

216. Hermann Leuchs und Carl Taube: Über die Einwirkung von Halogen auf Kakothelin und verwandte Körper.
(Über Strychnos-Alkaloide, XXXXII.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Juni 1921.)

Die Behandlung von Kakothelin, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, HNO_3 , mit Brom in größerer Menge (3 Mol.) und in der Hitze liefert in beträchtlicher Ausbeute¹⁾ die Säure von Hanssen²⁾, $C_{19}H_{22}O_6N_2$, als Hydrobromid. Die Umsetzung erfolgt unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Brompikrinen und ist sehr verwickelt. Durch die Einwirkung von Brom in der Kälte konnten wir Zwischenprodukte fassen, die vielleicht den Gang der Abbaureaktion und die Natur der Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ weiter aufzuklären erlauben werden.

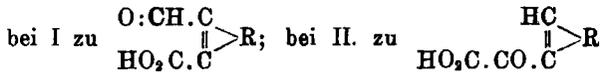
Kakothelin gab so ein krystallisiertes, aber ziemlich veränderliches Produkt $C_{21}H_{23}O_8N_3Br_2$, das sich von der Kakothelinbase durch ein Mehr von je einem Molekül Wasser und Brom unterscheidet, wobei dieses Halogen auf Jodkalium in der Kälte jodabscheidend wirkt. Außer einer Anlagerung in der angedeuteten Weise kommt noch salzartige Bindung von HBr und Aufnahme von HO.Br an den Nitrochinonkern in Frage. — Eine tiefgehende Veränderung dieses Molekülteiles ist jedenfalls erfolgt; denn einerseits gibt der Körper beim Kochen mit Wasser Brompikrin, wohl unter Beteiligung einiger Moleküle und andererseits wird das perbromidartig gebundene Brom durch schweflige Säure nicht einfach zusammen mit dem Wasser wieder abgelöst. Dann müßte nämlich die violette Farbreaktion der Kakothelinbase auftreten, was nicht der Fall ist. Man erhielt vielmehr eine rein gelbe Lösung und daraus gelbliche Blättchen, die lufttrocken analysiert die Formel $C_{21}H_{23}O_8N_3, HBr + 6H_2O$ hatten gegenüber $C_{21}H_{21}O_7N_3, HNO_3$ des Kakothelins; also 1 Mol. Wasser mehr. Man konnte sie leicht aus heißer *n*-HBr umkrystallisieren, aber nicht aus warmem Wasser, da darin sofort Kohlendioxyd entwickelt wurde. Das Gleiche trat beim Trocknen des Salzes bei 100° und selbst schon bei 20° im Vakuum ein, so daß es nötig war, außer dem Wasserverlust auch den an Kohlendioxyd zu bestimmen. Das getrocknete Salz, das ebenso wenig wie das mit Wasser erwärmte krystallisierte, hatte die dem Verlust von $1CO_2$ entsprechende Formel $C_{20}H_{23}O_6N_3, HBr$. Ähnlich dem Salz von $C_{21}H_{23}O_8N_3$ verhielt sich die freie Base, die sich aus seiner kalten wäßrigen Lösung durch Dissoziation abschied und mit anderen Säuren die entsprechenden Salze lieferte.

Das Endergebnis der Behandlung des Kakothelins mit Brom und dann mit schwefliger Säure ist die Aufnahme eines Moleküls Wasser in der Art, daß ein leicht zerfallendes Carboxyl entstanden ist. Es ist sicher, daß dieses sich aus einem Carbonyl der Nitrochinongruppe gebildet hat, und seine Bindung an den Rest $CH:C(NO_2).CO_2H$ wäre im Einklang mit seiner Unbeständigkeit. Nun ist es unentschieden, ob im Kakothelin ein *o*- oder ein *p*-Chinon vorliegt. Im ersten Falle würde neben das Carboxyl die Gruppe $HC(O)$. treten, im zweiten $H.C:C.R.$ Nimmt man für den Bromkörper schon Ringöffnung und Carboxyl an, so ergeben sich die Anordnungen I. und II. Der weitere Abbau mit Brom zur Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ von Hanssen,

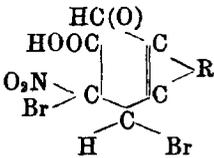
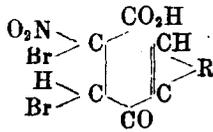
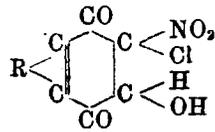
¹⁾ B. 55, 2406 [1922].

²⁾ B. 20, 452 [1897]; R. A. L. [5] 19, 504 [1910].

der außer Kohlendioxyd noch Brompikrin (e) abspaltet, im ganzen also zwei C-Atome, würde



führen, die beide der angegebenen Formel der Säure entsprechen, ebenso wie der bei Abspaltung von $\text{O}_2\text{N.C:Br}_2\text{H}$ berechnete Verbrauch von Brom dem tatsächlich nötigen gleichkommt.

I. aus *o*-Chinon.II. aus *p*-Chinon.

III.

Die Hanssensche Säure erscheint demnach als eine γ -Aldehydo- oder α -Ketosäure. Daß sie ein und nur ein Carboxyl mehr enthielt als das Kakothelin mit einer solchen Gruppe, ist durch ihre Veresterung zu Mono- und Diestern³⁾ nachgewiesen worden, aber keine Reaktionen haben bisher für die Anwesenheit einer Aldehyd- oder Ketogruppe gesprochen. Diese Frage bleibt also noch zu klären.

Auch beim Methyl-kakothelin, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3:(\text{CH}_3)\text{NO}_3$, dessen Abbau mit Brom in der Hitze⁴⁾ das Brommethylat der Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ geliefert hatte, entstand in der Kälte ein kristallisiertes Zwischenprodukt. Es hat die Formel $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_3\text{Br}_2) < (\text{CH}_3)\text{Br}$ und kann das aufgenommene Brom und Wasser nur an die C-Atome des Chinonkerns angelagert haben, da der basische Stickstoff hier durch das CH_3Br abgesättigt ist. Dadurch wird die gleiche Addition von Br_2 auch für den Körper aus Kakothelin bewiesen.

Die Reduktion des Brommethylats mit schwefliger Säure gab unter bestimmten Bedingungen gelbe Krystalle, die ganz oder zum größten Teil aus $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_3) < (\text{CH}_3)\text{Br}$ bestanden, aber beim Trocknen oder Erhitzen mit Wasser Kohlendioxyd verloren und dann der Formel $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_3) < (\text{CH}_3)\text{Br}$ entsprachen. In diesem Falle ließ sich das um CO_2 ärmere Produkt gut umkristallisieren und die Formel durch die Analyse bestätigen.

Ferner ergaben sich in einem dritten Fall, der schon früher⁵⁾ untersucht, aber z. T. falsch gedeutet worden war, die gleichen Umsetzungen. Es handelt sich dabei um das Nitrochinon aus Brucin-sulfonsäure I, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{N}_3\text{S}$, also eine Sulfonsäure der Kakothelinbase oder vielmehr ihr inneres Salz. Es lieferte mit Brom in der Kälte den kristallisierten Körper $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_{11}\text{N}_3\text{SBr}_2$. Bei dessen Reduktion mit schwefliger Säure entstand ein Produkt $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_9\text{N}_3\text{S}$, so daß schon dabei Kohlendioxyd abgespalten worden war. Im Gegensatz zu den anderen Beispielen ließ sich hier durch stärkere Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein salzsaures Amin der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}_2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ gewinnen. Sie ergibt sich durch Übergang von NO_2 in NH_2 und Abspaltung von Wasser, wohl aus: $\text{NH HO}_2\text{C. zu: N.CO.}$ wie in anderen Fällen⁶⁾, und wurde bestätigt durch die Analyse des freien

3) B. 55, 2410 [1922].

4) B. 55, 3948 [1922].

5) B. 56, 503 [1923].

6) B. 55, 3938 [1922].

Amins $C_{20}H_{23}O_6N_3S$. Brom verwandelte den Nitrokörper $C_{20}H_{23}O_9N_3S$ in einen bromhaltigen der Formel $C_{20}H_{23}O_{10}N_3SBr_2$ oder $C_{20}H_{25}O_{10}N_3SBr_2$, was einer Aufnahme von $Br.OH$ und Ersatz von H gegen Brom oder Anlagerung von H_2O und Br_2 entspricht.

Beim Kakothelin und Methyl-kakothelin wurde auch die Einwirkung von Chlor in der Kälte untersucht. In beiden Fällen entstanden gut kristallisierte Körper: $C_{21}H_{23}O_8N_3Cl_2$ und $C_{22}H_{25}O_8N_3Cl_2$. Die erste Formel ist ähnlich der des bromhaltigen Produktes, aber die zweite unterscheidet sich von der entsprechenden durch einen Mindergehalt von H . In der Tat aber verhält sich der erste Körper wie auch der zweite chemisch ganz anders als die Bromprodukte. Beide sind viel beständiger als diese, sie können aus warmem Wasser umkristallisiert werden und geben erst beim Kochen Chlorpikrin(e). Schweflige Säure, die sie nicht in die Nitrochinone oder Hydrochinone zurückverwandelt, führt sie in Bromwasserstoffsäure nicht in dieselben Salze über wie die Bromkörper. Dies müßte aber bei analoger Bindung des Halogens der Fall sein. Daher nehmen wir eine salzartige des einen Chloratoms zu $:N \begin{matrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ und $:N \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix}$ an und halten es für wahrscheinlich, daß sich das zweite in Form unterchloriger Säure an den Nitrochinonkern etwa zu III. angelagert hat.

Kakothelin und Brom.

2 g Nitrat wurden durch kurzes Erhitzen in 120 ccm Wasser gelöst und bei 20° unter Umschütteln mit 34—40 ccm gesättigtem Bromwasser versetzt. Der amorphe Niederschlag löste sich zunächst immer wieder, kristallisierte aber schließlich in sternförmigen gelblichen Nadeln. Man saugte bei 0° ab, deckte mit Eiswasser und trocknete auf Ton: 1.4—1.6 g. Das Filtrat gab mit mehr Bromwasser ein unreines nur z. T. kristallisiertes Produkt.

Der Körper verlor bei 20° (und 35°) 7.9—6.8%, bei 75° trat schon Zersetzung ein. $C_{21}H_{23}O_8N_3Br_2$ (605).
Ber. C 41.65, H 3.80, Br 26.45, N 6.94. Gef. C 41.37, 41.58, H 3.99, 4.27, Br 25.85, N 6.48.

Der Stoff macht aus Jodidlösung Jod frei. Beim Kochen mit Wasser entsteht Brompikrin, mit HBr fallen dann 5% rechtwinklige Krystalle anscheinend des Hydrobromids der Säure von Hanssen.

Reduktion von $C_{21}H_{23}O_8N_3Br_2$.

4.5 g reiner Bromkörper⁷⁾ lösten sich in 45 ccm Wasser oder $n-HBr$, die mit Schwefeldioxyd gesättigt waren, unter geringer Erwärmung. Die kargelbe Flüssigkeit schied bald schiefer- oder dreiseitige Täfelchen ab, die man nach dem Stehen über Nacht bei 0° absaugte und mit $n-HBr$ deckte. Ihre Menge war 2.8 g. Man erhielt sie aus 10 R.-Tln. warmer $n-HBr$ zu $9/_{10}$ in gelblichen drei- bis sechsseitigen Blättchen.

Bei 100° und 15 mm verloren sie 24.04—24.08%.

$C_{20}H_{23}O_6N_3.HBr$ (482).
Ber. C 49.79, H 4.98, N 8.71, Br 16.60. Gef. C 49.92, 49.59, H 5.10, 4.86, N 8.66, Br 16.28.

Das getrocknete Salz kristallisiert nicht mehr aus $n-HBr$; in der Tat hatte sich Kohlendioxyd abgespalten. Auch bei 20° ließ sich das Wasser nicht ohne Verlust daran austreiben.

⁷⁾ Auch die amorphen Fraktionen lieferten etwas kristallisiertes Produkt.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab:

$C_{21}H_{23}O_8N_3, HBr + 6H_2O$ (634). Ber. C 39.75, H 5.68, $6H_2O + CO_2$ 23.97, CO_2 6.94.
Gef. » 39.40, » 5.81, » 24.10, » 6.80.

Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich, bald scheiden sich bromfreie Nadeln ab. Beim Erwärmen damit entweicht Kohlendioxyd, während es in *n*-HBr ganz beständig ist: Silbernitrat gibt nur eine Trübung, in der Hitze braunes Silber. Bei Gegenwart von Salpetersäure fällt schon in der Kälte reichlich Bromsilber. Die vorher erhitzte wäßrige Lösung gibt weder mit HBr das krystallisierte Salz noch reduziert sie Silbernitrat.

Mit Bromwasser bildete sich ein amorpher Stoff, der allmählich Brompikrin entwickelte. Das lufttrockne Salz enthielt nach der Titration mit Lackmus als Indicator zwei saure Gruppen, das bei 100° getrocknete ($C_{20}H_{23}O_6N_3, HBr$) nur eine.

Die freie Säure schied sich aus 1 g Bromid in 10 ccm Wasser mit der berechneten Menge Natriumacetat bei 0° zu 65% in feinen Nadeln oder Prismen ab. Man wusch sie mit Eiswasser, Aceton und Äther.

Der Verlust bei 100° und 15 mm war 18,8% H_2O und CO_2 .

$C_{20}H_{23}O_6N_3$ (401). Ber. C 59.85, H 5.73. Gef. C 59.51, H 6.06.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz unter Umrechnung bei Annahme des Verlustes von 21,2% als Wasser und 1 Mol. CO_2 ergab:

$C_{21}H_{23}O_8N_3$ (445). Ber. C 56.63, H 5.16. Gef. C 56.61, H 5.50.

Die freie Base gab mit 2-*n*-HCl glänzende Blättchen des Hydrochlorids (Analysen), deren Verlust bei 100° 26% betrug; mit Salpetersäure ziemlich schwer lösliche, domatische Prismen, während das Sulfat sich nicht abschied.

Die weitere Reduktion des Körpers mit Zinn und Salzsäure lieferte nichts Faßbares.

Methyl-kakothelin und Brom.

4 g des Nitrats wurden in 200 ccm Wasser auf dem Wasserbade rasch gelöst, auf 5° abgekühlt und mit 100 ccm gesättigtem Bromwasser versetzt. Es fiel ein amorpher Niederschlag, der beim Reiben schnell kleine gelbe Prismen bildete. Man saugte bei 0° ab, wusch mit Eiswasser und preßte auf Ton ab: 4,2 g.

$C_{22}H_{26}O_8N_3Br_3 + 3H_2O$ (754).

Ber. C 35.01, H 4.24, Br 31.84, $3H_2O$ 7.16. Gef. C 34.88, H 4.18, Br 31.54.

Der Verlust des lufttrocknen Stoffes bei 15° und 15 mm über P_2O_5 war 6,2%, dann war die Abnahme zu gering. Höhere Temperatur veränderte die Substanz. In organischen Mitteln und Wasser ist sie kaum löslich. Aus Jodidlösung macht sie sofort Jod frei. Kochendes Wasser zersetzt sie unter Brompikringeruch.

Reduktion von $C_{22}H_{26}O_8N_3Br_3$.

1 g Bromkörper, der in 10 ccm absol. Alkohol aufgeschlämmt war, wurde zu einer angewärmten Lösung von Schwefeldioxyd in 20 ccm absol. Alkohol gefügt und mit 10 ccm nachgespült. Der größte Teil löste sich dabei, worauf man von dem schmierigen Satz schnell abgoß und bei 0° krystallisieren ließ. Es schieden sich (bisweilen nach einer amorphen Fällung) 0,5 g zu Sternen vereinigte Spieße ab, die noch feucht auf Ton abgepreßt wurden.

Das Präparat verlor bei 100° (oder 125°) und 15 mm 10.56–10.92–11.23%. Die getrocknete Substanz ergab:

$C_{21}H_{26}O_6N_3Br$ (496). Ber. C 50.81, H 5.24. Gef. C 50.45, 51.17, H 5.11, 5.64.

Der Trockenverlust entspricht nach der Formel $C_{21}H_{26}O_6N_3Br + CO_2 + H_2O$ (538) (ber. $CO_2 + H_2O$ 11,1%) der Abspaltung von 1 Mol. CO_2 (qualitativ nachgewiesen) außer 1 H_2O .

Das getrocknete (auch bei 20°) Produkt gab nicht mehr die ursprünglichen Krystalle. Diese sind in heißem Alkohol oder Methylalkohol leicht löslich, in Wasser mit saurer Reaktion sehr leicht löslich, und spalten beim Erwärmen Kohlendioxyd ab. Silbernitrat fällt in der Kälte nur bei Gegenwart von Salpetersäure Bromsilber; beim Erhitzen wird jenes reduziert.

Aus der ursprünglichen oder der getrockneten Substanz erhielt man durch Aufnehmen in wenig Wasser und Versetzen mit Aceton gelbe, fast rechtwinklige Blättchen. Man löste sie für die Analyse aus 6 Teilen Wasser von 100° zu Blättchen um, die man auf Ton trocknete.

Sie verloren bei 100° und 15 mm 11.4% Wasser ohne CO₂.

0.1241 g getr. Sbst.: 0.2304 g CO₂, 0.0621 g H₂O.

C₂₁H₂₆O₆N₃Br (496). Ber. C 50.81, H 5.24, Gef. C 50.64, H 5.56.

Das Salz reduziert Silbernitrat nicht mehr und gibt mit Wasser erhitzt kein Kohlendioxyd. Die weitere Reduktion von C₂₂H₂₆O₈N₃Br oder C₂₁H₂₆O₆N₃Br mit Zinn und Salzsäure führte nicht zu krystallisierten Produkten.

»Nitrochinon-hydrat« aus Brucin-sulfonsäure I und Brom⁸).

Die alte Formel des Produktes mit Brom C₂₁H₂₃O₁₁N₃SBr₃ ist analog der des Körpers aus Kakothelin und Brom. Die Reduktion des Bromkörpers mit schwefliger Säure hatte gelbliche bromfreie Krystalle geliefert.

Ihre Analyse ergab nun nach dem Umlösen: Verlust bei 95° (und 130°) und 15 mm 10.5–11%.

C₂₀H₂₃O₉N₃S (481). Ber. C 49.91, H 4.78, N 8.73.

Gef. C 49.72 (d. U.), 49.66, 49.91 (getr. Sbst.), H 5.02 (d. U.), 4.91, 5.16, N 8.69 (alt. Bestimm.).

Die alten Werte waren infolge eines durch Jod verunreinigten Rohres für C etwa 1% zu hoch ausgefallen, so daß die falsche Formel C₂₁H₂₃O₉N₃S angenommen worden war. Die Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt schon bei der Reduktion. Beim Umlösen konnte nur ganz wenig Kohlendioxyd nachgewiesen werden.

Zinn und Salzsäure reduzierten den Nitrokörper zu einem salzsauren Amin. Die neuen Analysen des lufttrockenen Salzes ergaben die alten Werte, doch muß eine neue Formel gewählt werden. Beim Trocknen bei 100° im Vakuum trat keine Veränderung von Löslichkeit, Krystallform usw. ein.

C₂₀H₂₃O₆N₃S, HCl + 3 H₂O (523.5). Ber. C 45.84, H 5.73, Cl 6.78, 3 H₂O 10.30.

Gef. C 45.23, 45.37, H 5.58, 5.93, Cl 6.86, 3 H₂O 10.10.

(alt. Bestimm.) Gef. C 45.28, H 5.70, 3 H₂O 9.92.

Die etwas zu niedrigen Werte für C erklären sich durch den vielleicht etwas höheren H₂O-Gehalt und durch einen geringen an Asche, der bei einer Probe 0.5% war.

Um die Formel des Hydrochlorids sicher zu stellen, bereiteten wir aus 0.3 g Salz mit 1.5 ccm *n*-Acetat in 5 ccm Wasser das freie Amin: 0.2 g. Diese lösten sich in 5 ccm heißem Wasser leicht, nach dem Eindunsten im Exsiccator waren zur Lösung 200 Tle. Wasser von 100° nötig. Man erhielt in der Kälte farblose Prismen, die man auf Ton trocknete.

Ihr Verlust bei 100° und 15 mm war 4.84% (Ber. 1 H₂O 4%).

0.0670 g getr. Sbst.: 0.1368 g CO₂, 0.0344 g H₂O.

C₂₀H₂₃O₆N₃S (433). Ber. C 55.43, H 5.34. Gef. C 55.69, H 5.70.

Der Nitrokörper C₂₀H₂₃O₉N₃S hatte mit Brom ein krystallisiertes Produkt geliefert.

⁸, B. 56, 503 [1923].

Auf Ton getrocknet, verlor es bei 20° (und 95°) und 15 mm 1.75—2.6 % (alt. Bestimm. 2.05 %).

$C_{20}H_{25}O_{10}N_8SBr_2$ (659). Ber. C 36.42, H 3.79, N 6.37.

Gef. C 36.34, 36.70, H 3.65, 3.71, N 6.40 (alt. Bestimm.).

$C_{20}H_{23}O_{10}N_8SBr_2$ (657). Ber. C 36.53, H 3.50.

Kakothelin und Chlor.

1 g Nitrat löste man bei 90° schnell in 100 ccm Wasser, filtrierte und leitete bei 0° 2—4 Min. Chlor ein. Die fast farblose Flüssigkeit schied auf Reiben gelbe verwachsene schildförmige Blättchen ab, die mit Eiswasser nachgewaschen und 1 Stde. auf Ton im Dunkeln getrocknet wurden: 0.85 g.

Der Verlust bei 20° und 15 mm über P_2O_5 im Dunkeln war 9.15 % und 9.31 %/o. Keine Farbänderung dabei.

$C_{21}H_{22}O_8N_3Cl, HCl + 3H_2O$ (570).

Ber. C 44.21, H 5.09, $3H_2O$ 9.47. Gef. C 44.37, H 5.09, $3H_2O$ 9.60.

$C_{21}H_{22}O_8N_3Cl, HCl$ (516). Ber. C 48.84, H 4.46, Cl 13.76. Gef. C 48.71, H 4.84, Cl 13.88.

Der Körper löst sich in organischen Mitteln kaum, in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem ziemlich, bei nicht zu starkem und langem Erhitzen ohne Chlorpikrin-Geruch, und scheidet sich dann wieder in schönen Blättchen ab. Jodkalium-Stärke-Papier wird nicht gebläut. Silbernitrat gibt (auch mit HNO_3) in der Kälte keine Fällung, erst in der Hitze Chlorsilber und dann braunes Silber.

0.5 g lösten sich in 5 ccm *n*-HBr mit SO_2 gelb auf, ohne daß sich auch auf Impfen der Körper $C_{21}H_{23}O_8N_3$, HBr (aus Kakothelin und Brom) ausschied.

Die Chlorverbindung löste sich in 20 R.-Tln. 3-*n*. HNO_3 in der Kälte auf und alsbald fielen viel­flächige, sechsseitige Krystalle, die nur mit Säure gewaschen und auf Ton abgepreßt wurden. Das Filtrat enthielt kaum freie Salzsäure.

$C_{21}H_{23}O_8N_3Cl_2, HNO_3 + H_2O$ (597).

Ber. C 42.22, H 4.35, H_2O 3.02. Gef. C 41.76, H 4.74, H_2O 3.80.

Das Wasser wurde im Vakuum bei 20° und 60° ausgetrieben, ohne völlige Konstanz. Bei 95° trat schon starke Zersetzung ein. Das Nitrat löste sich in reinem Wasser wieder auf, und es krystallisierten die Blättchen des Ausgangsmaterials.

Methyl-kakothelin und Chlor.

Man löste 1 g ohne Kochen in 50 ccm heißem Wasser und leitete bei 0—5° etwa 2 Min. Chlorgas in die Flüssigkeit, bis sie sich aufhellte und eine Gallerte (oder Krystalle) fiel, die auf Zusatz von 50 ccm Wasser und Reiben in gelben rechteckigen oder domatischen Prismen krystallisierte. Man wusch sie mit Eiswasser und trocknete 1 Stde. im Dunkeln auf Ton: 0.85 g.

$C_{22}H_{25}O_8N_3Cl_2 + 5H_2O$ (620).

Ber. C 42.58, H 5.66, $5H_2O$ 14.52, Cl 11.45. Gef. C 42.34, H 5.71, $5H_2O$ 14.46, Cl 11.77.

Das Wasser wurde durch Trocknen über P_2O_5 unter 15 mm bei 20° im Dunkeln entfernt. (1—2 Tage). Die Substanz wurde dabei rötlich, an feuchter Luft wieder rein gelb, ebenso und völlig krystallisiert mit Wasser.

Analyse der getrockneten Substanz:

$C_{22}H_{25}O_8N_3Cl_2$ (530).

Ber. C 49.81, H 4.72, Cl 13.40. Gef. C 50.00, 49.94, H 4.65, 4.82, Cl 13.46.

Der Körper läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen aus etwa 20 Tln. heißem Wasser zu fünfseitigen Tafeln oder zuckerhutartigen Prismen umkrystallisieren. Kocht man längere Zeit, so tritt Chlorpikrin-Geruch auf, und in der Kälte erfolgt schlechte oder gar keine Krystallisation. Das Gleiche

tritt nach dem Trocknen bei zu hoher Temperatur, besonders am Licht und bei nicht ganz reinen Präparaten ein. Absol. Alkohol löst den Stoff nicht.

Silbernitrat fällt (auch mit HNO_3) erst in der Hitze Chlorsilber, später braunes Silber, Jodkalium-Stärke-Papier wird nicht gebläut. Schweflige Säure gibt eine gelbe Lösung ohne Violettfärbung. Der Körper löst sich in 3-n. Salpetersäure und es scheiden sich dafür flache Nadeln wieder ab.

217. K. v. Auwers und H.-G. Allardt:

Weitere Untersuchungen über die Alkylierung des Indazols.

(Eingegangen am 23. April 1924.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Alkylierung des Indazols zu 1- oder 2-Derivaten oder Gemischen von beiden führen kann, und der Verlauf der Reaktion sowohl von den Versuchsbedingungen wie von der Natur der verwendeten Halogenalkyle abhängt. Da die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes möglicherweise Ergebnisse liefern konnte, die zur Klärung von Problemen der Tautomerie und der Valenzbeanspruchung beitragen konnten, haben wir diese Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt. Es sei vorweg bemerkt, daß wir zu endgültigen Feststellungen hierbei noch nicht gelangt sind, denn es hat sich noch mehr als früher erwiesen, daß die Verhältnisse ungewöhnlich verwickelt sind, und man die letzten Ursachen der Erscheinungen noch nicht mit Sicherheit zu erkennen vermag. Wir geben daher im Folgenden hauptsächlich die Tatsachen wieder und knüpfen theoretische Betrachtungen nur so weit daran, als dies zum Verständnis erforderlich scheint.

Von den früheren Beobachtungen erschien besonders bemerkenswert, daß aus Indazol-silber und Jodalkylen je nach deren Art entweder 1- oder 2-Alkyl-indazole entstehen, wobei jedoch das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte durch äußere Bedingungen weitgehend verschoben werden kann. Um zu prüfen, ob dies eine Eigentümlichkeit des Silbersalzes sei, oder dieselbe Erscheinung auch bei anderen Metallderivaten des Indazols auftrate, haben wir außer dem bereits bekannten Quecksilber-Derivat noch das Kalium- und Natriumsalz des Indazols dargestellt und alle diese Verbindungen unter möglichst gleichförmigen Bedingungen mit Jodäthyl zur Umsetzung gebracht. Da bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion zu langsam oder gar nicht erfolgte, wurden die Salze in trockenem Toluol aufgeschlämmt und mit der $1\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge Jodäthyl so lange gekocht, bis die Umsetzung vollendet war. Das in jedem Fall entstandene Gemisch der Isomeren zerlegte man in bekannter Weise mit Hilfe der Pikrate.

Es wurden erhalten:

	aus Silbersalz	Quecksilbersalz	Kaliumsalz	Natriumsalz
2-Pikrat	46 und 42	51	39	36 und 31 %
1- "	54 und 58	49	61	64 und 69 %

Aus den Alkalisalzen entsteht also mehr 1-Derivat, und man könnte hieraus auf eine ungleichartige Struktur der verschiedenen Salze schließen. Auch die inzwischen festgestellte Tatsache, daß das Silber- und das Natriumsalz des Indazols mit Säurechloriden in vielen Fällen verschie-

¹⁾ Auwers und Schaich, B. 54, 1738 [1921].