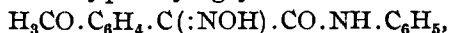


*p*-Methoxyphenyl-glyoximsäure-anilid,

aus Isonitroso-acet-anilid und *p*-Methoxyphenyl-diazoniumchlorid in einer Ausbeute von etwa 45% d. Th. gewinnbar, krystallisiert aus heißem Benzol in hellbraunen Nadelchen vom Schmp. 163—164°.

0.0797 g Subst.: 0.1951 g CO<sub>2</sub>, 0.0385 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.67, H 5.18. Gef. C 66.78, H 5.40.

Das daraus erhaltene *p*-Methoxyphenyl-glyoxylsäure-anilid krystallisiert aus Alkohol in Drusen gelblicher, bei 107° schmelzender Nadeln.

0.0785 g Subst.: 0.2030 g CO<sub>2</sub>, 0.0377 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 70.59, H 5.09. Gef. C 70.55, H 5.37.

Es wird schon in einer Abhandlung von Meisenheimer und Lange<sup>10)</sup> beschrieben, die es nach den Verfahren von Beckmann und Kóstér aus β-4'-Methoxybenzil-7-oxim bzw. anisoyl-ameisensaurem Anilin erhielten.

## 44. Hermann Leuchs und Wilhelm Schmieder:

## Über den Abbau von Derivaten der Brucinonsäure.

## (Über Strychnos-Alkaloide, XXXXVI.)

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

(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

Früheren Versuchen<sup>1)</sup> über den Azid-Abbau von Säuren der Brucin-Reihe lassen wir solche über das Phenyl-hydrizon der Brucinonsäure, ihr Semicarbazon<sup>2)</sup> und ihr bisher nur als Ester bekanntes isomeres Hydrizon<sup>3)</sup> folgen.

Das Phenyl-hydrizon C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> entstand glatt aus der Brucinonsäure, auch der Äthylester C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> und das Hydrazid C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> wurden leicht krystallisiert gewonnen. Hingegen fiel das Azid amorph, lieferte zwar qualitativ die erwarteten Reaktionen, gab aber beim Verkohlen in der Hauptsache nur ein amorphes Produkt, das nicht der Formel C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> entsprach, sondern annähernd dem Hydrat C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Auch eine sehr geringe Menge daraus gewonnener gelblicher Nadeln war nicht der erwartete Stoff.

Das schon bekannte Semicarbazon<sup>2)</sup> gab bei der Veresterung einen anscheinend einheitlichen Monoäthylester C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>. Auch das Hydrazid C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>N<sub>7</sub> und das Azid daraus waren gut krystallisiert. Dieses lieferte durch Verkohlen Krystalle, woraus nach Abtrennung einer amorphen Beimengung das reine Abbauprodukt gewonnen und durch physikalische Eigenschaften, besonders durch die Drehung in Eisessig  $[\alpha]_D^{20} = +322.7^0$  gekennzeichnet werden konnte.

Der Körper hat die Formel C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub> und erscheint als das Semicarbazon des früher beschriebenen Keton-Hydrats C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, das aus dem Hydrizon I des Brucinonsäure-hydrazids erhalten war. Diese Beziehung besteht tatsächlich; denn mit Semicarbazid wurde aus dem Hydrat des

<sup>10)</sup> B. 57, 282 [1924].

<sup>1)</sup> B. 56, 1780 [1923], 57, 1318, 1799 [1924].

<sup>2)</sup> B. 42, 772 [1909]. <sup>3)</sup> B. 57, 1801 [1924].

Ketons das gleiche Derivat gebildet, ebenso wie daraus mit Hydroxylamin das Oxim  $C_{21}H_{23}O_6N_3$  <sup>4)</sup> entstand. Am wichtigsten war uns die Untersuchung der Hydrazon-Derivate.

Das einheitliche Hydrazon der Brucinonsäure, das in Eisessig  $[\alpha]_D^{19} = +238.6^\circ$  zeigte, hatte bei der Veresterung zwei isomere Monoester  $C_{25}H_{30}O_7N_4$  <sup>5)</sup> gegeben, wovon der erste, in Alkohol leichter lösliche, gegen  $182^\circ$  schmilzt und  $[\alpha]_D^{18} = +295.8^\circ$  aufwies, während der zweite schwer löslich ist, bei  $250^\circ$  schmilzt und nach links dreht:  $[\alpha]_D^{25} = -171^\circ$ . Das Hydrazid aus Ester I <sup>6)</sup> schmilzt von  $188^\circ$  bis  $210^\circ$  und hatte  $[\alpha]_D = +380^\circ$ . Das nun gewonnene Hydrazid II,  $C_{23}H_{23}O_6N_6$ , verflüssigte sich von  $220^\circ$  bis  $230^\circ$  und zeigte in Wasser  $[\alpha]_D^{30} = -84.1^\circ$ , so daß die Isomerie bei den Hydraziden erhalten geblieben ist.

Die Einwirkung von salpêtriger Säure auf das Hydrazid II lieferte nun in ähnlicher Weise wie bei Hydrazid I unter Gasentwicklung ein kristallinisches Azid, und daraus entstand beim Verkochen das nach den Eigenschaften, besonders der optischen Drehung ( $[\alpha]_D = +6^\circ$ ) gleiche Hydrat des Ketons  $C_{21}H_{20}O_5N_2$  wie aus Hydrazid I. Die Diazotierung der  $:C:N.NH_2$ -Gruppe zu  $:CO$  hat also die Isomerie wieder aufgehoben, weshalb man schließen muß, daß sie durch diese Gruppe veranlaßt war im Sinne folgender zwei

räumlichen Formeln: 
$$\begin{array}{c} R_1.C.R_2 \\ || \\ H_2N.N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} R_1.C.R_2 \\ || \\ N.NH_2 \end{array}$$
 Demnach wird die frühere

Ansicht über die Isomerie der Ester als eine Umlactamisierung unter Beteiligung der  $:C:N.NH_2$ -Gruppe nach dem Schema:



unzutreffend sein, weil sie der Abspaltung von Stickstoff in beiden Fällen nicht gerecht wird. Diese trat übrigens auch schon bei den isomeren Hydrazon-estern ein, und beide lieferten in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit reichliche Mengen von dem gleichen gewöhnlichen Brucinonsäure-äthylester. So ergibt sich ebenfalls, daß der Hydrazonrest die Ursache der Isomerie ist und die Estergruppe damit nichts zu tun hat, ferner daß in den Hydrazonen nicht etwa ein anderes Carboxyl verestert ist als in der Brucinonsäure.

Aus den in dieser Arbeit bestimmten optischen Drehungen läßt sich manches ersehen. Die Hydrazonensäure mit  $+238.6^\circ$  gehört demnach zum Ester I mit  $+295.8^\circ$  und zum Hydrazid I mit  $+398.5^\circ$ . Dem Hydrazonester II mit  $-171^\circ$  entspricht das Hydrazid II mit  $-56.3^\circ$  (in Eisessig). Der Übergang von Ester in Hydrazid verschiebt die Drehungen also ähnlich nach rechts: um  $102.5^\circ$  und  $114.7^\circ$ . Wenn dieselbe Regelmäßigkeit bei der Veresterung der Säuren bestand, so war entsprechend dem Unterschiede bei Säure I und Ester I von  $57.2^\circ$  für die Säure II eine Drehung von  $-(171^\circ + 57.2^\circ) = -228.2^\circ$  zu erwarten. Bei der Verseifung des Esters II wurde nun eine neue Hydrazone-säure (Nr. II) erhalten, die in Eisessig  $[\alpha]_D = -121^\circ$  zeigte, so daß zwar der Unterschied etwa der vorausgesehene war, nicht aber der Sinn der Änderung.

<sup>4)</sup> B. 56, 1780 [1923].

<sup>5)</sup> B. 57, 1799 [1924].

<sup>6)</sup> B. 57, 1779 [1924].

Weiter scheinen auch das Semicarbazon der Brucinonsäure, ihr Ester und Hydrazid wie das durch Abbau daraus gewonnene Semicarbazon des Keton-Hydrats mit den Drehungen in Eisessig von  $+248.3^{\circ}$ ,  $+231^{\circ}$ ,  $+339^{\circ}$  und  $+322.7^{\circ}$  die gleiche räumliche Anordnung der Semicarbazongruppe zu besitzen wie die Hydrazone Nr. I. Auch hier dreht übrigens das Hydrazid um  $108^{\circ}$  mehr nach rechts als der Ester.

In den vorliegenden Molekülen trägt also die Hydrason- oder Semicarbazongruppe wesentlich zu den hohen Drehungen bei, während sie bei den Verbindungen mit freiem Carbonyl nur mäßige Beträge erreichen. So dreht das Keton-Hydrat  $C_{21}H_{22}O_6N_2$  nur  $+6^{\circ}$ , die Brucinonsäure als Alkalisalz  $-48.5^{\circ}$ , frei  $57.5^{\circ}$  und als Ester  $-77.4^{\circ}$ .

Wir werden diese Verhältnisse gelegentlich weiter verfolgen und beobachten, die alten und neuen Azid-Abbaukörper zu vergleichen mit alten und neuen Alkali-Spaltstoffen der Brucinolsäure, Dihydro-brucinonsäure und verwandter Säuren, nämlich mit den Brucinolonen und ihren Hydraten, wie mit analogen Keton-Derivaten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Phenyl-hydrason der Brucinonsäure.

Man kochte 0.5 g Säure mit 0.34 g Phenyl-hydrazin (3 Mol.) in 20 ccm absol. Alkohol 1 Stde., saugte den entstandenen farblosen, krystallinischen Niederschlag bei  $0^{\circ}$  ab und wusch mit Alkohol und Äther: 0.5 g. Das nach dem Schmelzpunkt und der Löslichkeit in Bicarbonat (ohne Phenyl-hydrazin-Abscheidung) vorliegende freie Hydrason krystallisierte man aus 45 Raum-Tln. heißem Eisessig zu feinen Nadeln um: Ausbeute  $\frac{5}{6}$ .

Der Verlust bei  $95^{\circ}$  im Vakuum war 5.5 %.

$C_{29}H_{30}O_7N_4$  (546). Ber. C 63.74, H 5.50, N 10.26.  
Gef. „ 63.70, 63.47, „ 5.76, 5.79, „ 10.17.

Der Körper sintert von  $215^{\circ}$  an und wird gelb, bei  $225-228^{\circ}$  ist er ganz zusammengesintert, ohne herabzufließen. Er ist in Wasser, Chloroform kaum löslich, sehr wenig in heißem Alkohol (feine Nadeln). Verd. HCl löst nicht, Schwefelsäure und Ferrisalz geben eine blauviolette Lösung mit blauem Ablauf.

#### Äthylester des Phenyl-hydrasons.

Man leitete zu 1 g Säure in 20 ccm absol. Alkohol bei  $0^{\circ}$  so lange Chlorwasserstoff, bis sie gelöst war. Dann ließ man noch 4 Stdn. bei  $0^{\circ}$  stehen und fällte den Ester durch Eiswasser. Man wusch ihn mit Eiswasser, dann mit  $n$ -KHCO<sub>3</sub> nach und krystallisierte die erhaltenen 1.1 g aus 40 Raum-Tln. gewöhnlichem Alkohol zu 0.8 g farblosen Nadeln um.

$C_{31}H_{34}O_7N_4 + 1 H_2O$  (592). Ber. H<sub>2</sub>O 3.03. Gef. H<sub>2</sub>O 3.2, 3.4 ( $95^{\circ}$ , 15 mm).  
 $C_{31}H_{34}O_7N_4$  (574). Ber. C 64.81, H 5.92, N 9.75, 3 AgJ 122.8.  
Gef. „ 64.76, 64.68, „ 6.09, 6.11, „ 9.66, „ 122.5.

Der Ester sintert bei  $180^{\circ}$  und schmilzt bei  $186-188^{\circ}$ . Er löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in heißem absol. Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton. Weder Bicarbonat noch verd. Salzsäure nimmt auf. Die Farbreaktion ist die gleiche wie bei der Säure.

#### Phenyl-hydrason des Brucinonsäure-hydrasids.

Man erhitzte 1 g Ester mit 1 ccm Hydrazin-Hydrat und 4 ccm absol. Alkohol unter Eindampfen, nahm dann in 25 ccm heißem Alkohol auf und

saugte in der Wärme ab. Man gewann so 0.5 g kurze Nadeln vom Schmelzbereich 200—212°, und aus dem Filtrat noch 0.3 g. Umlösen aus 140 Raum-Tln. gewöhnlichem Alkohol (oder 80 Raum-Tln. absolutem) lieferte  $\frac{3}{4}$  haarfeine Nadeln, die nun von 195° bis 204° schmolzen.

Sie verloren ebenso wie die erste Probe bei 95° und 15 mm etwa 5.7%.

$C_{29}H_{32}O_8N_8$  (560). Ber. C 62.14, H 5.72, N 15.00.

Gef. „ 61.81, 61.84, „ 6.02, 5.98, „ 15.15, 14.93.

Das Hydrazid ist in heißem Wasser kaum löslich, schwer in warmem Chloroform (Gallerte). Es löst sich in verd. HCl, Ammoniak fällt wieder amorph.

Zum Abbau behandelte man 0.6 g in 200 ccm  $n/3$ -HCl mit 0.09 g Natriumnitrit. Den amorphen gelben Niederschlag verkochte man wie sonst und gewann unmittelbar 0.4 g amorphen Stoff, der von 195—205° schmolz und gegen 215° aufschäumte.

Er verlor bei 95° etwa 6%.

$C_{27}H_{28}O_8N_4 + H_2O$  (506). Ber. C 64.03, H 5.94, N 11.06.

Gef. „ 63.46, 64.03, 63.86, „ 5.94, —, 5.72, „ 12.28.

Der Körper ist in heißem Methanol ziemlich löslich, leicht in Eisessig und Chloroform, Seine Zerlegung durch 5-n. HCl gab nichts Krystallisierbares. Erst als das Rohprodukt in heißem Benzol aufgenommen und von Ungelöstem abfiltriert war, schieden sich neben amorphem Pulver nach längerer Zeit 2—3% gelbe Nadeln in Drusen ab. Man gewann sie, indem man das Pulver durch Erhitzen löste. Sie verfärbten sich von 245° an und schmolzen bei 260° blasig. Ihre Mikro-Analyse (Gef. C 61.27, 61.25, H 5.91, 5.91) zeigt; daß das erwartete Produkt mit C 66.39, H 5.74 nicht vorliegt.

#### Semicarbazon des Brucinonsäure-äthylesters.

1 g Semicarbazon der Säure<sup>7)</sup> behandelte man in 10 ccm absol. Alkohol bei 0° so lange mit Chlorwasserstoff, bis es gelöst war. Man ließ dann noch  $\frac{1}{2}$  Stde. in Eis stehen, worauf man in kalte Bicarbonat-Lösung goß. Dabei fielen  $\frac{2}{3}$  g in Nadeln und Krystallkörnern aus. Der Mutterlauge entzog Chloroform noch 0.25 g der gleichen Substanz. Man löste aus 450 Tln. heißem Wasser zu domatischen Prismen und Säulen mit beiderseits aufgesetzten vierseitigen Pyramiden um.

Sie verloren bei 100° und 15 mm Wasser.

$C_{26}H_{31}O_8N_5 + 3H_2O$  (595). Ber.  $H_2O$  9.07. Gef.  $H_2O$  9.16.

$C_{28}H_{31}O_8N_5$  (541). Ber. C 57.67, H 5.73, N 12.94. Gef. C 57.52, H 5.80, N 13.12.

Der Ester sintert von 185° an und schmilzt bei 192—196° unter Aufschäumen, die einheitlichen Nadeln aus absol. Alkohol, etwa 6° niedriger. Der Körper ist darin und in Aceton schwer löslich. Die wasserhaltigen Krystalle werden von Chloroform nur langsam aufgenommen, fallen dann aber nicht wieder. Eisessig löst leicht. Kalte verd. Laugen nehmen nicht auf, verd. Salzsäure erst bei größerem Überschuß.

In Eisessig war:

$$[\alpha]_D^{20} = (+4.83^\circ \times 200) : (3.946 \times 1.06) = +231^\circ$$

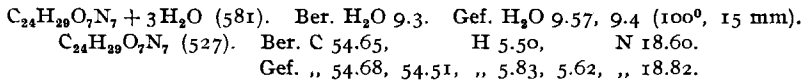
#### Semicarbazon des Brucinonsäure-hydrazids.

1 g Ester wurde mit 1 g Hydrazin-Hydrat und 6 ccm absol. Alkohol 10 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Der Ester löste sich, und beim Eindampfen krystallisierten Nadeln. Man kochte mit 10 ccm absol. Alkohol

<sup>7)</sup> B. 42, 772 [1909]. Das Semicarbazon zeigte in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{20} = (+5.12^\circ \times 200) : (3.89 \times 1.06) = +248.3^\circ$$

auf und saugte sie nach dem Abkühlen ab: 0.8 g. Sie wurden aus 100 Tln. Wasser von 100° zu 0.7 g feinen, seideglänzenden Nadeln umgelöst.



Das Hydrazid sintert gelblich von 235° an, es schmilzt bläsig von 250° bis 260°. Es löst sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Chloroform und Aceton; *n*-Lauge nimmt nicht auf; verd. Salzsäure zunächst leicht, dann fallen feine Nadeln des Salzes. Verd. HNO<sub>3</sub> gibt klar bleibende Lösung. Das Hydrazid reagiert in Wasser neutral.

In Eisessig zeigte es:

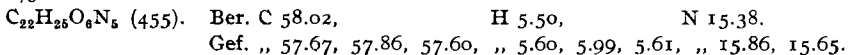
$$[\alpha]_D^{20} = (+6.92^\circ \times 200) : (3.85 \times 1.06) = +339^\circ.$$

#### Abbau des Hydrazids zu C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>.

0.6 g Hydrazid löste man bei 0° vorübergehend in 40 ccm *n*/<sub>5</sub>-HCl (8 Mol.) und gab zur Aufschlammung der Nadeln des Salzes 0.16 g Natriumnitrit (2 Mol.) in Wasser. Nach 1-stdg. Stehen bei 0—15° waren die Nadeln völlig in oktaederähnliche Krystalle oder Sterne daraus übergegangen: 0.55 g. Der neue Körper sinterte von 205° an und schmolz unter Aufschäumen von 220° bis 225°.

Das vorliegende Azid erhitzte man mit 100 ccm Wasser 1 Stde. auf 100°, wobei sich Gas und der Geruch nach Formaldehyd entwickelten. Man versetzte bei 0° mit 10 ccm *n*-KHCO<sub>3</sub>, saugte ab und gewann so 0.48 g kurze, derbe, auch domatische Prismen und Oktaeder, die von 210° an sinterten und von 230° bis 235° schmolzen. Das Produkt war noch sehr unrein; denn beim Auskochen mit 100 ccm Wasser blieben 0.15—0.2 g eines viel schwerer löslichen Stoffes zurück. Es fielen gleich und nach dem Einengen im ganzen 0.24 g farblose, polyedrische, auch oktaedrische Krystalle, die man nochmals aus der nötigen Menge, 80—85 Tln., heißem Wasser umlöste und auf Ton an der Luft trocknete.

Sie verloren bei 95° und 15 mm 11.5, 11.2 und 13.6% Wasser. — Für 3 Mol. sind 10.6% berechnet.



Der Körper schmolz, nach dem Sintern von 210° an, bläsig bei 215—225° und ging gegen 235° hoch. Er ist in *n*-Laugen und *n*-Salzsäure nicht löslich, aber in 5-*n*. HCl. Eisessig löst leicht, warmer Alkohol mäßig leicht, warmes Chloroform oder Methanol ziemlich leicht. Diese Mittel eignen sich nicht zum Umlösen.

In Eisessig ergab sich:

$$[\alpha]_D^{20} = (+7.69^\circ \times 200) : (4.50 \times 1.06) = +322.7^\circ.$$

Das gleiche Semicarbazon wurde auch erhalten, als 0.18 g des Ketons C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub><sup>8)</sup> in 60 ccm absol. Alkohol mit 3 Mol. Semicarbazid gekocht wurden: 0.15 g, die aus 80 Tln. heißem Wasser zu domatischen Prismen und Oktaedern umgelöst wurden. Sie sinterten stark um 220° und schäumten gegen 235° auf, verloren bei 95° und 15 mm 10.5% und zeigten in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{20} = (+5.44^\circ \times 200) : (3.39 \times 1.055) = +304.5^\circ.$$

<sup>8)</sup> B. 57, 1802 [1924].

Das amorphe Nebenprodukt des Abbaus (0.3 g aus 2 Versuchen) reinigte man durch Umlösen aus 80 ccm Methanol unter Einengen: 0.2 g. Es verlor bei 95° im Vakuum 18.2% und gab: C 59.31, H 6.12. Es schmolz von 240 bis 255° blasig. In 5-n. HCl ist es kaum löslich.

Dem Bicarbonat-Filtrat der Verkochung entzog Chloroform geringe Mengen eines Körpers, der aus wenig heißem Wasser in klaren Täfelchen fiel.

#### Hydrazon II der Brucinonsäure.

0.5 g des Hydrazon-esters II (Schmp. 250°) löste man heiß in 50 ccm Sprit, kühlte rasch auf 20° und gab 1 ccm *n*-Lauge zu und nach 1/2 Stde. noch 0.5 ccm. Nach einer weiteren halben Stunde versetzte man mit 0.75 ccm *n*-HCl und verdunstete auf dem Wasserbade bei 40° den Alkohol. Man nahm in 20 ccm Wasser auf und fällte mit 0.75 ccm *n*-HCl die Säure als zuerst amorph, dann krystallinen Niederschlag: 0.4 g. Aus 32 ccm heißem gewöhnlichen Alkohol erhielt man 0.3 g farblose, glänzende, flache Prismen und Nadeln.

Sie verloren bei 100° und 15 mm 2.25 und 2.65%.

$C_{23}H_{28}O_7N_4$  (470). Ber C 58.73, H 5.53, N 11.92. Gef. C 58.38, H 5.72, N 11.89.

Die Säure schmilzt bei 236° hellbraun unter Aufschäumen nach Sintern von 230° an, auch im Vakuum. Sie ist in *n*-Bicarbonat-, *n*-HCl-, *n*-Acetat-Lösung leicht löslich, ziemlich leicht in Chloroform, Eisessig (Nadeln), schwer in Essigester und Wasser. Aus diesem fallen schöne, flache Nadeln und Prismen.

Die Säure zeigte in Eisessig:

$$[\alpha_D^{20}] = (-1.25^\circ \times 200) : (1.96 \times 1.055) = -121^\circ.$$

#### Hydrazid aus Hydrazon II<sup>9)</sup> des Brucinonsäure-esters.

Man erhitzte 0.5 g Ester (Schmp. 250°) mit 0.5 g (oder 0.25 g) Hydrazin-Hydrat und 20 ccm Methanol im Rohr 3 1/2 Stdn. auf 95°, wobei nach öfterem Schütteln Lösung erfolgte. Die noch warm herausgegossene Flüssigkeit schied bald Büschel von Nadeln ab, die man bei 0° abfiltrierte, ohne Luft durchzusaugen: 0.4 g. Der Stoff sinterte um 155—160° stark und ging bei 220—230° hoch. Man löste ihn aus 50 ccm heißem Methylalkohol zu 0.25 g glänzenden, spitzigen Blättchen um, die man auf Ton abpreßte. Sie verhielten sich im Röhrchen wie zuvor.

Der Verlust bei 95° und 15 mm war 6.3, 6.4, 6.5%. Ber.  $CH_4O$  6.2%.

$C_{23}H_{28}O_6N_6$  (484). Ber. C 57.02, H 5.79, N 17.36.

Gef. „ 57.36, 57.05, „ 6.06, 6.12, „ 17.04, 17.3.

Der Körper ist in Wasser leicht löslich. Beim Aufkochen mit Methanol blieben bisweilen kleine Mengen zurück, die nach Sintern um 248° oder 250° unter Gasabgabe schmolzen und in Wasser auch leicht löslich waren: Es dürfte eine alkohol-(wasser-)freie Form des Hydrazids vorliegen. Dieses löste sich in 25 Raum-Tln. gewöhnlichem Alkohol in der Hitze zunächst leicht, dann fielen derbe Körner, die von 50 Raum-Tln. glatt gelöst wurden. In der Kälte krystallisierten derbe, verdruste Täfelchen, die von 225° bis 238° schmolzen und bei 95° 4.9% verloren.

<sup>9)</sup> B. 57, 1801 [1924].

Eine getrocknete Probe aus Methanol zeigte in Wasser 1 und in Eisessig 2:

1.  $[\alpha]_D^{20} = (-0.93^0 \times 200) : (2.19 \times 1.01) = -84.1^0$ .
2.  $[\alpha]_D^{20} = (-1.09^0 \times 200) : (3.65 \times 1.06) = -56.3^0$ .

Das isomere Hydrazid I<sup>9)</sup>, das noch aus 2-proz. wäßriger Lösung in feinen Prismen<sup>10)</sup> fiel, gab hingegen in Wasser 1 und in Eisessig 2:

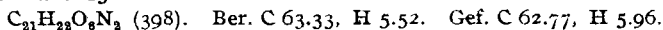
1.  $[\alpha]_D^{18} = (+2.46^0 \times 200) : (1.288 \times 1.005) = +380^0$ .
2.  $[\alpha]_D^{18} = (+8.28^0 \times 200) : (3.923 \times 1.06) = +398.3^0$ .

Diesem starken Unterschiede entsprechend, ergab die Mischprobe der beiden Hydrazide eine Erniedrigung auf 100—120<sup>0</sup>.

### Abbau des Hydrazids Nr. II.

Man fügte zu einer Lösung von 1.05 g Hydrazid (<sup>2</sup>/<sub>1000</sub> Mol.) in 40 ccm *n*/<sub>5</sub>-HCl bei 0<sup>0</sup> 0.32 g Nitrit (2 Mol.) in Wasser langsam zu. Unter Schäumen entstand ein amorpher Niederschlag, den man abfiltrierte: 0.3 g. Aus dem Filtrat krystallisierten in 1—2 Stdn. 0.45—0.5 g derbe Körner. Man verkochte die beiden Niederschläge und das Filtrat für sich und behandelte wie sonst. Der Chloroform-Rückstand gab, mit Methanol aufgenommen, 0.4 g (im ganzen) krystallinisches Pulver, das man mit 10 ccm Eisessig auskochte, worauf man die gebliebenen 0.25 g aus 70—80 Tln. Eisessig zu 0.13 g glänzenden, derben, kurzen Prismen umlöste.

Bei 100<sup>0</sup> und 15 mm kein Verlust.



Der Körper verändert sich über 270<sup>0</sup> wenig, stärker um 300<sup>0</sup>. Er krystallisiert aus etwa 1000 Tln. heißem Wasser in schwach schiefen, vierseitigen Blättchen und derben Prismen. *n*-Lauge löst ziemlich leicht.

Zwei verschiedene Proben zeigten in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{25} = (+0.01^0 \times 200) : (0.61 \times 1.05) = +3.1^0 (\pm 6^0),$$

$$\text{und } [\alpha]_D^{25} = (+0.04^0 \times 100) : (0.63 \times 1.05) = +6^0 (\pm 3^0).$$

Der Vergleichswert für das Keton-Hydrat<sup>11)</sup> aus Hydrazid Nr. I ist:

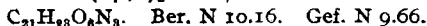
$$[\alpha]_D^{20} = (+0.04^0 \times 200) : (0.94 \times 1.05) = +8.1^0 (\pm 4^0).$$

Es muß demnach die Identität der verschieden gewonnenen Ketone angenommen werden.

Zur Darstellung des Oxims kochte man 0.08 g reines Keton in 40 g Wasser mit 0.3 g Hydroxylaminsalz, 1 ccm *n*-KHCO<sub>3</sub> und 1 g Natriumacetat. Das Keton ging in 1—2 Stdn. in Lösung. In der Kälte fielen 0.07 g Nadeln, die sich in 200 Tln. Wasser von 100<sup>0</sup> lösten und wieder als Nadeln oder als lange, flache Prismen fielen. Sie schmolzen bis 290<sup>0</sup> nicht.

Sie verloren bei 100<sup>0</sup> und 15 mm 11.4% Wasser.

0.0492 g gaben 4.1 ccm N (24<sup>0</sup>, 750 mm).



Es lag also das durch Abbau aus dem Brucinonsäure-oxim gewonnene Produkt<sup>12)</sup> vor.

Der Versuch, das Keton durch Kochen mit Phenyl-hydrazin und Natriumacetat in Alkohol ins Hydrazon zu verwandeln, ergab eine braune Lösung, woraus auch nach Entfernung der Base nichts krystallisierte.

<sup>10)</sup> Früher war diese in Wasser ziemlich schwer lösliche Form, wohl infolge fehlender Impfung, nicht beobachtet worden.

<sup>11)</sup> B. 57, 1802 [1924]. <sup>12)</sup> B. 56, 1782 [1923].

Salpetrige Säure und die isomeren Hydrazon-ester<sup>13)</sup>.

Man ließ auf 1 g Ester I<sup>14)</sup> oder II in 25 ccm Essigsäure von 50% oder Eisessig (bei II) 0.3 g Natriumnitrit in wenig Wasser einwirken. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. versetzte man mit Wasser und Bicarbonat, wobei 0.5 g Nadeln vom Schmelzbereich 137—163° fielen. Durch Ausziehen mit Chloroform und Anreiben des Restes mit Alkohol gewann man noch 0.3 g (Schmp. 130°). Die Fraktionen lösten sich gleichmäßig in 30—35 Raum-Tln. absol. Alkohol, und es fielen  $\frac{5}{6}$  lange Prismen, die nach Sintern bei 130—132° aufschäumten. Verschiedene bei 100° getrocknete Proben zeigten in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{20} = (-1.32^\circ \times 200) : (3.46 \times 1.06) = -72^\circ (1), -69.5^\circ (2), -71.5^\circ (3).$$

Der aus der Keto-säure dargestellte Ester<sup>15)</sup> hatte:

$$[\alpha]_D^{20} = (-1.48^\circ \times 200) : (3.61 \times 1.06) = -77.4^\circ.$$

Der Ester wurde bei 100° und 15 mm nur sehr langsam konstant. Die Brucinonsäure selbst zeigte in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.60^\circ \times 200) : (1.98 \times 1.055) = -57.5^\circ.$$

Bei kurzer Einwirkung von 1.5 Mol. Nitrit bei 0° auf den in 40 Raum-Tln. n-HCl gelösten Ester I waren nach Neutralisieren 70% Nadeln gefallen, die aus 10 Raum-Tln. absol. Alkohol lange Prismen bildeten. Sie sinterten und schmolzen bei 138—140° unter Aufschäumen.

Ihre Drehung in Eisessig war:

$$[\alpha]_D^{18} = (-0.47^\circ \times 200) : (3.86 \times 1.06) = -23^\circ.$$

Der Verlust bei 100° im Vakuum war 5.63—6.04%.

Nach der Analyse lag ein Gemisch von Brucinon- und Hydrazon-säureestern vor, nicht ein isomererer Keto-säureester, wie zunächst geglaubt wurde.

$C_{25}H_{28}O_8N_2$ .	Ber. C 61.98,	H 5.79.
$C_{26}H_{30}O_7N_4$ .	Ber. „ 60.24,	„ 6.02.
	Gef. „ 61.34, 60.9,	„ 6.12, 6.1.

<sup>13)</sup> B. 57, 1800, 1801 [1924].

<sup>14)</sup> Der Ester Nr. I (Schmp. 182°) zeigte in Eisessig:  $[\alpha]^{20} = (+6.31^\circ \times 200) : (4.025 \times 1.06) = +295.8^\circ$ , die zugehörige Hydrazonsäure I (B. 57, 1800 [1924]) =  $(+5.0^\circ \times 200) : (3.954 \times 1.06) = +238.6^\circ$ .

<sup>15)</sup> B. 41, 1717 [1908].