

**451. Hermann Leuchs und George Peirce:
Über Dihydro-brucinonsäure und Iso-brucinolon.
(Über Strychnos-Alkaloide. XVI.)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. November 1912.)

Die vorliegende Arbeit bringt zunächst durch die Darstellung des Essigsäureesters den bereits angekündigten¹⁾ direkten Nachweis eines alkoholischen Hydroxyls in der Dihydro-brucinonsäure, $C_{23}H_{26}O_8N_2$, eine Feststellung, die für die Erkennung der Funktion des vierten Brucin-Sauerstoffatoms von Wichtigkeit ist¹⁾.

Das Acetylderivat wird durch mäßige Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat erhalten, während stärkere ein neutrales Produkt $C_{29}H_{30}O_{10}N_2$ liefert, das anscheinend zwei weitere Acetylreste aufgenommen und ein Molekül Wasser abgespalten hat. In welcher Weise dies geschehen sein mag, können wir noch nicht sagen. Im Einklang mit der Auffassung der Dihydro-brucinonsäure als einer Alkoholsäure steht ferner die Tatsache, daß sie weder mit naszierendem Wasserstoff (aus Amalgam), noch mit Hydroxylamin in Reaktion zu bringen ist, so daß eine Keto-Euol-Umlagerung bei der Acetylierung offenbar nicht vorliegt. Ob ein solcher Übergang überhaupt in dieser Reihe leicht eintreten kann, haben wir bei der die Ketogruppe enthaltenden Brucinonsäure untersucht. Sie wird jedoch bei solchen Versuchen zu einem großen Teil unverändert zurückgewonnen, zum Teil weitgehend verändert, während sich eine geringe Menge eines neutralen Produktes isolieren läßt, dem wir vorläufig die Formel $(C_{13}H_{14}O_4N)_x$ zuschreiben.

Die Fähigkeit der Dihydro-brucinonsäure, ein *O*-Acetylderivat zu bilden wie das Verhalten gegen verdünnte Natronlauge, wodurch sie in Glykolsäure und *Iso*-brucinolon, $C_{21}H_{22}O_5N_2$, gespalten wird, lassen sie in chemischer Hinsicht als der Brucinolsäure durchaus ähnlich erscheinen, so daß die zwei Substanzen als die beiden, von der Brucinonsäure ableitbaren stereoisomeren Alkoholsäuren anzusehen sind. In demselben Verhältnis müssen dann auch die aus ihnen erhältlichen Spaltprodukte *Iso*-brucinolon und Brucinolon stehen, da das ursprünglich vorhandene alkoholische Hydroxyl mit der abgespaltenen Glykolsäure nichts zu tun hat²⁾. Um diese Folgerung zu prüfen, haben wir einige beim Brucinolon ausgeführte Umwandlungen³⁾ auch bei dem Isokörper untersucht.

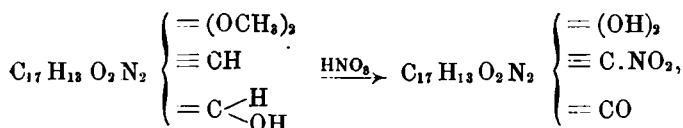
¹⁾ B. 45, 202 [1912].

²⁾ H. Leuchs und L. E. Weber, B. 42, 3703 [1909].

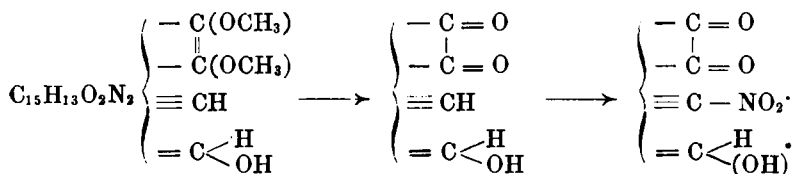
³⁾ H. Leuchs und J. F. Brewster, B. 45, 203 [1912].

Die Alkoholgruppe konnte auch hier durch Acetylierung nachgewiesen werden. Die Behandlung mit konzentrierter Salzsäure lieferte ein salzsaures *Iso*-brucinolon-hydrat; in freier Form ging dieses ähnlich dem Brucinolon-hydrat, wenn auch bei höherer Temperatur, unter Wasserabspaltung in das *Iso*-brucinolon zurück.

Konzentrierte Salpetersäure verwandelte dieses in einen Nitro-Körper $C_{17}H_{13}O_7N_3$. Da der genau analoge Vorgang beim Brucinolon früher¹⁾ in folgender Weise formuliert worden war:



nach der neben einer Entmethylierung und Nitrierung auch eine Aboxydation von zwei Atomen Wasserstoff erfolgt war, hätten die Endprodukte in beiden Fällen die gleichen sein sollen. Denn mit dem Übergang der Alkohol- in die Ketogruppe verschwindet die Ursache der Isomerie beider Reihen. Die erhaltenen Substanzen waren jedoch verschieden, so daß eine der Voraussetzungen unzutreffend sein mußte. Es ergab sich in der Tat, daß der Austritt der Wasserstoffatome an einer anderen Stelle des Moleküls erfolgt war, nämlich aus den phenolischen Hydroxylen unter Chinon-Bildung. Dies zeigte sich bei der Behandlung des Isoderivates $C_{19}H_{15}O_7N_3$ mit schwefliger Säure, wodurch es in einen Körper $C_{19}H_{17}O_7N_3$ von hellerer Farbe übergeführt wurde, so daß beide Substanzen im Verhältnis von Hydrochinon und Chinon zu einander stehen. Auch beim Nitroderivat aus Brucinolon konnte in ähnlicher Weise ein Reduktionsprodukt gewonnen werden. Man darf somit in beiden Fällen die Wirkung der Salpetersäure durch folgendes Schema ausdrücken:



Sie besteht also in der Bildung eines Chinons, das beim Brucinolon isoliert worden ist — auch beim Isokörper wurde es beobachtet —, und dann in einer Nitrierung des Chinons.

¹⁾ H. Leuchs und J. F. Brewster, B. 45, 204 [1912].

Acetyl-dihydro-brucinonsäure.

1 g Dihydro-brucinonsäure wurde mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und 0.2 g geschmolzenem Natriumacetat auf dem Wasserbad erhitzt. Die nach 15 Minuten entstandene gelbliche Lösung wurde nach $\frac{3}{4}$ Stunden zur Zersetzung des Anhydrids mit 100 ccm Wasser versetzt. Man filtrierte nach einiger Zeit von einem geringen amorphen Niederschlag ab, dampfte im Vakuum ein, nahm den Rückstand mit Wasser auf und schüttelte die durch Kaliumbicarbonat alkalisch gemachte Lösung mit Chloroform aus. Die von diesem aufgenommene Substanz war amorph; sie wurde nicht weiter untersucht. Zur wäßrigen Schicht fügte man einen Überschuß von Salzsäure und wiederholte das Ausschütteln mit Chloroform, in das 0.7 g Substanz gingen. Diese lieferte in 40 ccm kochendem Wasser gelöst beim Abkühlen 0.15 g farblose vierseitige Prismen. Durch Behandlung des Filtrates mit Tierkohle bekam man eine zweite Krystallisation von 0.27 g. Die ganze Menge (0.42 g) wurde für die Analyse aus heißem Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet.

0.1289 g Sbst. verloren bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0.0042 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₂₅H₂₈O₉N₂ + H₂O (518). Ber. C 57.92, H 5.79, H₂O 3.47.
Gef. » 58.09, » 5.69, » 3.26.

0.1162 g wasserfreie Sbst.: 5.8 ccm N (18°, 760 mm).

C₂₅H₂₈O₉N₂ (500). Ber. N 5.60. Gef. N 5.76.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in absolutem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und Essigester. Sie löst sich in ungefähr 250 Tln. kochendem Wasser; von verdünnter Bicarbonatlösung wird sie leicht aufgenommen.

Sie schmilzt bei 235—238° ohne merkliche Zersetzung; die wasserfreie Säure zeigt denselben Schmelzpunkt.

Vergebliche Versuche, die Dihydro-brucinonsäure zu reduzieren oder zu oximieren.

Die Säure reagierte mit einem großen Überschuß von 2 $\frac{1}{2}$ -prozentigem Natriumamalgam weder als Natriumsalz in kalter, stets schwach sauer gehaltener wäßriger Lösung noch in freier Form, wobei sie in heißem Eisessig aufgenommen war. Sie wurde in beiden Fällen völlig unverändert zurückgewonnen. Die Behandlung der Säure mit 4 Molekülen freiem Hydroxylamin, wobei in alkoholischer Lösung 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde, ließ sie ebenfalls unverändert. In reichlicher Menge wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen, das durch den Schmelzpunkt und die Analyse (ber. N 6.11, gef. N 6.54) identifiziert wurde.

Neutrales Produkt¹⁾ aus Dihydro-brucinonsäure und
Essigsäureanhydrid.

Während 3.5 g Säure beim Kochen mit 35 ccm Anhydrid fast völlig ungelöst blieben, verschwand der Niederschlag sofort, als 1.75 g wasserfreies Natriumacetat eingetragen wurden. Die nun gelb gefärbte Flüssigkeit wurde eine Stunde gekocht, worauf man das Anhydrid im Vakuum möglichst verdampfte und den Rest durch Behandlung mit kalter Bicarbonatlösung zerstörte. In diese ging eine geringe Menge von Acetyl-dihydro-brucinonsäure, während 3.5 g eines amorphen, gelben Körpers zurückblieben, der beim Übergießen mit 20 ccm Alkohol in Lösung ging. Bald schieden sich jedoch wenig gefärbte Nadeln (0.35 g) ab, von denen die gleiche Menge aus dem Filtrat nach Behandlung mit Tierkohle und Eindunsten im Exsiccator, eine weitere durch Chloroformextraktion der alkalischen Bicarbonatlösung gewonnen wurde. Die Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus 20 Raumteilen heißem Alkohol in farblose, weißförmig abgerundete Prismen verwandelt, die über Schwefelsäure vorgetrocknet wurden.

Bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd war der Gewichtsverlust 1.5%.

$C_{27}H_{28}O_9N_2$ (524). Ber. C 61.84, H 5.35, N 5.35.

$C_{29}H_{30}O_{10}N_2$ (566). » » 61.49, » 5.30, » 4.95, $(CH_3)_2$ 5.30.

Gef. » 61.49, 60.99, 61.22²⁾, 61.25,

» H 5.51, 5.58, 5.44²⁾, N 5.02, 4.97, 5.42.

Eine Bestimmung nach Zeisel und die des Molekulargewichts gab folgende Zahlen:

0.1308 g Sbst.: 0.1012 g AgJ. — 0.4614 g Sbst. in 9.45 g Eisessig bewirkten eine Erniedrigung von 0.37°.

Gef. CH_3 4.94. Mol.-Gew. 516.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton, ziemlich schwer in Essigester und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, kalten, verdünnten Säuren und Laugen. Sie gibt die Brucinreaktion. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sie sich von 260° an gelb und schmilzt unter Zersetzung bei 280—282°.

Die gleiche Verbindung entstand auch in einer Menge von 30%, als man reine Acetyl-dihydro-brucinonsäure mit $\frac{1}{2}$ Tl. geschmolzenem Natriumacetat und 10 Tln. Essigsäureanhydrid 20 Minuten kochte. Die Isolierung erfolgte wie oben. Der Vergleich der Eigenschaften beider Präparate zeigte völlige Übereinstimmung. Die Mischprobe gab den unveränderten Schmelzpunkt.

¹⁾ Vergl. auch Dissertation von L. E. Weber, Berlin 1910.

²⁾ Aus Essigester umkrystallisiertes Präparat.

Brucinonsäure und Essigsäureanhydrid.

24 g krystallisierte Säure wurden mit 120 ccm Essigsäureanhydrid und 8 g geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Dann dampfte man im Vakuum völlig ein und nahm den Rückstand in Chloroform und einer Lösung von Kaliumbicarbonat in Wasser auf. Man schüttelte längere Zeit durch, trennte und versetzte die wäßrige Schicht mit überschüssiger Salzsäure. Dabei schieden sich aus ihr etwa 15 g unveränderte Brucinonsäure aus, die durch Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit als solche erkannt wurde.

Die Chloroformlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand in 30 ccm Alkohol aufgenommen. Es blieb ein beträchtlicher amorpher Niederschlag, der abfiltriert wurde, ebenso wie ein weiterer, der beim Abkühlen in Eis entstanden war. Das Filtrat gab bei längerem Stehen eine krystallinische Abscheidung: 0.5 g.

Die Substanz wurde für die Analyse zweimal aus je 50 Volumteilen heißem absolutem Alkohol umgelöst. Die erhaltenen verfilzten, langen, seidglänzenden Nadeln wurden an der Luft getrocknet.

Sie verloren bei 105° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 7.8—8.5% an Gewicht; bei 130° noch 1.2%.

0.1348 g Sbst. (bei 130° getr.): 0.3095 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.0985 g getr. Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 766 mm).

(C₁₃H₁₄O₄N)_x. Ber. C 62.90, H 5.64, N 5.64.

Gef. » 62.62, » 5.95, » 5.67.

Die Substanz ist in Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, in Essigester und Eisessig ziemlich leicht, in Äther kaum, in heißem Wasser schwer löslich. Von Soda und Laugen wird sie nicht aufgenommen, auch nicht von sehr verdünnter Salzsäure, während schon 2-n. Säure beträchtlich löst. Sie gibt die Brucin-Reaktion. Sie schmilzt bei 125—127° unter Aufschäumen. Mit Alkohol bildet die Schmelze die ursprünglichen Nadeln zurück.

Acetyl-*iso*-brucinolon.

2 g umkrystallisiertes *iso*-brucinolon wurden mit 0.8 g wasserfreiem Natriumacetat und 40 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 30 Minuten war eine gelbliche Lösung entstanden, die nach 1½ Stunden mit 150 ccm heißem Wasser verdünnt wurde. Beim Abkühlen im Eis-Kochsalz-Gemisch schieden sich große, farblose Blättchen ab, die abgesaugt, mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und im Dampfschrank getrocknet wurden. Die Ausbeute war 1.45 g.

Für die Analyse wurde die Substanz 2-mal aus je 40 Raumteilen absolutem Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltenen, langen, vierseitigen Prismen wurden bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1697 g Sbst.: 0.4050 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.1657 g Sbst.: 10.5 ccm N (27°, 761 mm). — 0.2011 g Sbst.: 12.8 ccm N (27°, 765 mm).

C₂₃H₂₄O₆N₂ (424). Ber. C 65.09, H 5.66, N 6.60.

Gef. » 65.09, » 5.84, » 7.01, 7.09.

Das Präparat ist in Eisessig und Chloroform sehr leicht löslich, in Aceton leicht, schwer in Alkohol und verdünnter Essigsäure, sehr schwer in Wasser, kaum löslich in Benzol und Petroläther. Es schmilzt bei 281—283° unter Zersetzung, während das Rohprodukt bei 267° sich verflüssigte. Versuche, das Acetyl-*iso*-brucinolon zu oxydieren, sind in der Dissertation von G. Peirce (Berlin 1912) beschrieben.

Iso-brucinolon-hydrat.

1 g *Iso*-brucinolon (Rohprodukt) wurde mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) im Reagenrohr 15 Minuten im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen in der Kältemischung schieden sich aus der gelben Lösung kleine vierseitige Blättchen ab, Sie wurden abfiltriert und im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Ausbeute 0.61 g. Die Substanz stellte ein salzsaures Salz dar, das zur Zerlegung in 3.2 ccm heißem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge *n*-Lauge versetzt wurde, worauf man noch mit Kaliumbicarbonatlösung schwach alkalisch machte. Es fielen dabei kleine bräunliche, viereckige Prismen aus, die in der Kälte abgesaugt und aus 22 Tln. heißem Wasser, der nötigen Menge, umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute an chlorfreier reiner Base war 0.36 g. Für die Analyse wurde sie an der Luft zur Gewichtskonstanz gebracht.

0.1398 g Sbst. verloren im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 78° 0.0258 g Wasser; 0.1175 g Sbst.: 0.0216 g; bei 100° blieb dann das Gewicht konstant.

C₂₁H₂₄O₆N₂ + 5 H₂O (490). Ber. H₂O 18.37. Gef. H₂O 18.45, 18.38.

0.0953 g wasserfr. Sbst.: 0.2205 g CO₂, 0.0527 g H₂O.

C₂₁H₂₄O₆N₂ (400). Ber. C 63.00, H 6.00

Gef. » 63.12, » 6.14.

Die Base löst sich leicht in kalter verdünnter Natronlauge; ebenso in sehr verdünnter Salzsäure unter Bildung des oben erwähnten Salzes; ein schwerer lösliches entsteht mit verdünnter Schwefelsäure. Sie ist in absolutem Alkohol und Eisessig ziemlich löslich, leicht in heißem gewöhnlichem Alkohol, sehr schwer in Chloroform, kaum löslich in Aceton. Sie schäumt im Capillarrohr erhitzt bei 205—208° auf, wird wieder fest, bräunt sich gegen 290° und schmilzt wieder unter Zersetzung bei 310—315°.

Zur Darstellung des Sulfats wurden $\frac{2}{3}$ g der umkrystallisierten Base in 10 ccm heißem Wasser gelöst und mit 6 ccm 2-*n*. Schwefelsäure versetzt.

Beim langsamen Abkühlen auf 0° fielen massive vierseitige Prismen aus, die abgesaugt und mit Aceton gewaschen wurden. Ausbeute 0.6 g. Die lufttrockne Substanz verlor bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 6.2% Wasser.

0.1515 g tr. Sbst.: 0.2805 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.2468 g tr. Sbst.: 0.1146 g BaSO₄.

C₂₁H₂₄O₆N₂.H₂SO₄ (498). Ber. C 50.60, H 5.22, S 6.43.

Gef. » 50.49, » 5.25, » 6.38.

Das Salz färbt sich bei 235° braun und schmilzt unter starker Zersetzung bei 238°.

Es ist in organischen Mitteln kaum löslich, nur Alkohol nimmt davon etwas auf. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in heißem. Zusatz von Schwefelsäure verringert die Löslichkeit.

Rückbildung des *Iso*-brucinolons aus dem Hydrat.

Vom Krystallwasser befreites *Iso*-brucinolonhydrat verlor, als es 15 Minuten auf 215—225° erhitzt wurde, 4.02% an Gewicht. Für ein Molekül Wasser sind 4.5% berechnet. Der aus Eisessig umkrystallisierte Rückstand lieferte sehr kleine Prismen, die von 308—312° unter Zersetzung schmolzen. In diesen Eigenschaften zeigte sich Übereinstimmung mit dem früher¹⁾ beschriebenen *Iso*-brucinolon; jedoch wurde eine geringere Löslichkeit in Eisessig und eine etwas höhere Drehung des polarisierten Lichtes beobachtet.

0.0247 g Sbst.; 4.945 g Eisessiglösung; Prozentgehalt 0.500: spez. Gewicht 1.05; Drehung im 1-dm-Rohr + 0.18°. $[\alpha]_D^{18} = + 34^\circ$.

Nitro-bis-apomethyl-dihydro-*iso*-brucinolon.

1 g durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Eisessig gereinigtes *Iso*-brucinolon wurde mit 10 ccm eiskalter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) übergossen, wobei sofort Lösung erfolgte und wenig nitrose Gase entwichen. Die Flüssigkeit blieb eine Stunde in Eis stehen und wurde dann mit 20 ccm gekühlter Säure der gleichen Stärke verdünnt. Weiter fügte man allmählich 60 ccm Eiswasser zu und bewirkte dadurch die Abscheidung des Reaktionsproduktes in Form flacher Nadeln von orangegelber Farbe, deren Menge nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther 0.4 g war. Da die Substanz, die völlig einheitlich aussah, nicht umkrystallisiert werden konnte, wurde sie ohne weitere Reinigung analysiert.

Der Gewichtsverlust beim Trocknen im Vakuum über Pentoxyd bei 78° im Betrage von 11.1% entsprach keinem bestimmten Verhältnis; bei 105° blieb das Gewicht konstant.

¹⁾ B. 45, 220 [1912].

$C_{19}H_{15}O_7N_3$ (397). Ber. C 57.43, H 3.78, N 10.58.

Gef. » 57.83, » 3.95, » 9.89, 9.90, 9.78, 10.02.

Der Nitrokörper ist sehr schwer löslich in den meisten organischen Mitteln; heißer Alkohol und Eisessig lösen wenig davon, wie es scheint unter Zersetzung, da er sich nicht gut krystallisiert daraus abscheidet. Er wird von Laugen mit brauner, von heißer Sodalösung mit gelber Farbe aufgenommen. Im Capillarrohr schnell erhitzt, bräunt er sich von 250° an und ist bei 340° völlig verkohlt.

Nitro-bis-apomethyl-iso-brucinolon.

0.3 g des zuvor beschriebenen Nitrokörpers wurden in 5 ccm Wasser suspendiert, in das man einen kräftigen Strom von Schwefeldioxyd einleitete. Die gelbrote Suspension färbte sich sofort rein gelb und die ursprünglichen Krystalle verwandelten sich in schöne, längliche Blättchen. Nach fünf Minuten saugte man sie ab und wusch sie mit kaltem Wasser. Die Ausbeute war 0.22 g. Für die Analyse wurde die Substanz aus 100 Tln. kochendem Wasser umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Farbe schlägt dabei in eine rein rote um.

0.1870 g lufttr. Sbst.: 0.0236 g H_2O oder 12.6%. — 0.0859 g Sbst.: 0.1800 g CO_2 , 0.0328 g H_2O . — 8.63 mg Sbst.: 0.765 ccm N (22°, 759 mm) (Mikroanalyse nach F. Pregl). — 0.1286 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 773 mm).

$C_{19}H_{17}O_7N_3$ (399). Ber. C 57.14, H 4.26, N 10.53.

Gef. » 57.03, » 4.24, » 10.08, 10.09.

Der Körper ist in kochendem Alkohol und Wasser schwer löslich, in Eisessig ziemlich leicht. Er bräunt sich von 240° an und ist bei 330° völlig verkohlt. Aus heißem Wasser scheiden sich massive, rotgelbe, prismatische Krystalle ab. In gleicher Weise verhält sich auch das getrocknete Präparat, so daß nicht ein leicht zersetzliches Hydrat des Ausgangsmaterials vorgelegen haben kann.

Nitro-bis-apomethyl-brucinolon.

Da das Nitrochinon aus Brucinolon mit schwefliger Säure ziemlich schwer reagiert, wurde 1 g in 50 ccm Wasser aufgeschlämmte Substanz $\frac{3}{4}$ Stunden lang einem Strom von Schwefeldioxyd ausgesetzt. Merkliche Lösung trat dabei nicht ein, und auch die rötliche Farbe des Chinons verschwand nur langsam. Man ließ deshalb die Mischung verschlossen über Nacht stehen und saugte dann das rein gelb gewordene Pulver ab. Das Rohprodukt wurde einige Male mit je 100 Tln. Wasser ausgekocht; die einzelnen Fraktionen lieferten gleichmäßig sehr kleine, gelbe Oktaeder. Ausbeute 0.4 g.

Die lufttrockne Substanz änderte bei 78° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd ihr Gewicht nicht.

0.1514 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1237 g Sbst.: 10.6 ccm N (17°, 779 mm).

C₁₉H₁₇O₇N₃ (399). Ber. C 57.14, H 4.26, N 10.53.

Gef. » 56.78, » 4.48, » 10.15.

Der Körper ist schwer löslich in heißem Alkohol und Wasser (1:300). Von konzentrierter Salzsäure wird er mit gelber Farbe aufgenommen, von verdünnter Lauge mit brauner, von konzentrierter mit violetter, die beim Ansäuern wieder gelb wird. Er verkohlt bei hoher Temperatur.

452. Ad. Grün und B. Schreyer:

Methode zur Darstellung der gemischten α, β -Diglyceride.

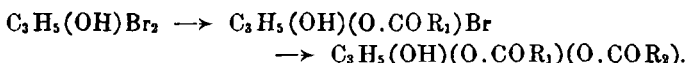
(Eingegangen am 21. November 1912.)

Wie Willstätter und Lüdecke¹⁾ bekanntlich endgültig bewiesen haben, sind die bereits früher als Diglycerid-phosphorsäurecholin-ester erkannten Lecithine Derivate der unsymmetrischen, α, β -Diglyceride, und zwar sowohl der »einfachen« Diglyceride mit gleichen Fettsäuren (I) als auch der sogenannten gemischten Diglyceride mit 2 verschiedenen Fettsäuren (II):



Die einfachen α, β -Diglyceride sind nach der Methode von Guth und nach dem von Grün und Theimer angegebenen Verfahren zugänglich. Für die Darstellung gemischter α, β -Diglyceride gibt es bis jetzt keine Methode, weshalb wir uns im Hinblick auf die oben erwähnte Bedeutung dieser Verbindungen mit ihrer Darstellung beschäftigten.

Wir dachten zunächst die Synthese sehr einfach durchführen zu können, ausgehend von Glycerin- α, β -dibromhydrin durch stufenweisen Ersatz der beiden Bromatome durch verschiedene Fettsäurereste:



¹⁾ B. 37, 3753 [1904].