

Bei der oben beschriebenen Destillation des Bleisalzes entsteht außer dem Camphenilon eine große Menge öligere Produkte, die nicht mit Semicarbazid reagierten; dagegen erhält man nur sehr wenig teerige Produkte. Die Öle destillieren, ohne einen bestimmten Siedepunkt zu zeigen, zwischen 120° und 170°. Sie wurden bis jetzt nicht genauer untersucht.

Da andre Autoren¹⁾ früher das Calciumsalz der Camphen-camphersäure trocken destilliert haben, ohne ein Keton daraus zu erhalten, so haben wir, um zu sehen, ob wirklich ein solcher Unterschied in dem Verhalten der Blei- und Calciumsalze vorliegt, auch das Calciumsalz der oben genannten Säure dargestellt und es ganz ähnlich wie das Bleisalz behandelt, ohne eine Spur von Camphenilon-semicarbazon zu erhalten. Hierdurch wird das sehr vorteilhafte Verhalten der Bleisalze bei der Darstellung von cyclischen Ketonen, wie es der eine²⁾ von uns bei der Totalsynthese des Fencho-camphorons gefunden hat, bestätigt.

Es wird in unserem Laboratorium das Verhalten der verschiedenen Salze bei der trocknen Destillation einer systematischen Untersuchung unterworfen.

225. Hermann Leuchs und Georg Schwaebel: Über die Oxydation des Acetyl-strychninolon- und die Auffindung eines isomeren Strychninolon- (Über Strychnos-Alkaloide. XXII.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. April 1914.)

Vor kurzem ist mitgeteilt³⁾ worden, daß in dem rohen Brucinolon, wie es durch die Spaltung der Brucinolsäure mit Alkali entsteht, zwei Isomere vorhanden sein müssen. Die Isolierung der zweiten Form gelang zwar bisher nicht; aber ihre Anwesenheit ging mit Sicherheit daraus hervor, daß das acetylierte Rohprodukt bei der Oxydation zwei verschiedene Säuren lieferte, die sogenannte Acetyl-brucinolon-säure, $C_{23}H_{24}O_9N_2$, und die Säure $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$, während das gereinigte Brucinolon nur die erstere entstehen ließ.

Die Spaltung der Strychninolsäure gibt in analoger Reaktion Strychninolon; ein Unterschied besteht nur darin, daß die Umsetzung

¹⁾ Moycho und Zienkowsky, A. 340, 51 [1905]; Aschan, A. 375, 361 [1910].

²⁾ G. Komppa, B. 47, 943 [1914].

³⁾ H. Leuchs und H. Rauch, B. 47, 370 [1914].

viel schneller vor sich geht. Aber gerade dieser Umstand scheint doch einen wesentlichen Einfluß auf die Art des gebildeten Strychninolons auszuüben.

Dies zeigte sich, als wir das Produkt acetylierten und das Derivat mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oxydierten. Dabei wurde in Form des krystallisierten Bariumsalzes ausschließlich eine Säure $C_{21}H_{20}O_8N_2$ erhalten, und zwar in beträchtlicher Ausbeute (bis zu 7 g Salz aus 10 g Acetyl-strychninolon).

Daraus geht erstens hervor, daß das verwendete Produkt einheitlich war; und zweitens, daß es, da es nicht das dem gereinigten Acetyl-brucinolon entsprechende Oxydationsprodukt lieferte, nicht die analoge Konstitution hat, sondern darin dem isomeren Brucinolon entsprechen muß, das in dem Rohbrucinolon als Verunreinigung vorhanden ist.

Eine Erklärung für diesen Unterschied bietet nun die Annahme, daß bei der Darstellung des Strychninolons wegen des schnellen Verlaufes der Reaktion und Abscheidung des Produktes die weitere Wirkung des Alkalis nicht eintritt, die in der Umwandlung eines zuerst entstehenden Strychninolons oder Brucinolons a in ein Isomeres b besteht.

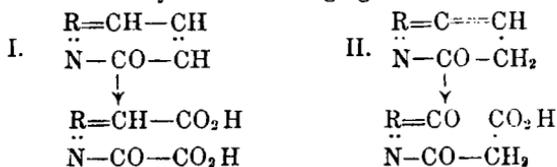
Eine gewisse Stütze für diese Anschauung finden wir darin, daß wir aus den alkalischen Reaktionsflüssigkeiten, die längere Zeit mit dem Niederschlag aufbewahrt waren, geringe Mengen eines solchen Isomeren isolieren konnten. Es unterschied sich durch einen Krystallwasser-Gehalt, durch die weit niedrigere optische Drehung ($\alpha = -37^\circ$ gegen -112.4°) und in andren Eigenschaften deutlich von dem Hauptprodukt.

Eine weitere Bestätigung ließ sich in folgender Weise erbringen: Bei dem Rohbrucinolon konnte die Umwandlung in einen einheitlichen Stoff durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak bewirkt werden. Die unter diesen Bedingungen allein beständige Form ist die schon überwiegend vorhandene, bei der Oxydation Brucinolonsäure liefernde.

Anders war es, wie erwartet, beim Strychninolon. Dieses ging beim Erhitzen mit Ammoniak in eine ganz neue Form über, die sich mit dem oben erwähnten Strychninolon (b) ($\alpha = -37^\circ$) als identisch erwies. Die experimentellen Angaben darüber sollen mit andren, dazu gehörigen Versuchen in einer späteren Mitteilung gebracht werden.

Diese b-Form sollte nun acetyliert und oxydiert die Acetyl-strychninolonsäure liefern.

Wie früher dargelegt wurde, beruht die Isomerie der Brucinolone auf einer verschiedenen Lagerung einer Doppelbindung, wie dies aus den Ergebnissen der Oxydation hervorging:



Die Brucinolsäure gibt demnach zuerst ein Brucinolon (a) mit der Gruppierung I, das sich aber durch die Wirkung des Alkalis überwiegend in die b-Form, das gewöhnliche Brucinolon der Gruppierung II umwandelt.

Die Strychninolsäure gibt Strychninolon (a) (Gr. I), das als solches bestehen bleibt und nur in verschwindend geringem Betrag in die (b)-Form (Gr. II) übergeht.

Durch Ammoniak wird in beiden Fällen die (a)-Form, die im Rohbrucinolon als Verunreinigung, im Rohstrychninolon rein vorhanden ist, in die (b)-Form übergeführt.

Es besteht demnach eine völlige Analogie der Strychninol- und Brucinolsäure-Spaltung wenigstens nach der qualitativen Seite. Dies geht auch daraus hervor, daß wir nun dem sogenannten Nebenprodukt $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ des Brucinolons das entsprechende, ebenfalls alkalilösliche Strychninolon-hydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, an die Seite stellen können.

Die Oxydation des Acetyl-strychninolons a gab als saures Produkt nur den Körper $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$. Außerdem isolierten wir aus dem Manganschlamm in geringer Menge (1 %) einen neutralen Stoff von der wahrscheinlichen Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$. Er dürfte sich durch Anlagerung von zwei Hydroxylen an eine Doppelbindung in dieser Weise gebildet haben: $\text{>N.CO.}\overset{*}{\text{C}}\text{H(OH)}.\overset{*}{\text{C}}\text{H(OH)}. \text{CH}<$. Er würde demnach als Dihydroxy-acetyl-strychninolon zu bezeichnen und als eine Vorstufe der Säure $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$ aufzufassen sein.

Ferner fanden sich in der Acetonlösung etwa 5% einer andren neutralen Substanz, der die Formel eines Dihydro-acetyl-strychninolons, vielleicht auch die eines Acetyl-strychninolons zukommt.

Vom Ausgangsmaterial unterscheidet sich dieses Produkt durch seine physikalischen Eigenschaften, wie durch die Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat unter den Bedingungen der Oxydation.

Darstellung der Strychninolsäure.

Zur Reduktion wurde nicht weiter gereinigte Strychninonsäure verwendet, wie sie nach der zuletzt gegebenen Vorschrift¹⁾ gewonnen

¹⁾ H. Leuchs und G. Schwachel, B. 46, 3693 [1913].

wird. Sie enthält geringe Mengen Dihydro-strychninonsäure, deren völlige Entfernung nur in umständlicher Weise geschehen kann und zudem zwecklos ist, da sich solche offenbar bei der Reduktion neu bildet.

Die Reduktion mit 2½-prozentigem Natriumamalgam wurde nun¹⁾ so ausgeführt, daß die in 5 Tln. Wasser aufgeschlämmte Säure bei 0° auf einmal mit der einem Äquivalent entsprechenden Menge Amalgam versetzt wurde. Erst bei der zweiten Hälfte der Reaktion war es dann nötig, jeweils äquivalente Mengen *n*-Salzsäure zuzufügen.

Die Ausfällung des Produktes wurde mit wenig überschüssiger Essigsäure vorgenommen, nachdem man die schwach saure Lösung bis zum Verschwinden des Niederschlages erhitzt hatte. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Spaltung der Strychninolsäure in Strychninolon und Glykolsäure: Isolierung des Körpers $C_{19}H_{20}O_4N_2$ und eines Isomeren des Strychninolons.

Zur Spaltung diente die von Krystallwasser befreite, nicht ganz einheitliche Säure, die man mit 1¼ Molekülen *n*-Natronlauge behandelte. Den sehr schnell sich abscheidenden Niederschlag von Strychninolon filtrierte man nach 5—6 oder nach 24 Stunden ab. Seine Menge war 6.8—7.2 g auf 10 g Säure. Das alkalische Filtrat schüttele man einige Male mit Chloroform aus, das getrocknet und verdampft 0.1—0.2 g Rückstand gab, der im wesentlichen das Isomere darstellte.

Nach Neutralisation der überschüssigen Lauge wurde wieder mit Chloroform extrahiert, das etwa 0.1 g des Körpers $C_{19}H_{20}O_4N_2$ aufnahm.

Durch Übersäuern der wäßrigen Schicht mit Essigsäure wurde schließlich die Dihydro-strychninonsäure ausgefällt: Menge 0.5—0.6 g.

Das Strychninolon-Isomere scheint in größerer Menge oder überhaupt erst aufzutreten, wenn der Niederschlag mit der alkalischen Flüssigkeit längere Zeit gestanden hat. Es bleibt noch zu untersuchen, ob sich in dieser Weise die Ausbeute erhöhen läßt.

Strychninolon b.

Das Rohprodukt des Isomeren wurde zunächst zur Entfernung geringer Mengen (etwa 20 %) des alkalilöslichen Körpers $C_{19}H_{20}O_4N_2$ mit einigen Kubikzentimetern *n*-Lauge behandelt. Man saugte den Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser alkalifrei. Dann krystallisierte man ihn aus 20 Tln. heißem Alkohol um. Es wurden

¹⁾ H. Leuchs und W. Schneider, B. 42, 2497 [1909].

glänzende massive, prismatische Krystalle erhalten, die für die Analyse an der Luft getrocknet wurden.

Das Krystallwasser wurde bei 78° und 12 mm über Phosphor-pentoxyd abgegeben.

$C_{19}H_{18}O_3N_2 + H_2O$. Ber. H_2O 5.29. Gef. H_2O 5.41, 5.36, 5.25.

0.1443 g getr. Stbst.: 0.3734 g CO_2 , 0.0752 g H_2O — 0.0729 g getr. Stbst.: 0.1888 g CO_2 , 0.0394 g H_2O . — 0.1855 g getr. Stbst.: 13.7 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{19}H_{18}O_3N_2$ (322). Ber. C 70.81, H 5.60, N 8.69.
Gef. > 70.58, 70.63, > 5.83, 6.04, > 8.57, 8.98.

Die getrocknete Substanz schmilzt bei 228—230°. Sie gibt mit gewöhnlichem Strychninolon (a) gemischt eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes; die krystallwasserhaltige sintert schon lange vorher, schmilzt auch bisweilen 10—20° niedriger als die getrocknete Substanz. Beim Vorliegen sehr massiver Krystalle kann man bisweilen, besonders beim Eintauchen in ein vorgewärmtes Bad bei 160° Schmelzen unter Aufschäumen und Wiedererstarren beobachten. Der zweite Schmelzpunkt liegt dann um 225—228°.

Der Stoff ist in Wasser und den organischen Mitteln erheblich leichter löslich als die a-Form. Er löst sich leicht in Chloroform und Eisessig, schwerer in Aceton, Alkohol, Essigester, Benzol, wenig in Äther. Von heißem Wasser verlangt er etwa 300 Tle. und krystallisiert daraus in langen, prismatischen Nadeln, die ebenfalls ein Molekül Wasser enthalten. (Gef. 5.15 %.)

Er ist in verdünnten Säuren und Alkalien nicht löslich; er zeigt die Strychnin-Reaktion.

Zur Bestimmung der optischen Aktivität diente die Lösung der wasserfreien Substanz in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{20} = - \frac{0.48^{\circ} \cdot 2 \cdot 100}{1.06 \cdot 2.46} = - 36.8^{\circ} \text{ I.} - 37.3^{\circ} \text{ II.}$$

Für Strychninolon(a) ist bei gleicher Konzentration

$$[\alpha]_D^{20} = - 112.4^{\circ}.$$

Nebenprodukt $C_{19}H_{20}O_4N_2$ der Strychninolsäure-Spaltung.

Die Isolierung dieses Körpers und die Trennung vom Strychninolon (b), die auf Grund seiner Löslichkeit in Laugen möglich ist, sind schon oben beschrieben. Die Ausbeute war recht gering: 0.35 g aus 40 g Säure.

Zur Analyse diente die aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte Substanz. Sie enthielt lufttrocken kein Krystallwasser.

0.1004 g Stbst.: 0.2467 g CO_2 , 0.0487 g H_2O . — 0.1409 g Stbst.: 10.1 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ (340). Ber. C 67.06, H 5.88, N 8.23.
Gef. » 67.01, » 5.55, » 8.20.

Der Körper sintert von 260° an und schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens von 280 — 290° unter Zersetzung. Er löst sich in etwa 300 Tln. heißem Wasser und krystallisiert daraus zu $\frac{2}{5}$ in langen, rechtwinkligen Prismen. Von heißem Alkohol verlangt er 80 Raumteile zur Lösung, etwas weniger von Methylalkohol; in warmem Essigester und Aceton ist er schwerer löslich, in Chloroform ziemlich leicht, in Eisessig leicht.

Der Körper löst sich leicht in sehr verdünnter Natronlauge; durch Chloroform läßt er sich daraus, wenn auch schwer, extrahieren, wie der Gehalt des so isolierten Strychninols (b) an Nebenprodukt zeigt. Er wird hingegen von Sodalösung und wäßrigem Ammoniak nicht aufgenommen, auch nicht von verdünnten Säuren. Das Verhalten gegen *n.*-Lauge und 5-*n.* Salzsäure in der Hitze konnte aus Mangel an Material noch nicht untersucht werden.

Oxydation des Acetyl-strychninols.

Die Darstellung des Acetylderivates erfolgt besser als mit Acetylchlorid¹⁾ durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, da im ersteren Falle leicht ein chlorhaltiges Produkt entsteht:

Das getrocknete Strychninolon wird mit 5 Raumteilen Anhydrid und 0.1 Tl. geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann dampft man im Vakuum zur Trockne und wäscht den festen Rückstand mit lauwarmem Wasser aus, dem Chloroform noch eine geringe Menge Substanz entzieht. Die Ausbeute beträgt 90—95% der Theorie.

Das Derivat zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und einmaligem aus Methylalkohol den unveränderlichen Schmp. 241 — 243° , während früher 226 — 228° gefunden²⁾ wurde. Die sonstigen Eigenschaften stimmen überein. Die Analyse des Esters wurde wiederholt.

Zur Feststellung der optischen Aktivität diente die Lösung der Substanz in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{17} = - \frac{4.02 \cdot 100 \cdot 2}{1.06 \cdot 4.49} = - 169.2^\circ \text{ (I)} - 168.3^\circ \text{ (II)}.$$

Zur Oxydation wurde teils rohes, teils ganz reines Acetylstrychninolon verwendet. Die Ergebnisse waren stets, wenigstens qualitativ, die gleichen.

10 g des Derivates wurden unter gelindem Erwärmen in 1 l Aceton gelöst. Nach dem Abkühlen auf 12 — 15° trug man in die Lösung unter fortwährendem Turbinieren 15 g feingepulvertes Kaliumpermanganat ($10 \frac{0}{2}$) in

¹⁾ B. 43, 2428 [1910].

²⁾ Die Angabe 126 — 128° beruht auf einem Schreib- oder Druckfehler.

3 Portionen von je 5 g ein. Der erste Anteil war schon nach einer halben Stunde verbraucht, der zweite nach $1\frac{1}{2}$ weiteren Stunden, der letzte nach noch 4 Stunden; bisweilen blieb aber trotz längeren Stehens Permanganat übrig. Die Temperatur wurde auf $10-15^{\circ}$ gehalten.

Man filtrierte, gewöhnlich am nächsten Tage, den Manganschlamm ab, deckte mit Aceton und saugte trocken. Dann trug man ihn unter Schütteln bei 0° in eine Mischung von 300 ccm wäßriger, schwelliger Säure und 500 ccm Chloroform ein. Nach beendeter Auflösung trennte man das Chloroform ab und schüttelte die wäßrige Schicht noch zweimal mit je 300 ccm aus. Die vereinigten Auszüge wurden mit Natriumsulfat geklärt und im Vakuum eingedampft.

Es gelang nicht, aus dem sirupösen Rückstand, etwa durch Aufnehmen in Alkohol oder in anderer Weise, eine krystallisierte Säure zu isolieren, die der Acetyl-brucinolonsäure hätte entsprechen können. Das Ausbleiben der Eisenchlorid-Reaktion sprach ebenfalls für die Abwesenheit eines derartigen Produktes.

Man nahm deshalb den ganzen Rückstand wieder in je 100 ccm Wasser und Chloroform auf und ließ aus einer Bürette unter Umschwenken $\frac{1}{10}$ -Kaliumbicarbonat-Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zutließen. Dann wurde die untere Schicht abgetrennt und die Salzlösung mit weiteren 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Verarbeitung dieser Auszüge wird unten beschrieben.

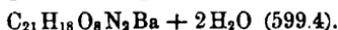
a) Bariumsalz, $C_{21}H_{18}O_8N_2Ba$.

Die wäßrige Lösung versetzte man mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion und schaltete sie, um die Chloroformreste zu entfernen, in geeigneter Weise ans Vakuum. Der klar gewordenen Flüssigkeit fügte man die dem Kaliumbicarbonat äquivalente Menge 2-n. Bariumchlorid-Lösung zu.

Nur ausnahmsweise fiel dabei ein geringer Niederschlag von Bariumsulfat aus; in der Regel blieb die Lösung noch kurze Zeit klar, und erst bei leichter Erschütterung oder Reiben mit dem Glasstab setzte Krystallisation ein, die sehr rasch eine voluminöse Abscheidung eines spießförmige Nadeln bildenden Bariumsalzes lieferte. Man filtrierte es nach 2-stündigem Stehen in Eis ab, wusch es mit kaltem Wasser chlorfrei, dann noch mit Aceton.

Die so erhaltene Substanz war analysenrein und diente im lufttrocknen Zustand zu den Bestimmungen:

0.1386 g Subst. verloren unter 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd bei 130° langsam 0.0081 g H_2O . Beim längeren Liegen an der Luft wurden 0.0076 g wieder aufgenommen.



Ber. C 42.03, H 3.70, N 4.67, Ba 22.91, H_2O 6.08.

Gef. » 41.80, 42.27, » 2.93, 3.79, » 5.08, 4.89, » 22.60, » 5.84.

Die Ausbeute an Bariumsalz aus je 10 g Acetyl-strychninolon betrug 4.1—7 g. Die Unterschiede mögen durch die verschiedene Reinheit des Ausgangsmaterials oder auch durch andre Umstände bedingt sein.

Das Bariumsalz ist sogar in heißem Wasser äußerst schwer löslich; der Unterschied der Löslichkeit in der Hitze und in der Kälte ist nur sehr gering. Auch durch Zusatz von Alkohol kann man nur verschwindende Mengen der anfangs aufgelösten Substanz wieder gewinnen. Das Salz gibt die Strychnin-Reaktion und schmeckt bitter. Unter dem Einfluß gewisser Verunreinigungen färbt es sich leicht schwach rosa.

Die freie Säure in kristallisierter Form zu erhalten, gelang nicht. Man erhält sie bei der Isolierung aus dem Salz als gelben, später grünlichen Sirup von stark saurer Reaktion, der in Wasser und Chloroform leicht löslich ist. Sie scheint nicht sehr beständig zu sein; wenigstens nahm eine in Alkohol gelöste Probe nach einiger Zeit eine smaragdgrüne Färbung an.

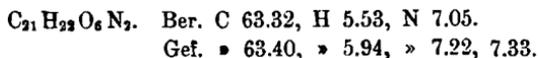
b) Körper $C_{21}H_{22}O_6N_2$: Dihydroxy-acetyl-strychninolon.

Die bei der Bicarbonat-Chloroform-Trennung der Oxydationsprodukte erhaltenen Chloroform-Auszüge wurden mit Natriumsulfat geklärt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der schwach gefärbte Rückstand war bei Verwendung von gereinigtem Acetyl-strychninolon sofort kristallinisch, bei der von rohem Derivat mußte mit wenig Alkohol angerieben werden. Die Ausbeute war in beiden Fällen 1 %. Das Rohprodukt wurde zunächst durch Digerieren mit Chloroform gereinigt. Beim Umlösen aus 150 Tln. heißem Alkohol erhielt man den größten Teil der Substanz in massiven, sechsseitigen Prismen wieder.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd Wasser. Bei mehrtägigem Stehen an der Luft wurde genau die gleiche Menge wieder aufgenommen.



0.1272 g tr. Sbst. (d. U.): 0.2957 g CO_2 , 0.0680 g H_2O . — 9.05 mg tr. Sbst. (d. U.): 0.554 ccm N (17° , 762 mm). — 7.40 mg tr. Sbst. (d. U.) 0.463 ccm N (15° , 752 mm).



Das Produkt sintert von 220° an und schmilzt bei 232° . Mit Acetyl-strychninolon gemischt, gibt es eine starke Erniedrigung.

Es löst sich nicht in Benzol, sehr wenig in Chloroform und Wasser, schwer in Essigester, Aceton und Methylalkohol. Verdünnte Säuren und Laugen nehmen es nicht auf. Es schmeckt bitter und gibt die Strychnin-Reaktion.

c) Neutrales Produkt $C_{21}H_{23}O_4N_2$: Dihydro-acetyl-strychninolon (?).

Dieser Stoff findet sich in der vom Manganschlamm abfiltrierten Acetonlösung. Er wurde daraus durch Abdampfen des Acetons und Anreiben des Rückstandes mit wenig Alkohol, wobei jener krystallinisch wurde, gewonnen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug auch bei Verwendung von umkrystallisiertem Acetylderivat 0.4—0.5 g auf 10 g.

Die Substanz wurde zweimal aus 50 Tln. Essigester oder 40 Tln. Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt glänzende, farblose Prismen oder auch Polyeder (aus Alkohol) vom Schmp. 254—256°.

Bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd änderte sich ihr Gewicht nur unwesentlich.

$C_{21}H_{23}O_4N_2$ (366).

Ber. C 68.85, H 6.01, N 7.65.

Gef. » 69.13, 69.23, 68.33, » 6.38, 6.26, 6.17, » 7.84.

$C_{21}H_{20}O_4N_2$ (364) (Acetyl-strychninolon). Ber. C 69.23, H 5.49.

Die Substanz ist in Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich; von heißem Methylalkohol genügen 25—30 Tle. Aceton löst ziemlich leicht. Verdünnte Säuren und Laugen nehmen nicht auf.

Die Verschiedenheit der Substanz von Acetyl-strychninolon geht auch aus der Bestimmung der Drehung des polarisierten Lichtes hervor, wozu eine Lösung in Eisessig diente:

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{1.28 \cdot 100}{1.06 \cdot 4.24} \cdot 2 = -56.9^\circ.$$

**226. St. Opolski und A. Weinbaum:
Über Bromierung des Phenyl-acetonitrils¹⁾.**

(Eingegangen am 27. April 1914.)

Das Phenyl-acetonitril unterliegt beim Bromieren bei höherer Temperatur, wie Reimer²⁾ bewiesen hat, der Seitenketten-Substitution. Es war also anzunehmen, daß die Bromierung bei Zimmertemperatur zu Kernbromiden führen würde. Die von uns angestellten Versuche haben aber das erwartete Resultat nicht bestätigt.

Das Phenyl-acetonitril wird durch das Brom in Chloroform- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung bei Zimmertemperatur in Gegenwart von

¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt.

²⁾ B. 13, 742 [1880]; 14, 1797 [1881].