloridchlorwasserstoffsäure Salz des Acetylderivates wird aus der salzsäueren Lösung der Base durch Zusatz von Goldchlorid als gelber feinkörniger Niederschlag gefällt. Nach dem Auswaschen mit wenig goldchloridhaltigem Wasser wurde er abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er stellt dann ein kanariengelbes Pulver dar, das, im Kapillarrohr erhitzt, sich von 200° ab verfärbt und bei 209° unter Abscheidung von metallischem Golde aufschäumt.

0,4024 Substanz: 0,0815 Au.

$\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{NO}_{12}\text{HAuCl}_4$. Ber. Au 20,26%. Gef. 20,25%.

In Alkohol und Aceton ist das Salz leicht löslich, konnte aber aus diesen Lösungsmitteln nicht in krystallisierter Form erhalten werden.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Base $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_8$.

Zur Darstellung eines Jodmethylates erhitzte ich 1 g der freien Base mit einem reichlichen Ueberschusse von Jodmethyl zwei Stunden auf 100°. Beim Erwärmen der Mischung löste sich zunächst die Base im Jodmethyl auf, beim längeren Erhitzen abschied sich eine sehr undeutlich krystallinische weiße Masse ab. Nach dem Erkalten des Rohres, war beim Oeffnen desselben kein Druck zu bemerken, Methyläther war demnach nicht entstanden. Der Ueberschuß von Jodmethyl wurde von dem übrigen festen Röhreninhalte abgegossen und verdunstet; der geringe Verdampfungsrückstand wurde mit dem Hauptprodukte vereinigt. Dieses, das eine schwach bräunlich gefärbte harte Masse darstellte, löste ich durch Kochen mit ziemlich viel Alkohol auf. Während des Erhitzens nahm dabei der noch nicht gelöste Anteil der Substanz weiße Farbe und anscheinend krystallinisches Gefüge an. Beim längeren Stehen der so erhaltenen Lösung schieden sich winzige, zu Rosetten vereinigte Nadelchen ab, die abgesogen und mit Aether gewaschen wurden. Der Körper stellt fast farblose Nadelchen

dar, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Bei raschem Erhitzen schmilzt das Salz bei 222° unter Aufschäumen.

Bei der Analyse gab der Körper, dessen Gewicht bei zwei-stündigem Erhitzen im Vakuum bei 100° konstant blieb, folgende Werte:

0,3426 Substanz: 0,4004 AgJ (Methoxylbestimmung) und 0,2611 AgJ (Methylimidbestimmung).

0,3436 Substanz: 0,1310 AgJ

$C_{25}H_{38}NO_8J$: Ber. Methoxyl 15,30% Methylimid 4,98% J 20,89%

Gef. Methoxyl 15,44% Methylimid 4,87% J 20,60%

Das Chlormethylat der Base, aus dem Jodmethylat durch Umsetzung mit Chlorsilber erhalten, konnte ich bisher nicht zur Krystallisation bringen. Das Gold doppelsalz habe ich ebenfalls nur als amorphen gelben Firnis erhalten, der in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Versuche zur Oxydation der Base $C_{24}H_{35}NO_8$.

In der früheren Mitteilung¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, daß die Base, im Gegensatz zum Akonin, in schwefelsaurer Lösung Permanganat leicht entfärbt und aus diesem Grunde habe ich zunächst die Oxydation der Base mit Permanganat studiert und zunächst in saurer Lösung gearbeitet. Bei diesen Versuchen, bei denen zu der auf 0° abgekühlten Lösung der Base in sehr verdünnter Schwefelsäure Baryumpermanganat bis zur einige Augenblicke dauernden Rotfärbung zugefügt wurde, habe ich bei der Aufarbeitung nur unerquickliche Schmierer erhalten können, sodaß ich von weiteren Versuchen in dieser Hinsicht Abstand nahm.

Nicht viel günstiger verlief die Oxydation der Base mit Permanganat in alkalischer Lösung.

Hierzu wurden 2 g des salzsaureren Salzes in das Sulfat verwandelt, die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt und mit Aetzbaryt deutlich alkalisch gemacht. Die auf 0° gehaltene Lösung versetzte ich mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ Ba(MnO₄)₂ (etwas mehr als 2 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül der Base) tropfenweise unter Umschütteln und sättigte die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion mit Kohlensäure, um den Uberschuß von Aetzbaryt zu entfernen. Das bräunlichgelb gefärbte Filtrat machte ich salzsauer, dampfte auf ein kleines Volumen ein, nahm dann mit heißem Alkohol auf und filtrierte vom ausgeschiedenen Baryumchlorid ab. Das alkoholische Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und

¹⁾ Arch. d. Pharm. 224 (1906), 196.

wieder eingeengt. Den so erhaltenen, mit Krystallen durchsetzten Sirup brachte ich nach mehrtägigem Stehen auf Tonscherben und ließ die braunen Mutterlaugen in feuchter Kammer völlig einsaugen. Die nur noch wenig gefärbte Krystallmasse wurde aus Alkohol und Aether umkrystallisiert und erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial, von dem etwas mehr als 1 g zurückerhalten wurde. Andere krystallisierte Produkte ließen sich aus den Mutterlaugen nicht isolieren.

Ein etwas günstigeres Resultat erzielte ich bei Anwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel. Hierzu wurden 2 g Chlorhydrat der Base in das Sulfat verwandelt, 3 g Schwefelsäure zugegeben und auf 75 ccm gebracht. Diese Lösung versetzte ich mit 0,45 g CrO_3 in 25 ccm Wasser (Gehalt jodometrisch ermittelt) und ließ 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit erwärmte ich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis alle Chromsäure reduziert war. Nach dem Erkalten füllte ich durch Aetzbaryt die Schwefelsäure und das Chrom aus, das Filtrat machte ich mit Salzsäure schwach sauer, dampfte bis fast zur Trockene ab und befreite den Rückstand durch Behandeln mit heißem Alkohol von Baryumchlorid. Die barytfreie alkoholische Lösung hinterließ beim Abdampfen einen braunen Sirup, aus dem bei längerem Stehen eine geringe Menge eines Salzes auskrystallisierte, das sich als das Chlorhydrat der Amidosäure $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_9$ erwies. Die Ausbeute ist schlecht, noch nicht ganz 0,1 g.

Oxydationsprodukt IIa. $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_9$.

Das salzsauere Salz dieser Amidosäure erhielt ich aus dem in der vorher (S. 284) beschriebenen Weise erhaltenen Rohprodukte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser in reiner Form. Es stellt dann derbe glasglänzende Platten oder kurze Prismen dar, die in Wasser mit saurerer Reaktion ziemlich leicht löslich sind. In absolutem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Im Kapillarrohre erhitzt, färbt sich der Körper von 250° an immer dunkler, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Das Salz enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, die es im Vakuum bei 100° leicht abgibt; eine Zersetzung des Chlorhydrates findet dabei, wie ich durch einen besonderen Versuch feststellte, nicht statt.

0,4733 Substanz:	0,0097 Verlust	} beim Trocknen bei 100° im Vakuum.
0,5032 Substanz:	0,0098 Verlust	
0,5814 Substanz:	0,0124 Verlust	
0,4877 Substanz:	0,1326 AgCl .	

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_9\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{ aq.}$	Ber. H_2O	1,72%	Cl 6,75%
	Gef. H_2O	2,05; 1,94; 2,13%	Cl 6,72%

Das salzsauere Salz der Amidosäure ist ebenfalls rechtsdrehend, und zwar ist seine spezifische Drehung annähernd so groß, wie die des salzsaueren Alkamins $C_{24}H_{35}NO_8$.

0,9272 Substanz (= 0,91106 wasserfreie Substanz) wurden in Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 25,7794 g. $d^{20} = 1,012$. Drehung im 200 mm-Rohr bei 20° und Na-Licht = $+ 3,80^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 53,12^\circ$.

Zur Elementaranalyse wurde das Material im Vakuum bei 100° bis zur Konstanz getrocknet. C- und H-Bestimmung wurde im Bajonettrohr ausgeführt.

0,2448 Substanz: 0,5016 CO_2 , 0,1535 H_2O

0,2306 Substanz: 0,4732 CO_2 , 0,1453 H_2O

0,2456 Substanz: 0,5016 CO_2 , 0,1550 H_2O

0,4934 Substanz: 0,1361 AgCl

Ber. C 55,84% H 6,64% Cl 6,87%

Gef. C 55,88; 55,97; 55,70% H 7,02; 7,05; 7,06% Cl 6,88%

Die Methoxyl- und Methylimidbestimmung nach Herzig und Meyer ergab:

0,3755 Substanz: 0,5208 AgJ und 0,1114 AgJ

0,3363 Substanz: 0,4625 AgJ und 0,1174 AgJ

Ber. OCH_3 18,05% NCH_3 2,90%

Gef. OCH_3 18,32; 18,17% NCH_3 1,90; 2,23%

Das goldchloridchlorwasserstoffsauere Salz der Amidosäure ist, ebenso wie das platinchloridchlorwasserstoffsauere Salz, in Wasser ziemlich leicht löslich, sodaß man aus einigermaßen verdünnten Lösungen durch Gold- bzw. Platinchlorid überhaupt keine Niederschläge erhält. Beim Eindunsten dieser Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure erhält man firnisartige Rückstände, die teilweise zersetzt sind. Die freie Amidosäure konnte ich bisher aus Mangel an Material noch nicht darstellen.

Infolge seiner Eigenschaft als Amidosäure ist der Körper natürlich auch im stande, mit Basen Salze zu bilden, es kommen ihm aber ziemlich stark reduzierende Eigenschaften zu, auch Permanganat wird durch die schwefelsauere Lösung des Sulfates reduziert, und überdies ist er gegen ätzende Alkalien sehr empfindlich, sodaß die Darstellung von Metallsalzen mit erheblichen Schwierig-

keiten verbunden ist, die noch durch die schwere Zugänglichkeit des Materials erhöht werden.

Das Silbersalz, das ich durch Schütteln der wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit Silberkarbonat darzustellen versuchte, zersetzt sich schon bei kurzem Stehen des Filtrates unter Abscheidung eines Silberspiegels.

Günstigere Erfolge habe ich mit dem Baryumsalze erzielt. Zur Darstellung desselben führte ich das Chlorhydrat durch Behandeln mit Silbersulfat in geringem Ueberschusse in das Sulfat über, fällte den Silberüberschuß durch Schwefelwasserstoff aus, filtrierte und verjagte den Schwefelwasserstoff. Die erkaltete Lösung versetzte ich mit soviel Barytwasser, daß auf 1 Molekül der Säure 3 Moleküle Aetzbaryt kamen und leitete, ohne zu filtrieren, CO_2 ein.

Das klare Filtrat vom Baryumkarbonat- und -sulfatniederschlage engte ich zunächst unter vermindertem Druck bei 60° unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes ein und ließ zuletzt im Exsikkator über Aetzkalk stehen. Beim Verdunsten des Wassers erhielt ich bei mehrfachen Darstellungen das Salz als gelblich gefärbte amorphe Masse, die in Wasser und Alkohol mit alkalischer Reaktion löslich ist. Auch durch Lösen in Alkohol und Schichten mit Aether konnte ich das amorphe Salz nicht krystallisiert erhalten. Nur einmal erhielt ich es beim Eindunsten der wässerigen Lösung in feinen weißen Nadelchen, die, wie es scheint, 10 Moleküle Krystallwasser enthalten. Nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum, bei dem eine Zersetzung nicht eintritt, zeigten das krystallisierte und das amorphe Salz die gleiche Zusammensetzung.

0,2799 Substanz: 0,0385 Verlust.

$\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Ba} + 10\text{aq.}$: Ber. H_2O 14,12%
Gef. H_2O 13,75%

0,2384 Substanz (kryst. Salz getrocknet): 0,0511 BaSO_4

0,2742 Substanz (amorph. Salz getrocknet): 0,0572 BaSO_4

$\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Ba}$: Ber. Ba 12,54%
Gef. Ba 12,62; 12,28%

Ferner wurde der Methylester der Amidosäure noch dargestellt.

Da die Behandlung des Chlorhydrates der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure nicht zum gewünschten Resultate führte, habe ich den Ester mit Hilfe von Methylsulfat bereitet. Dazu wurden 1 g salzsauere Amidosäure in Wasser gelöst, Natronlauge

und Methylsulfat im Ueberschuß zugegeben und längere Zeit geschüttelt. Der Zusatz von Methylsulfat und Natronlauge erfolgte noch mehrmals. Dann wurde mit Sodalösung stark alkalisch gemacht und mit Chloroform so oft (10—15 mal) ausgeschüttelt, bis dieses nichts mehr aufnahm. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden getrocknet, der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert und der letzte Teil durch freiwillige Verdunstung entfernt. Der Methylester blieb dabei als farblose firnisartige Masse zurück, die in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich ist, in krystallinischer Form habe ich ihn nicht erhalten können.

Dagegen gelang es sein Chlorhydrat, das durch Eindampfen der mit ganz verdünnter Salzsäure neutralisierten wässerigen Lösung dargestellt wurde, in feinen, kurzen, weißen Nadelchen zu erhalten. Das Salz schmilzt unscharf bei 215° , getrocknet zeigt es F. 220° unter Aufschäumen. Ausbeute 0,3 g Chlorhydrat aus 1 g salzsaurer Amidosäure. Der salzsauere Ester enthält, wie es scheint, 3 Moleküle Krystallwasser, die er im Vakuum bei 100° leicht abgibt.

0,6280 Substanz: 0,0546 Verlust

0,3988 Substanz: 0,0354 Verlust

$C_{25}H_{36}NO_9Cl + 3 aq.$: Ber. H_2O 9,25%
Gef. H_2O 8,69; 8,87%

0,3471 Substanz: 0,0982 AgCl

0,3410 Substanz: 0,5696 AgJ und 0,1174 AgJ

$C_{19}H_{20}(OCH_3)_3N(CH_3)O_4COOCH_3 \cdot HCl$:

Ber. OCH_3 22,89% NCH_3 2,83% Cl 6,69%

Gef. OCH_3 22,07% NCH_3 2,20% Cl 6,99%

Die Untersuchung wird fortgesetzt.