

UNTERSUCHUNGEN ÜBER SINOMENIN. (XXVII. MITTEILUNG.)

Ueber den Hofmannschen Abbau des Sinomenin-hydrat-dioxims.

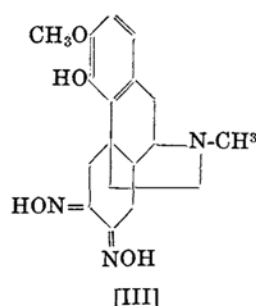
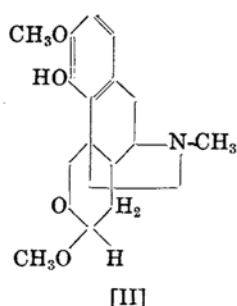
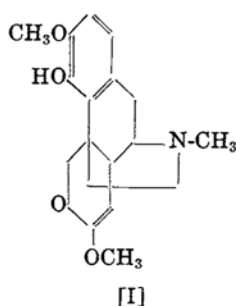
[Aus d. Chem. Laborat. d. Kitasato-Institutes].

Von Kakuji GOTO und Shingo MITSUI.

Eingegangen am 18 Mai. 1931. Ausgegeben am 28 August, 1931.

1. Der Hofmannsche Abbau von Sinomenin-hydrat-dioxim.

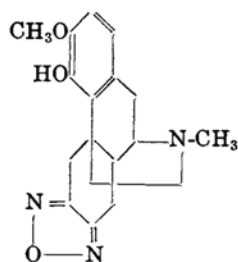
In der XII. Mitteilung⁽¹⁾ dieser Untersuchung hat Einer der Autoren (K. Goto) auf folgende Umwandlungen berichtet.



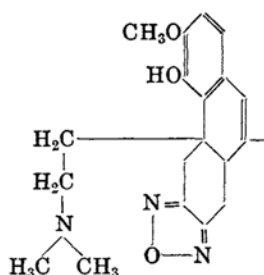
Kocht man nun Sinomenin-hydrat-dioxim [III] mit 16.5 Proc. Kalilauge 1 Stunde lang, so erhält man in guter Ausbeute viel sandige Krystallen, denen nach wiederholter Verreinigung und Analyse $C_{18}H_{21}O_3N_3$, eine um H_2O geringere Formel als das Dioxim zukommt. Die Erklärung ist mit grosser Wahrscheinlichkeit darin zu finden, dass dabei ein Furazankern durch Abspaltung von 1 Mol H_2O aus den beiden ortho-ständigen Isonitrosogruppen (6, 7) entsteht.

Die vorliegende Substanz sollte streng genommen Sinomenin-hydrat-dioxim-anhydrid genannt werden; hier wollen wir aber sie der Bequemlichkeit halber einfach als Sinomeninon-furazan bezeichnen, und ihr die Formel [IV] zuschreiben.

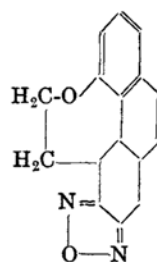
(1) K. Goto u. H. Suzuki: Dies Bull. 50 (1929), 487.



[IV]



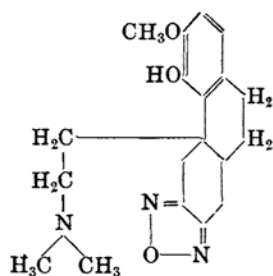
[V]



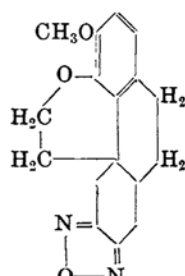
[VI]

Zum Hofmannschen Abbau von Sinomeninon-furazan zersetzt man besser das Jodmethylat von Sinomenin-hydrat-dioxim [III] direkt mit 16.5 Proc. Kalilauge. Dabei bildete sich der Furazankern unter gleichzeitiger Abspaltung der C (9)-N Bindung, was sich durch elementare Analyse und Halochromieeintritt erkennen liess. Wir wollen dieses Methin als Sinomeninon-furazan-methin [od. des-N-methyl-sinomeninon-furazan] bezeichnen [V]. Sodann wurde die Substanz [V] in das Jodmethylat umgewandelt, und wieder mit 16.5 Proc. Kalilauge gekocht. Dabei entsteht Dehydro-*l*-thebenon-keton-(7)-dioxim-anhydrid, kurz Dehydro-*l*-thebenon-keton-(7)-furazan [VI] genannt, unter Abspaltung von Trimethylamin.

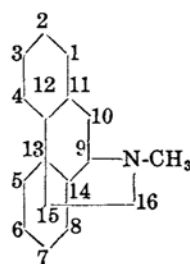
Da die Substanz [VI] in kalten Lösungsmitteln sehr schwer löslich und nicht zur katalytischen Hydrierung, geeignet war, wurde Sinomeninon-furazan [III] zunächst zu Dihydro-Sinomeninon-furazan-methin [VII] reduziert, und das Jodmethylat des letzteren wurde durch Kalilauge abgebaut. Das Jodmethylat wurde dabei in *l*-Thebenon-keton-(7)-furazan [VIII] und Trimethylamin abgespalten.



[VII]



[VIII]

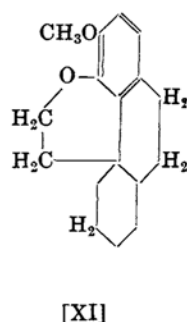
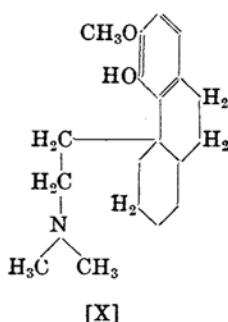
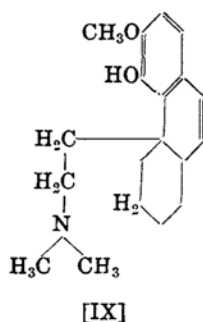


Im allgemeinen, zeigt der Furazankern gegen mehrere chemische Reagenzen eine ausserordentliche Resistenz, und es fehlt uns zurzeit ein positiver Beweiss, dass wir hier wirklich mit dem Dioxim-anhydrid tun.

Aber die Tatsache dass das einzelne Glied dieser Furazan-reihe die vom entsprechenden Dioxim um 1 Mol H_2O geringere Formel besitzt, beweist vielleicht die Zutrefflichkeit von unserer Annahme. Was den Ätherringschluss zwischen der Seitenkette und dem Phenolhydroxyl angeht so ist er dadurch unterstützt einerseits, dass der betreffende stickstofffreie Körper keine Diazoreaktion mehr zeigt, anderseits dass in ganz analoger Weise *l*-Thebenon bzw. Dehydro-*l*-thebenon aus Demethoxy-dihydro-sinomenin ableiten liessen.

2. Thebenan

Über den Hofmannschen Abbau des Desoxo-demethoxy-dihydro-sinomenins haben wir bereits in der XXIII. Mitteilung⁽¹⁾ kurz berichtet. Im vorliegenden Versuche haben wir die Abbau-methode einigermaßen verbessert (s. Versuchsteil), und ausserdem durch katalytische Hydrierung das Desoxo-methoxy-dihydro-sinomenin-methinin die entsprechende Dihydro-des-N-Base [X] übergeführt, deren Jodmethylat durch kochen mit Alkali in *l*-Thebenan [XI] überging.



3. Über die schrittweise optische Umkehrung der *l*-Thebenon-keton-(7)-furazan bzw. Thebenanreihe und den Drehungssinn der asymmetrischen C-Atomen im Sinomenin.

Wir haben bereits in der XXIV. Mitteilung folgende zwei Tatsachen bemerkt.

(1) Bei den Umwandlungen, Sinomenin (—) zu *l*-Thebenon (—), findet in **einzelner** Stufe eine regelmässige Umkehrung des Drehungssinns statt.

(1) K. Goto u. S. Mitsui: Dies **Bull.**, **53** (1931), 106.

(2) Dagegen ist bei der Umwandlung, Demethoxy-dihydro-sinomenin-methin (—) zu Dehydro-*l*-thebenon (—), nur die Zunahme der Drehungsgrösse zu beobachten.

Dieser Umstand lässt sich leicht erklären, wenn man annimmt, dass einerseits die Doppelbindung auf das benachbarte asymmetrische C-atom exaltierend einwirkt oder dessen Drehungssinn umkehrt, und dass andererseits die asymmetrischen C-Atome C₁₃ u. C₁₄ im Sinomenin in der Drehungsrichtung sich entgegengesetzt orientiert sein müssen.

Die spez. Drehungen der in (1) und (2) angeführten Verbindungen werden in folgender Tabelle zusammengefasst.

Subst.	Spez. Drehung	Halochromie mit konz. H ₂ SO ₄
[III]	+127.8°	Fade gelb
[IV]	+136.2°	—
[V]	+ 49.9°	Rot
[VI]	—485.2°	Gelbrot
[VII]	+ 21.9°	—
[VIII]	—120.4°	—
Demethoxy-desoxy-dihydro-sinomenin	+ 43.2°	—
[IX]	— 65.2°	—
Dehydro-thebenan	—175.7°	Fuchsin rot
[X]	— 77.9°	—
[XI]	— 3.14°	—

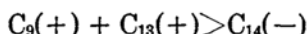
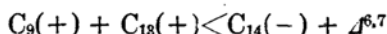
Wie man aus der obigen Tabelle ersieht, zeigen auch die Thebenan- bzw. Furazanreihe, mit einziger Ausnahme des Sinomeninon-furazan-methins [V], eine auffallende Analogie mit der Thebenonreihe. Nun lässt sich diese Umkehrung im Lichte der folgenden Annahmen mit Hilfe der Exaltationshypothese der Doppelbindung allein wahrscheinlichst erklären.

Annahme 1. Im Sinomenin dreht C₁₃ nach rechts, während C₁₄ nach links.

Annahme 2. Die Entstehung des Ätherringschlusses drückt das Drehungsvermögen des betreffenden asymmetrischen C-atoms (C₁₃) herab, oder umkehrt, oder exaltiert das Drehungsvermögen des benachbarten C-atoms (C₁₄).

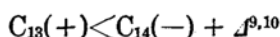
Zunächst wird die Linksdrehung des Sinomenins [I] (–73.9°) durch die exaltierende Wirkung der Doppelbindung in C₇–C₈ auf die Linksdrehung von C₁₄ erklärt, weil alle Derivate des Sinomenins, in denen diese Doppelbindung aufgelöst ist, ausnahmslos nach rechts dreht.

Im Sinomenin mag also mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden,



Zweitens muss die Linksdrehung der des-N-Base der Dihydro-sinomeninreihe einerseits durch das Verschwinden des Asymmetrität des $C_9(+)$ und anderseits durch den exaltierenden Einfluss der neu eingetretenen Doppelbindung in C_9-C_{10} auf $C_{14}(-)$ verursacht werden.

Deshalb folgt,



Übrigens entsteht bei der katalytischen Hydrierung dieser des-N-Base, immer eine rechts-drehende Dihydro-des-N-Base.

Also $C_{13}(+) > C_{14}(-)$

Inzwischen drehen *l*-Thebenon bzw. *l*-Thebenan nach links. Dazu mag wenigstens eine oder mehrere Momente, auseinandergesetzt in der Annahme 2 in Betracht kommen, d.h. der Ätherringschluss depressiert die Drehungskraft von $C_{13}(+)$, od. umkehrt, od. exaltiert diejenige von $C_{14}(-)$.

Die obige Betrachtung lässt sich natürlich nur in dem einfachsten Fall der Morphinalkaloide anwenden, z.B. in der Umwandlung von Sinomenin zu *l*-Thebenon u. s. w. In dem verwickelteren Fall, z.B. in Drehungssinn des einzelnen Methilmorphinmethins, scheint der optische Antagonismus selbst zwischen Morphinalkaloiden und Sinomenin teilweise verschwindet oder am wenigstens verdeckt zu sein. Unter den drei Sinomeninmethinen, scheint das Violeomethin aus seiner Darstellungsmethode, am nächsten dem β - oder δ -Methyl-morphimethin zu stehen, doch dreht das erstere stark nach rechts ebenso wie die letzteren. Der wirkliche Drehungssinn der Kohlenstoffatome C_{13} und C_{14} wird nur dann endgültig bestimmt, wenn man die zweite und dritte Kerne des Phenanthrens glücklich öffnen lässt. Bis dahin, müssen wir mit der Annahme genügt sein dass in Sinomenin vielleicht C_{13} nach rechts und C_{14} nach links drehen und daher in Morphinalkaloide diese zwei C-Atome im entgegengesetzten Sinne drehen müssen.

4. Einige Derivate von *l*-Thebenon.

Wir haben, nach der Vorschrift von Wieland und Kotake,⁽¹⁾ aus *l*-Thebenon die folgende vier Derivate dargestellt: *l*-Thebenon-ke-ton,

(1) *Liebig's Ann.* **444** (1925), 91.

dessen Dioxim, Isonitroso-*l*-thebenon, und dessen Oxim. Diese vier Substanzen stimmten in ihrer Schmelzpunkten und Analysen mit den entsprechenden Derivaten von *d*-Thebenon, welche die genannten Autoren aus Thebain dargestellt haben, vollkommen überein. Also bleibt nun kein Zweifel übrig, dass das *l*-Thebenon aus Sinomenin nichts anders als der optische Antipod des *d*-Thebenons aus Thebain ist.

Beschreibung der Versuche

1. **Sinomeninon-furazan [IV].** Das Sinomeninon-hydrat-dioxim wird mit der 10 fachen Menge 16.5 Proc. Kalilauge gekocht. Dabei scheidet sich das Furazan schon nach einer Viertelstunde sandig aus. (Diese sandigen Krystallen stellen schon das Furazan selbst, und nicht dessen Phenolate dar.) Nach 1 stündigem Kochen werden die Krystallen abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen. Zur Vollständigen, Entfernung der Lauge werden sie in wenig Wasser suspensiert, und mit Kohlensäure gesättigt. Man krystallisiert sie aus wenig Methylalkohol um. Prachtvolle Prismen vom Schmelzp. $223^{\circ}\sim 5^{\circ}$. (Zers. 240°). Ausbeute etwa 65 Proc.

6.979 mg. Subst.: 16.949 mg. CO_2 , 4.081 mg. H_2O . — 2.823 mg. Subst.: 0.302 ccm N_2 (11° , 762.7 mm.) $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$ (327) Ber. C 66.06 H 6.42 N 12.84 Gef. C 66.23 H 6.49 N 12.74. Spez. Drehung. 0.6044 g Subst., 10 cm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgelesener Winkel $+8.23^{\circ}$. $[\alpha]_D^{19} = +136.2^{\circ}$.

2. **Sinomeninon-furazan-methin [V].** Dies lässt sich leichter durch Abbau des Sinomenin-hydrat-dioxim-jodmethylats darstellen. Das Dioxim wird mit gleicher Menge Methyljodids in Methylalkohol 1 Stundelang gekocht. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols krystallisiert das Jodmethylat in farblosen Prismen aus. Schmelzp. $218^{\circ}\sim 220^{\circ}$ (Zers.)

0.0668 g Subst.: 0.0321 g. AgJ.
 $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_3\text{J}$ (487) Ber. 26.08 Gef. 25.97

Das Jodmethylat wird in derselben Weise wie 1 abgebaut. Das abgechiedene Produkt wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schöne Prismen vom Schmelzp. $226^{\circ}\sim 227^{\circ}$, (Zers). die mit konz. H_2SO_4 und rauch. HCl tiefrote Halochromie zeigen. Ausbeute etwa 60 Proc.

7.813 mg. Subst.: 19.187 mg. CO_2 , 4.575 mg. H_2O — 5.572 mg. Subst.: 0.585 ccm N_2 (14.2° , 764 mm.)
 $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$ (341) Ber. C 66.80 H 6.74 N 12.32
 Gef. „ 66.98 „ 6.51 „ 12.34
 Spez. Drehung. 0.3318 g Subst. 25 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgelesener Winkel $+0.66^{\circ}$. $[\alpha]_D^{19} = +49.9^{\circ}$.

3. **Dehydro-*l*-thebenon-keton-(7)-furazan [VI].** Da das Jodmethylat von Sinomeninon-furazan-methin schwer zur Krystallisation zu bringen ist, wird der vom Methyljodid völlig abgetrennte Rückstand in ganz analoger Weise wie 1 bzw. 2 abgebaut.

Während des Kochens erstarrt das zunächst abgeschiedene Öl schon zur krystallinischen Masse. Nach 20 Minuten wird die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt und abgesaugt.

Die Substanz lässt sich aus Methylalkohol in flachen Prismen umkrystallisieren, und schmilzt bei 200°. (sintern ab 197°. Das aus Eisessig umkrystallisierte Präparat zeigt auch denselben Schmelzpunkt). Ausbeute 1.2 g aus 2.5 g des-N-Base, d.h. etwa 60 Proc.

Schwer löslich in kaltem Methylalkohol und Eisessig. Löst sich in konz. H₂SO₄ und rauch. HCl mit einer schönen gelb-roten Färbung.

Beim 2 Stündigem Kochen mit 5 Proc. H₂SO₄ erhält man die unveränderte Substanz quantitativ zurück.

9.622 mg. Subst.; 24.392 mg. CO₂, 4.852 mg. H₂O. — 3.200 mg. Subst.: 0.25 ccm. N₂ (5°, 760 mm).

C₁₇H₁₆O₃N₂ (296) Ber. C 68.92 H 5.41 N 9.46
Gef. „ 69.14 „ 5.60 „ 9.51

Spez. Drehung. 0.3969 g. Subst., 10 ccm. Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgelesener Winkel -19.26°. $[\alpha]_D^{19} = -485.2^\circ$.

Der basische Antheil, der beim obigen Abbau überdestilliert worden ist, wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen und in Goldsalz übergeführt. Aus dem Schmelzpunkt (242°~3° zers.) und dem Goldgehalt wird es als Trimethylamin erkannt.

11.760 mg. Subst.: 5.825 mg. Au.

C₃H₉N. AuCl₃H Ber. Au. 49.42 Gef. Au 49.53.

4. **Dihydro-sinomeninon-furazan-methin [VII].** Es ist nicht gelungen, Dehydro-*l*-thebenon-keton-(7)-furazan auf katalytischen Wege in *l*-Thebenon-keton-(7)-furazan überzuführen, weil das erstere weder in Alkohol noch in Eisessig lösen wollte. Deshalb hat man zunächst Sinomenion-furazan-methin zur Reduktion unterworfen und das dabei entstehende Dihydromethin abgebaut. 1.8 g. Sinomenion-furazan-methin werden in 100 ccm. 1 Proc. Essigsäure unter Zusatz von 0.05 g. PdCl₂ und 0.5 g. Kohle (Merck) unter Wasserstoff geschüttelt, wobei in 1/2 Stunde 140 ccm. Wasserstoff (etwa die berechnete Menge) aufgenommen werden.

Die vom Palladium-Kohle abfiltrirte Lösung wird mit Soda ausgefällt. Die Fällung wird zuerst mit Äther, dann mit Chloroform extrahiert. Gesamte Ausbeute 1.4 g., d.h. über 80 Proc. Die Krystallen werden in

Methylalkohol heiss gelöst, woraus sie in farblosen Prismen auskrystallisiert. Sie färbt sich merklich braun gegen 203° und schmilzt bei 205°~207°. Löst in konz. H₂SO₄ schwach rot. (Es ist wohl zur etwa beigemengten Verunreinigung von der nicht hydrierten Base zurückzuführen).

8.488 mg. Subst.: 20.705 mg. CO₂, 5.569 mg. H₂O — 5.420 mg. Subst.:
0.552 ccm. N₂ (9.5°, 767.5 mm.)

C₁₉H₂₅O₃N₃ (343) Ber. C 66.47 H 7.29 N 12.24
Gef. „ 66.53 „ 7.29 „ 12.28

Spez. Drehung. 0.1050 g. Subst., 10 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgelesener Winkel +0.23°. $[\alpha]_D^{25} = +21.9^\circ$.

5. *l*-Thebenon-keton-(7)-furan [VIII]. 1 g. Dihydro-sinomeninon-furan-methin wird in 10 ccm. Methylalkohol mit 1 g. Methyljodid unter Rückfluss gekocht. Das Jodmethylat wurde sofort mit 16.5 Proc. Kalilauge gekocht. Zunächst sammelt sich ein Öl auf der Oberfläche, welches schon nach 5 Minuten in Krystallen übergeht. Man saugt die Krystallen ab, und wäscht mit viel Wasser wiederholt nach.

Zum Umkrystallisieren werden sie in 3 ccm. Eisessig gelöst, dann mit 1 ccm. Wasser ausgefällt.

Besser werden sie noch einmal durch wenig Methylalkohol gereinigt. Schmelzp. 148°. (Sintern ab 140°.) Ausbeute 0.6 g., d.h. etwa 65 Proc.

8.363 mg. Subst.: 20.935 mg. CO₂, 4.434 mg. H₂O.—3.776 mg. Subst.:
0.289 ccm. N₂ (6°, 759 mm).

C₁₇H₁₈O₃N₂ (298) Ber. C 68.46 H 6.04 N 9.39
Gef. „ 68.27 „ 5.89 „ 9.27

Spez. Drehung. 0.2650 g. Subst., 10 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgelesener Winkel -3.19°. $[\alpha]_D^{25} = -120.4^\circ$.

6. Desoxo-demothoxy-dihydro-sinomenin-methin [IX]. Über die Darstellung haben wir bereits in dies Bul. 52, 106, (1931) mitgeteilt. Inzwischen verfährt man besser, wenn man das Jodmethylat mit 16.5 Proc. Kalilauge 1½ Stundenlang kocht. Dabei tritt die Ausscheidung der des-N-Base schon nach 20 Minuten ein.

Ausbeute über 60 Proc. Die elementare Analyse ist in der oben genannten Berichte angegeben.

Spez. Drehung. 0.3710 g. Subst., 10 ccm Methylalkohol, 1 dm-Rohr. Abgelesener Winkel -2.42°. $[\alpha]_D^{25} = -65.2^\circ$.

7. Dehydro-thebenan [IX]. Wir wollen den stickstofffreien Körper der in 6 geschilderten des-Base (dies Bul. 52, 107, 1931) als Dehydro-thebenan bezeichnen.

Spez. Drehung. 0.0962 g. Subst.; 10 ccm. Methylalkohol, 1 dm-Rohr.
Abgelesener Winkel -1.69° . $[\alpha]_D^{19} = -175.7^\circ$.

Der basische Anteil wird in Goldsalz umgewandelt. Sowohl aus dem Schmelzpunkt ($242^\circ \sim 243^\circ$ zers.) als auch aus dem Au Gehalt liegt hier einwandfrei Trimethylamin vor.

3.616 mg. Subst.: 1.784 mg. Au. C_3H_9N . $AuCl_4H$ Ber. 49.41 Gef. 49.06.

8. **Demethoxy-desoxo-dihydro-sinomenin-dihydro-methin [X].** 4 g. Desoxo-demethoxy-dihydro-sinomenin-methin werden in etwa 150 ccm. verdünnter Salzsäure mit 0.1 g. $PdCl_2$ und 1 g. Kohle unter Wasserstoff geschüttelt, wobei die Aufnahme von Wasserstoff 275 ccm. (etwa die berechnete Menge) beträgt. Im Laufe der Reduktion scheidet sich schon das Chlorhydrat der hydrierten Base aus. Man isoliert in gewöhnlicher Weise das Reaktionsprodukt. Aus Äther umkrystallisiert, stellt sie wohl ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 161° dar. Zeigt keine Halochromie mit konz. H_2SO_4 und rauch. HCl . Ausbeute ziemlich gut.

5.814 mg. Subst.: 16.025 mg. CO_2 , 4.862 mg. H_2O . — 4.671 mg. Subst.: 0.177 ccm. N_2 (6° , 759 mm.)

$C_{19}H_{29}O_2N$ (303) Ber. C 75.25 H 9.57 N 4.61
Gef. „ 75.17 „ 9.29 „ 4.59

Spez. Drehung. 0.2280 g. Subst., 25 cm. Chloroform-Methylalkohol gemisch, 1 dm-Rohr. Abgelesener Winkel $+0.71^\circ$. $[\alpha]_D^{19} = +77.9^\circ$.

9. **Thebenan [XI].** Man bereitet auf [X] auf gewöhnlichem Wege dessen Jodmethylat, und setzt das letztere zum Abbau aus.

Das dabei entwickelte Amin wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Der stickstofffreie Körper wird mit Äther extrahiert und mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers und längerem Stehen im Vakuum-Exikator in der Kälte erhält man grosse, lange, farblose Prismen, welche keine Halochromie mit konz. H_2SO_4 mehr zeigen. Die Substanz schmilzt schon bei Herausnahme aus dem Exikator nieder, und die Analyse wurde mit der bei 70° getrockneten Substanz ausgeführt.

6.328 mg. Subst.: 17.730 mg. CO_2 , 4.863 mg. H_2O .

$C_{17}H_{22}O_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (267) Ber. C 76.41 H 8.61
Gef. „ 76.41 „ 8.54

Spez. Drehung. 0.5103 g. Subst., 10 ccm. Methylalkohol, 1 dm-Rohr. Abgelesener Winkel -0.16° . $[\alpha]_D^{17} = -3.14^\circ$.

Die salzsaure Lösung des abgespaltenen Amins wird zum Trocknen verdampft. Das hinterbleibende Amin-chlorhydrat wird einmal durch Methylalkohol gereinigt und in Goldsalz übergeführt, welches sowie aus dem Schmelzpunkt (243°) als aus Analyse als Trimethylamin erkannt.

6.438 mg. Subst.: 3.179 mg. Au.
 $C_3H_9N \cdot AuCl_4H$ Ber. 49.42 Gef. 49.38

10. *l*-Thebenon-keton. Man bereitet diese Substanz nach der Vorschrift von Wieland und Kotake durch Chromsäureoxydation in Eisessig. Dabei verdampft man besser den Eisessig nicht, sondern man extrahiert sofort mit Essigäther aus und wäscht mit viel verdünnter Natronlauge nach. Die beim Abdunsten des Äthers schon auskrystallisierende Masse wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Prismen vom Schmelzp. 187° . Ausbeute beträgt etwa 50 Proc.

7.742 mg. Subst.: 20.155 mg. CO_2 , 4.370 mg. H_2O
 $C_{17}H_{18}O_4$ (286) Ber. C 71.33 6.29
 Gef. „ 71.00 6.27

Dioxim. Das Oxim wird auch nach der Angabe der genannten Autoren dargestellt.

Beim Abdestillieren des Methylalkohols tritt das Oxim in Krystallen auf. Das aus Methylalkohol unkrystallisierte Präparat besitzt denselben Schmelzpunkt wie das von Wieland und Kotake. Erweichung gegen 160° und Zersetzung auf $255^{\circ} \sim 260^{\circ}$:

2.862 mg. Subst.: 0.206 ccm. N_2 (12.5° , 750 mm.).
 $C_{17}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 8.86 Gef. N 8.38.

11. Isonitroso-*l*-thebenon. Wird auch nach der Vorschrift der beiden Autoren durch Einwirkung von metallischem Na und Amylnitrit in Äther bereitet. Die Ausbeute beträgt etwa 10 Proc. im besten Falle. Gelbliche Prismen vom Z.p. 165° .

4.399 mg. Subst.: 0.171 ccm. N_2 (11.5° , 769 mm.)
 5.402 mg. Subst.: 0.211 ccm. N_2 (10° , 770 mm.)
 $C_{17}H_{19}O_4N$ (301) Ber. N 4.65 Gef. N 4.65, N 4.71.

Dioxim. Ebenso nach Wieland und Kotake hergestellt. Aus der Methylalkoholischen Lösung krystallisiert, beim Zusatz von überschüssigen Äther, das Dioxim in Rosetten vom Z.p. $241^{\circ} \sim 242^{\circ}$ aus.

3.002 mg. Subst.: 0.232 ccm. N_2 (19° , 758.6 mm.)
 $C_{17}H_{20}O_4N_2$ (316) Ber. N 8.86 Gef. N 8.83.