

Schmelzpunkts-Depression miteinander und liefern die gleiche Acetylverbindung.

0.1082 g Sbst.: 0.3137 g  $\text{CO}_2$ , 0.0559 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Ber. C 79.12, H 5.49. Gef. C 79.10, H 5.78.

Acetylverbindung: Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat erhält man eine Diacetylverbindung. Sie läßt sich aus verd. Eisessig oder besser aus Benzol umkrystallisieren und schmilzt bei  $186^\circ$  zu einer klaren Flüssigkeit. Die Diacetylverbindung wird auffallend schwer wieder verseift. Durch einstündiges Kochen mit 10-proz. alkohol. Kali wird sie nicht verändert; erst bei längerem Kochen mit 40-proz. Kali wird das Amin zurückgebildet. Da die am Carbazol-Stickstoff haftenden Säurereste sehr leicht wieder abgespalten zu werden pflegen, dürften beide Acetylreste am Amin-Stickstoff stehen.

Wir überzeugten uns, daß das aus 1-Nitro-carbazol gewonnene und das synthetische 1-Amino-carbazol die gleiche Diacetylverbindung liefern.

0.1287 g Sbst.: 0.3412 g  $\text{CO}_2$ , 0.0592 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 72.18, H 5.26. Gef. C 72.33, H 5.15.

## 261. Hermann Leuchs und Seizo Kanao: Über den Zerfall des Dihydro-brucinonsäure-azids (Über Strychnos-Alkaloide, XXXXIII).

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

(Eingegangen am 20. Juni 1924.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt<sup>1)</sup>, daß sich der Abbau der Säure-azide von Curtius auch bei den Oxydationsprodukten des Brucins und ihren Derivaten verwenden läßt. Es konnte so aus dem Oxim der Brucinonsäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_2$  auf dem Wege über Ester, Hydrazid und Azid durch Verkochen ein Körper  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_2$  gewonnen werden, der als das Hydrat eines Ketoxims erscheint, das sich vom Brucinolon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_2$ , durch Austausch von  $:\text{CH}(\text{OH})$  gegen  $:\text{C}(:\text{N}.\text{OH})$  ableitet. Es fragt sich nun, ob wirklich diese vermutete Beziehung der zwei Körper besteht. Die Voraussetzung dafür wäre, daß die Spaltung der Brucinonsäure in Glykolsäure und Brucinolon und der Abbau des Brucinonsäure-oxim-azids dieselben beiden C-Atome des Brucin-Skeletts entfernt. Leider ist weder bei der Brucinonsäure noch bei ihrem Oxim eine Spaltung durch Lauge möglich gewesen, so daß hier keine auf den verschiedenen Wegen gewonnene Produkte verglichen werden konnten.

Wir haben deshalb den Azid-Abbau zunächst bei der Dihydro-brucinonsäure versucht, die durch *n*-Lauge bei  $100^\circ$  glatt zu Iso-brucinolon und Glykolsäure aufgespalten<sup>2)</sup> wird.

Die Darstellung des Hydrazids aus dem früher beschriebenen Dihydro-brucinonsäure-äthylester<sup>3)</sup> bot keine Schwierigkeiten. Mit 1 Mol. salpetriger Säure lieferte es in salzsaurer Lösung 75% des Azids, das in feinen Nadeln auskrystallisierte. Beim Erhitzen mit Wasser bis auf  $100^\circ$  entwickelte es Gas ( $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ ), und es trat ein Geruch nach Formaldehyd und Stickstoffwasserstoffsäure auf. Um die zurückgebildete Dihydrosäure (25%) zu binden, versetzte man mit Bicarbonat und erhielt durch Ausziehen mit Chloroform 25% krystallinisches Produkt. Es ließ sich aus Wasser oder Alkohol umkrystallisieren und seine Analyse ergab die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$  eines Iso-brucinolon-hydrats. Es war jedoch nicht identisch mit dem aus Iso-brucinolon und Salzsäure erhaltenen

<sup>1)</sup> B. 56, 1782 [1923].

<sup>2)</sup> B. 45, 220 [1912].

<sup>3)</sup> B. 56, 1784 [1923].

Hydrat<sup>4)</sup>, das sich leicht in sehr verd. Salzsäure und in verd. Lauge löst, während das neue Hydrat nur in Lauge eine geringe Löslichkeit besitzt. Es gleicht in diesem Verhalten qualitativ einem Brucinolonhydrat, dem sog. Nebenprodukt I, das bei der Brucinolsäure-Spaltung neben Brucinolon in geringer Menge entsteht<sup>5)</sup> und durch Erwärmen mit *n*-Lauge 50% Brucinolon<sup>6)</sup> liefert. Die gleiche Behandlung des neuen Hydrats lieferte jedoch nicht das erwartete Isobrucinolon, es scheinen sich sehr geringe Mengen Brucinolon b zu bilden. Hingegen zeigte sich Ähnlichkeit bei der Acetylierung. Es entstand hier wie dort<sup>7)</sup> unter Aufnahme anscheinend nur eines Acetylrestes ein krystallisiertes Derivat, so daß sich also das zweite Hydroxyl, das als alkoholisches, vielleicht tertiäres, angenommen wird, nicht verestert haben mußte. Auch seine Abspaltung als Wasser ist nicht erfolgt, weshalb auch so kein Übergang zu einem Derivat des Isobrucinolons, zu seiner Acetylverbindung eingetreten ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dihydro-brucinonsäure-hydrasid.

2.8 g Äthylester der Dihydro-säure vermischte man mit 1.12 g Hydrazin-hydrat (4 Mol.) und fügte auf dem Wasserbade 10 ccm absol. Alkohol zu. Beim Wegkochen des Alkohols wurde die Masse flüssig und erstarrte schließlich wieder. Man behandelte mit 50 ccm Alkohol in der Hitze und saugte den Niederschlag heiß ab: 2.5 g. Das Filtrat gab in der Kälte noch 0.1 g. Beide Fraktionen lösten sich leicht in *n*-HCl und schmolzen nach Sintern bei 185—190° schaumig.

Für die Analyse löste man aus 350—400 R.-Tln. absol. Alkohol zu derben sechsseitigen oder rechtwinkligen Prismen um.

Der Verlust bei 95° und 15 mm war 8.5—9.0%.

$C_{23}H_{28}O_7N_4$  (472). Ber. C 58.48, H 5.93. Gef. C 58.81, 58.43, H 6.04, 6.17.

Der Körper ist in Aceton, Chloroform unlöslich, in heißem Wasser reichlich löslich. Die Lösung reagiert neutral und scheidet rhomboedrische Tafeln ab, die um 100—110° stark sintern oder schmelzen, wieder fest werden, bei 185° sintern und gegen 205° aufschäumen. Das Hydrasid löst sich leicht in verd. HCl oder HNO<sub>3</sub>; später scheiden sich sechsseitige Blättchen der Salze aus, besonders mit Alkohol.

Dihydro-brucinonsäure-azid und sein Abbau zu  $C_{21}H_{24}O_6N_3$ .

2 g Hydrasid ( $\frac{4}{1000}$  Mol.) löste man bei 0° in 80 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl (2 Mol.) und fügte 0.32 g Natriumnitrit in wenig Wasser langsam zu. Es fiel dabei eine geringe Menge rötlicher Schmiere, von der man abgoß. Die Lösung ließ man 2 Stdn. bei 5—15° stehen. Auf Reiben fielen dann voluminöse feine, farblose Nadeln (1.4 g) aus, die man absaugte. Für das Verkochen brachte man das Azid noch feucht in 100 ccm Wasser und erhitze im Bade 1 Stde. bis auf 100°. Unter Entwicklung von Stickstoff und Geruch nach HN<sub>3</sub> und Formaldehyd entstand eine klare rötliche Lösung, die man bei 0° mit 10 ccm *n*-KHCO<sub>3</sub> versetzte und viele Male mit Chloroform auszog. Dessen krystallinisch gewordenen, dann sehr schwer löslichen Rückstand (0.5 g = 25%) krystallisierte man aus 400 R.-Tln. heißem absol. Alkohol mit Tierkohle unter Einengen zu 0.4 g klaren tafelig polyedrischen Krystallen um.

<sup>4)</sup> B. 45, 3417 [1912]. <sup>5)</sup> B. 42, 3707 [1909], 45, 213 [1912].

<sup>6)</sup> B. 45, 215, 2660 [1912]. <sup>7)</sup> B. 54, 2188 [1921].

Der Verlust bei 95° und 15 mm war 1.8—1.9%.

$C_{21}H_{24}O_6N_2$  (400). Ber. C 63.00, H 6.00, N 7.00. Gef. 62.68, 62.94, H 6.13, 6.12, N 7.04.

Eine aus 200 Tln. heißem Wasser umkrystallisierte Probe bildete glänzende spitzige Blättchen, die sich von 260° an bräunten und bei 295° (unt. Zers.) schmolzen.

Sie verloren bei 95° i. Vak. 13.2—14.4% Wasser.

Gef. C 62.75, 62.96, H 6.22, 6.34.

Die Probe aus Alkohol sinterte von 260° an, ohne bis 300° zu schmelzen.

Der Körper ist in heißem Aceton, Essigester, Chloroform sehr wenig löslich. Das Hydrat ist in Eisessig zuerst leicht löslich, dann in der Kälte schwer, in der Hitze leicht; Wasser fällt rechtwinklige derbe Prismen. Weder *n*-HCl, noch *n*-KHC<sub>3</sub> löst, *n*-Lauge nur wenig. 5-*n*. HNO<sub>3</sub> nimmt rot auf ohne Krystallisation.

Der Körper hatte in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{1.18^\circ \times 200}{2.50 \times 1.055} = + 89.4^\circ.$$

Die erwähnte rötliche Schmiere und das Filtrat der Nitrosierung enthielten ebenfalls noch Azid. Ihre Verarbeitung in der gleichen Weise lieferte noch einige Prozent des Körpers  $C_{21}H_{24}O_6N_2$ . Die gesamten Bicarbonatlösungen geben mit Salzsäure 0.5 g Dihydro-brucinonsäure.

#### Acetylierung von $C_{21}H_{24}O_6N_2$ .

Während sich 0.2 g in 4 ccm Essigsäure-anhydrid bei 100° nicht lösten, trat dies bald ein nach Zusatz von 0.1 g geschmolzenem Natriumacetat. Nach 1 Stde. zersetzte man mit Wasser und löste die abgeschiedenen Krystalle (0.16 g) aus 20 R.-Tln. absol. Alkohol zu schwach gelblichen acht- oder sechsseitigen Blättchen um.

Sie verloren lufttrocken bei 95° und 15 mm 3.8—4.6—4.65%. (Ber.: 1 H<sub>2</sub>O: 3.91%.)

0.0889 g getr. Sbst.: 0.2030 g CO<sub>2</sub>, 0.0499 g H<sub>2</sub>O.

$C_{23}H_{26}O_7N_2$  (442). Ber. C 62.44, H 5.88, N 6.34. Gef. C 62.27, H 6.06, N 6.01.

$C_{25}H_{28}O_8N_2$ . Ber. C 61.98, H 5.79, N 5.79.

Der Ester sintert von 200° an und schmilzt (auch nach dem Trocknen) bei 208—210°. Er ist in Chloroform, Eisessig sehr leicht löslich, in Aceton ziemlich leicht, (rechtwinklige Prismen 210—212°), schwer in Essigester.

Getrocknet zeigte er in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{2.36^\circ \times 200}{4.7 \times 1.06} = + 94.8^\circ.$$

Verhalten von  $C_{21}H_{24}O_6N_2$  gegen Salzsäure und Natronlauge.

0.1 g erhitzte man mit 2.5 ccm 12-*n*. HCl 1 Stde. auf 100°. Die Lösung hinterließ nach dem Eindunsten im Exsiccator eine grünliche amorphe Substanz, ein Hydrochlorid, das in Wasser und 5-*n*. HCl leicht löslich war und auch mit Bicarbonat keine Krystalle lieferte.

Während der Körper  $C_{21}H_{24}O_6N_2$  selbst mit 8 Mol. *n*-NaOH beim Erwärmen auf 100° (1/4 Stde.) nur zum Teil gelöst wurde, verschwand er völlig, als man 0.2 g mit 1 ccm *n*-Lauge (2 Mol.) und 60 ccm Wasser 1/4 Stde. kochte. Aus der neutralisierten Lösung fiel nichts mehr und Chloroform zog sofort den ganzen Stoff aus; 0.15 g. Er krystallisierte zu 1/4 beim Anreiben mit Alkohol (230—275°) und lieferte beim Umlösen aus viel heißem wenig prismatische und weißförmige Krystalle vom Aussehen des Brucinolons b. Für dessen Vorliegen sprachen auch der Schmelzpunkt, gegen 262°, und die rote Abscheidung mit 5-*n*. HNO<sub>3</sub>.