

25. Hermann Leuchs und Dan Radulescu: Über die Darstellung und die Reaktionen des Bis- α -hydrindon-(β,β)-spirans.

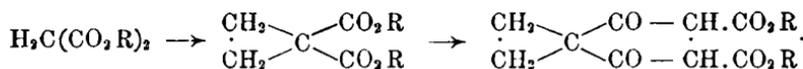
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Januar 1912.)

Als Spirane sind von A. v. Baeyer¹⁾ diejenigen bicyclischen Verbindungen bezeichnet worden, in denen ein Kohlenstoffatom beiden Ringen gemeinsam ist.

Für die Synthese solcher Spirane ist der Malonsäureester ein geeignetes Material, und zwar kann man in zwei verschiedenen Weisen vorgehen.

Die eine ist die, daß man die Methylengruppe durch doppelte Substitution in einen Ring verwandelt und zwischen den Carbäthoxylgruppen einen zweiten schließt. Dieses Verfahren ist von Dan Radulescu²⁾ an einem Beispiel durchgeführt worden. Es wurde Malonsäureester in Cyclopropan-dicarbonsäureester verwandelt und dieser bei Gegenwart von Natriumamid mit Bernsteinsäureester kondensiert:



Diese Reaktion gab jedoch nur schlechte Ausbeuten, und es traten noch sekundäre Veränderungen ein, so daß nur die Verseifungs- und Amidierungsprodukte des Esters isoliert werden konnten.

Wichtiger erscheint die zweite Methode der Spiransynthese, bei der man die Methylenwasserstoffatome durch zwei geeignete gleiche (oder ungleiche) Radikale ersetzt und dann zwei Ringe zwischen diesen und den Carbäthoxylgruppen schließt. Denn auf diesem Wege müssen sich in stereochemisch-theoretischer Hinsicht interessante Körper erhalten lassen, die asymmetrischen Bau des Moleküls besitzen.

Als leicht zu Ringschließungen führende Reaktionen kommen hier vor allem in Betracht:

1. innere Veresterung oder Lactonbildung, wobei sich in den γ - oder δ -Stellungen der Substituenten Hydroxylgruppen befinden müssen; 2. innere Säureamidbildung; 3. innere Säureanhydridbildung mit in den Substituenten befindlichen Carboxylen; 4. das gleiche mit eingeführten aromatischen Resten. 1.—3. führen zu hetero-, 4. zu homocyclischen Spiranen.

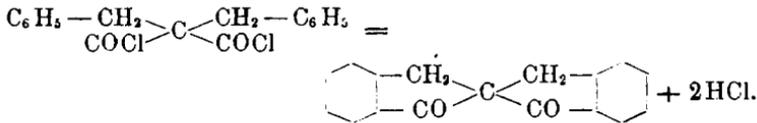
Wir fanden nun bei Durchsicht der Literatur, daß Synthesen dieser Art schon einige Male ausgeführt worden sind, daß aber die Produkte bei der Zusammenstellung³⁾ der Spirane übersehen worden sind.

¹⁾ B. 33, 3771 [1900]. ²⁾ B. 42, 2770 [1909]; 44, 1018 [1911].

³⁾ H. Fecht, B. 40, 3883 [1907].

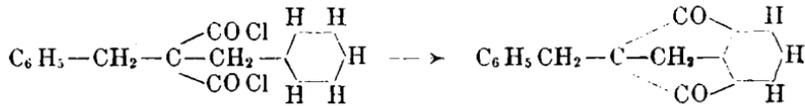
längerem Erhitzen auf etwa 250°. Eine praktische Darstellungsweise gab aber erst die Destillation unter vermindertem Druck bei Gegenwart von 1—2% Aluminiumchlorid als Beschleuniger der Reaktion, während das Aluminiumsalz, in gewöhnlicher Weise auf die Schwefelkohlenstofflösung einwirkend, nicht das erwartete Produkt lieferte.

Dieses bildet sich nach folgender Gleichung:



Es ist isomer mit dem von H. Fecht¹⁾ aus Diketohydrinden und *o*-Xylylenbromid dargestellten Xylylen-diketohydrinden, das die 2 Ketogruppen im gleichen Ring enthält.

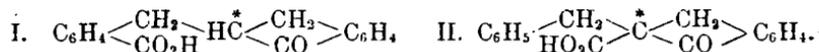
Die Konstitution des neuen Körpers geht ziemlich einwandfrei aus seiner Synthese hervor. Die Möglichkeit einer Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure nach einem Phenylrest hin, in dieser Weise:



ist wenig wahrscheinlich, soll aber noch an geeigneten Substanzen geprüft werden.

Die Reaktionen des Bis-hydrindon-spirans stehen mit der angenommenen Formel im Einklang. So liefert es mit überschüssigem Phenylhydrazin behandelt ein Di-hydrazon. Mit Hydroxylamin entsteht neben anderen Produkten ein Derivat von der Zusammensetzung eines Monoximes.

Alkali (1 Äq.) wirkt sehr leicht und glatt auf das Spiran ein, und zwar bildet sich unter Aufnahme von einem Molekül Hydroxyd das neutrale Salz einer starken einbasischen Säure. Der Ort des geringeren Widerstandes, der hier die Öffnung des sonst so beständigen Fünfringes ermöglicht, liegt offenbar zwischen den in β -Stellung zu einander befindlichen Ketogruppen. Die Säure würde demnach der Formel I entsprechen:



Formel II kommt aus dem angegebenen Grunde weniger in Betracht, vor allem aber deshalb, weil sie eine β -Ketosäure vorstellt, von

¹⁾ B. 40, 3890 [1907].

der man Abspaltung von Kohlendioxyd erwarten sollte, während bei der Substanz bis 220° eine solche nicht erfolgt. Bemerkenswert ist, daß die Säure bei weiterer stärkerer Einwirkung von Alkali der Aufspaltung des zweiten Ringes widersteht, während z. B. das analog gebaute Benzyl-(2)-hydrindon-(1) sich nach noch zu veröffentlichenden Versuchen unter den mildesten Bedingungen zum großen Teil in Dibenzyl-essigsäure verwandeln läßt, wobei also das Carboxyl nicht in den Benzolkern tritt. Die Ursache jenes verschiedenen Verhaltens sehen wir nach dem Vorgange von Emil Fischer darin, daß das schon im Molekül vorhandene Metallatom dem Eintritt eines weiteren entgegenwirkt.

Die Säure $C_{17}H_{14}O_3$ enthält nach beiden Formulierungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; sie läßt sich in der Tat in optisch-aktiver Form gewinnen¹⁾.

Das wichtigste Ziel dieser Untersuchungen ist die Gewinnung optisch-aktiver Spirane ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom, die eine neue, dem Allentypus zugehörige Klasse asymmetrischer Verbindungen vorstellen.

In dieser Hinsicht interessierte es uns zu sehen, ob die Säure wieder leicht in das Spiran zurückverwandelt werden könnte.

Eine Anhydrierung in diesem Sinne erfolgt nun tatsächlich schon bei kurzem Erhitzen auf 220°, bei längerem auf 170°; und in ähnlicher Weise verwandelt sich der nicht in krystallisiertem Zustande gewonnene Methylester der Säure bei der Destillation im Vakuum unter Alkoholabspaltung zum größten Teil in das Spiran zurück²⁾.

Von den Reaktionen des Spirans haben wir weiter die mit alkoholischem Ammoniak untersucht. Es entsteht damit nicht analog der Alkaliwirkung das Amid der Säure von der Formel $C_{17}H_{15}O_2N$:



Zwar erhält man eine Substanz $C_{17}H_{15}O_2N$ als Nebenprodukt; aber sie ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie beim Erwärmen auf 130° oder durch Behandlung mit kalter konzentrierter Salzsäure Wasser verliert und die gleiche Verbindung $C_{17}H_{13}ON$ liefert, die auch das Hauptprodukt der Reaktion bildet. Eine Wasserabspaltung im obigen Schema wäre aber allenfalls nur durch Übergang der Amid- in die Nitrilgruppe zu denken. Da auch beide Produkte

¹⁾ Durch Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton. H. L.

²⁾ Einen schon unter 100° erfolgenden Übergang in das Spiran habe ich bei dem Chlorid der Säure beobachtet. H. L.

Dibenzyl-malonsäureester und -säure.

Die Darstellung des Esters erfolgte in der üblichen Weise in zwei Stufen. Die Ausbeute an dem unter 23 mm bei 234—235° siedenden Dibenzylderivat betrug 84—87 % der Theorie.

Für die Verseifung des Esters gibt es keine völlig befriedigende Vorschrift¹⁾; wir beschreiben deshalb unsere Arbeitsweise:

170 g Ester ($\frac{1}{2}$ Mol.) wurden gelöst in 340 ccm heißem Alkohol. Dazu fügte man unter Erhitzen auf dem Wasserbad im Laufe einer Viertelstunde drei Äquivalente 7.5-n. Kalilauge gleich 194 ccm. Man dampfte dann den Alkohol auf dem Wasserbad ab (1 Std.) und versetzte mit 300 ccm Wasser, wobei das abgeschiedene ölige Salz völlig in Lösung ging. Die klare Flüssigkeit wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunden im Ölbad von 140—150° gekocht, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und ohne Kühlung mit einem Überschuß konzentrierter Salzsäure (150 ccm) versetzt. Dabei fiel ein bald fast ganz erstarrtes Produkt aus, das abgesaugt, mit kaltem, salzsaurem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Zur Entfernung der beigemengten Dibenzylessigsäure wurde das Rohprodukt zweimal mit je 3 Teilen Ligroin vom Sdp. 90° auf dem Wasserbad einige Zeit digeriert. Die Dibenzyl-malonsäure blieb als farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 175° in einer Ausbeute von 83—86 g oder etwa 60 % der Theorie zurück.

Aus dem Ligroin krystallisierten in der Kälte gegen 36 g oder 30 % der Theorie an Dibenzyl-essigsäure, die noch geringe Mengen der Malonsäure enthielt.

Als für die Isolierung der Dibenzylmalonsäure wichtige Eigenschaften führen wir folgende an: Die Substanz ist auch in kochendem Ligroin (Sdp. 90°) kaum löslich, während die Dibenzylessigsäure davon äußerst leicht aufgenommen wird, da die Temperatur der Flüssigkeit über ihrem Schmelzpunkt liegt. Die Dibenzylmalonsäure ist in reinem, kaltem Wasser löslich, etwa 1.3:100, in heißem 2.4:100. Auf Zusatz von sehr wenig Salzsäure fällt sie jedoch sofort fast völlig in dünnen Prismen aus, ein Vorgang, der auf Ionisationserscheinungen beruhen mag.

Dibenzyl-malonylchlorid.

31.2 g Dibenzylmalonsäure ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden in einem geräumigen Destillierkolben mit 31 ccm Chloroform oder Phosphoroxychlorid übergossen. In die auf 0° abgekühlte Mischung trug man im Laufe von 5 Minuten 50 g Phosphorpentachlorid ($\frac{2}{100}$ Mol.) ein, das in einer Viertelstunde fast ganz unter Salzsäureentwicklung verschwand. Der Rest ging bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad und Umschütteln in Lösung. Dann destillierte man im Vakuum Chloroform

¹⁾ Bischoff und Siebert, A. **239**, 100; Thomas, R. **6**, 88; Lellmann und Schleich, B. **20**, 439 [1887]; Perkin, Soc. **47**, 821.

und Oxychlorid ab und trieb durch längeres Erhitzen im Bade von 160° das überschüssige Pentachlorid völlig in das Ablaufrohr. Der fast farblose Rückstand wurde in einen kleineren Kolben übergeführt unter Nachspülen mit trockenem Äther, nach dessen Entfernung das Chlorid zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte.

Es ging unter 17 mm bei $216-218^{\circ}$, unter 32 mm bei $232-235^{\circ}$ als gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit über, die sofort zu langen, farblosen Nadeln erstarrte. Ausbeute 32 g oder 90 % der Theorie. Durch Steigerung der Badtemperatur wurde noch ein höher siedender Körper in den Ansatz des Kolbens getrieben, worin er schon in der Wärme erstarrte. Seine Menge betrug 0.5—2 %; sein Schmelzpunkt lag bei 174° .

Zur weiteren Reinigung wurde das Chlorid mit dem doppelten Volumen kaltem Petroläther digeriert. Die zurückbleibenden, langen, farblosen Nadeln oder Prismen trocknete man im Vakuum über Schwefelsäure.

0.1802 g Sbst.: 0.4166 g CO_2 , 0.0758 g H_2O . — 0.2251 g Sbst.: 0.2000 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$ (321). Ber. C 63.58, H 4.36, Cl 22.12.

Gef. » 63.05, » 4.66, » 21.98.

Das Chlorid schmilzt bei $68-69^{\circ}$. Es ist in organischen Mitteln sehr leicht löslich, etwas schwerer nur in Petroläther.

Das Chlorid gab, in Äther gelöst und mit trockenem Ammoniak behandelt, das Amid in guter Ausbeute. Dieses bildet, aus Alkohol krystallisiert, verfilzte, seideglänzende Nadeln vom Schmp. $198-199^{\circ}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 9.92. Gef. 10.03.

Das Anilid wurde in ähnlicher Weise hergestellt und für die Analyse aus Alkohol umgelöst. Es schmilzt bei $196-197^{\circ}$ und krystallisiert in Nadeln.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 6.45. Gef. N 6.88.

Durch Kochen mit Alkohol wurde das Chlorid in den Ester verwandelt, der bei der Verseifung mit Kalilauge wieder Dibenzylmalonsäure neben Dibenzyllessigsäure lieferte.

Bis-(1)-hydrindon-(2.2)-spiran (S. 191).

Das oben erwähnte feste Nebenprodukt bei der Bereitung des Chlorids war chlorfrei und aus diesem durch Salzsäureabspaltung entstanden. Eine solche war in der Tat zu beobachten, als man das Chlorid längere Zeit am besten im schwachen Vakuum auf $250-270^{\circ}$ erhitze. Die Flüssigkeit färbte sich dabei mehr und mehr dunkel, und als man nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter 20 mm destillierte, erhielt man neben viel unverändertem Chlorid wieder eine kleine Fraktion (etwa 3—5 %) der chlorfreien Substanz vom Schmp. $173-174^{\circ}$. Sie

wurde zuerst mit Petroläther von Säurechlorid befreit, dann zweimal aus 10 Tln. heißem Benzol umkrystallisiert. Für die Analyse wurde sie bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{17}H_{17}O_2$ (248) Ber. C 82.26, H 4.84.
Gef. » 81.77, 82.18, 82.16, » 4.74, 5.16, 5.02.

Das Präparat ist sehr schwer löslich in kochendem Ligroin; es krystallisiert daraus zuerst in feinen Nadeln, die sich später in massive, prismatische Krystallkörner verwandeln. Ebenso erfolgt die Abscheidung aus heißem Äthyl- und Amylalkohol, worin die Substanz ziemlich leicht löslich ist, wie auch in heißem Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton, Eisessig. Wenig wird sie von warmem Äther und Petroläther aufgenommen.

Zwei einzelne Krystalle aus Benzol waren in 1–2-prozentiger Eisessiglösung gegen das polarisierte Licht völlig inaktiv.

Durch Behandlung des Säurechlorids mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung konnte das Spiran nicht erhalten werden, wohl aber in befriedigender Ausbeute auf folgendem Wege.

65 g Dibenzylmalonsäure wurden in das Säurechlorid verwandelt. Dieses wurde nach Entfernung der Phosphorchloride ohne Fraktionierung in der Kälte mit etwa 2 % Aluminiumchlorid versetzt. Man erhitzte unter vermindertem Druck allmählich im Sandbad, so daß die eintretende Gasentwicklung nicht zu heftig wurde. Man steigerte schließlich die Temperatur bis über 320° und trieb mit Hilfe der freien Flamme das unter 12 mm bei 255–257° (korr.) destillierende, aber sofort zum größten Teil erstarrende Öl in die angeschmolzene Vorlage. Das Produkt wurde mit heißem Benzol herausgespült, und man erhielt es teils beim Abkühlen, teils nach dem Konzentrieren als kaum gefärbtes, schweres Krystallpulver. Ausbeute an Spiran vom Schmp. 174° 17.3 g oder 30 % der Theorie. In der Benzol-Mutterlauge befand sich ein zweiter krystallisierbarer Körper, der noch nicht näher untersucht worden ist.

Bis-(1)-hydrindon-(2.2)-spiran-bis-phenylhydrazon.

2.5 g Spiran wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol, 5 g Phenylhydrazin und 10 g entwässertem Acetat 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann goß man die Mischung in verdünnte Essigsäure. Den entstandenen gelben Niederschlag extrahierte man mit 40 und 30 ccm heißem Alkohol, wobei ein farbloses, sandiges, bei 199–200° schmelzendes Pulver zurückblieb (2.7 g). Für die Analyse wurde es aus heißem Benzol umkrystallisiert.

$C_{29}H_{24}N_4$. Ber. C 81.30, H 5.61, N 13.09.
Gef. » 81.25, » 5.72, » 12.63, 12.90.

Das Hydrazon schmilzt bei 200–201° unter Gasentwicklung und Gelbfärbung. Es ist in heißem Alkohol wenig löslich und krystallisiert daraus

ebenso wie aus Benzol in farblosen Prismen. In Aceton ist es leicht, in Chloroform ziemlich leicht löslich. In konzentrierter Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe unter tiefer gehender Zersetzung. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht aufgenommen.

Oximierung des Spirans.

1 g Spiran wurde mit 80 ccm absolutem Alkohol, einer mit 4 Molekülen 7.5-n. Kalilauge (2.15 ccm) versetzten Lösung von 8 Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat ($2\frac{1}{4}$ g) in 2 ccm Wasser und mit 8 Molekülen trockenem Natriumacetat (2.7 g) 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann verdünnte man ohne Rücksicht auf den Niederschlag mit Wasser auf 500 ccm und saugte den amorphen, flockigen Niederschlag ab (0.5 g). Dieser gab mit wenig Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine rotviolette Farbreaktion; er war in diesem Zustand auch in Kalilauge und in 5-n. Salzsäure löslich. Beim Übergießen mit 5 ccm Äther ging das Produkt in Lösung, um sich alsbald wieder krystallisiert abzuscheiden (0.3 g vom Schmp. 211°). Es wurde für die Analyse aus etwa 80 Volumteilen Benzol umgelöst. Die erhaltenen kleinen Blättchen hatten den Schmp. 214—215°; sie zeigten die Eisenchlorid-Reaktion nicht mehr und lösten sich weder in verdünnter Lauge noch Säure.

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263). Ber. C 77.56, H 4.94, N 5.33.
Gef. » 77.08, 77.12, » 4.79, 4.94, » 5.41.

Das Präparat ist in heißem Alkohol und Essigester ziemlich leicht löslich, ebenso in Äther, schwer in heißem Benzol, kaum in kochendem Wasser. In Chloroform und Aceton löst es sich sehr leicht, in heißem Ligroin äußerst wenig.

Die ätherische Lösung des Rohproduktes lieferte, eingedunstet und mit Benzol aufgenommen, noch 0.1 g des gleichen, aber weniger reinen Körpers.

Säure $C_{17}H_{14}O_3$ aus dem Spiran.

1 g Spiran wurde in 30 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbad völlig gelöst und mit 0.5 ccm 10-n. Natronlauge (1.25 Mol) versetzt. Meist erfolgte während des 1-stündigen Kochens eine Abscheidung schöner, glänzender Prismen. Sie wurden nach kurzem Stehen in Eis abfiltriert. Ihre Menge war 0.85 g, und durch Konzentrieren der Mutterlauge wurden noch 0.3 g gewonnen, so daß die Ausbeute fast quantitativ ist.

Die Substanz war ein Natriumsalz, das in Wasser sehr leicht löslich ist und aus der wäßrigen Lösung durch überschüssige Natronlauge als ölig, bald erstarrender Niederschlag gefällt wird. Es ist in heißem Aceton nur sehr wenig löslich, ebenso in absolutem Alkohol; mehr in gewöhnlichem, woraus es zur Entfernung geringer Mengen von Soda für die Analyse umkrystallisiert wurde.

0.1884 g getr. Subst.: 0.0446 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Na}$ (288). Ber. Na 7.98. Gef. Na 7.72.

Als das Salz mit 3 Molekülen *n*-Lauge $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erhitzt und zur Trockne verdampft wurde, blieb es, abgesehen von einer geringen Violettfärbung, unverändert, da es beim Ansäuern dieselbe Säure lieferte.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Salz in 20 Tln. Wasser gelöst und mit überschüssiger 5-*n*. Salzsäure versetzt. Es fiel ein harziger Niederschlag aus, der bald krystallinisch erstarrte. Er wurde mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

Für die Analyse wurde die Säure zweimal aus heißem Benzol umkrystallisiert; die oktaedrischen Krystalle wurden im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (266). Ber. C 76.69. H 5.26.
Gef. » 77.03, 76.69, » 5.34, 5.46.

0.1094 g Subst., in wenig Alkohol gelöst, neutralisierten 4.1 cem $\frac{1}{10}$ -Natronlauge (ber. für 1 NaOH 4.1 cem).

Die Säure schmilzt bei $140\text{--}142^\circ$ und entwickelt gegen 220° Gas. Sie ist sehr leicht löslich in heißem Eisessig, Essigsäure, Alkohol, Essigester, Aceton, Chloroform. Sie krystallisiert aus diesen Mitteln meist in schönen, massiven Prismen. In Äther und heißem Benzol ist sie ziemlich leicht, in heißem Wasser sehr schwer löslich.

Rückverwandlung der Säure in das Spiran.

Das beim Erhitzen der Säure auf 220° entwickelte Gas enthielt keine Kohlensäure; es bestand völlig aus Wasserdampf. Diese Anhydrierung erfolgt auch bei tieferer Temperatur; bei 150° wurden in 4 Stunden 4.2 % abgegeben, bei 170° in 3 Stunden 6.3 %, während für ein Molekül 6.77 % berechnet sind. Die erhitzte, bräunlich gefärbte Masse erstarrte in der Kälte. Durch Krystallisation aus Benzol wurden daraus $\frac{2}{3}$ der ursprünglichen Menge an farblosem Spiran vom Schmp. $173\text{--}174^\circ$ gewonnen.

Methylester der Säure.

Das aus 2 g Spiran dargestellte Natriumsalz wurde in wäßriger Lösung mit Silbernitrat umgesetzt. Man erhielt ein schwerlösliches weißes Silbersalz, das mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dann wurde es in einer mit Glasperlen beschickten Flasche mit trockenem Äther und einem Überschuß von Jodmethyl zusammengebracht und 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das entstandene Jodsilber wurde abfiltriert und gut mit Äther ausgewaschen.

Die ätherischen Lösungen ließen beim Abdampfen auf dem Wasserbade ein gelblichgrün gefärbtes, zähes Öl zurück, das in Alkohol und Äther leicht, in Petroläther kaum löslich war, ebensowenig in Sodalösung.

Die Krystallisation des Öles gelang nicht, deshalb wurde es unter 12 mm Druck destilliert. Es zeigte jedoch keinen bestimmten Siedepunkt, zersetzte sich offenbar von 200° an unter Aufschäumen und ging bis 265° zum größten Teil über.

Das gelbgraue, gallertartige Destillat hinterließ beim Aufnehmen in 10 ccm Alkohol etwa 0.8 g eines krystallisierten Körpers, der nach dem Schmelzpunkt und den sonstigen Eigenschaften zurückgebildetes Spiran war.

Der in Alkohol lösliche Teil stellte wieder ein zähes, nicht zur Krystallisation zu bringendes Öl dar.

Bis-hydrindon-spiran und alkoholisches Ammoniak:

Bildung der Körper $C_{17}H_{13}ON$ und $C_{17}H_{13}O_2N$.

2 g Spiran wurden mit 30 ccm bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtem, absolut-alkoholischem Ammoniak 6 Stunden im Rohr auf 125–130° erhitzt. Nach dem Erkalten waren glänzende, lange, gelbliche Nadeln abgeschieden. Man goß die gelbe Mutterlauge ab und wusch die Krystalle mit Alkohol. Ihre Menge betrug 1.55 g, und durch Einengen des Filtrats auf dem Wasserbade wurden noch 0.15 g gewonnen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus je 10 Tln. kochendem Eisessig erhielt man farblose, massive Tafeln oder Würfel vom Schmp. 246–248° (Bräunung), die für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

$C_{17}H_{13}ON$ (247). Ber. C 82.59, H 5.26, N 5.67.
Gef. » 82.43, 82.17, 82.53, » 5.65, 5.35, 5.38, » 5.57.

Die Substanz löst sich in etwa 6 Tln. kochendem Eisessig; bei der Krystallisation durch Verdunstung z. B. in der Saugflasche oder aus der sehr verdünnten Lösung scheiden sich feine Nadeln ab, die leicht wieder in die erwähnten massiven Krystalle sich verwandeln. In heißem Benzol, Chloroform und Alkohol ist die Substanz schwerer löslich, sie fällt in massiven sechseitigen Tafeln aus; in Äther ist sie sehr wenig löslich. Von konzentrierter Salzsäure wird sie ziemlich schwer aufgenommen und scheidet sich beim Verdünnen unverändert wieder ab. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, entwickelt sie kein Ammoniak. Erhitzt man eine Probe mit wenig Natrium, so erhält man beim Aufnehmen der Schmelze in Alkohol eine rubinrote Lösung.

Die letzte Mutterlauge von der Darstellung des eben beschriebenen Körpers wurde zum Sirup eingedampft. Dieser wurde mit wenig Benzol aufgenommen, aus dem sich nach längerem Stehen ein krystallinischer Niederschlag abschied. Er stellte, von der dunklen Lauge durch Filtration getrennt und mit wenig kaltem Benzol nachgewaschen,

ein graugelbes Pulver vom Schmp. 120° dar. Man erhielt jedoch nur 0.1 g. Eine größere Ausbeute, nämlich 0.6 g (neben 1.2 g des Produktes I), ergab sich, als 2 g Spiran nicht mehr als zwei Stunden und nur auf $105\text{--}115^{\circ}$ mit Alkohol und Ammoniak erhitzt wurden. Das Rohprodukt wurde für die Analyse einige Male aus etwa 20 Volumteilen heißem Benzol umkrystallisiert. Die abgeschiedenen Blättchen von faßähnlichem Umriß wurden über Schwefelsäure und dann bei 78° im Vakuum über Phosphorperoxyd getrocknet:

0.1022 g Sbst.: 0.2890 g CO_2 , 0.0522 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (265). Ber. C 76.98, H 5.67, N 5.28.

Gef. » 77.12, » 5.73, » 4.99.

Die Substanz schmilzt rasch erhitzt bei $124\text{--}128^{\circ}$ unter Gasentwicklung.

Sie löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, Aceton, schwer in Äther.

Sie wird leicht von konzentrierter Salzsäure aufgenommen; beim Verdünnen bildet sich ein Niederschlag, ebenso auch bei längerem Stehen. Dieser hat jedoch den Schmelzpunkt des Produktes I.

Bei einem derartigen Versuch wurden 0.2 g in 6 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) gelöst. Nach 5 Minuten verdünnte man mit 6 ccm Wasser und kochte 10 Minuten. Dabei und bei weiterem Wasserzusatz krystallisierte das Reaktionsprodukt aus. Es wurde aus viel heißem Alkohol umgelöst. Die feinen, glänzenden, kurzen Prismen schmolzen bei $246\text{--}248^{\circ}$ und gaben folgende Zahlen:

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 82.59, H 5.26.

Gef. » 82.08, » 5.52.

Die gleiche Umwandlung erfährt die Substanz beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt.

Anhydro-bis-hydrindon-spiran.

Dieses Produkt wurde beobachtet, als die katalytische Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Dibenzylmalonylchlorid und die Destillation unter gewöhnlichem Druck vorgenommen wurde.

Das Chlorid aus 56 g Säure wurde in mehrere Kolben verteilt, mit 4% Aluminiumchlorid versetzt und rasch über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Bei $330\text{--}350^{\circ}$ ging ein gelbrotes Öl über, das in der Vorlage sofort erstarrte.

Das ziegelrote Rohprodukt wurde in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte der größte Teil des darin enthaltenen Bis-hydrindon-spirans aus, ein weiterer nach dem Einengen auf $\frac{1}{3}$ des anfänglichen Volumens. Der Rest wurde aus dem eingedampften Filtrat durch Aufnehmen mit 50 ccm heißem

Benzol entfernt. Es blieb ein alizarinroter Körper zurück, der, aus Eisessig umkrystallisiert, scharf bei 256—257° schmolz und schöne, hellrote Nadeln bildete. Ausbeute 1.2 g.

0.0788 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.0798 g Sbst.: 0.2486 g CO₂, 0.0326 g H₂O.

C₃₄H₂₂O₃. Ber. C 85.36, H 4.60.
Gef. » 84.80, 84.97, » 4.79, 4.58.

Die Substanz ist in Petroläther nicht löslich, wenig in Äther, heißem Benzol, Alkohol (mit rein gelber Farbe), mehr in warmem Chloroform, Aceton und Eisessig.

Sie wird von wäßrigen Ammoniak mit blauvioletter Farbe aufgenommen und fällt beim Abdunsten der Base oder beim Ansäuern unverändert wieder aus. Sie löst sich ebenso in Natronlauge, aber nicht in Sodalösung.

Erhitzt man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Zinkstaub, so entfärbt sie sich.

Eine nahe Beziehung des roten Körpers zum Spiran machen folgende Versuche wahrscheinlich:

2 g Spiran wurden mit 0.2 g Aluminiumchlorid unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das ziegelrote Destillat wurde wie oben behandelt. Ausbeute an rotem Produkt: 0.15 g.

2 g Spiran wurden mit 5 g geschmolzenem Natriumacetat destilliert. Aus dem Übergegangenen wurde eine sehr geringe Menge (< 0.1 g) des roten Körpers isoliert.

26. Hermann Leuchs und J. F. Brewster: Über Derivate und Abbauprodukte des Brucinolons und über die Spaltung der Dihydro-brucinonsäure in Isobrucinolon und Glykolsäure.

(XIV. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar von Hrn. H. Leuchs.)

Das Material für die meisten der hier beschriebenen Versuche bildete das Brucinolon, das man aus der Brucinonsäure auf dem Wege über die Brucinolsäure erhält. Diese Art der Bildung der Substanz läßt jedoch die Frage nach ihrer Einheitlichkeit aufwerfen.

Denn die Reduktion der Ketogruppe der optisch-aktiven Brucinonsäure kann infolge Entstehung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms theoretisch zwei stereoisomere Formen der Brucinolsäure liefern. Wir haben deshalb diese Säure in einzelne Fraktionen