

wurde abfiltriert und mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrate läßt sich noch etwas Säure gewinnen. 52 g, d. h. 67.2% der Theorie.

0.1896 g Sbst.: 0.3638 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O. — 0.1318 g Sbst.: 24.3 ccm N (18°, 733 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29. Gef. C 52.34, H 4.31, N 20.86.

Die Angaben von Kirpal bezüglich der Eigenschaften der β-Aminocollinsäure kann ich vollkommen bestätigen.

#### Chinolinsäure-imid.

225 g der gepulverten Chinolinsäure wurden im abgewogenen Destillierkolben mit 250 g Essigsäure-anhydrid versetzt und auf dem Wasserbad unter Umrühren bis zur Lösung erwärmt. Dann wurde, während ungefähr 3 Stdn., so viel Essigsäure und Essigsäure-anhydrid abdestilliert, bis das Thermometer im Innern des Kolbens 160° zeigte. Sodann wurde das abdestillierte Essigsäure-anhydrid bis zum Gewicht von 120 g ergänzt, dann 140 g Acetamid zugefügt und auf dem Paraffinbade 8 Stdn. bei 120° bis 125° erhitzt.

Das auskrystallisierte Imid wurde nach dem Zerreiben im Mörser abfiltriert und mit Eisessig und Wasser gewaschen. Aus dem ersten Filtrate kann man, nach dem Abdestillieren des Essigsäure-anhydrids unter vermindertem Druck, noch etwas Imid gewinnen. Zwecks Reinigung wurde das gepulverte Imid in 1 l heißem Wasser suspendiert und nach dem Erkalten abfiltriert. Die Ausbeute beträgt 150 g, d. h. 75% der Theorie.

0.1749 g Sbst.: 0.3723 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O. — 0.1228 g Sbst.: 20.7 ccm N (15°, 728 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 56.75, H 2.70, N 18.92. Gef. C 56.59, H 2.64, N 19.14.

Das Imid schmilzt nach dem Auskrystallisieren aus Eisessig bei 233°. Im übrigen treffen die Angaben von Kirpal zu.

Lwów, im Juni 1925.

### 319. Hermann Leuchs (zum Teil mit Karl Taube): Oxydationsversuche mit der Hanssenschen Säure. (Über Strychnos- Alkaloide, XXXV.).

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

(Eingegangen am 4. Juli 1925.)

Nachdem für die Säure C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, die Hanssen<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Bromwasser auf Kakothelin, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, gewonnen hatte, eine einfachere und ergiebige Darstellung<sup>2)</sup> ausgearbeitet worden ist, unternahmen wir es, diesen Körper der Brucin-Reihe weiter durch Oxydation anzugreifen und abzubauen.

Wir ließen zunächst Ozon in kalter wäßriger Lösung einwirken. Da ein mögliches Erzeugnis dieses Mittels das Amin-oxyd hätte sein können, stellten wir dieses durch Erhitzen der alkalischen Lösung der Säure mit Wasserstoffsperoxyd her. Es wurde als Hydrobromid C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, HBr + 2 H<sub>2</sub>O isoliert, das feine Nadeln bildete und größere Löslichkeit in heißer n-HBr zeigte als das Salz der Ausgangssäure.

<sup>1)</sup> B. 20, 452 [1897].

<sup>2)</sup> H. Leuchs und Mitarbeiter, B. 55, 2403 [1922].

Das Ozon wirkte auf die Säure nur langsam ein. Aus der Reaktionslösung ließen sich indes 15—20% prismatische Krystalle gewinnen, die nach der C- und H-Bestimmung unter Aufnahme von 4 O-Atomen aus der Säure entstanden zu sein schienen. Doch führten verschiedene Beobachtungen zu der Erkenntnis, daß nichts anderes vorlag als das Nitrat der Hanssenschen Säure. N-Analyse und Nachweis der Salpetersäure bestätigten dies. Der Stickstoff-Gehalt des Sauerstoffs hatte also bei der Ozonisation diese Säure gebildet und die Aminosäure  $C_{19}H_{22}O_6N_2$  sie gebunden. An unveränderter Säure wurden noch 30% als Hydrobromid zurückerhalten. Die 50% oxydierter Stoff lieferten in keiner Weise etwas Verwertbares.

Ein besseres Ergebnis brachte die Oxydation der Aminosäure mit Brom in Bromwasserstoffsäure. Obgleich in ähnlicher Weise die Säure selbst aus Kakothelin entsteht, ging sie oder vielmehr das zunächst abgeschiedene Perbromid-Hydrobromid bei längerem Erhitzen mit 3 Mol. Brom unter völliger Veränderung in Lösung. Es ließen sich dann als anscheinend einziges krystallisierbares Produkt etwa 35% eines anderen Hydrobromids mit verschiedener Krystallform und Löslichkeit in heißer *n*-Bromwasserstoffsäure isolieren. Nach seiner Formel  $C_{19}H_{22}O_8N_2$ ,  $HBr + 3 H_2O$ , die auch durch die Darstellung des schönen Nitrats  $C_{19}H_{22}O_8N_2$ ,  $HNO_3 (+ 1 \text{ bis } 2 H_2O)$  und der freien Aminosäure  $C_{19}H_{22}O_8N_2 + H_2O$  bestätigt wurde, ist eine Aufnahme von zwei O-Atomen erfolgt.

Eine Deutung dafür gibt die Annahme, daß an die leicht reduzierbare C:C-Bindung<sup>3)</sup> der Hanssenschen Säure zwei Hydroxyle herangezogen worden sind. Dann müssen aber an anderer Stelle zwei H-Atome entfernt sein. Eine noch einfachere Möglichkeit ist die Oxydation einer Anordnung  $^{VI}C_2:C=C:C_2^{VI}$  zu einem Diketon  $^{VI}C_2:CO/OC:C_2^{VI}$  mit bleibendem Zusammenhalt. In der Tat reagierte die neue Säure nun im Gegensatz zu der von Hanssen leicht mit Hydroxylamin; es wurde in guter Ausbeute ein Monoxim  $C_{19}H_{23}O_8N_3$ , HCl gewonnen und so wenigstens eine Ketogruppe nachgewiesen.

Es war erwartet worden, aus der Säure  $C_{19}H_{22}O_6N_2$  mit Brom dasjenige weitere Abbauprodukt des Kakothelins zu erhalten, das zugleich mit ihr in geringer Menge entsteht<sup>3)</sup> und die Formel  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ , HBr hat. Da es aber weder selbst noch als Verbindung mit schwefliger Säure isoliert werden konnte, scheint es sich nicht auf dem Wege über die Hanssensche Säure zu bilden.

### Beschreibung der Versuche.

Amin-oxyd<sup>d</sup>er Säure  $C_{19}H_{22}O_6N_2$  (T.).

Man erwärmte 1 g Säure mit 20 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 3%, fügte 2.5 ccm *n*-Lauge (1 Mol.) zu und während des 5 Min. langen Kochens noch 2.5 ccm, da ein Verbrauch von Alkali stattfindet. Nach dem Abkühlen fällte man mit 3 ccm 9-*n*. HBr farblose Nadeln: 0.9 g. Sie lösten sich leicht in 10 Raum-Tln. heißer *n*-HBr. Aus 20 Raum-Tln. erhielt man 0.75 g feine, farblose Nadeln oder dünne Prismen.

Sie verloren bei 78° (und 100°) und 15 mm 6.4—8.8% Wasser. Für 2  $H_2O$  ist 7.1% berechnet.

$C_{19}H_{22}O_7N_2$ , HBr (471). Ber. C 48.41, H 4.90. Gef. C 48.74, 48.41, H 5.25, 5.05.

<sup>3)</sup> B. 55, 2405 und 2403 [1922].

Das Salz ist in heißem Wasser leicht löslich und krystallisiert in feinen Prismen. Mit Silbernitrat gibt es nur eine Trübung, erst beim Kochen oder mit Säure einen Niederschlag.

Ozon und Säure  $C_{19}H_{22}O_8N_2$  (T.).

Man löste 2 g Säure in 200 ccm heißem Wasser und leitete bei 0° 2 Stdn. langsam Ozon durch. Die farblose Flüssigkeit dampfte man zuerst bei 50°, dann im Exsiccator ein. Dabei oder beim Anreiben krystallisierten aus der braun gewordenen Mischung 0.3—0.35 g Bündel von Prismen. Man löste sie aus 5 ccm Wasser zu harten, derben, rechtwinkligen Prismen um.

Sie verloren bei 100° und 15 mm 7.8%, 8.4%, 10%.  
 $C_{19}H_{22}O_8N_2$ ,  $HNO_3$  (437). Ber. C 52.17, H 5.27, N 9.61. Gef. C 52.28, H 5.56, N 8.9.

Die Salpetersäure wurde qualitativ nachgewiesen. Der Körper wurde aus Wasser zum Teil auch in Polyedern erhalten, besonders aber so aus heißer verd. Salpetersäure. Das erste Filtrat der Prismen gab mit Bromwasserstoffsäure 0.7—0.75 g Salz, das ebenso wie alle anderen isolierten Bromide nach Löslichkeit, Krystallform und Analysen das Bromid von  $C_{19}H_{22}O_8N_2$  war (C 49.9, 49.94, 50.05, H 5.4, 5.18, 5.37). Die Mutterlaugen davon hinterließen einen braunen Sirup, dem weder Äther noch Chloroform noch Essigester etwas entzog, und der auch sonst nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

Oxydation der Säure  $C_{19}H_{22}O_8N_2$  durch Brom.

8 g des Hydrobromids erhitzte man mit 48 ccm 2-n. Brom-Bromwasserstoffsäure (6 At.) und 96 ccm Wasser im zugeschmolzenen Gefäße 6 Stdn. unter wiederholtem Umschütteln auf 100°. Der amorphe Niederschlag (Perbromid!) verschwand dabei allmählich. Die hellgelbe Lösung dampfte man im Vakuum ein und nahm den Rückstand in 30 ccm *n*-HBr auf. Daraus krystallisierten 2.4 g Salz, das man absaugte und mit Aceton auswusch. Das Filtrat gab durch Eindampfen, Auswaschen des Rückstandes mit Aceton und Krystallisation des Ungelösten, wenn nötig nach Behandlung mit Tierkohle, aus weniger *n*-HBr noch 0.8 g Salz.

Die ganze Menge löste man aus 20 Raum-Tln. *n*-HBr zu farblosen, tafeligen, dreieitigen oder trapezförmigen Gebilden um: 2.4 g. Man trocknete auf Ton.

Der Verlust bei 100° und 15 mm war 8.6%, 10%, 10.4%.

$C_{19}H_{22}O_8N_2$ , HBr + 3 H<sub>2</sub>O (541). Ber. H<sub>2</sub>O 9.98.

$C_{19}H_{22}O_8N_2$ , HBr (487). Ber. C 46.82, H 4.72, N 5.75, Br 16.44.  
 Gef. „ 46.40, 46.68, „ 4.82, 4.64, „ 5.61, „ 16.82.

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; leicht in heißem. Mit Silbernitrat fällt sofort Bromsilber. Schon 6—8 Raum-Tle. heiße *n*-HBr lösen das Salz, aber bisweilen krystallisieren dabei schwerer lösliche dünne Blättchen, die gegen 30 Raum-Tle. erfordern. Auch beim Abkühlen scheidet sich diese Form häufig aus, geht aber bei längerem Stehen in die derberen Trapeze oder Dreiecke über. Tetraeder-ähnliche Krystalle aus einer Mutterlauge erwiesen sich nach der Analyse gleichfalls als das Hydrobromid.

Zur Umwandlung in das Nitrat versetzte man 1.1 g Bromid in 30 ccm heißem Wasser mit einem geringen Überschuß von Silbernitrat, filtrierte mit Tierkohle klar und fügte Salpetersäure bis zur Normalität zu. Das Nitrat krystallisierte sofort in rechtwinkligen, auch quadratischen, dünnen, glänzenden Blättchen, die man mit *n*-HNO<sub>3</sub> silber-frei wusch: 0.8 g.

Der Verlust bei 100° und 15 mm war 5.5%, 5.3%.

$C_{19}H_{22}O_8N_2$ ,  $HNO_3$  (469). Ber. C 48.62, H 4.90. Gef. C 48.47, H 4.95.

Das Salz löst sich in etwa 10 Tln. heißem Wasser und in 40–50 Tln. heißer  $n$ - $HNO_3$  und krystallisiert aus beiden Mitteln in Blättchen. Die Darstellung der freien Aminosäure mit Silbercarbonat gab nur  $\frac{1}{3}$  Ausbeute. Besser ist es, 1.08 g Bromid in 8 ccm heißem Wasser zu lösen und 2 ccm  $n$ -Lauge zuzufügen. Bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbad krystallisieren dann derbe, glänzende, prismatische Säulen, die man warm absaugt und mit warmem Wasser auswäscht: 0.33–0.35 g (gegen 40%). Durch Einengen erhält man höchstens noch 0.08 g brom-frei. Es ist deshalb vorzuziehen, wieder das Hydrobromid auszufällen.

Zur Analyse löste man in 35–40 Tln. heißem Wasser. Da in der Kälte kaum etwas ausfiel, engte man wieder bei 80° bis zur starken Krystallisation ein, saugte heiß ab und trocknete auf Ton.

0.1102 g Sbst.: 0.2153 g  $CO_2$ , 0.0590 g  $H_2O$ . — 0.1190 g Sbst verloren langsam bei 95° und 130° unter 15 mm 5.7 mg (Konstanz bis auf 0.1 mg).

$C_{19}H_{22}O_8N_2 + 1 H_2O$  (424). Ber. C 53.78, H 5.66,  $H_2O$  4.24. Gef. C 53.28, H 5.95,  $H_2O$  4.80.

Durch Umrechnung ergibt sich:

$C_{19}H_{22}O_8N_2$  (406). Ber. C 56.16, H 5.42. Gef. C 55.98, H 5.68.

#### Oximierung der Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$ .

Man erhitzte 0.43 g freie Säure mit 12 ccm Wasser auf 100°. Auf Zufügung von 0.3 g Hydroxylamin-Hydrochlorid (etwa 4 Mol.) trat völlige Lösung und bald Abscheidung rechtwinkliger Prismen ein. Nach 1 Stde. kühlte man in Eis und vermehrte die Fällung weiter durch Versetzen mit 2 ccm 5- $n$ .  $HCl$ : 0.46 g. Man löste in 20 ccm heißem Wasser und fällte in der Kälte wieder mit 5 ccm 5- $n$ .  $HCl$  Prismen und rechtwinklige Täfelchen: 0.44 g.

Sie verloren bei 95° (und 130°) und 15 mm 9.5–9.6% Wasser.

$C_{19}H_{23}O_8N_3$ ,  $HCl$  (457.5). Ber. C 49.85, H 5.25, N 9.18, Cl 7.76.

Gef. „ 50.31<sup>4)</sup>, „ 5.25<sup>4)</sup>, „ 8.81<sup>4)</sup>, „ 7.54<sup>5)</sup>.

Nach der Analyse liegt das Monoxim vor, das vielleicht noch nicht ganz rein war. Der Körper löst sich in weniger als 20 Tln. heißem Wasser und fällt zur Hälfte in der Kälte ebenfalls als salzsaures Salz aus.

Hrn. Dr W. Rob. Leuchs danke ich für Hilfe bei den Versuchen.

4) durch Umrechnung.

5) getrocknete Substanz.