

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institute der  
Herzoglich technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

## Beiträge zur Erforschung der Angosturaalkaloide. Abbauversuche des Kusparins.

Von J. Tröger und W. Beck.

(Eingegangen den 15. III. 1913.)

Bei den ersten Versuchsreihen, welche J. Tröger und O. Müller<sup>1)</sup> zum Zwecke eines Abbaues der Angosturaalkaloide unternahmen, die aber infolge der außergewöhnlichen Schwierigkeiten, welche diese Aufgabe beim Kusparin bot, über ein orientierendes Stadium nicht hinausgekommen sind, ist die von H. Beckurts und P. Nehring<sup>2)</sup> für das genannte Alkaloid aufgestellte unitäre Formel  $C_{20}H_{19}NO_3$  zugrunde gelegt worden. Das zu solchen Versuchen dienende, sorgfältig gereinigte Kusparin war wiederholt analysiert worden und hatte bis auf den etwas zu niedrig gefundenen H-Gehalt für obige Formel ganz brauchbare Werte ergeben. Durch einen Zufall waren gelegentlich dieser Arbeit auch ziemlich große, schön ausgebildete rubinrote Krystalle von Kusparin erhalten worden, die auf eine Dimorphie dieses Alkaloides hinwiesen und bei denen sowohl ein für obige Formel etwas zu niederer H- als auch C-Gehalt erhalten wurde. Diesen unter sich sehr gut übereinstimmenden Analysenwerten wurde seinerzeit wenig Beachtung geschenkt, da genannte Autoren ein trotz seiner vorzüglichen Krystallisationsfähigkeit nicht ganz absolut reines Kusparin unter den Händen zu haben glaubten. Gelegentlich der späteren Abbauversuche des Kusparins von J. Tröger und H. Runne<sup>3)</sup> ist diese vermutete Dimorphie des Kusparins bewiesen worden, doch sind mit dem zu den Abbauversuchen benutzten Alkaloid deshalb keine Analysen ausgeführt, weil das hierzu verwendete Material noch von den Versuchen von J. Tröger und O. Müller herrührte. Als nun aus einer neuen Extraktmenge

<sup>1)</sup> Apoth.-Ztg. 1909, No. 73 und Dissertation von O. Müller (1909).

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. **229**, 591.

<sup>3)</sup> Arch. d. Pharm. **249**, 174–208.

das zu der vorliegenden Arbeit verwendete Kusparin isoliert wurde, zeigte sich, daß dasselbe nach der sorgfältigsten Reinigung bei der Elementaranalyse Werte ergab, die zwar im C-Gehalt der Formel  $C_{20}H_{19}NO_3$  entsprachen, die aber für den H-Gehalt fast  $\frac{1}{2}\%$  zu niedrig ausfielen und sich im wesentlichen mit den von J. Tröger und O. Müller für H ermittelten Werten deckten. Dieser regelmäßig zu niedrig gefundene H-Gehalt war auffallend und ließ vermuten, daß die ohne weiteres für das Kusparin als richtig angenommene Formel  $C_{20}H_{19}NO_3$  nicht zutreffen könne. Durch Versuchsreihen wurde schließlich ermittelt, daß man unter Einhaltung gewisser Bedingungen<sup>1)</sup> bei der Elementaranalyse Werte erhält, die hinsichtlich des C- und H-Gehaltes der zuerst von Körner und Boehringer<sup>2)</sup> für das Kusparin aufgestellten Formel  $C_{19}H_{17}NO_3$  entsprechen. Mit diesen gefundenen Werten stimmen aber auch diejenigen Werte sehr gut überein, die J. Tröger und O. Müller bei den schönen rubinroten Kusparinkristallen ermittelt haben. Durch ein ziemlich umfangreiches analytisches Material, bei dem von vornherein solche Derivate ausgesucht wurden, die für die beiden möglichen Formeln des Kusparins möglichst große Differenzen im C- und H-Gehalt aufwiesen, ist es gelungen, nachzuweisen, daß die zuerst von Körner und Boehringer für das Alkaloid aufgestellte Formel die richtige ist, und daß somit demselben die Zusammensetzung  $C_{19}H_{17}NO_3$  zukommt. Ferner wird durch die zu diesem Zwecke ausgeführten Versuchsreihen entgegen früheren Angaben bewiesen, daß Kusparin nicht bloß mit Mineralsäuren, sondern mit Ausnahme der Essigsäure auch mit den sonst üblichen organischen Säuren sehr gut krystallisierende Salze liefert. Diese Salze mit organischen Säuren waren aber alle schwach gelb und nicht weiß gefärbt, so daß auch das früher für reines Kusparin ausgesprochene Kriterium, daß dasselbe farblose Salze bilden müsse, nur in beschränktem Maße gelten kann. Gelegentlich der Untersuchung über die Eigenschaften solcher Salze mit organischen Säuren wurde nun weiterhin die sehr interessante Beobachtung gemacht, daß alle diese Salze beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt ein Produkt liefern, das mit dem von H. Beckurts und G. Frérichs<sup>3)</sup> erhaltenen Pyrokusparin identisch ist. Nach dieser neuen Methode gelingt es diesen Körper im Gegensatz zu der früher angewandten Methode in vorzüglicher Ausbeute zu erhalten. Die früher für dieses

<sup>1)</sup> Nicht zu starkes Erhitzen des als Reduktionsmittel für das eventuell auftretende Stickoxyd benutzten Silberbimssteins.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. **18**, 363.

<sup>3)</sup> Arch. d. Pharm. **248**, 470.

Pyrokusparin gefundenen Analysenwerte wurden von neuem bestätigt und führten zu einer von der Kusparinformel  $C_{19}H_{17}NO_3$  um eine Differenz von  $CH_2$  sich unterscheidenden Formel  $C_{18}H_{15}NO_3$ . Methoxylbestimmungen dieses Produktes nach Zeisel lehrten die Abwesenheit der im Kusparin vorhandenen Methoxylgruppe. Es ist anzunehmen, daß bei dem genannten Vorgange außer der Entmethylierung auch eine molekulare Umlagerung eintritt, da das Reaktionsprodukt nach vollständiger Abscheidung nicht mehr in wässriger Natronlauge löslich ist. Bereits J. Tröger und O. Müller hatten durch Einwirkung von Salpetersäure einen partiellen Abbau des Kusparins unter gleichzeitiger Einführung einer  $NO_2$ -Gruppe erreicht. Diese von J. Tröger und H. Runne fortgesetzten Versuche führten zu einer Verbindung  $C_{17}H_{14}NO_2(NO_2) + H_2O$ , die noch die im ursprünglichen Kusparin vorhandene Methoxylgruppe enthält und sich, wenn man von der eingetretenen  $NO_2$ -Gruppe absieht, um eine Differenz von  $C_2H_2O$  von der nunmehr als richtig erkannten älteren Kusparinformel  $C_{19}H_{17}NO_3$  unterscheidet.

Nachdem bei den früheren oxydativen Abbauversuchen des Kusparins sich die Oxydation mit  $CrO_3$  als unbrauchbar und diejenige mit  $KMnO_4$  als wenig vorteilhaft erwiesen hatte, ist für die vorliegende Arbeit verdünnte Salpetersäure als Oxydant zum Abbau gewählt worden. Wie schon in der Arbeit von J. Tröger und W. Kroseberg<sup>1)</sup> kurz erwähnt, zeigen die beiden Hauptalkaloide der Angosturarinde, Kusparin und Galipin, gegenüber den üblichen Oxydationsmitteln ein sehr verschiedenes Verhalten. Beim Galipin gestatten  $CrO_3$  und  $KMnO_4$  einen relativ leichten Abbau, während  $HNO_3$  vorwiegend nur nitrierend wirkt. Beim Kusparin hingegen versagt  $CrO_3$  gänzlich,  $KMnO_4$  gestattet zwar einen Abbau, jedoch mit einer sehr mangelhaften Ausbeute an Oxydationsprodukten; verdünnte Salpetersäure hingegen wirkt erst nitrierend und oxydierend und führt schließlich zu einer  $NO_2$ -freien Säure. Allerdings bedarf es auch zur Erlangung dieser Säure des Einhaltens ganz gewisser Bedingungen, da man sonst entweder zu einem nicht genügend abgebauten Produkte oder zu schmierigen, nicht krystallisierenden Stoffen gelangt. Dieser Abbau mit verdünnter  $HNO_3$  führt nun über das oben erwähnte Nitroprodukt  $C_{17}H_{14}NO_2(NO_2)$  zu einer Säure  $C_{10}H_9NO_4 = C_{10}H_7NO_3 + H_2O$ , die weiße Krystalle bildet, bei  $140^\circ$  ein Molekül  $H_2O$  und beim Schmelzen ein Molekül  $CO_2$  verliert. Von der hierbei entstehenden Base läßt sich ein sehr gut

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 250, 503.

krystallisierendes Platinsalz bereiten, das sich von der Verbindung  $C_9H_7NO$  ableitet. In der Mitteilung von J. Tröger und O. Müller ist bei der Zinkstaubdestillation des Kusparins nur Pyridin erhalten worden. Es war nun von Interesse zu versuchen, ob man durch Zinkstaubdestillation der Säure  $C_{10}H_9NO_4$  zu Chinolin gelangen kann, da die Vermutung nahe lag, daß es sich in genannter Säure um eine Oxychinolincarbonsäure handeln dürfte. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, es gelang aus den Produkten der Zinkstaubdestillation ein gut krystallisiertes Platinsalz vom Chinolin zu bereiten, wodurch der Beweis erbracht ist, daß Kusparin ein Abkömmling des Chinolins ist.

Es wäre nun von großem Werte gewesen, wenn der bekannte Hofmann'sche Abbau einen weiteren Einblick in die Konstitution des Kusparins ermöglicht hätte. Bereits H. Beckurts hat früher Versuche in dieser Richtung begonnen, bei denen er zu einem  $H_2O$ -haltigen Methylkusparin glaubte gekommen zu sein, als er das Jodmethylat des Kusparins mit  $AgOH$  oder  $KOH$  behandelte. Eine Wiederholung dieser Versuche und analoge Behandlung des Jodäthylates sowie des Jodpropylates mit  $KOH$  lehrten aber, daß man in allen drei Fällen, ganz gleich ob man vom Jodmethylat, Jodäthylat oder Jodpropylat ausgeht, immer dieselbe Verbindung erhält, die, wenn sie bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ist, Werte gibt, die mit der nunmehr als richtig befundenen älteren Kusparinformel  $C_{19}H_{17}NO_3$  gut in Einklang stehen. Da diese auf den drei genannten Wegen erhaltene Verbindung bei  $194^\circ$  schmilzt, während Kusparin bekanntlich bei  $92\text{--}93^\circ$  schmilzt, so muß es sich in dieser durch Abspaltung des Jodalkyls entstandenen Verbindung um ein Isomeres des Kusparins handeln.

### Gewinnung und Reinigung des Kusparins.

Das zu der vorliegenden Arbeit benutzte Kusparin stammte aus dem von J. Tröger und W. Kroseberg<sup>1)</sup> verarbeiteten Extrakte der Angosturarinde und war von dem gleichzeitig aus dieser Rinde isolierten Galipin über das Oxalat getrennt worden. Auffallend ist, daß bei der Aufarbeitung des erwähnten Extraktes außer den beiden Hauptalkaloiden, dem Kusparin und Galipin sowie öligen amorphen Basen andere Alkaloide in nennenswerter Menge nicht nachgewiesen werden konnten. Nicht bloß das Galipidin und Kusparidin, deren Existenz fraglich erscheinen dürfte, waren abwesend,

<sup>1)</sup> loc. cit.

sondern auch das schon in zwei Extrakten aufgefundenen Kusparein. Nur eine sehr geringe Menge des von J. Tröger und O. Müller zuerst erkannten und von J. Tröger und H. Runne analysierten Galipoidins konnte bei sorgfältigster Aufarbeitung des Extraktes erhalten werden, doch war die Menge (ca. 0,3 g) wesentlich geringer als das erste Mal, wo dieses Alkaloid doch wenigstens in einer Menge von ca. 1 g in reiner Form gewonnen werden konnte. Um dieses in so minimaler Menge in der Angosturarinde anzutreffende Galipoidin überhaupt fassen zu können, ist es bei der äußerst langwierigen Aufarbeitung des Rindenextraktes nötig, jeden Verlust an Alkaloid zu umgehen. Dieses wurde dadurch erreicht, daß die Ligroin- und Petroläthermutterlaugen, die vom Umkrystallisieren der Alkaloide resultieren, von der letzten Alkaloidmenge vollständig befreit werden, was durch Ausschütteln mit einer warmen wässerigen Oxalsäurelösung leicht zu erreichen ist. Man erwärmt zu diesem Zwecke unter häufigem Umschütteln in einem genügend großen Kolben die Ligroinmutterlauge mit wässriger Oxalsäure auf dem Wasserbade, bis etwa abgeschiedenes Oxalat in Lösung gegangen ist, und trennt die noch heißen Flüssigkeiten mittels eines Scheidetrichters. Diese Methode zur Entziehung der Alkaloide hat gleichzeitig den Vorteil, daß sie auch eine mehr oder minder gute Trennung der beiden Hauptalkaloide, des Kusparins und Galipins ermöglicht, indem Galipinoxalat in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, Kusparinoxalat aber relativ schwer löslich ist. Des weiteren ist, um jedweden Alkaloidverlust vorzubeugen, erforderlich, daß man nach dem Freimachen der Alkaloide aus ihren Salzen und Ausäthern die häufig zwischen Aether und wässriger Schicht auftretenden schleimigen Absonderungen nicht verloren gehen läßt. Um dieses zu erreichen, wurden diese Absonderungen in hohen Zylindern gesammelt und nach längerem Stehen die überstehende klare Flüssigkeit von dem Bodensatz getrennt. Auch beim Umkrystallisieren des Kusparins müssen die auf dem Faltenfilter beim Filtrieren der scheinbar klaren Ligroinlösung sich sammelnden Spuren von schwer löslichen Produkten berücksichtigt werden, was am besten so geschieht, daß man die verschiedenen zu filtrierenden Lösungen immer durch dasselbe Filter filtriert.

Um ein absolut einwandfreies Kusparin zu erhalten, wurde das Alkaloid mehrmals über das Oxalat gereinigt und das aus diesem Salze freigemachte Alkaloid vor der Wiedерumwandlung in das Oxalat mehrmals aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther krystallisiert. Das so gereinigte Kusparin bildete schöne rein weiße Krystalle und schmolz bei 92–93°, zuweilen auch bei 92° und

91—92°, während Körner und Boehringer als Schmelzpunkt für dieses Alkaloid 92° angeben<sup>1)</sup>.

Haben frühere Versuche von Tröger und Müller sowie Tröger und Runne schon eine Dimorphie des Kusparins bewiesen, so scheint es nach den neueren Versuchen, als wenn Kusparin sogar die Erscheinung der Trimorphie aufzuweisen vermag. Durch einen Zufall gelang es dieses Mal beim Umkrystallisieren des wiederholt umkrystallisierten und über das Oxalat gereinigten Kusparins sehr schöne lange glänzende Krystallnadeln von strohgelber Farbe zu erhalten, während alle anderen Krystallisationen aus demselben gereinigten Ausgangsmaterial ein rein weißes Alkaloid ergaben. Der Schmelzpunkt dieser neuen Krystallform, die beim langsamen Krystallisieren aus einer Mutterlauge der Ligroinlösung entstanden war, ist der gleiche wie derjenige der rein weißen Krystalle, nämlich 91—92°. Die Analyse bestätigt, daß es sich um ein Kusparin handelt, das sich von dem unter normalen Verhältnissen erhaltenen Alkaloid nur durch seine Farbe und Krystallform unterscheidet.

Zur Isolierung des Galipoidins, dieses in dem Extrakte nur in sehr minimaler Menge anzutreffenden, hochschmelzenden Alkaloids (Schmelzpunkt 233°) wurde das Faltenfilter, durch welches die heißen Ligroinlösungen des Kusparins bei den wiederholten Krystallisationen filtriert waren, getrocknet und mechanisch eine geringe Menge eines meist rötlich gefärbten Produktes von dem getrockneten Filter losgelöst. Durch Digestion mit kaltem Benzol lassen sich etwaige Beimengungen von Kusparin beseitigen. Man erhält so schließlich eine geringe Menge eines braunen, in kaltem Benzol unlöslichen Sedimentes, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle in schönen, rein weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 233° erhalten wird. Die gelegentlich der ersten Isolierung dieses hochschmelzenden Alkaloides beobachtete Fluoreszenz seiner alkoholischen Lösung trat auch dieses Mal auf, scheint aber, da sie nach wiederholtem Reinigen des Alkaloides sich verliert, nur von Verunreinigungen herzuführen. Dieses in der früheren Abhandlung von Tröger und Runne als Galipoidin bezeichnete Alkaloid ist also ein Begleiter des Kusparins, doch ist seine Menge außerordentlich gering, da auf 460 g krystallisierter Alkaloide, die neben öligen Basen aus 5½ kg Rindenextrakt erhalten waren, nur 0,3 g Galipoidin gewonnen wurden.

Bei dieser Gelegenheit sei auch noch ein weiteres neues Alkaloid erwähnt, das von der von J. Tröger und O. Müller verarbeiteten

<sup>1)</sup> Beckurts und Nehring geben als Schmelzpunkt 89° an.

Angosturarinde stammte, aber erst jetzt bei der Aufarbeitung einer hochschmelzenden Alkaloidfraktion in reiner Form erhalten werden konnte. Die Menge dieses neuen Alkaloides betrug etwa 0,4 g. Dasselbe wurde aus verschiedenen Fraktionen erhalten, deren Schmelzpunkt über  $100^{\circ}$  lag und zeichnete sich durch eine schwefelgelbe Farbe sowie seine charakteristische Krystallform aus.

### Galipoidin $C_{19}H_{15}NO_4$ .

Für das von J. Tröger und O. Müller zuerst in der Angosturarinde erkannte hochschmelzende Alkaloid haben J. Tröger und H. Runne durch die Elementaranalyse sowie die Analyse des Platin- und Goldsalzes die obige Formel ermittelt. Der Schmelzpunkt dieses in Benzol unlöslichen und in Alkohol schwer löslichen Alkaloids wurde auch dieses Mal zu  $233^{\circ}$  gefunden. Weitere Derivate sind in Anbetracht der geringen Menge dieser Base vorläufig nicht dargestellt worden, doch wurde versucht, über die Zahl der in dieser Base enthaltenen Methoxylgruppen Aufschluß zu erhalten. Kusparin  $C_{19}H_{17}NO_3$  enthält bekanntlich 1  $(OCH_3)$ -, Galipin  $C_{20}H_{21}NO_3$  3  $(OCH_3)$ -, Kusparein  $C_{19}H_{19}NO_2$  2  $(OCH_3)$ -Gruppen. Für die sauerstoffreichste Base, das Galipoidin, haben die bisherigen Methoxylbestimmungen, die mit relativ geringer Substanzmenge ausgeführt wurden, Werte ergeben, die, wenn man obige Formel als richtig zugrunde legt, für 1  $(OCH_3)$  zu niedrig sind. Sollte durch spätere Untersuchungen die für das Galipoidin aufgestellte Formel bestätigt werden, so bliebe dann auch eine nochmalige Kontrolle der Methoxylbestimmungen über, da die beiden, die mit der geringen Alkaloidmenge ausgeführt wurden, vorläufig keinen Anhalt für die Zahl der anwesenden  $OCH_3$ -Gruppen bieten und höchstens für die Anwesenheit nur einer  $OCH_3$ -Gruppe zu sprechen scheinen. Der Nachweis des  $OCH_3$  wurde nach Z e i s e l ausgeführt:

1. 0,1882 g Galipoidin gaben 0,0934 g AgJ = 0,05962 g  $CH_3$   
= 3,16%  $CH_3$ .

2. 0,0824 g Galipoidin gaben 0,0386 g AgJ = 0,02465 g  $CH_3$   
= 3,00%  $CH_3$ .

Die Anwesenheit einer Methoxylgruppe im Galipoidin würde 4,67%  $CH_3$  fordern für die Formel  $C_{19}H_{15}NO_4$ . Wenn auch die Z e i s e l - Bestimmungen keine allzu genauen Analysenwerte (ca.  $\frac{1}{2}$ % Fehlergrenze) liefern, so sind die gefundenen Werte doch für 1  $(OCH_3)$  reichlich niedrig, und es hat fast den Anschein, als ob diesem sauerstoffreichsten Alkaloid der Angosturarinde ein höheres Molekular-

gewicht als der Formel  $C_{18}H_{15}NO_4$  entspricht, zukäme, wogegen jedoch die früher ermittelten analytischen Daten des Platinosalzes sprechen dürften.

### Neues Alkaloid vom Schmelzpunkt 186°.

Gelegentlich der Aufarbeitung der letzten Alkaloidreste, die von dem von Tröger und Müller verarbeiteten Rindenextrakte stammten, war auch eine geringe Menge verschiedener Krystallfraktionen von hellgelber Farbe erhalten worden, die zum Teil bei 122—140°, 160—170°, 164—170°, 100—130° schmolzen und schwer zu reinigen waren. Als die gesamte Menge dieser Fraktionen mit wässriger Oxalsäure in der Wärme behandelt wurde, entstand ein sehr schwer lösliches bezw. unlösliches, orangerotes Oxalat (A), das von der heißen Oxalatlösung durch Filtrieren getrennt wurde. Der lösliche Anteil der Oxalsäurelösung schied beim Erkalten ein Oxalat ab, das sich bei Ueberführung in die Base als ein Gemisch des neuen Alkaloides (charakteristisch durch seine Krystallform) und federartiger Nadeln erwies, während die Umsetzung des in Wasser löslichen Anteiles etwas Kusparin ergab. Als das oben erwähnte schwer lösliche Oxalat (A) mit Soda in wässriger Suspension in Gegenwart von Aether geschüttelt wurde, nahm der Aether nur sehr wenig des neuen Alkaloids (erkannt nach Reinigung durch die Krystallform) auf, während die Hauptmenge der aus dem Oxalat entstandenen Base nach längerem Schütteln und Stehen als ein grauweißes Pulver resultierte, das nach dem Auswaschen mit Wasser in siedendem Alkohol gelöst eine gelbliche Lösung lieferte, aus der auf vorsichtigen Wasserezusatz das neue Alkaloid in rhombischen, charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkt 186° erhalten wurde. Dieses neue Alkaloid bildet ein sandiges schwefelgelbes Pulver, das unter dem Mikroskop die genannte charakteristische Krystallform zeigte und keinerlei fremde Beimengungen erkennen ließ. Aus den Mutterlaugen, sowie aus dem oben genannten Gemisch gelang es nicht weitere Mengen dieses Alkaloids zu isolieren, da eine Trennung an praktischen Schwierigkeiten scheiterte.

Leider ist die Menge dieses neuen Alkaloids eine sehr geringe (0,4 g), so daß die durch die Analyse ermittelte Formel  $C_{18}H_{13}NO_2$  noch der späteren Bestätigung bedarf, zumal infolge einer verunglückten N-Bestimmung ein Teil des Alkaloides verloren ging und eine relative kleine Menge zu der Stickstoffbestimmung somit nur übrig blieb. Es ist deshalb von einer Benennung dieses Alkaloides vorläufig abgesehen worden und ist die für das Alkaloid ermittelte Formel nur als mutmaßlich anzusehen.



## Analyse:

0,0928 g Substanz lieferten 0,0476 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,70% H und  
 0,2594 g  $\text{CO}_2$  = 76,28% C.

0,0626 g Substanz lieferten 3,1 ccm N bei 17° und 763 mm  
 = 5,74% N.

Berechnet auf die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ :

Gefunden:

C = 76,49

76,23%

H = 5,18

5,70%

N = 5,58

5,74%

Kusparin  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ .

Wie in der Einleitung zu dieser Arbeit bereits erwähnt, sollte entschieden werden, ob die von Beckurts und Nehring an Stelle der älteren Formel (Körner) für dieses Alkaloid aufgestellte Formel tatsächlich die richtige sei, da durch den fast immer bei der Elementaranalyse zu niedrig gefundenen H-Gehalt gewisse Bedenken gegen diese neue Formel sich geltend gemacht hatten. Letztere Formel war auf Grund eines zu hoch gefundenen C-Gehaltes seinerzeit an Stelle der älteren Formel gewählt worden und hatte auch bei der Analyse für die meisten Derivate des Alkaloides, mit Ausnahme des Jodmethylates, annähernd befriedigende Werte geliefert. Eine sehr gründliche Prüfung dieser Frage zeigte nun, daß es wohl unter gewissen Bedingungen bei der Elementaranalyse gelingt, einwandfreie C-Werte für die Formel von Beckurts und Nehring zu erhalten, daß aber niemals der für diese Formel geforderte H-Gehalt erreicht wird und fast immer um ca.  $\frac{1}{2}\%$  zu tief gefunden wird.

Nachstehende Beispiele sollen dies belegen. Tröger und Müller fanden bei ihren Analysen für C die Werte 74,65, 74,81, 74,50; für H 5,75, 5,59, 5,63%.

Eigene Analysen gaben nachstehende

Analysenwerte:

1. 0,1069 g Substanz lieferten 0,2936 g  $\text{CO}_2$  = 74,9% C und  
 0,0552 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,74% H.

2. 0,1021 g Substanz lieferten 0,2798 g  $\text{CO}_2$  = 74,74% C und  
 0,0514 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,59% H.

3. 0,1008 g Substanz lieferten 0,2760 g  $\text{CO}_2$  = 74,68% C und  
 0,0524 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,78% H.

4. 0,0977 g Substanz lieferten 0,2684 g  $\text{CO}_2$  = 74,92% C und  
 0,0498 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,66% H.

5. 0,1009 g Substanz lieferten 0,2774 g  $\text{CO}_2$  = 74,90% C und  
 0,0522 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,75% H.

6. 0,1700 g Substanz lieferten 0,4676 g  $\text{CO}_2$  = 75,01% C und  
 0,0874 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,71% H.

Im Gegensatz zu diesen Werten, bei denen unter Zugrundelegung der Formel von Körner und Boehringer immer zu hohe Zahlen für C gefunden wurden, haben Tröger und Müller, als sie die durch einen Zufall erhaltene dimorphe Form des Kusparins (rubinrote Krystalle) analysierten, schon Werte bei der Elementaranalyse erhalten, die hinsichtlich des C- und H-Gehaltes sehr gut mit der älteren Kusparin-formel übereinstimmen. Leider wurde seinerzeit dieser Tatsache nicht genügend Beachtung geschenkt, da damals irgend welcher Zweifel an der neuen Kusparin-formel nicht bestand und die für die neue Formel zu niederen C-Werte auf eine geringe Verunreinigung des zwar prächtig krystallisierten, aber doch gefärbten Alkaloids zurückgeführt wurden. Tröger und Müller fanden bei ihren Analysen für C und H folgende Zahlen: C = 74,30, 74,60, 74,20, 74,29, 74,40 und H = 5,59, 5,53, 5,64, 5,83 (eine H-Bestimmung war verunglückt).

Daß diese niederen C-Werte, die mit den von Körner und Boehringer ermittelten Werten gut in Einklang stehen, bei einer ganz normal verlaufenden Elementaranalyse des Kusparins dann erhalten werden, wenn man den Silberbimsstein<sup>1)</sup>, der zur Zerlegung eventueller Stickoxyde dienen soll, möglichst niedrig erhitzt, beweisen nachstehende Analysen:

1. 0,0968 g Substanz lieferten 0,2638 g CO<sub>2</sub> = 74,82% C und 0,0510 g H<sub>2</sub>O = 5,85% H.
2. 0,1076 g Substanz lieferten 0,2923 g CO<sub>2</sub> = 74,08% C und 0,0544 g H<sub>2</sub>O = 5,62% H.
3. 0,2073 g Substanz lieferten 0,5628 g CO<sub>2</sub> = 74,04% C und 0,1032 g H<sub>2</sub>O = 5,53% H.
4. 0,2038 g Substanz lieferten 0,5532 g CO<sub>2</sub> = 74,08% C und 0,0988 g H<sub>2</sub>O = 5,38% H.
5. 0,2034 g Substanz lieferten 0,5520 g CO<sub>2</sub> = 74,01% C und 0,0998 g H<sub>2</sub>O = 5,45% H.
6. 0,1024 g Substanz lieferten 0,2788 g CO<sub>2</sub> = 74,26% C und 0,0517 g H<sub>2</sub>O = 5,61% H.
7. 0,1086 g Substanz lieferten 0,2947 g CO<sub>2</sub> = 74,01% C und 0,0544 g H<sub>2</sub>O = 5,57% H.
8. 0,2270 g Substanz lieferten 0,6206 g CO<sub>2</sub> = 74,56% C und 0,1132 g H<sub>2</sub>O = 5,54% H.

Die folgenden Analysen sind mit einem Kusparinpräparat ausgeführt, das nicht in den üblichen kleinen weißen Krystallen,

<sup>1)</sup> Daß bei zu hohem Erhitzen der zu hoch gefundene C-Wert nicht von Stickoxyden herrühren kann, geht aus der H<sub>2</sub>O-Bestimmung hervor, die dann viel höhere Resultate hätte geben müssen, da auftretende Stickoxyde sich meist im Chlorecalcium-Rohr zu erkennen geben.

sondern in langen, seideglänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 91—92° erhalten worden war, als Ligroinmutterlaugen des Kusparins längere Zeit gestanden hatten. Diese neue Krystallform zeigte den Schmelzpunkt 91—92°, der nach dem Mischen mit den weißen Krystallen sich nicht änderte.

9. 0,1083 g Substanz lieferten 0,2948 g CO<sub>2</sub> = 74,24% C und 0,0556 g H<sub>2</sub>O = 5,70% H.

10. 0,1133 g Substanz lieferten 0,3080 g CO<sub>2</sub> = 74,14% C und 0,0548 g H<sub>2</sub>O = 5,87% H.

11. 0,1100 g Substanz lieferten 0,2988 g CO<sub>2</sub> = 74,08% C und 0,0540 g H<sub>2</sub>O = 5,45% H.

#### Stickstoffbestimmungen:

12. 0,3028 g Substanz lieferten bei 22° und 750 mm Druck 12,6 ccm = 4,68% N.

13. 0,3017 g Substanz lieferten bei 22° und 751 mm Druck 12,3 ccm = 4,54% N.

14. 0,3006 g Substanz lieferten bei 21° und 752 mm Druck 12,4 ccm = 4,60% N.

Es werden somit bei vorsichtigem Verbrennen des Alkaloides regelmäßige Werte erhalten, die der älteren Formel sehr gut entsprechen. Es erhielten:

#### Körner und Boehringer:

C = 74,215%

H = 5,57%

N = 4,62%

#### Tröger und Müller bei dem dimorphen Kusparin:

C = 74,30      74,60      74,20      74,29      74,40%

H = 5,59      —      5,53      5,69      5,83%

#### Eigene Analysen:

C = 74,32      74,08      74,04      74,03      74,01%

H = 5,85      5,62      5,53      5,38      5,45%

C = 74,26      74,01      74,56      74,24      74,14      74,08%

H = 5,61      5,57      5,54      5,70      5,37      5,45%

Für N wurde gefunden: 4,63, 4,54, 4,60%.

Die Formel von  
Körner und Boehringer  
verlangt:

C<sub>18</sub> = 74,23%

H<sub>17</sub> = 5,58%

N = 4,56%

O<sub>3</sub> = 15,63%

Die Formel von  
Beckurts und Nehring  
verlangt:

C<sub>20</sub> = 74,76%

H<sub>19</sub> = 5,95%

N = 4,36%

O<sub>3</sub> = 14,93%

Da Salze des Kusparins mit organischen Säuren bisher nicht dargestellt waren, so wurden derartige Salze bereitet, und zwar meist mit solchen Säuren, an die Alkaloide in den Drogen im gebundenen Zustande vorkommen können. Die nachstehend verzeichneten Salze sind durchweg hellgelb gefärbt, gut krystallisiert und gehen, wie weiter unten gezeigt werden wird, beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt in eine methoxylfreie Verbindung über, die mit dem von Beckurts und Frerichs durch Schmelzen des Kusparins mit Harnstoff erhaltenen Pyrokusparin identisch ist. Diese organischen Kusparinsalze gestatten, wie aus den Analysen zu ersehen ist, gleichfalls eine Entscheidung zwischen den beiden in Frage kommenden Kusparinformeln.

### Kusparinoxalat $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ .

Dieses von Körner und Boehringer schon zur Trennung der beiden Hauptalkaloide der Angosturarinde (Galipin und Kusparin) neben dem Sulfat benutzte Oxalat hat sich, wie schon in der Arbeit von Tröger und Kroseberg gezeigt worden ist, als ein ganz vorzügliches Mittel zur Trennung der beiden genannten Alkaloide erwiesen und gestattet selbst da noch eine Zerlegung von Krystallfraktionen, wo eine Reinigung über das Sulfat zu versagen anfängt. Das mit wässriger Oxalsäurelösung erhaltene und aus Wasser wiederholt krystallisierte Oxalat bildet schwefelgelbe, glänzende Krystallnadeln, die je nach der Art des Erhitzens, bei 140—150° schmelzen können. Das Salz ist krystallwasserhaltig und scheint seinen Krystallwassergehalt beim Liegen etwas zu verändern, da ein lufttrockenes Oxalat ziemlich ungleichmäßige Analysenwerte gibt.

#### Analysen des lufttrockenen Oxalates.

1. 0,1512 g Substanz lieferten 0,3320 g  $CO_2$  = 59,88% C und 0,0783 g  $H_2O$  = 5,75% H.
2. 0,1111 g Substanz lieferten 0,2433 g  $CO_2$  = 59,70% C und 0,0530 g  $H_2O$  = 5,80% H.
3. 0,0991 g Substanz lieferten 0,2147 g  $CO_2$  = 59,11% C und 0,0480 g  $H_2O$  = 5,89% H.
4. 0,3007 g Substanz lieferten bei 23° und 755 mm Druck 9,5 ccm = 3,52% N.
5. 0,2984 g Substanz lieferten bei 22° und 752 mm Druck 9 ccm = 3,86% N.

Es wurde deshalb das Salz vor der Verbrennung erst bei 105° getrocknet.

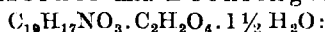
Wasserverlust des bei 105° getrockneten Salzes:

1.	0,1080 g Substanz verloren	0,0068 g H <sub>2</sub> O = <b>6,30%</b> .
2.	0,1112 g „ „	0,0070 g H <sub>2</sub> O = <b>6,29%</b> .
3.	0,5038 g „ „	0,0328 g H <sub>2</sub> O = <b>6,51%</b> .
4.	0,1064 g „ „	0,0067 g H <sub>2</sub> O = <b>6,30%</b> .
5.	0,0976 g „ „	0,0060 g H <sub>2</sub> O = <b>6,15%</b> .

Analysen des bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes:

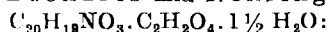
1.	0,1012 g Substanz lieferten 0,2354 g CO <sub>2</sub> = <b>63,44%</b> C und 0,0429 g H <sub>2</sub> O = <b>4,71%</b> H.
2.	0,1042 g Substanz lieferten 0,2430 g CO <sub>2</sub> = <b>63,60%</b> C und 0,0461 g H <sub>2</sub> O = <b>4,92%</b> H.
3.	0,0997 g Substanz lieferten 0,2316 g CO <sub>2</sub> = <b>63,85%</b> C und 0,0432 g H <sub>2</sub> O = <b>4,81%</b> H.
4.	0,0916 g Substanz lieferten 0,2126 g CO <sub>2</sub> = <b>63,27%</b> C und 0,0400 g H <sub>2</sub> O = <b>4,85%</b> H.
5.	0,4710 g Substanz lieferten bei 19° und 755 mm Druck 14,8 ccm = <b>3,57%</b> N.

Berechnet auf die Formel von  
Körner und Boehringer



C	= 59,43%
H	= 5,18%
N	= 3,30%
H <sub>2</sub> O	= 6,36%

Berechnet auf die Formel von  
Beckurts und Nehring

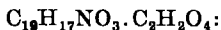


C	= 60,27%
H	= 5,48%
N	= 3,19%
H <sub>2</sub> O	= 6,16%

Gefunden:

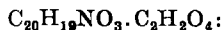
	1.	2.	3.	4.	5.
C	= 59,88	59,70	59,11%	—	—
H	= 5,75	5,30	5,39%	—	—
N	= —	—	—	3,52	3,36%
H <sub>2</sub> O	= 6,30	6,29	6,51	6,30	6,15%

Berechnet auf die Formel von  
Körner und Boehringer



C	= 63,48%
H	= 4,79%
N	= 3,53%

Berechnet auf die Formel von  
Beckurts und Nehring



C	= 64,23%
H	= 5,11%
N	= 3,41%

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	= 63,44	63,60	63,35	63,27%	—
H	= 4,71	4,92	4,81	4,85%	—
N	= —	—	—	—	3,57%

Die Analysen des Oxalates bestätigen auch hier, daß die zuerst für das Kusparin aufgestellte Formel die richtige ist.

### Umwandlung des Kusparinoxalates in Pyrokusparin.

Erhitzt man das Kusparinoxalat in einem Reagenzglas oder Kölbchen im Paraffinbade, so beginnt bei 155° eine Gasentwicklung, während bereits schon etwas früher in den oberen kälteren Teilen des Erhitzungsgefäßes Wassertröpfchen auftreten. Bei 185° etwa wird die gelbe geschmolzene Masse fest. Bei dem erwähnten Erhitzen wurde die Gesamtgewichtsabnahme quantitativ ermittelt. Sie betrug bei drei Versuchen 28%, 30% und 30,65%.

Eine Abspaltung des  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwassers und der Oxalsäure in Form ihrer Zersetzungsprodukte ( $\text{CO}_2$ , CO und  $\text{H}_2\text{O}$ ), sowie des bei diesem Vorgange austretenden  $\text{CH}_2$  würde einen Gewichtsverlust von 30,89% verlangen.

Es ist auch quantitativ die Menge der abgespaltenen  $\text{CO}_2$  und des gebildeten CO bestimmt worden. Hierbei wurde immer zu wenig CO (2,11, 2,39, 2,74% anstatt 6,6% für ein abgespaltenes CO) erhalten, während die Menge der absorbierten  $\text{CO}_2$  zu hoch ausfiel (15,96% anstatt 10,38% für 1  $\text{CO}_2$ ). Da die in dem zur Wasserbestimmung dienenden Chlorcalcium-Rohr sich ansammelnde Flüssigkeit sauer reagierte, so ist die Möglichkeit der Bildung von Ameisensäure aus Oxalsäure nicht ausgeschlossen, wodurch die zu niedrig gefundenen CO-Werte sich erklären dürften.

#### Analysen des Gewichtsverlustes beim Erhitzen.

1. 1,0400 g Substanz verloren 0,3123 g = **30,03%**.
2. 1,0096 g „ „ 0,3095 g = **30,65%**.
3. 1,0021 g „ „ 0,2813 g = **28,07%**.

#### $\text{CO}_2$ - Bestimmung:

1,0096 g Substanz lieferten 0,1608 g  $\text{CO}_2$  = **15,96%**  $\text{CO}_2$ .

#### CO - Bestimmung:

1. 1,0021 g Substanz lieferten über Kalilauge aufgefangen 18,5 ccm CO bei 28° und 749 mm = **2,11%** CO.
2. 0,5066 g Substanz lieferten bei 27° und 754 mm 9 ccm CO = **2,89%** CO.
3. 1,0096 g Substanz lieferten 0,1608 g  $\text{CO}_2$  und 0,1210 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Gewichtsabnahme betrug 0,3095 g. Aus der Differenz = 0,0277 g berechnet sich CO zu **2,74%**.

Methoxylbestimmungen nach Zeisel fielen immer negativ aus, ein Zeichen, daß bei dem Erhitzen des Oxalates zum Schmelzen eine Entmethylierung eingetreten ist.

### Pyrokusparin $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ .

Zu diesem von Beckurts und G. Frerichs durch Harnstoffschmelze aus dem Kusparin erhaltenen Körper, von dem

bisher durch genannte Forscher nur die elementare Zusammensetzung und von Tröger und Müller die Zusammensetzung eines Platinsalzes festgestellt war, gelangt man in einer vorzüglichen Ausbeute, wenn man das Oxalat oder wie im folgenden noch gezeigt werden wird, ein geeignetes Salz des Kusparins mit einer organischen Säure bis zum Schmelzen erhitzt. (Analoges Erhitzen des Sulfats lieferte nach dem Zusammenschmelzen bei 100° und längerem Erhitzen bei 130—135° eine braungelbe Schmelze, die nach dem Erkalten zu einer gelblichweißen glasartigen Masse erstarrt, welche in Wasser löslich ist und mit Soda behandelt, das unveränderte Kusparin zurückliefert.) Zur Aufarbeitung des durch Schmelzen des Oxalates erhaltenen Rohpyrokusparins kann man die Schmelze durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser und etwas Salzsäure in Lösung bringen. Es scheidet sich dann beim Erkalten das Chlorhydrat aus der Lösung krystallinisch ab und gibt nach Digestion mit Soda, Sammeln der freien Base und Umkrystallisieren aus Alkohol das Pyrokusparin. Fügt man zu dem Filtrat von dem festen Chlorhydrat, in dem scheinbar noch ein Teil des letzteren gelöst ist, Natronlauge, so tritt eine weiße Fällung ein, die durch Natronlauge-Ueberschuß wieder in Lösung geht und aus dieser Lösung durch Zusatz von Chlorammonium wieder erhalten werden kann. Auffallend ist, daß dieses Pyrokusparin nur dann in wässriger NaOH löslich ist, wenn es in geringer Menge der Natronlauge gegenüber vorliegt, da es bisher nicht gelungen ist, Pyrokusparin mit konzentrierter wässriger KOH oder NaOH vollständig in Lösung zu bringen. In alkoholischer Kalilauge ist jedoch Pyrokusparin sehr leicht löslich, doch wird die in dieser Lösung enthaltene Alkaliverbindung auf Wasserzusatz hydrolytisch unter Rückbildung des Pyrokusparins gespalten. Da die Z e i s e l - Bestimmung eine Entmethylierung anzeigt, wofür ja auch die zwischen der alten Kusparinformel  $C_{19}H_{17}NO_3$  und der Pyrokusparinformel  $C_{18}H_{15}NO_3$  vorhandene Differenz  $CH_2$  spricht, so müßte eigentlich das Pyrokusparin oder entmethylierte Kusparin ähnlich dem Morphin Phenolcharakter zeigen und sich in wässriger NaOH lösen. Dieses ist aber nicht oder doch nur in beschränktem Maße der Fall, da das Pyrokusparin nur eine sehr schwach saure Reaktion aufweist, wie obige hydrolytische Spaltung durch Wasser zeigt.

Das beim Schmelzen des Kusparinoxalates erhaltene Rohprodukt läßt sich mit wässriger Salzsäure nur nach sehr langem Erhitzen vollständig in Lösung bringen, es ist deshalb bei späterer Aufarbeitung des rohen Pyrokusparins ein anderer Reinigungsweg

eingeschlagen worden. Das Rohprodukt wurde in wenig alkoholischer Kalilauge gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser und Chlorammonium abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Pyrokusparin in feinen weißen Nadeln, die eine filzige Masse bilden und bei  $255^{\circ}$  schmelzen. Daß dieses Produkt mit dem von Beckurts und Frerichs zuerst erhaltenen Pyrokusparin identisch ist, beweisen einerseits die nachstehenden Analysen sowie auch der Umstand, daß beim Mischen der beiden Produkte eine erhebliche Schmelzpunktdepression nicht eintrat.

#### Analysen:

1. 0,1074 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2896 g  $\text{CO}_2$  = 73,54% C und 0,0512 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,29% H.
2. 0,0915 g Substanz lieferten 0,2468 g  $\text{CO}_2$  = 73,56% C und 0,0426 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,18% H.
3. 0,0990 g Substanz lieferten 0,2672 g  $\text{CO}_2$  = 73,61% C und 0,0468 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,25% H.
4. 0,1067 g Substanz lieferten 0,2872 g  $\text{CO}_2$  = 73,41% C und 0,0516 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,37% H.
5. 0,2112 g Substanz lieferten bei  $25^{\circ}$  und 758 mm Druck 9,2 ccm = 4,82% N.

Die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  verlangt:

C = 73,72%

H = 5,12%

N = 4,74%

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.
C =	73,54	73,56	73,61	73,41%	—
H =	5,29	5,18	5,25	5,37%	—
N =	—	—	—	—	4,82%

#### Chlorhydrat des Pyrokusparins $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ .

Um dieses Salz zu erhalten, löst man Pyrokusparin in einem Gemisch von alkoholischer und wässriger konzentrierter Salzsäure und läßt erkalten. Man gewinnt so das Salz in weißen glänzenden sternförmig angeordneten Nadeln, die beim Trocknen bei  $105^{\circ}$  keinen Gewichtsverlust zeigten und bei  $207^{\circ}$  schmolzen nach vorhergegangenem Sintern bei  $200^{\circ}$ .

#### Analysen:

1. 0,1887 g Substanz lieferten nach Carius 0,0816 g  $\text{AgCl}$ , entsprechend 10,69% Cl.
2. 0,2703 g Substanz lieferten 0,1178 g  $\text{AgCl}$  = 10,78% Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ :

Cl = 10,77

1.

10,69

2.

10,78%



**Platinsalz des Pyrokusparins**  $(C_{18}H_{15}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Dieses bereits von Tröger und Müller dargestellte Salz wurde zur Kontrolle nochmals nach den Angaben genannter Autoren bereitet. Das Platinsalz schied sich in rotgelben glänzenden Nadeln ab, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten, sondern oberhalb  $150^\circ$  unter Schäumen zusammenschmolzen. Der von obigen Autoren angegebene Schmelzpunkt  $176^\circ$  konnte nicht beobachtet werden. Es scheint trotz des vorzüglichen Aussehens des Platinsalzes ein scharfer Schmelzpunkt sich nicht bestimmen zu lassen.

Die Analysen bestätigen aber die schon früher für dieses Salz aufgestellte Formel:

1. 0,1194 g Substanz lieferten bei der Veraschung 0,0230 g Platin, entsprechend **19,26%**.

2. 0,1656 g Substanz lieferten 0,0324 g Pt = **19,57%**.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$(C_{18}H_{15}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ :

1.

2.

Pt = 19,60

19,26

19,57%

**Succinat des Kusparins**  $(C_{19}H_{17}NO_3)_2C_4H_6O_4 \cdot 4,5 H_2O$ .

Dieses neutrale, wasserfrei sowohl als auch mit  $4\frac{1}{2}H_2O$  erhaltene bernsteinsäure Salz wurde wasserfrei als fast weißes Salz erhalten, als eine alkoholische Lösung des Kusparins mit einer wässrigen Lösung der Bernsteinsäure versetzt und das Ganze dann bis zur Lösung erhitzt wurde. Dieses so gewonnene Salz schmolz bei  $113^\circ$  nach vorherigem Sintern bei  $106^\circ$ . Es wird leicht hydrolytisch gespalten. Daß es sich in dem weißen Salze um ein wasserfreies Succinat handelt, bestätigen nachstehende Analysen.

**A n a l y s e n:**

1. 0,1021 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2574 g  $CO_2$  = **68,76%** C und 0,0514 g  $H_2O$  = **5,59%** H.

2. 0,1048 g Substanz lieferten 0,2648 g  $CO_2$  = **68,91%** C und 0,0510 g  $H_2O$  = **5,41%** H.

3. 0,1059 g Substanz lieferten 0,2684 g  $CO_2$  = **69,12%** C und 0,0527 g  $H_2O$  = **5,53%** H.

4. 0,1019 g Substanz lieferten 0,2557 g  $CO_2$  = **68,44%** C und 0,0480 g  $H_2O$  = **5,28%** H.

5. 0,3058 g Substanz lieferten bei  $17^\circ$  und 754 mm Druck 9,2 ccm = **3,45%** N.

6. 0,3061 g Substanz lieferten bei  $20^\circ$  und 754 mm Druck 9,4 ccm = **3,47%** N.

Berechnet auf die Formel von  
Körner und Boehringer:
$$\begin{aligned} \text{C}_{42} &= 68,85\% \\ \text{H}_{40} &= 5,46\% \\ \text{N}_2 &= 3,85\% \\ \text{O}_{10} &= 21,84\% \end{aligned}$$
Berechnet auf die Formel von  
Beckurts und Nehring:
$$\begin{aligned} \text{C}_{44} &= 69,47\% \\ \text{H}_{44} &= 5,80\% \\ \text{N}_2 &= 3,68\% \\ \text{O}_{10} &= 21,05\% \end{aligned}$$

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C =	68,76	68,91	69,12	68,44%	—	—
H =	5,59	5,41	5,53	5,23%	—	—
N =	—	—	—	—	3,45	3,47%

Zu einem mit  $4\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O krystallisierenden Succinat gelangt man, wenn man Kusparin mit Wasser und überschüssiger Bernsteinsäure zum Sieden erhitzt. Man erhält so das Salz in grünlichgelben Nadeln, die schon bei 80° in ihrem Krystallwasser schmelzen, beim Liegen im Exsikkator Wasser verlieren (bis 3,64% beobachtet) und an der Luft wieder H<sub>2</sub>O aufnehmen. Die Wasserbestimmungen fielen daher sehr schwankend<sup>1)</sup> aus und erst als das frisch bereitete Succinat, das nur kurze Zeit auf dem Tonteller gelegen hatte, analysiert wurde, konnten Wasserbestimmungen erhalten werden, die für einen H<sub>2</sub>O-Gehalt von  $4\frac{1}{2}$  Molekülen sprechen.

Wasserbestimmungen des lufttrockenen Salzes:

- 0,1102 g Substanz verloren bei 105° 0,011 g H<sub>2</sub>O = 9,98% H<sub>2</sub>O.
- 0,1354 g Substanz verloren bei 105° 0,013 g H<sub>2</sub>O = 9,60% H<sub>2</sub>O.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

0,0979 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2208 g CO<sub>2</sub> = 61,51% C und 0,0510 g H<sub>2</sub>O = 5,79% H.

Berechnet auf die Formel

 $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{10} \cdot 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ :H<sub>2</sub>O-Gehalt = 9,96

C = 61,99

H = 6,03

Gefunden:

1. 2. 3.

9,98 9,60% —

— — 61,51%

— — 5,79%

Zur weiteren Kontrolle wurde das bei 105° getrocknete Salz analysiert.

Analysen:

- 0,1224 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,3094 g CO<sub>2</sub> = 68,94% C und 0,0646 g H<sub>2</sub>O = 5,86% H.
- 0,1110 g Substanz lieferten 0,2788 g CO<sub>2</sub> = 68,50% C und 0,0508 g H<sub>2</sub>O = 5,08% H.

<sup>1)</sup> Gefunden: 5,37%, 8,61%, 8,55%, 8,55%, H<sub>2</sub>O.

3. 0,0848 g Substanz lieferten 0,2132 g  $\text{CO}_2$  = 68,57% C und 0,0384 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,08% H.

4. 0,0998 g Substanz lieferten 0,2526 g  $\text{CO}_2$  = 69,03% C und 0,0502 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,59% H.

5. 0,2866 g Substanz lieferten bei 20,5° und 744 mm Druck 10,4 ccm N = 4,04%.

6. 0,3060 g Substanz lieferten bei 18° und 750 mm Druck 10,8 ccm N = 3,96%.

Vorgenannte Werte decken sich besser mit der älteren Formel als mit der späteren von Beckurts und Nehring vorgeschlagenen Formel.

Das Succinat gibt mit Soda das Kusparin vom Schmelzpunkt 92—93° zurück. Erhitzt man es jedoch vorher zum Schmelzen, so gelangt man zu dem Pyrokusparin, das durch seinen Schmelzpunkt 255° und die Elementaranalyse identifiziert wurde.

#### A n a l y s e:

0,0686 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,1854 g  $\text{CO}_2$  = 73,71% C und 0,0320 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,19% H.

Die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  verlangt:

C = 73,72

H = 5,12

Gefunden:

73,71%

5,19%

#### Malat des Kusparins $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ .

Das äpfelsaure Salz erhält man aus Kusparin und Äpfelsäure und Krystallisieren aus wässriger Lösung. Es bildet derbe prismatische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind, bei 149° sintern und bei 152° schmelzen. Umsetzen mit Soda gibt das Kusparin (Schmelzpunkt 92°) zurück. Schmelzen des Malates gab das Pyrokusparin (Schmelzpunkt 254°). Durch die Analyse des Malates, das bei 105° keinen Gewichtsverlust gab, findet die ältere Kusparin-formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  eine weitere Bestätigung.

#### A n a l y s e n:

1. 0,0982 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2250 g  $\text{CO}_2$  = 62,49% C und 0,0500 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,66% H.

2. 0,0980 g Substanz lieferten 0,2242 g  $\text{CO}_2$  = 62,39% C und 0,0466 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,28% H.

3. 0,1177 g Substanz lieferten 0,2698 g  $\text{CO}_2$  = 62,52% C und 0,0562 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,27% H.

4. 0,1036 g Substanz lieferten 0,2370 g  $\text{CO}_2$  = 62,39% C und 0,0498 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,34% H.

5. 0,3094 g Substanz lieferten bei 19° und 755 mm Druck 9 ccm = 3,81% N.

6. 0,2176 g Substanz lieferten 0,4998 g  $\text{CO}_2$  = 62,22% C und 0,1016 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,19% H.

7. 0,1462 g Substanz lieferten 0,3362 g  $\text{CO}_2$  = 62,72% C und 0,0684 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,19% H.

Berechnet auf die Formel von  
Körner und Boehringer:

$\text{C}_{23}$  = 62,59%  
 $\text{H}_{23}$  = 5,22%  
N = 3,17%  
 $\text{O}_8$  = 29,02%

Berechnet auf die Formel von  
Beckurts und Nehring:

$\text{C}_{24}$  = 63,30%  
 $\text{H}_{25}$  = 5,49%  
N = 3,07%  
 $\text{O}_8$  = 28,14%

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C =	62,49	62,39	62,52	62,39	—	62,22	62,72%
H =	5,66	5,28	5,27	5,34	—	5,19	5,19%
N =	—	—	—	—	3,31%	—	—

#### Tartrat des Kusparins $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Das aus Kusparin, Weinsäure und Wasser dargestellte und aus Wasser krystallisierte weinsaure Salz bildet gelbe mikroskopische Nadeln, die bei 159° sintern und bei 161—162° schmelzen. Mit Soda erhält man das Kusparin zurück, während beim Schmelzen des Tartrats das Pyrokusparin vom Schmelzpunkt 254° erhalten wird.

Analysen des wasserhaltigen Tartrats.

1. 0,1096 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2342 g  $\text{CO}_2$  = 58,28% C und 0,0542 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,49% H.

2. 0,1092 g Substanz lieferten 0,2331 g  $\text{CO}_2$  = 58,22% C und 0,0526 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,85% H.

3. 0,3121 g Substanz lieferten bei 20° und 758 mm Druck 8,4 ccm N = 8,05%.

4. 0,2998 g Substanz lieferten bei 21° und 754 mm Druck 8 ccm N = 8,00%.

Berechnet auf die Formel von  
Körner und Boehringer:

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

C = 58,11%  
H = 5,26%  
N = 2,95%

Berechnet auf die Formel von  
Beckurts und Nehring:

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

C = 58,89%  
H = 5,52%  
N = 2,86%

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
C =	58,28	58,22%	—	—
H =	5,49	5,35%	—	—
N =	—	—	3,05	3,00%

## Wassergehalt beim Trocknen bei 105°.

- |                               |  |
|-------------------------------|--|
| 1. 0,1030 g Substanz verloren | 0,0038 g H <sub>2</sub> O = <b>3,69%</b> . |
| 2. 0,1022 g       "       "   | 0,0038 g H <sub>2</sub> O = <b>3,72%</b> . |
| 3. 0,1094 g       "       "   | 0,0040 g H <sub>2</sub> O = <b>3,66%</b> . |

Berechnet auf die Formel von Körner und Boehringer:	Berechnet auf die Formel von Beckurts und Nehring:
H <sub>2</sub> O = 3,79%	H <sub>2</sub> O = 3,68%

## Gefunden:

1.	2.	3.
H <sub>2</sub> O = 3,69	3,72	3,66%

## Analysen des bei 105° getrockneten Tartrats:

1. 0,0992 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2192 g CO<sub>2</sub> = **60,23%** C und 0,0472 g H<sub>2</sub>O = **5,27%** H.
2. 0,0984 g Substanz lieferten 0,2171 g CO<sub>2</sub> = **60,17%** C und 0,0486 g H<sub>2</sub>O = **5,48%** H.

Berechnet auf die Formel von Körner und Boehringer	Berechnet auf die Formel von Beckurts und Nehring
---	--

C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> :	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> :
C = 60,39%	C = 61,15%
H = 5,03%	H = 5,31%
N = 3,06%	N = 2,97%

## Gefunden:

1.	2.
C = 60,23	60,17%
H = 5,27	5,48%

Citrat des Kusparins, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.

Kusparin löst sich in einer konzentrierten wässrigen Lösung von Citronensäure in der Wärme leicht auf und scheidet diese Lösung beim Erkalten das Citrat in langen prismatischen schwefelgelben Nadeln ab, die bei 174° unter Schäumen nach vorherigem Sintern bei 170,5° schmelzen. Mit Soda gibt das Citrat das Kusparin (Schmelzpunkt 92°) zurück, während man beim Schmelzen des Citrates das Pyrokusparin (Schmelzpunkt 251—252°) erhält. Das Citrat wurde beim Kristallisieren aus Wasser in geringem Maße hydrolytisch gespalten.

Das Citrat verlor bei 105° nichts an Gewicht, ist demnach kristallwasserfrei.

## Analysen des lufttrockenen Citrats:

1. 0,1048 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2298 g CO<sub>2</sub> = **59,81%** C und 0,0480 g H<sub>2</sub>O = **5,09%** H.
2. 0,0998 g Substanz lieferten 0,2206 g CO<sub>2</sub> = **60,28%** C und 0,0448 g H<sub>2</sub>O = **5,00%** H.

3. 0,1048 g Substanz lieferten 0,2320 g  $\text{CO}_2$  = 60,87% C und 0,0487 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,16% H.

4. 0,1020 g Substanz lieferten 0,2255 g  $\text{CO}_2$  = 60,29% C und 0,0468 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,10% H.

5. 0,1096 g Substanz lieferten 0,2410 g  $\text{CO}_2$  = 59,97% C und 0,0482 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 4,89% H.

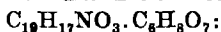
6. 0,1027 g Substanz lieferten 0,2260 g  $\text{CO}_2$  = 60,02% C und 0,0456 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 4,93% H.

7. 0,1070 g Substanz lieferten 0,2367 g  $\text{CO}_2$  = 60,33% C und 0,0496 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,15% H.

8. 0,2984 g Substanz lieferten bei 21° und 754 mm Druck 7,6 ccm N = 2,86%.

9. 0,3083 g Substanz lieferten bei 22° und 754 mm Druck 7,8 ccm N = 2,83%.

Berechnet auf die Formel von  
Körner und Boehringer

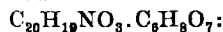


C = 60,12%

H = 5,01%

N = 2,81%

Berechnet auf die Formel von  
Beckurts und Nehring



C = 60,82%

H = 5,26%

N = 2,73%

Gefunden:

1.	2.	3.	4.	5.
C = 59,81	60,28	60,37	60,29	59,97%
H = 5,09	5,00	5,16	5,10	4,89%
6.	7.	8.	9.	
C = 60,02	60,33%	—	—	
H = 4,93	5,15%	—	—	
N = —	—	2,86	2,83%	

Auch durch die Analysen des Citrates findet die ältere Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  eine weitere Bestätigung.

### Jodmethylat des Kusparins $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ .

Um einen sicheren Entscheid zwischen den beiden Kusparin-formeln  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  treffen zu können, wurde das von Beckurts und Nehring schon beschriebene Jodmethylat dargestellt, da der von genannten Autoren für dieses Derivat ermittelte Jodgehalt für ihre eigene neu aufgestellte Formel zu hoch gefunden worden ist. Sie fanden  $\text{J} = 28,4\%$ , die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$  verlangt 27,43% J, die ältere Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$  hingegen 28,29% Jod. Da von dem seinerzeit analysierten Jodmethylate von Beckurts und Nehring noch etwas Substanz vorhanden war, so wurde dieses Präparat nach dem noch-maligen Umkrystallisieren aus Wasser analysiert (Analysen 6 und 7)

und lieferte Werte, die mit dem von Beckurts und Nehring gefundenen Werte übereinstimmen. Es wurde ferner das Jodmethylat aus sorgfältigst gereinigtem Kusparin dargestellt und auch dieses Präparat gab die gleichen Werte, die wohl sehr gut mit der älteren Formel  $C_{19}H_{17}NO_3$ , nicht aber mit der später aufgestellten Formel  $C_{20}H_{19}NO_3$  sich in Einklang bringen lassen. Als beste Methode zur Darstellung hat sich das achttündige Erhitzen von 3 g Kusparin mit 60 Tropfen  $CH_3J$  und 20 Tropfen Methylalkohol im geschlossenen Rohre im Wasserbade bewährt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zerrieben, mehrmals aus Wasser und schließlich aus Alkohol krystallisiert. Man erhält so das Jodmethylat in gelben Prismen, die bei  $176^\circ$  sintern und bei  $190^\circ$  schmelzen.

Analysen des bei  $105^\circ$  keinen Gewichtsverlust gebenden Jodmethyلاتes:

1. 0,3076 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0,1628 g  $AgJ = 28,60\%$  Jod.

2. 0,3026 g Substanz lieferten 0,1606 g  $AgJ = 28,68\%$  J.

3. 0,2998 g „ „ 0,1582 g  $AgJ = 28,52\%$  J.

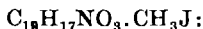
4. 0,2978 g „ „ 0,1566 g  $AgJ = 28,42\%$  J.

5. 0,3038 g „ „ 0,1598 g  $AgJ = 28,43\%$  J.

6. 0,3044 g „ „ 0,1606 g  $AgJ = 28,52\%$  J.

7. 0,2992 g „ „ 0,1562 g  $AgJ = 28,22\%$  J.

Berechnet auf die Formel von  
Körner und Boehringer



$$J = 28,29\%$$

Berechnet auf die Formel von  
Beckurts und Nehring



$$J = 27,43\%$$

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
J =	28,60	28,68	28,52	28,42	28,43	28,52	28,22%

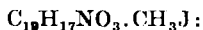
Auch die Elementaranalyse bestätigt die alte Kusparinformel.

Analysen:

1. 0,1051 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2052 g  $CO_2 = 53,25\%$  C und 0,0436 g  $H_2O = 4,61\%$  H.

2. 0,1000 g Substanz lieferten 0,1966 g  $CO_2 = 53,59\%$  C und 0,0422 g  $H_2O = 4,69\%$  H.

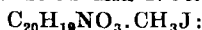
Berechnet auf die Formel von  
Körner und Boehringer



$$C = 53,45\%$$

$$H = 4,45\%$$

Berechnet auf die Formel von  
Beckurts und Nehring



$$C = 54,43\%$$

$$H = 4,75\%$$

## Gefunden:

1.	2.
C = 53,25	53,59%
H = 4,61	4,69%

**Jodäthylat des Kusparins  $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot C_2H_5J$ .**

Dasselbe wurde analog dem Jodmethyleat bereitet, indem Kusparin mit Aethyljodid und Aethylalkohol im Rohre im Wasserbade mehrere Stunden erhitzt wurde. Der abgedampfte Rohrinhalt wurde erst aus Wasser, dann aus Alkohol kristallisiert und gab gelbe bis gelbbraune derbe prismatische Kristalle, die bei  $200^{\circ}$  sintern und bei  $206^{\circ}$  zuweilen auch bei  $208^{\circ}$  und  $212^{\circ}$  schmelzen.

Bei  $105^{\circ}$  verlor das Jodäthylat kein Wasser.

Da Beckurts und Nehring nur eine Elementaranalyse von diesem Derivate angeben, so wurde die Jodbestimmung nachgeholt, die auf die ältere Kusparinformel stimmende Werte lieferte.

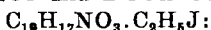
## Analysen:

1. 0,2718 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0,1388 g AgJ = 27,60% J.

2. 0,3086 g Substanz lieferten nach Carius 0,1558 g AgJ = 27,29% J.

3. 0,3152 g Substanz lieferten 0,1578 g AgJ = 27,06% J.

Berechnet auf die Formel von  
Körner und Boehringer



$$J = 27,43\%$$

Berechnet auf die Formel von  
Beckurts und Nehring



$$J = 26,62\%$$

## Gefunden:

1.	2.	3.
J = 27,60	27,29	27,06%

Es ist dieses Jodäthylat auch schon von Beckurts dargestellt und eine Elementaranalyse, aber keine Jod-Bestimmung ausgeführt worden. Der von Beckurts für C gefundene Wert ist für die ältere Formel  $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot C_2H_5J$  etwa  $\frac{1}{2}\%$  zu hoch, für die Formel  $C_{20}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_5J$  aber etwa  $\frac{1}{2}\%$  zu niedrig, liegt also zwischen den beiden fraglichen Werten. Da der Jodgehalt jedoch keine große Differenz zeigt, so unterliegt es keinem Zweifel, daß die erstere Formel die richtige ist.

**Jod-n.-propylat des Kusparins  $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot C_3H_7J$ .**

Dieses bisher noch nicht beschriebene Derivat wurde analog dem Jodmethyleat und Jodäthylat mit n.-Propyljodid dargestellt und lieferte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und dann



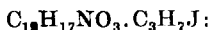
aus Wasser die Verbindung in schönen eigelben Prismen, die bei 178° sintern und bei 187° unter Schäumen schmelzen.

#### Analysen:

1. 0,2986 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0,1485 g AgJ, entsprechend 26,88% J.

2. 0,2352 g Substanz lieferten nach Carius 0,1146 g AgJ = 26,34% J.

Berechnet auf die Formel von  
Körner und Boehringer



$$\text{J} = 26,62\%$$

Berechnet auf die Formel von  
Beckurts und Nehring



$$\text{J} = 25,86\%$$

Gefunden:

1.

$$\text{J} = 26,88$$

2.

$$26,34\%$$

Auch hier bestätigte die Jodbestimmung, daß das Jodpropylat der älteren Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{J}$  entspricht.

#### Versuche zur Darstellung eines Chlorbenzylates.

Als Kusparin mit Benzylchlorid im Rohr im Wasserbade einige Stunden erhitzt und der flüssige Rohrinhalt eingengt wurde, krystallisierte nur unverändertes Kusparin vom Schmelzpunkt 92° aus. Der Versuch wurde dreimal ausgeführt und ergab immer das gleiche Resultat, zeigte also, daß eine Anlagerung von Benzylchlorid an Kusparin nicht gelingt.

#### Abbau des Kusparins mit verdünnter Salpetersäure.

Wie schon in der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnt ist, gelingt beim Kusparin ein oxydativer Abbau durch längere Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in der Wärme, während eine gleiche Behandlung des Galipins unter genau denselben Bedingungen vorwiegend Nitrogalin neben sehr geringen Mengen einer scheinbar nitrierten Säure liefert.

Läßt man auf Kusparin Salpetersäure (D 1,075) bei Wasserbadwärme reagieren, so beobachtet man eine deutliche Veränderung des Alkaloides, die zu dem Nitrat einer Nitroverbindung führt, die mit der von Tröger und Runne erhaltenen Nitroverbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  identisch ist. Auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt die freie Nitroverbindung das Aussehen der von genannten Autoren beschriebenen und sehr eingehend untersuchten Verbindung. Leider gelang es nicht, diese Verbindung in absolut analysenreiner Form zu erhalten, da unter den angewandten Ver-

suchsbedingungen die Einwirkung der Salpetersäure, die teils nitrierend, teils oxydierend wirkt, nicht so sich regeln läßt, wie es bei den von Tröger und Runne ausgeführten Versuchen möglich war.

Infolgedessen fielen die Analysen des mit verdünnter Salpetersäure erhaltenen Nitrokörpers, der gelbe bei 142–144° schmelzende Nadeln bildete, für eine Verbindung  $C_{17}H_{14}N_2O_4 \cdot H_2O$  zu niedrig aus.

Analysen des bei 105° getrockneten Produktes.

1. 0,1000 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2384 g  $CO_2 = 65,02\%$  C und 0,0372 g  $H_2O = 4,18\%$  H.

2. 0,1361 g Substanz lieferten 0,3233 g  $CO_2 = 64,78\%$  C und 0,0568 g  $H_2O = 4,64\%$  H.

3. 0,1138 g Substanz lieferten 0,2710 g  $CO_2 = 64,94\%$  C und 0,0466 g  $H_2O = 4,55\%$  H.

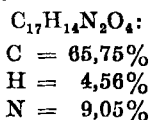
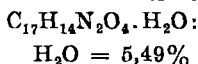
4. 0,2480 g Substanz gaben bei 22° und 752 mm Druck 17,8 ccm N = 8,0%.

Die Wasserbestimmungen gaben jedoch auf die Formel  $C_{17}H_{14}N_2O_4 \cdot H_2O$  stimmende Werte.

5. 0,1683 g Substanz verloren bei 105° 0,0083 g Wasser, entsprechend 4,98%  $H_2O$ .

6. 0,1437 g Substanz verloren 0,0076 g  $H_2O$ , entsprechend 5,29%  $H_2O$ .

Berechnet auf die Formeln



Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
C =	65,02	64,78	64,94%	—
H =	4,13	4,64	4,55%	—
N =	—	—	—	8,00%
		5.	6.	
$H_2O =$		4,93	5,29%	

Der Wassergehalt stimmt annähernd für 1 Molekül  $H_2O$ , jedoch sind die Werte für C und N zu niedrig, was für eine zu weit gegangene Oxydation zu sprechen scheint.

Daß auch bei dem von Tröger und Runne eingeschlagenen Nitrierverfahren die neben der Nitrierung gleichzeitig verlaufende Oxydation zu weit gehen kann, lehren nicht allein die von Tröger und Müller für das Nitroprodukt erhaltenen Werte, sondern auch neue Versuche, bei denen die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf die Eisessiglösung des Kusparins etwas zu lange angehalten hatte.

Müller und Tröger fanden für ein bei 144—145° schmelzendes Nitroprodukt (bei 105° getrocknet) für C = 64,55; 64,60; 64,49; 64,52%.

Ähnliche Werte 64,86; 64,67% C für bei 105° getrocknetes und 61,19% und 61,48% C für lufttrockenes Nitroprodukt wurden bei dem in Eisessig mit rauchender Salpetersäure bereiteten Nitro-  
körper erhalten, als die Einwirkung bei Wasserbadwärme etwas zu lange anhielt.

Daß aber das von Tröger und Runne beschriebene Nitroprodukt  $C_{17}H_{14}N_2O_4 \cdot H_2O$  tatsächlich entsteht, wenn man die Einwirkung der  $HNO_3$  im richtigen Zeitpunkt unterbricht, bestätigen nachstehende Analysen, die mit einem Produkt vom Schmelzpunkt 142° (Tröger und Runne geben den Schmelzpunkt 142,5—143° an) ausgeführt sind.

#### Analysen des lufttrockenen Produktes:

1. 0,1036 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2350 g  $CO_2$ , entsprechend 61,87% C und 0,0469 g  $H_2O$  = 5,03% H.

2. 0,1054 g Substanz lieferten 0,2390 g  $CO_2$  = 61,84% C und 0,0472 g  $H_2O$  = 4,98% H.

Die Formel  $C_{17}H_{14}N_2O_4 \cdot H_2O$  verlangt:

C = 62,15%

H = 4,92%

Gefunden:

1.	2.
C = 61,87	61,84%
H = 5,03	4,98%

#### Wasserbestimmungen bei 105°.

1. 0,0970 g Substanz verloren 0,0050 g  $H_2O$  = 5,15%.

2. 0,1154 g „ „ 0,0060 g  $H_2O$  = 5,20%.

3. 0,1045 g „ „ 0,0053 g  $H_2O$  = 5,07%.

4. 0,1209 g „ „ 0,0062 g  $H_2O$  = 5,13%.

Die Formel  $C_{17}H_{14}N_2O_4 \cdot H_2O$  verlangt:

$H_2O$  = 5,49%.

Gefunden:

1.	2.	3.	4.
$H_2O$ = 5,15	5,20	5,07	5,13%

#### Analysen des bei 105° getrockneten Produktes:

1. 0,0992 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2386 g  $CO_2$  = 65,60% C und 0,0427 g  $H_2O$  = 4,78% H.

2. 0,1147 g Substanz lieferten 0,2750 g  $CO_2$  = 65,89% C und 0,0476 g  $H_2O$  = 4,61% H.

Berechnet auf die Formel  $C_{17}H_{14}N_2O_4$ :

C = 65,75%

H = 4,56%

Gefunden:

1.

2.

C = 65,60

65,39%

H = 4,78

4,61%

Da die Aufstellung der Formel für das Nitroabbauprodukt des Kusparins schon von Tröger und Runne zu einer sehr eingehenden Experimentaluntersuchung gemacht worden ist, so ist die Frage, ob bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf das Kusparin ein absolut analysenreines Nitroprodukt von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{14}N_2O_4 \cdot H_2O$  zu erhalten ist, nicht weiter experimentell geprüft worden, nachdem alle Anzeichen hierfür zu sprechen schienen, und es ist deshalb die längere Einwirkung der verdünnten Salpetersäure studiert worden, die zu einer N-haltigen aber  $NO_2$ -freien Säure führt.

**Darstellung der Säure  $C_{10}H_9NO_4 = C_{10}H_7NO_3 \cdot H_2O$  durch langandauernde Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Kusparin.**

Die Versuche zur Darstellung sind sehr oft wiederholt worden und haben zuweilen recht wenig befriedigende Resultate gegeben. So viel steht fest, daß man mittels verdünnter Salpetersäure das Kusparin bis zu der in der Ueberschrift genannten Säure abbauen kann, wenn man die richtigen Versuchsbedingungen anwendet. Ungenügende Oxydationszeit liefert eine Säure, die mehr oder weniger durch nitrierte Säuren verunreinigt ist, während zu lange Einwirkung von Salpetersäure die Säure zu zerstören scheint.

Als beste Methode zur Darstellung der Säure hat sich auf Grund zahlreicher Versuchsreihen die folgende bewährt: Portionen von je 3 g Kusparin wurden gleichzeitig in mehreren Kolben (etwa 2 l Inhalt) mit je einem Liter Salpetersäure (D 1,075) ca. 10 Tage (90 bis 100 Stunden) auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, indem der Kolbenhals mit einem eingehängten Trichter abgeschlossen wurde. Zu Anfang des Erhitzens bilden sich reichliche Mengen des Nitrates von dem oben erwähnten Nitroprodukt, dessen Menge mit zunehmender Erhitzungszeit mehr und mehr abnimmt, bis schließlich weder beim Erkalten der Flüssigkeit noch beim Verdünnen derselben mit Wasser und Alkalisieren einer Probe mit Soda eine Fällung erhalten wird. Dies beweist, daß weder Kusparin noch dessen Nitroabbauprodukt in der Lösung enthalten sein können. Meist war nach 80 Stunden der oxydative Abbau vollendet, was man am

besten durch Verdunsten einer Probe der Reaktionsflüssigkeit und durch eine Prüfung des Verdunstungsrückstandes kontrolliert. Erhält man bei dieser Probe einen ziemlich rein weißen Rückstand (gelber Verdunstungsrückstand spricht für nitrierte Säuren) und löst sich dieser glatt in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so werden die Reaktionsflüssigkeiten bei nicht zu hoher Temperatur auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen (1–200 ccm) eingengt. Meist tritt dann nach längerem Stehen in der Kälte eine Krystallabscheidung von der entstandenen Säure ein, die eventuell auch durch Einimpfen mit fertiger Säure beschleunigt werden kann. Die Mutterlaugen werden, um die Säurekonzentration herabzumindern unter zeitweiligem  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz weiter eingengt und liefern dann gelblichweiße, beziehungsweise gelbe Produkte, in denen Gemische der gewünschten Säure mit nitrierten Säuren vorliegen können. Die einzelnen Säurefraktionen wurden nach dem Filtrieren mit Wasser nachgewaschen, in wenig Soda gelöst, durch Salzsäure wieder gefällt und schließlich aus viel Wasser umkrystallisiert. Anfangs wurde die Säure auch aus  $\text{HCl}$ -haltigem Wasser krystallisiert, doch ist dies kein Vorteil, da sie in schwach  $\text{HCl}$ -haltigem Wasser ebenso schwer löslich ist als in reinem Wasser. Ferner wurden die Säure zuweilen nach Ueberführung ins Natriumsalz auch aus den Natriumsalzlösungen fraktioniert gefällt, wobei entweder reinweiße oder gelblichweiße Fraktionen nach dem Umkrystallisieren solcher Fällungen aus viel Wasser resultierten, die bei der Analyse alle aber dieselbe Zusammensetzung zeigten. Die Schmelzpunkte der einzelnen Säurefraktionen, deren Analyse jedoch keine wesentlichen Differenzen zeigten, schwankten zuweilen etwas, es wurden als solche  $267^\circ$ ,  $268,5^\circ$ ,  $269^\circ$ ,  $269,5^\circ$ ,  $270^\circ$  gefunden, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß der etwas schwankende Schmelzpunkt von der Art des Erhitzens abhängig ist.

Daß in den gelben amorphen Produkten, die man bei ungenügender  $\text{HNO}_3$ -Einwirkung erhält, nitrierte Säuren vorliegen müssen, zeigt nachstehende Analyse, der allerdings insofern keine große Bedeutung beizumessen ist, da die zur Analyse benutzte gelbe Säure weder durch Krystallisieren zu reinigen war, noch in ein krystallisiertes Salz verwandelt werden konnte, das zu einer eventuellen Reinigung hätte dienen können.

#### Analysis:

1. 0,1152 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2420 g  $\text{CO}_2$ , entsprechend 57,29% C und 0,0344 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 3,32% H.

2. 0,0735 g Substanz lieferten bei  $20^\circ$  und 760 mm Druck 6,6 ccm N = 10,44%.

Diese Analyse zeigt einen relativ hohen N-Gehalt und geringe Abnahme in H und C gegenüber der  $\text{NO}_2$ -freien Säurefraktion, was wohl in Verbindung mit der gelben Farbe für eine  $\text{NO}_2$ -haltige Säure sprechen dürfte. Da es sich in solchen Produkten um Zwischenprodukte handelt, die auf keine Weise in eine wohlcharakterisierte Verbindung übergeführt werden konnten, so ist die Untersuchung solcher Zwischenprodukte nicht weiter fortgesetzt worden.

Zuweilen wurden auch Säurefraktionen mit höherem Schmelzpunkt und höherem C-Gehalt erhalten.

So zeigte eine Säure vom Schmelzpunkt  $271\text{--}272^\circ$ , die aus Wasser in weißen Nadeln erhalten wurde, für eine Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$  zu hohe C-Werte, auch der N-Gehalt war zu hoch.

#### Analysen:

1. 0,1128 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2480 g  $\text{CO}_2 = 59,96\%$  C und 0,0424 g  $\text{H}_2\text{O} = 4,18\%$  H.

2. 0,1078 g Substanz gaben bei  $12^\circ$  und 762 mm Druck 7,2 ccm  $\text{N} = 7,59\%$ .

Bei einer anderen, aber etwas niedriger schmelzenden Säurefraktion (Schmelzpunkt  $267^\circ$ ) wurde gleichfalls zu hoher C und N gefunden.

1. 0,0875 g Substanz lieferten 0,1930 g  $\text{CO}_2 = 60,16\%$  C und 0,0357 g  $\text{H}_2\text{O} = 4,58\%$  H.

2. 0,1169 g Substanz lieferten bei  $22^\circ$  und 768 mm Druck 7,3 ccm  $\text{N} = 7,11\%$ .

Daß man aber bei normalem Verlauf der Oxydation zu einer Säure gelangt, die mehr oder weniger gut stimmende Werte für die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$  liefert, beweisen nachstehende Analysen:

#### I. Säure rein weiß, Schmelzpunkt $269,5^\circ$ :

1. 0,1336 g Substanz lieferten 0,2862 g  $\text{CO}_2$ , entsprechend  $58,12\%$  C und 0,0518 g  $\text{H}_2\text{O} = 4,32\%$  H.

#### II. Säure rein weiß, Schmelzpunkt $269^\circ$ :

2. 0,1490 g Substanz lieferten 0,3172 g  $\text{CO}_2 = 58,06\%$  C und 0,0570 g  $\text{H}_2\text{O} = 4,25\%$  H.

3. 0,1260 g Substanz lieferten 0,2684 g  $\text{CO}_2 = 58,10\%$  C und 0,0488 g  $\text{H}_2\text{O} = 4,30\%$  H.

#### III. Säure gelblich weiß, Schmelzpunkt $268,5^\circ$ :

4. 0,1058 g Substanz lieferten 0,2250 g  $\text{CO}_2$ , entsprechend  $58,00\%$  C und 0,0411 g  $\text{H}_2\text{O} = 4,32\%$  H.

#### IV. Säure gelblich weiß, Schmelzpunkt $267^\circ$ :

5. 0,1607 g Substanz lieferten 0,3406 g  $\text{CO}_2 = 57,80\%$  C und 0,0624 g  $\text{H}_2\text{O} = 4,31\%$  H.

Daß Schmelzpunkt und Farbe kein allzugroßes Kriterium für die Reinheit der Säure bieten, beweisen Analysen einer aus Wasser krystallisierten bei 267° schmelzenden Säure, die für C einen etwas zu hohen Wert ergab:

6. 0,1270 g Substanz lieferten 0,2728 g CO<sub>2</sub> = 58,58% C und 0,0507 g H<sub>2</sub>O = 4,44% H.

7. 0,1161 g Substanz lieferten 0,2482 g CO<sub>2</sub> = 58,31% C und 0,0458 g H<sub>2</sub>O = 4,38% H.

Die Stickstoffbestimmungen fielen anfangs, als die Säure vermutlich in weniger reiner Form vorlag, meist etwas zu hoch aus. Als die Säure zum ersten Male als ein Abbauprodukt des Kusparins erhalten und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert worden war, zeigte sie nach vorherigem Sintern bei 265° den Schmelzpunkt 267—268° unter Braunfärbung und Zersetzung. Der Stickstoffgehalt fiel in diesem Falle zu hoch aus (7,76%).

Bei einer zweiten Säuredarstellung resultierte ein Produkt vom Schmelzpunkt 267°, dessen N-Gehalt (7,23%) zwar schon etwas niedriger, aber doch immer noch für eine Säure C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> etwas zu hoch lag. Da bei diesem Produkt aber auch der C-Gehalt (58,58%; 58,31%, siehe oben) etwas zu hoch ausfiel, so scheint auch in diesem Produkt noch keine absolut reine Säure vorgelegen zu haben.

Auch Säuren, bei denen wie oben gezeigt, der C-Gehalt viel zu hoch ausfiel (C = 59,96; 60,16), gaben einen etwas zu hohen N-Gehalt (7,59; 7,11%).

Daß es sich aber bei allen diesen Säureproben mit zu hoch gefundenem N-Gehalt um nicht ganz reine Säure handelt, beweist eine N-Bestimmung der Säureprobe vom Schmelzpunkt 269,5°, die C = 58,12 und H = 4,32% ergab.

#### Stickstoffbestimmung der Säure:

8. 0,1962 g Substanz ergaben bei 18° und 751 mm Druck 11,7 ccm N = 6,77%.

Sieht man von einigen Werten ab, die mit nicht ganz einwandfreier Säure erhalten sind, so geben die Analysen der reinen Säure gute Werte für die Formel C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>.

Berechnet für die Säure C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>:

C = 57,97%

H = 4,35%

N = 6,76%

Gefunden:

1.	2.	3.	4.	5.
C = 58,12	58,06	58,10	57,80	58,00%
H = 4,32	4,25	4,30	4,31	4,32%

	6.	7.	8.
C =	58,58	58,31%	—
H =	4,44	4,38%	—
N =	—	—	6,77%

In dieser Säure, die bei 105° keinen Gewichtsverlust erleidet, handelt es sich um eine Säure  $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$ , die bei 140° erst ihr Wasser verliert.

#### Wasserbestimmungen:

1. 0,1049 g Substanz verloren bei 140° 0,0094 g Wasser, entsprechend 8,96%  $H_2O$ .

2. 0,1180 g Substanz verloren bei 140° 0,0103 g Wasser, entsprechend 8,73%  $H_2O$ .

Berechnet auf die Formel  $C_{10}H_7NO_3 \cdot H_2O$ :

$H_2O = 8,70\%$ .

Gefunden:

	1.	2.
$H_2O =$	8,96	8,73%

Es handelt sich hiernach um eine  $H_2O$ -haltige Oxychinolin-carbonsäure  $C_9H_5(OH)N \cdot COOH + H_2O$ , da man beim Erhitzen auf 140° das Wasser und beim Schmelzen  $CO_2$  abspalten kann und so zu einem Oxychinolin gelangt.

Eine quantitative Bestimmung, bei der eine gewogene Menge reiner Säure zum Schmelzen (270—271°) im Paraffinbade im trockenen Luftstrom einige Zeit erhitzt und das abgespaltene  $H_2O$  in einem Chlorcalciumrohr, die abgespaltene  $CO_2$  in einem Natronkalkrohr absorbiert wurde, lieferte neben einer geringen Menge eines Destillates 19,78%  $CO_2$  und 7,97%  $H_2O$ , Werte, die in Anbetracht des Umstandes, daß diese Spaltung sich nicht absolut quantitativ ausführen ließ, ganz leidlich mit den für obige Formel berechneten Werten (1  $CO_2 = 21,26\%$ ; 1  $H_2O = 8,70\%$ ) übereinstimmen.

Daß es sich in obiger Säure  $C_{10}H_7NO_3$  um eine  $H_2O$ -haltige Säure  $C_{10}H_7NO_3$  handelt, geht einerseits aus obigen Wasserbestimmungen, andererseits aber auch aus der Analyse eines Silbersalzes hervor, welches man beim Erkalten einer mit Silbernitrat versetzten Lösung der Säure in viel heißem Wasser als weiße krystallinische Fällung erhält.

#### Analysen:

1. 0,0219 g des Silbersalzes lieferten bei der Veraschung 0,0079 g Ag, entsprechend 36,08%.

2. 0,0736 g des Salzes lieferten 0,0266 g Ag, entsprechend 36,14% Ag.



Berechnet auf die Formel  $C_{10}H_9NO_3Ag$ :

Ag = 36,48%.

Gefunden:

1.	2.
Ag = 36,08	36,14%

Eine weitere Probe der Säure  $C_{10}H_9NO_4$  wurde längere Zeit bei 140° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt ( $H_2O$  = 8,73% gefunden) und die so getrocknete Säure dann analysiert.

Analyse der bei 140° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure:

0,1077 g Substanz lieferte bei der Elementaranalyse 0,2524 g  $CO_2$ , entsprechend 63,91% C und 0,0398 g  $H_2O$  = 4,11% H.

Die Säure  $C_{10}H_9NO_3$  verlangt: Gefunden:

C = 63,48%	63,91%
H = 3,70%	4,11%

Daß beim Erhitzen der Säure  $C_{10}H_9NO_4$  über den Schmelzpunkt (etwa 300°) unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung eine Base  $C_9H_7NO$  (Oxychinolin?) entsteht, beweisen die Analysen von zwei Platinsalzproben, die aus dem Schmelzrückstand bereitet waren. Im einen Falle war die Säure auf ca. 300° erhitzt, der Schmelzrückstand in wenig Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Versetzen mit Platinchloridlösung eingeeengt worden. Es resultierten hierbei schöne, gelbrote Krystalle.

#### A n a l y s e n:

1. 0,1105 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei der Veraschung 0,0304 g Platin, entsprechend 27,51% Pt.

Bei einem zweiten Versuche waren  $CO_2$  und  $H_2O$  beim Schmelzen der Säure quantitativ (siehe oben) bestimmt und der Schmelzrückstand auf das Platinsalz verarbeitet worden. Es wurde hierbei das Platinsalz in gelbroten, baumartig verzweigten Krystallgebilden erhalten, die bei 210° sintern und bei 220° sich zersetzen.

2. 0,1996 g Substanz verloren bei 105° 0,0106 g Wasser und gaben 0,0526 g Platin.

$H_2O$ =	5,81%
Pt =	27,88%

Eine andere Probe des Platinsalzes wurde der Elementaranalyse unterworfen.

3. 0,1438 g Substanz gaben bei 105° getrocknet, 0,0067 g Gewichtsverlust, entsprechend 4,66%  $H_2O$ .

4. 0,1371 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,1570 g  $CO_2$  = 31,23% C und 0,0286 g  $H_2O$  = 2,82% H.

Berechnet auf die Formel		Gefunden:		
$(C_9H_7NO)_2H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ :		1.	2.	3.
$H_2O =$	4,89	—	5,31	4,66%
Pt =	27,85	27,51	27,83%	—
Berechnet auf die Formel $(C_9H_7NO)_2H_2PtCl_6$ :		Gefunden:		
C =	30,86			31,23%
H =	2,29			2,82%

Da bisher immerhin nur relativ geringe Mengen der neuen Säure vorlagen, so ist die Konstitution<sup>1)</sup> derselben nur insofern geklärt worden, als der Beweis geliefert ist, daß es sich um eine Oxychinolincarbonsäure handelt. In welcher Stellung sich OH befindet, hat bis jetzt nicht ermittelt werden können. Daß es sich aber um ein Chinolinderivat handelt, lehrte die Zinkstaubdestillation der Säure, die in der üblichen Weise im Wasserstoffstrom ausgeführt wurde. Die Destillationsprodukte wurden in vorgelegter Salzsäure aufgefangen und die filtrierte und mit Platinchloridlösung versetzte Salzsäurelösung genügend eingeeengt. Beim Erkalten schied sich das Platinsalz in schönen braunen Nadeln ab, die zu Krystallbüscheln vereint waren und die bei 214° schmolzen (Chinolin-Platinsalz schmilzt bei 218°). Die Analyse spricht für ein Platinsalz des Chinolins.

#### Analysen:

1. 0,1887 g Substanz verloren bei 105° 0,0083 g  $H_2O$ , entsprechend 4,40%  $H_2O$ .

2. 0,1804 g Substanz lieferten beim Veraschen 0,0522 g Pt, entsprechend 28,94% Pt.

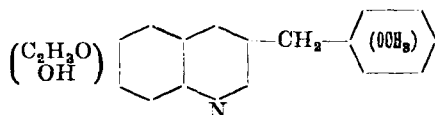
Berechnet auf die Formel $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ :	Gefunden:
$H_2O =$ 5,11	4,40%

Berechnet auf die Formel $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6$ :	Gefunden:
Pt = 29,19	28,94%

Dieser sehr mühsame oxydative Abbau des Kusparins lehrt zunächst, daß Kusparin ein Chinolinabkömmling ist, ferner, daß kurze Behandlung mit starker und etwas längere Behandlung mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme einen partiellen oxydativen

<sup>1)</sup> Von den bisher bekannten Oxychinolincarbonsäuren scheint die früher als Kynurensäure, jetzt als 4-Oxychinolincarbonsäure 3 bezeichnete Verbindung, am ehesten in ihren Eigenschaften der als Abbauprodukt des Kusparins erhaltenen Säure zu ähneln. Kynurensäure schmilzt bei 266–267° unter Schäumen und verliert erst bei 140° ihr Krystallwasser.

Abbau bewirken, der zu dem Nitroderivat einer Verbindung  $C_{17}H_{15}NO_2$  führt, die sich vom Kusparin  $C_{18}H_{17}NO_3$  um eine Differenz von  $C_2H_2O$  unterscheidet und noch die im ursprünglichen Kusparin enthaltene Methoxygruppe aufweist. Ueber die Natur dieses abgespaltenen Restes  $C_2H_2O$  lassen sich vorläufig keine Vermutungen aussprechen, da alle zu diesem Zwecke unternommenen Versuche negativ ausfielen. Ueber dieses als Zwischenprodukt beim oxydativen Abbau auftretende Nitroprodukt geht nun die Oxydation bei langanhaltender Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in der Wärme weiter zu der oben erwähnten Säure  $C_{10}H_9NO_4$ , in der eine Säure vorliegt, die erst bei  $140^\circ$  ihr Wasser verliert, die somit als eine wasserhaltige Oxychinolincarbonsäure aufzufassen ist. Vermutlich rührt die  $COOH$ -Gruppe von einem C-Atom her, das die Bindung zwischen einem Chinolinkern und einem methoxylhaltigen Benzolkern vermittelt. Bei der Einwirkung der Salpetersäure scheint dieser letztgenannte Kern vollständig durch Oxydation zerstört zu sein. Es dürfte daher wahrscheinlich in dem Kusparin eine Verbindung vorliegen, in der eine  $CH_2$ -Gruppe den  $OH$ - und  $C_2H_2O$ -haltigen Chinolinkern mit einem  $(OCH_3)$ -haltigen Benzolkern verbindet.



Die Stellung der  $OCH_3$ -Gruppe in letzterem sowie die der  $OH$ -Gruppe und die Natur des abgespaltenen  $(C_2H_2O)$  Restes sowie auch die Stellung der  $CH_2$ -Gruppe im Chinolinkern bedürfen jedoch noch der Aufklärung. Ferner scheint die Annahme berechtigt zu sein, daß das durch den oxydativen Abbau erkannte  $OH$  nicht als freies Hydroxyl im Kusparin vorhanden ist, da es bis jetzt weder bei dem Kusparin noch bei dem bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kusparin als Zwischenprodukt auftretenden Nitroprodukt  $C_{17}H_{14}N_2O_4 + H_2O$  gelungen ist, eine freie Hydroxylgruppe nachzuweisen. Diesem negativen Ausfall des Nachweises einer freien  $OH$ -Gruppe ist allerdings beim Kusparin keine allzu große Bedeutung beizumessen, da eine solche Probe bei dem Pyrokusparin, das als Entmethylierungsprodukt des Kusparins anzusehen ist, auch negativ ausfiel. Allerdings sei bemerkt, daß in dem Kusparin eine große Neigung zu molekularen Umlagerungen zu bestehen scheint, die sowohl bei der Bildung des Pyrokusparins als auch bei den nachstehend verzeichneten Versuchsreihen sich bemerkbar macht.

### Versuche des Hofmann'schen Abbaus beim Kusparin und über ein Isomeres des Kusparins.

Die ersten Versuche zum Hofmann'schen Abbau beim Kusparin hat schon H. Beckurts<sup>1)</sup> ausgeführt. Er hat aus dem Jodmethylat das Methylkusparin und nicht die Ammoniumbase erhalten und beschreibt auch ein in analoger Weise aus dem Jodäthylat erhaltenes Aethylkusparin. Als nun zum Zwecke des Hofmann'schen Abbaus das Jodmethylat des Kusparins mit AgOH bzw. KOH umgesetzt wurde, resultierte zwar ein Produkt mit dem von H. Beckurts angegebenen Eigenschaften, jedoch von anderer Zusammensetzung als sie Methylkusparin zeigen mußte. Beckurts nimmt für seine als Methylkusparin bezeichnete Verbindung eine  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O enthaltende Verbindung an, doch geschieht diese Annahme auf Grund der Elementaranalyse und nicht auf Grund einer besonderen Wasserbestimmung. Man kann aber wie die nachstehenden analytischen Daten lehren, bei diesem aus dem Jodmethylat mit AgOH oder KOH resultierenden Körper einen recht wechselnden H<sub>2</sub>O-Gehalt<sup>2)</sup>, ja selbst die abnorme Tatsache beobachten, daß sogar aus einem wasserfreien Lösungsmittel einmal wohl durch irgend einen Zufall ein wasserhaltiges Produkt erhalten wurde. Weiter auffallend war, daß die Analysen des bei 105° getrockneten Produktes Werte gaben, die sich mit denen des Kusparins decken. Das gleiche gilt aber auch für das Produkt, das man mit KOH aus dem Jodäthylat erhält und das eigentlich nach Angaben von Beckurts ein Aethylkusparin sein mußte. Für beide Körper aber, die einerseits aus dem Jodmethylat mit AgOH bzw. KOH, andererseits aus dem Jodäthylat durch KOH erhalten waren, ergab sich aber der gleiche Schmelzpunkt 194°<sup>3)</sup>, der auch beim Mischen beider Substanzen sich nicht wesentlich änderte. Es lag daher die Vermutung sehr nahe, daß eine Methylierung bzw. Aethylierung des Kusparins überhaupt gar nicht eingetreten, sondern vielmehr durch die Einwirkung des AgOH bzw. KOH der CH<sub>3</sub>J- bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J-Rest als solcher abgespalten ist und diese Abspaltung des Komplexes zu einem Isomeren des Kusparins, das durch molekulare Umlagerung entstanden sein dürfte, geführt hat. Hiermit steht auch die weitere Beobachtung in Einklang, daß

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. **233**, 410–423.

<sup>2)</sup> Ob bei 105° Wasser oder ein anderer flüchtiger Bestandteil wegeht ist bisher noch unentschieden.

<sup>3)</sup> Beckurts gibt für Methylkusparin 190°, für Aethylkusparin 190–191° als Schmelzpunkt an.

analoge Behandlung des Jodpropylates mit Kalilauge gleichfalls zu einem bei 194° schmelzenden Produkt führte.

### Einwirkung von AgOH auf das Jodmethylat des Kusparins.

Digiert man die Lösung des Jodmethylates in heißem Wasser mit feuchtem Silberoxyd in der Wärme und filtriert rasch die heiße Flüssigkeit, so erhält man aus dem Filtrate weiße prismatische Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 194° schmelzen. Wenn man den Versuch im kleinen ausführt, und die lauwarmer wässrige Jodmethylatlösung mit feuchtem AgOH schüttelt, so zeigt die vom AgOH und AgJ filtrierte Flüssigkeit alkalische Reaktion und setzt erst beim Stehen das Reaktionsprodukt ab, das man sonst direkt in heißer Lösung erhält. Diese alkalische Reaktion der wässrigen Lösung spricht für eine Ammoniumbase, die erst vermutlich durch hohe Temperatur eine Spaltung unter Bildung des bei 194° schmelzenden Reaktionsproduktes erfährt.

Bei späteren Versuchen wurde dieselbe Verbindung dadurch bereitet, daß das in wenig Alkohol suspendierte Jodmethylat mit festem Aetzkali bis zur Lösung erhitzt, dann mit Wasser bis zur Krystallabscheidung verdünnt und schließlich die Fällung aus Alkohol, meist aber aus Benzol umkrystallisiert wurde. Ferner ist die Bildung des bei 194° schmelzenden Produktes noch beobachtet worden, als bei Darstellung des Jodmethylates Kusparin und Jodmethyl (letzteres in sehr großem Ueberschuß) erhitzt worden war. Das halogenfreie Reaktionsprodukt zeigte den obigen Schmelzpunkt und Analysenwerte, die mit denen eines Produktes übereinstimmten, das einmal aus Benzol erhalten und ohne nochmaliges Trocknen bei 105°, also nur lufttrocken analysiert war.

Analysen des bei Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf Kusparin erhaltenen Produktes vom Schmelzpunkt 194°:

1. 0,1014 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2622 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 70,52% C und 0,0542 g H<sub>2</sub>O = 5,94% H.

2. 0,1004 g Substanz lieferten 0,2588 g CO<sub>2</sub> = 70,80% C und 0,0530 g H<sub>2</sub>O = 5,87% H.

3. 0,2825 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung bei 19° und 753 mm Druck 10,7 ccm = 4,29% N.

Analysen eines aus Jodmethylat mit Kalilauge erhaltenen lufttrockenen bei 194° schmelzenden Produktes:

1. 0,1067 g Substanz lieferten 0,2746 g CO<sub>2</sub> = 70,19% C und 0,0600 g H<sub>2</sub>O = 6,25% H.

2. 0,1561 g Substanz lieferten 0,4060 g  $\text{CO}_2$  = 70,98% C und 0,0885 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 6,80% H.

Analysen eines aus Benzol krystallisierten bei 194° schmelzenden Produktes:

1. 0,1056 g Substanz lieferten 0,2736 g  $\text{CO}_2$  = 70,66% C und 0,0582 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 6,12% H.

2. 0,1230 g Substanz lieferten 0,3160 g  $\text{CO}_2$  = 70,07% C und 0,0636 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,70% H.

Auffallend an solchen lufttrockenen Produkten ist ihr schwankender Gewichtsverlust, wenn man bei 105° bis zur Gewichtskonstanz trocknet.

So wurden zum Beispiel bei einem solchen Produkte, das aus Alkohol krystallisiert war, folgende Werte erhalten:

Gewichtsverluste bei 105°:

1. 0,0992 g Substanz verloren bei 105° 0,0056 g, entsprechend 5,64% Verlust.

2. 0,0766 g Substanz verloren 0,0052 g, entsprechend 6,79% Verlust.

3. 0,0956 g Substanz verloren 0,0058 g = 6,07%.

4. 0,1355 g „ „ 0,0113 g = 8,34%.

5. 0,1336 g „ „ 0,0134 g = 10,08%.

Eine andere aus Benzol krystallisierte Probe gab bei 105° folgende Verluste:

1. 0,1045 g Substanz verloren 0,0057 g = 5,45%.

2. 0,1235 g „ „ 0,0062 g = 5,02%.

3. 0,1007 g „ „ 0,0056 g = 5,55%.

4. 0,1226 g „ „ 0,0071 g = 5,79%.

Werden die bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Produkte analysiert, so erhält man immer die gleichen Werte, ganz gleich, ob man Alkohol oder Benzol zum Krystallisieren benutzt hat.

Analysen eines bei 105° getrockneten Produktes (aus Alkohol krystallisiert):

1. 0,0936 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2532 g  $\text{CO}_2$ , entsprechend 73,78% C und 0,0484 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,75% H.

2. 0,0714 g Substanz lieferten 0,1948 g  $\text{CO}_2$  = 74,41% C und 0,0380 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,91% H.

Analysen eines bei 105° getrockneten Produktes (aus Benzol krystallisiert):

3. 0,1173 g Substanz lieferten 0,3190 g  $\text{CO}_2$  = 74,17% C und 0,0608 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,76% H.

4. 0,0988 g Substanz lieferten 0,2686 g  $\text{CO}_2$  = 74,14% C und 0,0495 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,57% H.

5. 0,0951 g Substanz lieferten 0,2597 g  $\text{CO}_2$  = 74,47% C und 0,0482 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,63% H.

6. 0,1155 g Substanz lieferten 0,3162 g  $\text{CO}_2$  = 74,66% C und 0,0591 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,69% H.

Daß man aber meist aus Benzol ein Produkt erhält, das bei 105° keinen Gewichtsverlust zeigt, lehren die Analysen eines lufttrockenen Produktes:

7. 0,1378 g Substanz lieferten 0,3752 g  $\text{CO}_2$  = 74,26% C und 0,0692 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,57% H.

8. 0,1352 g Substanz lieferten 0,3702 g  $\text{CO}_2$  = 74,67% C und 0,0692 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,69% H.

9. 0,1784 g Substanz lieferten 0,4824 g  $\text{CO}_2$  = 73,75% C und 0,0880 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,48% H.

10. 0,1338 g Substanz lieferten 0,3636 g  $\text{CO}_2$  = 74,11% C und 0,0670 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,56% H.

11. 0,1026 g Substanz lieferten 0,2794 g  $\text{CO}_2$  = 74,26% C und 0,0532 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,80% H.

12. 0,0978 g Substanz lieferten 0,2656 g  $\text{CO}_2$  = 74,07% C und 0,0510 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,79% H.

13. 0,0992 g Substanz lieferten 0,2704 g  $\text{CO}_2$  = 74,33% C und 0,0460 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,15% H.

14. 0,2552 g bei 105° getrockneter Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung bei 24° und 759 mm Druck 10,5 ccm, entsprechend 4,58% N.

Vergleicht man die letzten Werte und diejenigen, welche mit dem bei 105° getrockneten Produkte erhalten sind, so findet man, daß sie sehr gut mit der nunmehr als richtig erkannten älteren Kusparinformel in Einklang zu bringen sind.

Berechnet auf die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ :

C = 74,26%

H = 5,57%

N = 4,62%

Gefunden:

1.	2.	3.	4.	5.
C = 73,78	74,41	74,17	74,14	74,47%
H = 5,75	5,91	5,76	5,57	5,63%
6.	7.	8.	9.	10.
C = 74,66	74,26	74,67	73,75	74,11%
H = 5,69	5,57	5,69	5,48	5,56%
11.	12.	13.	14.	
C = 74,26	74,07	74,33%	—	
H = 5,80	5,79	5,15%	—	
N = —	—	—	4,58%	

**Platinsalz der bei 194° schmelzenden Verbindung.**

Dieses Salz erhält man durch Auflösen der genannten Verbindung in alkoholischer Salzsäure und Filtrieren der heißen Lösung nach Zusatz von wässriger Platinchloridlösung. Es bildet ein schwach eigelb gefärbtes Pulver, das unter dem Mikroskop Krystallnadeln erkennen läßt, die zu sternförmigen Gebilden zusammengetreten sind. Der Schmelzpunkt ist unscharf oberhalb 185°.

Analysen des bei 105° getrockneten Platinsalzes:

1. 0,1846 g Substanz lieferten beim Veraschen 0,0350 g Pt, entsprechend 18,96% Pt.
2. 0,2662 g Substanz lieferten 0,0498 g Pt = 18,71%.
3. 0,2317 g „ „ 0,0434 g Pt = 18,78%.
4. 0,2160 g „ „ 0,0406 g Pt = 18,80%.

Berechnet auf die Formel  $(C_{19}H_{17}NO_3)_2H_2PtCl_6$ :  
Pt = 19,04%.

Gefunden:

1.	2.	3.	4.
Pt = 18,96	18,71	18,73	18,80%

**Nitroverbindung der bei 194° schmelzenden Verbindung.**

Erhitzt man die bei 194° schmelzende Verbindung in Eisessig mit rauchender Salpetersäure in analoger Weise wie es Tröger und Runne beim Kusparin getan, so beobachtet man beim Erwärmen auf dem Wasserbade keine Kohlensäureentwicklung, wie es beim Kusparin der Fall ist. Nachdem man kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt hat, gießt man in Wasser, sammelt den gelblichen schleimigen Niederschlag, setzt ihn durch Digerieren mit Wasser und Ammoniak bei Wasserbadwärme um (für den Fall, daß das Nitrat des Nitroproduktes gebildet ist) und krystallisiert den abgesaugten und mit heißem Wasser gut nachgewaschenen Niederschlag aus viel Alkohol um. Auf diese Weise resultierte die Nitroverbindung in grünlichgelben (schwefelgelben) Krystallen vom Schmelzpunkt 234—235°. Das Produkt ist wasserfrei, zeigte bei 105° keinen Gewichtsverlust.

Analysen des Nitroproduktes verschiedener  
Darstellung:

1. 0,1040 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2478 g  $CO_2$  = 64,82% C und 0,0434 g  $H_2O$  = 4,64% H.
2. 0,1160 g Substanz lieferten 0,2749 g  $CO_2$  = 64,63% C und 0,0492 g  $H_2O$  = 4,71% H.
3. 0,1192 g Substanz lieferten 0,2830 g  $CO_2$  = 64,75% C und 0,0512 g  $H_2O$  = 4,77% H.



4. 0,1458 g Substanz lieferten 0,3443 g  $\text{CO}_2$  = 64,41% C und 0,0604 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 4,60% H.

5. 0,2052 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung bei 21° und 764 mm Druck 14,6 cem N = 8,10%.

6. 0,1524 g Substanz lieferten bei 16° und 758 mm Druck 10,7 cem N = 8,12%.

Berechnet auf die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ :

C = 64,77%

H = 4,55%

N = 7,96%

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C =	64,82	64,63	64,75	64,41%	—	—
H =	4,64	4,71	4,77	4,60%	—	—
N =	—	—	—	—	8,10	8,12%

Sowohl Platinsalz als auch das Nitroprodukt sprechen dafür, daß in dem obigen Produkte vom Schmelzpunkt 194° ein Isomeres des Kusparins vorliegt, das aus dem Jodmethylat nach Abspaltung des Jodmethyles mittels AgOH und KOH und anschließende molekulare Umlagerung entstanden sein muß. Für eine solche dem Kusparin isomere Verbindung spricht auch die Entstehung der gleichen Verbindung aus dem Jodäthylat mit KOH.

#### Einwirkung von KOH auf das Jodäthylat.

Da die Einwirkung von AgOH auf das Jodäthylat nicht günstig verlief, so wurde die Einwirkung von KOH in ganz analoger Weise wie oben beim Jodmethylat untersucht, das heißt, das in wenig Alkohol gelöste Jodäthylat wurde mit festem KOH bis zur Lösung erhitzt und nach dem Füllen mit Wasser das Reaktionsprodukt aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, krystallisiert. Man erhält so weiße glänzende Prismen, die, wenn sie ganz rein sind, genau denselben Schmelzpunkt 194° besitzen, wie die aus dem Jodmethylat mit AgOH bzw. KOH erhaltene Verbindung. Auch die Zusammensetzung ist die gleiche wie bei der erwähnten Verbindung, das heißt, das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Produkt zeigt dieselbe elementare Zusammensetzung wie das Kusparin. Bezüglich des Gewichtsverlustes, der beim Trocknen bei 105° erhalten wird, macht man ähnliche Beobachtungen wie bei der aus dem Jodmethylat bereiteten Verbindung.

Gewichtsverlust bei 105°:

1. 0,1092 g Substanz verloren beim Trocknen bei 105° 0,0064 g, entsprechend einem Verlust von 5,86%.

2.	0,1090 g	Substanz verloren	0,0055 g =	5,05%.
3.	0,0988 g	„ „	0,0095 g =	9,51%.
4.	0,1053 g	„ „	0,0076 g =	7,21%.
5.	0,1052 g	„ „	0,0124 g =	11,79%.
6.	0,1040 g	„ „	0,0090 g =	8,65%.
7.	0,2916 g	„ „	0,0332 g =	11,39%.

Es ist auch hier ohne weiteres nicht zu sagen, ob der bei 105° eintretende Gewichtsverlust von einer Abspaltung von Wasser oder eines flüchtigen Bestandteiles herrührt und ob möglicherweise die außerordentlich schwankenden Werte für den bei 105° eintretenden Gewichtsverlust auf eine H<sub>2</sub>O-Aufnahme des Produktes beim Liegen an der Luft zurückzuführen sind. Mögen nun auch diese Werte ziemlich schwankend ausfallen, so stimmen andererseits die Elementaranalysenwerte eines bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Produktes gut unter sich und mit den für die ältere Kuspardinformel berechneten Werten überein. Daß auch, wenn man höher als 105° nämlich auf 140° erhitzt, die Zusammensetzung die gleiche bleibt, wie die eines bei 105° getrockneten Produktes, zeigen die Analysen (C = 73,96 und 74,38; H = 5,26 und 5,55%), die mit einem bei 140° bis zur Gewichtskonstanz erhitzten Produkt ausgeführt sind.

Analysen des bei 105° getrockneten Produktes:

1. 0,1035 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2816 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 74,20% C und 0,0500 g H<sub>2</sub>O = 5,37% H.
2. 0,1141 g Substanz lieferten 0,3088 g CO<sub>2</sub> = 73,81% C und 0,0574 g H<sub>2</sub>O = 5,59% H.
3. 0,0893 g Substanz lieferten 0,2414 g CO<sub>2</sub> = 73,72% C und 0,0452 g H<sub>2</sub>O = 5,62% H.
4. 0,0977 g Substanz lieferten 0,2656 g CO<sub>2</sub> = 74,12% C und 0,0500 g H<sub>2</sub>O = 5,69% H.
5. 0,0928 g Substanz lieferten 0,2530 g CO<sub>2</sub> = 74,35% C und 0,0468 g H<sub>2</sub>O = 5,60% H.
6. 0,0950 g Substanz lieferten 0,2591 g CO<sub>2</sub> = 74,38% C und 0,0470 g H<sub>2</sub>O = 5,50% H.
7. 0,1003 g Substanz lieferten 0,2720 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 73,96% C und 0,0475 g H<sub>2</sub>O = 5,26% H.
8. 0,1317 g Substanz lieferten 0,3592 g CO<sub>2</sub> = 74,38% C und 0,0658 g H<sub>2</sub>O = 5,55% H.
9. 0,2581 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung bei 22° und 761 mm Druck 10,3 ccm N = 4,49%.

Berechnet auf die Formeln:

C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> :	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> :
C = 74,26	C = 75,22%
H = 5,57	H = 6,27%
N = 4,62	N = 4,18%.

## Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.
C =	74,20	73,81	73,72	74,12	74,35%
H =	5,37	5,59	5,62	5,69	5,60%
	6.	7.	8.	9.	
C =	74,38	73,96	74,38%	—	
H =	5,50	5,26	5,55%	—	
N =	—	—	—	4,49%	

Es liegt also nach diesen Analysenwerten unter keinen Umständen ein Aethylkusparin, sondern höchstens eine dem Kusparin isomere und mit der aus dem Jodmethylate bereiteten bei 194° schmelzenden Verbindung identische Verbindung vor.

Zur weiteren Kontrolle wurde auch hier ein Platinsalz bereitet, das ein ähnliches Aussehen wie das bei der oben beschriebenen Verbindung (Schmelzpunkt 194°) erhaltene Platinsalz hatte.

**Platinsalz der bei 194° schmelzenden Verbindung.**

Das Salz wird analog dem obigen Platinsalz bereitet und bildet ein schwach eigelbes Pulver, das aus mikroskopischen Nadeln besteht, die zuweilen zu sternförmigen Gebilden zusammengetreten sind. Der Schmelzpunkt ist ebenfalls unscharf, er liegt oberhalb 185°.

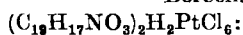
Analysen des bei 105° getrockneten Platinsalzes:

1. 0,1770 g Substanz lieferten bei der Veraschung 0,0336 g Pt, entsprechend **18,98%** Pt.

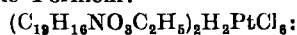
2. 0,1372 g Substanz lieferten 0,0258 g Pt = **18,80%**.

3. 0,1566 g „ „ 0,0294 g Pt = **18,77%**.

Berechnet auf die Formeln:



$$Pt = 19,04\%$$



$$Pt = 18,05\%$$

Gefunden:

	1.	2.	3.
Pt =	18,98	18,80	18,77%

**Einwirkung von KOH auf das Jodpropylat.**

Um die eigentlich schon so gut wie bewiesene Bildung einer dem Kusparin isomeren Verbindung bei Einwirkung von KOH auf das Jodmethylat und Jodäthylat noch mehr zu erhärten, ist mit dem Jodpropylat die gleiche Umsetzung ausgeführt, die mit KOH in wenig Alkohol zu einer Verbindung von dem Schmelzpunkt 194° führte. Die Verbindung bildet rein weiße glänzende Prismen, wenn man sie aus wenig Alkohol krystallisiert und zeigt nach dem Trocknen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz die folgenden Werte:

## Gewichtsverlust bei 105°:

1. 0,1352 g Substanz verloren beim Trocknen 0,0087 g = 6,43%.
2. 0,1228 g Substanz verloren 0,0073 g = 5,92%.
3. 0,0667 g „ „ 0,0034 g = 5,10%.
4. 0,1469 g „ „ 0,0079 g = 5,38%.
5. 0,1300 g „ „ 0,0074 g = 5,69%.
6. 0,2114 g „ „ 0,0122 g = 5,77%.

## Analysen:

1. 0,0794 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0,2154 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 73,98% C.

(Die Wasserstoffbestimmung verunglückte.)

2. 0,1265 g Substanz lieferten 0,3454 g CO<sub>2</sub> = 74,47% C und 0,0654 g H<sub>2</sub>O = 5,74% H.

3. 0,1155 g Substanz lieferten 0,3144 g CO<sub>2</sub> = 74,24% C und 0,0578 g H<sub>2</sub>O = 5,56% H.

4. 0,0633 g Substanz lieferten 0,1712 g CO<sub>2</sub> = 73,76% C und 0,0318 g H<sub>2</sub>O = 5,58% H.

5. 0,1390 g Substanz lieferten 0,3778 g CO<sub>2</sub> = 74,12% C und 0,0686 g H<sub>2</sub>O = 5,48% H.

6. 0,1226 g Substanz lieferten 0,3340 g CO<sub>2</sub> = 74,80% C und 0,0604 g H<sub>2</sub>O = 5,47% H.

7. 0,1992 g Substanz lieferten bei 758 mm Druck und 23° 8,2 ccm N = 4,61%.

Berechnet auf die Formel C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>:

C = 74,26%

H = 5,57%

N = 4,62%

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C =	73,98	74,47	74,24	73,76	74,12	74,30%	—
H =	—	5,74	5,56	5,58	5,48	5,47%	—
N =	—	—	—	—	—	—	4,61%

Da Jodmethylat, Jodäthylat und Jodpropylat bei der Behandlung mit AgOH bzw. KOH zu der gleichen bei 194° schmelzenden Verbindung von der Zusammensetzung des Kusparins führen, so spricht diese Umsetzung dafür, daß das Alkyl nicht für ein H-Atom unter Bildung eines Methyl-, Aethyl- oder Propylkusparins eingetreten ist, sondern ein Isomeres des Kusparins entstanden ist. Daß in allen Fällen das gleiche Produkt entsteht, beweisen nicht allein die Analysen, sondern auch der Umstand, daß das aus Propylat erhaltene Produkt vom Schmelzpunkt 194° seinen Schmelzpunkt nicht ändert, wenn man es mit der bei 194° schmelzenden Verbindung, die aus dem Jodmethylat bzw. Jodäthylat bereitet ist, mischt.

### Anhang.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß das zu obigen Versuchen dienende Kusparin keine optische Aktivität zeigt. Ferner gelang weder im Kusparin noch im Pyrokusparin noch in dem Nitroprodukt  $C_{17}H_{14}N_2O_4$  der Nachweis einer OH-Gruppe, und die Anwesenheit einer Ketogruppe ließ sich im Kusparin mittels Oximierung nicht nachweisen. Spaltungsversuche des Kusparins mit alkoholischer Kalilauge und alkoholischer Salzsäure im Rohr bei Wasserbadwärme fielen gleichfalls negativ aus.

---

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium  
der Akademie der Wissenschaften zu München.

## Ueber Verbindungen des Hexamethylentetramins mit verschiedenen Silbersalzen.

Von L. V a n i n o und P. S a c h s.

(Eingegangen den 3. IV. 1913.)

Im Kommentar zum Deutschen Arzneibuch lesen wir auf S. 664, daß Hexamethylentetramin mit Silbernitrat eine Verbindung eingeht, deren Zusammensetzung der Formel  $2 C_6H_{12}N_4 \cdot 3 AgNO_3$  entspricht. Verfolgt man die Literatur, so zeigt sich, daß schon dem Entdecker des Urotropins, B u t l e r o w, bekannt war, daß diese Base mit Silbernitrat reagiert.

Die ersten ziffernmäßigen Belege hierfür stammen von P r a t e s i<sup>1)</sup>. Zwecks Darstellung brachte genannter Forscher eine wässrige Hexamethylentetraminlösung mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat zusammen. Er fand die Zusammensetzung  $3 AgNO_3 \cdot 2 C_6H_{12}N_4$ . Auch D é l e p i n e<sup>2)</sup> beschäftigte sich mit der Analyse des Salzes, fand aber die Zusammensetzung  $AgNO_3 \cdot C_6H_{12}N_4$ .

Einige Jahre später untersuchte G r ü t z n e r<sup>3)</sup> diese Verbindung und berichtete, daß sich Silbernitrat je nach den Bedin-

---

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 13 (1883), 437.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 119 (1894), 1211.

<sup>3)</sup> Arch. d. Pharm. 236 (1898), 370.