

unlösliche Teil spaltete bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure kein Amino-
orcin ab, wohl aber der in Alkohol lösliche Teil, selbst dann, als er zur Entfernung des
Ausgangsmaterials, vor der Spaltung mit Äther und verd. Salzsäure extrahiert und dann
mit Wasser gewaschen worden war.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem
Universitäts-Bund Erlangen sei auch an dieser Stelle für die Ge-
währung von Forschungsmitteln bestens gedankt.

**364. Hermann Leuchs, Kurt Bender und Werner Wegener:
Über das Verhalten von Abkömmlingen der Hanssenschen Säure
 $C_{19}H_{22}O_6N_2$, besonders bei der Oxydation mit Brom und mit Queck-
silberoxyd (Über Strychnos-Alkaloide, XXXVII.).**

(Eingegangen am 8. Oktober 1928.)

Die aus dem Nitro-chinon Kakothelin $C_{21}H_{21}O_7N_3$, HNO_3 , mit Brom-
Bromwasserstoffsäure erhaltene Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ ¹⁾ wird durch das
gleiche Mittel weiterverändert und in ein Salz $C_{19}H_{22}O_8N_2$, HBr ²⁾ verwandelt.
Dieses zeigt im Gegensatz zum Ausgangsstoff Keton-Reaktionen. Schon
früher wurde ein Monoxim $C_{19}H_{23}O_8N_3$, HCl beschrieben, und wir fügen
nun ein frei und als Hydrochlorid analysiertes Semicarbazon $C_{20}H_{25}O_8N_5$
hinzu.

Es hat sich dabei ergeben, daß nur ein einfaches Oxim und Semicarbazon
entstehen kann, während die erste Theorie die Oxydation von $>C=C<$
zu $>CO\ OC<$ annahm und damit Diketo-Derivate voraussehen ließ.

Die Einwirkung scheint also nach dem anderen Schema verlaufen zu
sein, das eine Anlagerung von 2 Hydroxylen an die mittels Natrium-amalgams
reduzierbare $C=C$ -Bindung vorsieht neben einer Umwandlung der im
Brucin und Kakothelin angenommenen, aber nicht nachweisbaren Gruppe
 $>CH(OH)$ in $>CO$. So würden sich die Bildung eines Monoxims u. s. f.
und die Tatsache erklären, daß keine Sprengung des Moleküls erfolgt ist.

Die Ketogruppe scheint sich übrigens auch bei der Reduktion mit
Natrium-amalgam zu beteiligen. Dabei wurde, nicht ganz glatt, bis 60%
d. Th., ein Dihydro-Derivat $C_{19}H_{24}O_8N_2$, als Hydrobromid und Nitrat
mit vermutlich drei alkoholischen Hydroxylen und unter nicht ganz fest-
gelegten Bedingungen auch ein Hydrat $C_{19}H_{26}O_9N_2$, HBr davon erhalten,
bei anscheinend tiefergehender, vielleicht weiter reduktiver Verwandlung
des Restes.

Von den übrigen 5 O-Atomen ist eines wohl wie in der Hanssen-Säure
selbst in der $:N-CO$ -Gruppe enthalten, während vier ebenso wie dort in
zwei Carboxylen zu suchen sind.

Denn die Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$ gab einen Mono- und Dimethylester,
die frei oder als Nitrat krystallisierten, aber schwächer basisch waren, da
auch die Dimethylverbindung noch neutral reagierte, während alkalische
Reaktion nur das reichlich vorhandene Harz der Mutterlauge aufwies.

¹⁾ B. 20, 452 [1897], 55, 2403 [1922].

²⁾ B. 58, 1730 [1925].

Die Fähigkeit der Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ zur Oxydation ohne Spaltung ist mit der Bildung von $C_{19}H_{22}O_8N_2$, HBr noch nicht erschöpft. Mit einem anderen Mittel, nämlich gelbem Quecksilberoxyd in kochendem Wasser, konnte aus diesem ziemlich glatt, bis zu 77%, ein Salz $C_{19}H_{22}O_9N_2$, HBr gewonnen werden, worin die Basizität der Amino-säure soweit abgeschwächt ist, daß das Salz in wäßriger Lösung fast völlig dissoziiert.

Die Reaktion scheint nun nicht in der Einführung von einem O-Atom zu bestehen, sondern in einer Dehydrierung bei gleichzeitiger Aufnahme von einem Molekül Wasser, wofür die Säure-amid-Gruppe verfügbar ist. In dem analogen Falle der Säure $C_{19}H_{26}O_9N_2$ (vgl. unten) bewirkt Quecksilberoxyd in der Tat den Übergang zu $C_{19}H_{24}O_9N_2$, und weiter muß die Oxydierbarkeit durch das Metalloxyd mit den durch die zweite Brom-Oxydation eingeführten Gruppen zusammenhängen, da vor dieser das Quecksilberoxyd weder von der Hanssen-Säure, noch von ihrem Reduktionsprodukt $C_{19}H_{24}O_6N_2$ reduziert wird.

Demnach kann es sich nur um eine Dehydrierung der neu entstandenen alkoholischen Gruppen zu einem Keton oder zu einem Tautomeren nach Art der Dioxy-maleinsäure handeln, jedoch wurden mit Keton-Reagenzien keine für diese Auffassung verwertbaren Produkte gefaßt, wenn sie auch entstanden sein mögen. Dasselbe Dehydro-Derivat bildete sich auch durch HgO-Oxydation des reduzierten Hydro-Bromids $C_{19}H_{24}O_8N_2$, HBr, und zwar auffallenderweise ohne größeren Verbrauch an Metalloxyd, bei allerdings nur 40% Ausbeute.

Wenn die Annahme richtig war, daß die Anlagerung von Hydroxylen an die mit Natrium-amalgam reduzierbare $C=C$ -Bindung der Hanssen-Säure erfolgt ist, dann mußte bei der analogen Behandlung der reduzierten Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$ mit Brom nur Dehydrierung zum Keton $C_{19}H_{22}O_6N_2$ erfolgen. Der Versuch lieferte jedoch in guter Ausbeute (50%) eine Säure $C_{19}H_{26}O_9N_2$, anscheinend neben geringen Mengen $C_{19}H_{24}O_6N_2$. Man muß wohl auch hier eine Anlagerung von Wasser annehmen; dann sind die weiteren Veränderungen genau die gleichen wie bei der Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ selbst: Dehydrierung und Aufnahme von zwei Hydroxylen, so daß diese an einer anderen $C=C$ -Bindung als an der mit Amalgam reagierenden erfolgt sein muß.

Die Analogie der beiden Oxydationsprodukte zeigte sich bei der Umsetzung mit Quecksilberoxyd, auch der Körper $C_{19}H_{26}O_9N_2$ wurde im Gegensatz zur beständigen reduzierten Säure dehydriert zu $C_{19}H_{24}O_9N_2$, während hier die Anlagerung von Wasser nicht mehr erfolgt, da sie ja schon bei der Brom-Oxydation eingetreten ist.

Wir sind bemüht, die neu entstandenen Gruppen nachzuweisen und so Sicherheit über den Verlauf der Oxydationsvorgänge zu gewinnen.

Die Arbeit enthält noch einige Versuche über die Silbersalze der reduzierten Hanssen-Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$ und der oxydierten: $C_{19}H_{22}O_8N_2$. In beiden Fällen entstand anscheinend nur ein Monosilbersalz. Bei der Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$ setzte sich dieses mit Jodmethyl zu dem Methyl-betaïn $C_{20}H_{26}O_6N_2$ um, ebenso wie bei der Säure von Hanssen selbst. Allerdings war das Betaïn noch mit einem Molekül Methanol verbunden, das selbst bei 130° im Vakuum nur zur Hälfte abgegeben wurde und daher vielleicht chemisch gebunden ist.

Das Salz der Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$ hingegen gab mit Jodmethyl nur den Monomethylester, offenbar weil darin das basische N-Atom soweit abgeschwächt oder neutralisiert ist, daß sich kein Jodmethylat mehr, als erste Stufe zum Betain, bilden kann.

Wir danken Hrn. Dr. F. Kröhnke für Hilfe bei einigen Versuchen.

Beschreibung der Versuche.

Freie oxydierte Hanssen-Säure: $C_{19}H_{22}O_8N_2$.

Die nach Angabe hergestellte Säure³⁾ wurde neu analysiert:

a) bei 130° bis auf 0.2 mg in 6 Stdn. konstant gewordene Säure. Verlust 4.8%.

b) luft-trocken verbrannt: Verlust wie zuvor 4.7%, der an der Luft völlig wieder aufgenommen wurde:

$C_{19}H_{22}O_8N_2$ (406). Ber. C 56.16, H 5.42. Gef. C 56.22, 56.23, H 5.82, 5.76.

Mit Lackmus als Indicator verbrauchte die Säure 1.99 Mol. Lauge.

Die freie Säure wurde auch so gewonnen: 5.4 g Hydrobromid ($1/100$ Mol.) wurden beim Verrühren mit 1.4 g Silbercarbonat bei 0° in kohlen-saurem Wasser bald brom- und silber-frei. Man filtrierte mit Tierkohle und engte im Vakuum stark ein. Durch Erhitzen auf 100° erhielt man 2.9 g brom-freie Krystalle (ber. 4.24 g) und ein rotes, nichts mehr abscheidendes Filtrat. Bromwasserstoff fällt daraus 1 g des Salzes von $C_{19}H_{22}O_8N_2$. (Löslichkeit in *n*-HBr, Krystallform, H_2O und $C + H$).

Das Sulfat der Säure wurde aus dem Bromid durch Umsetzen mit Silbersulfat und Schwefelsäure beim Einengen in Form schiefer vierseitiger Blättchen gewonnen. Aus heißer *n*- H_2SO_4 kam es undeutlich krystallinisch. Auf Ton abgepreßt, verlor es bei 100° und 15 mm 5.4%.

$C_{19}H_{22}O_8N_2, H_2SO_4$ (594). Ber. C 45.24, H 4.76. Gef. C 45.46, H 4.93.

Di- und Monomethylester der Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$.

2 g Bromid kochte man $1/4$ Stde. mit 80 ccm Methanol, das 15% Chlorwasserstoff enthielt, dampfte im Vakuum ein, nahm den Sirup in 10 ccm Eiswasser auf, versetzte mit Bicarbonat und zog öfters mit Chloroform aus. Dieses hinterließ 1.3 g alkalisch reagierenden Stoff. Mit Methylalkohol, wenn nötig nach Einengen, gewann man 0.4–0.9 g Krystalle, die man aus 100 R.-Tln. Methanol unter Einengen wieder zu Nadeln und Prismen umlöste.

Verlust bei 100° und 15 mm: 2.0, 2.4, 1.4%.

$C_{21}H_{26}O_8N_2$ (434). Ber. C 58.06, H 6.00, $(CH_3O)_2$ 14.3.

Gef. „ 57.77, 58.12, „ 6.34, 6.1, „ 14.1, 14.5, 14.5.

Der Di-ester schmilzt bei 225–227° (unt. Zers.). Er reagiert neutral. In heißem Wasser ziemlich leicht löslich, fällt er als krystallines Pulver.

Aus 5 Tln. *n*- HNO_3 von 0° kamen über Nacht $1/2$ – $2/3$ Drusen harter Tafeln, die, mit Aceton und Äther gewaschen, bei 78° und 15 mm 8.4% und 9% verloren.

$C_{21}H_{26}O_8N_2, HNO_3$ (497). Ber. $(OCH_3)_2$ 12.5. Gef. $(OCH_3)_2$ 11.3, 12.2*).

*) Aus heißem Wasser ungelöstes Salz.

Die erste Methanol-Mutterlauge hinterließ ein in Essigester, Aceton, Wasser leicht lösliches Harz. Kochsalz schied ein amorphes Pulver ab, das

³⁾ B. 58, 1730 [1925].

neutral reagierte. Man löste deshalb das Ganze in 5—10 ccm *n*-HNO₃ von 0°. Nach 48 Stdn. hatten sich 0.35 g feine Nadeln abgeschieden.

Mit Aceton gewaschen, verloren sie bei 78° und 15 mm 4.8%, 4.9%, 5.8%, 4.8% Wasser.

C₂₀H₂₄O₈N₂, HNO₃ (483). Ber. C 49.69, H 5.18, OCH₃ 6.42.
Gef. „ 49.42, 49.37, „ 5.26, 5.60, „ 6.37, 6.33.

Aus 20 Tln. heißem Wasser kamen Prismen und längliche Blättchen mit 5.9% OCH₃.

Mono-silbersalz der Säure C₁₉H₂₂O₈N₂.

Aus 2 g Hydrobromid durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen mit 20 ccm Wasser und 4 g Silbercarbonat auf 100° in dunkler Flasche dargestellt, fiel es in der Kälte z. T. in Form farbloser Flocken, z. T. gewann man es durch Einengen im dunklen Exsiccator: 1.4 g. Das Salz ist feucht licht-empfindlich und zersetzte sich beim Umlösen. Der berechnete Ag-Gehalt von 21.05% wurde nicht immer gefunden.

Eine durch Eindampfen im Vakuum erhaltene Probe des Salzes setzte man mit Jodmethyl in Methanol um. Beim Einengen fielen 0.4 g Produkt als Gallerte, das noch etwas Jod gebunden hielt (aus 0.6 g Säure).

Verlust bei 55° im Vak.: 14.2%.

C₂₀H₂₄O₈N₂ (420). Ber. OCH₃ 7.38. Gef. OCH₃ 7.1, 7.0.

n-HNO₃ bei 0° lieferte die feinen Nadeln des Monomethylester-Nitrats, bei 100° die rechtwinkligen Blättchen des Salzes der Säure selbst. Ebenso gab *n*-HBr bei 100° die Trapeze ihres Hydrobromids: Verlust 8.9%; C 46.6%, H 4.99%. Auch das Filtrat von der Gallerte bildete mit *n*-HBr nur dieses Salz: Verlust: 9.07%; C 47.12%, H 4.83%. Ber. C 46.82, H 4.72. Betain-Bildung war demnach nicht festzustellen.

Monoxim der Säure C₁₉H₂₂O₈N₂.

Das wie früher dargestellte Salz (0.46 g) löste man in 20 ccm heißem Wasser mit 0.23 g salzsaurem Hydroxylamin, erhitzte $\frac{1}{2}$ Stde. und fällte bei 0° mit 5-*n*. HCl.

Verlust bei 100° und 15 mm 5.7% und 7.8%.

C₁₉H₂₃O₈N₃, HCl (457.5). Ber. C 49.85, H 5.25, N 9.18. Gef. C 49.96, H 5.37, N 9.28.

0.5 g Salz gaben in 20 ccm warmem Wasser mit 1 ccm *n*-Bicarbonat sofort 0.35 g flache oder derbere Prismen, die aus 150 Tln. Wasser von 110° als fünfseitige kamen.

Sie verloren bei 100° und 15 mm 4.7%.

Ber. 1 H₂O 4.1%.

C₁₉H₂₃O₈N₃ (421). Ber. C 54.16, H 5.47, N 9.98. Gef. C 53.78, H 5.59, N 9.68.

Mono-semicarbazon der Säure C₁₉H₂₂O₈N₂.

Man erhitzte 0.54 g Bromid oder 0.43 g freie Säure mit 10 ccm Wasser und 4 Mol. Semicarbazid-Salz (0.45 g) auf 100°. Die Lösung der Säure schied bald derbe Krystalle ab, die ein Zusatz von 3 ccm *n*-KHCO₃ vermehrte, während sie beim Bromid mit 4 ccm erst fielen. Nach 1 Stde. saugte man warm ab: 0.4—0.43 g. Man löste in 600—800 Tln. Wasser von 100° und

engte auf dem Wasserbade ein. Die erhaltenen Tafeln, vier- oder sechsseitig, und Polyeder verloren bei 100° und 15 mm 8.0 und 7.7%.

$C_{20}H_{25}O_8N_3$ (463). Ber. C 51.84, H 5.40, N 15.12.
Gef. ,, 51.92, 52.06, 51.63, ,, 5.63, 5.67, 5.43, ,, 14.50, 14.60.

Das Nitrat krystallisierte in domatischen Prismen. Man stellte in der Hitze eine Lösung von $\frac{1}{1000}$ Mol. Semicarbazon in 20 ccm n_{20} -HCl mit 0.2 g salzsaurem Semicarbazid her und fällte daraus bei 0° durch 5-n. HCl $\frac{9}{10}$ Polyeder und derbe Tafeln.

Sie verloren bei 100° im Vak. 10.2 und 13.3%.

$C_{20}H_{25}O_8N_3$, HCl (499.5). Ber. C 48.05, H 5.21, N 14.02, Cl 7.11.
Gef. ,, 48.16, 47.77, ,, 5.41, 5.56, ,, 13.7, 13.6, 14.30, ,, 7.26.

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

Man kochte 5.41 g Hydrobromid ($\frac{1}{100}$ Mol.) mit 540 ccm Wasser und 3-mal 2.16 g gelbem Quecksilberoxyd, das man aufgeschlämmt ziemlich schnell zugab, $\frac{1}{2}$ Stde. Nach Lösung und Abscheidung von Quecksilberbromür schien das dritte Molekül nicht mehr zu reagieren. In der Hitze fielen mit 80 ccm n -HBr mehr als 4.2 g Bromür oder 1.5 Mol. Das mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat gab, auf 80 ccm im Vakuum eingengt, bei 0° bis 4.3 g Krystalle und die Mutterlauge noch 0.1 g (ber. 5.57 g). Aus 10 R.-Tln. n -HBr erhielt man sie bei 0° zu mehr als 95% in Form klarer, schief abgeschnittener und domatischer Prismen, die man mit Aceton trocken wusch.

Sie verloren bei 20° oder 100° und 15 mm Wasser:

$C_{19}H_{22}O_8N_2$, HBr + 3H₂O (557). Ber. H₂O 9.7. Gef. H₂O 10.1, 9.95, 9.8.
 $C_{19}H_{22}O_8N_2$, HBr (503). Ber. C 45.33, H 4.57, N 5.57, Br 15.90.
Gef. ,, 45.72, 45.31, ,, 4.74, 4.94, ,, 5.55, ,, 16.15, 15.77, 15.96.

Die Behandlung mit Schwefeldioxyd in kalter oder heißer n -HBr ließ das Salz unverändert.

Das Hydrobromid dissoziierte in warmem Wasser in die freie Säure; es fielen Sphärokrystalle, die man mit 0.9 Mol. Lauge völlig erhielt. Denselben Stoff gewann man gleich bei der Oxydation, wenn man ohne Säure-Zusatz aufarbeitete und nach dem Eindampfen in 25 ccm Wasser aufnahm, in entsprechender Ausbeute. Man löste aus 50 Tln. heißem Wasser zu blumenkohl-artigen Gebilden um, die mit oder ohne Waschen mit Aceton bei 100° und 15 mm 10.6, 10.2, 10.7, 11.06 verloren, bei 130° nichts weiter. Für 3 H₂O (Mol.-Gew. 476) sind 11.34% berechnet.

$C_{19}H_{22}O_9N_2$ (422).
Ber. C 54.03, H 5.21, N 6.64.
Gef. ,, 54.25, 53.87, 54.12*), 54.07**), ,, 5.43, 5.42, 5.51*), 5.38**), ,, 6.56.

*) Aus Methanol. **) Ohne Säure-Zusatz dargestellt.

Die Amino-säure fiel beim Aufkochen mit 100 R.-Tln. Methanol nach Lösung völlig in schiefen Prismen:

$C_{19}H_{22}O_9N_2$ + 2H₂O (458). Ber. H₂O 7.86. Gef. H₂O 8.5 (100° u. 15 mm).

Die Zeisel-Probe verlief negativ.

0.1239 g luft-trockne Säure verbrauchten zur Neutralisation (Lackmus) 5.25 ccm n_{10} -Lauge oder 2.017 Mol.

Die analoge Oxydation der freien Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$ gab schwarzes Metall und in Lösung ein amorph fallendes, schwer lösliches Oxydulsalz. Die Verarbeitung lieferte das gleiche Produkt.

Das Hydrochlorid fiel in schief abgeschnittenen Prismen oder spitzigen Blättchen, die in heißer *n*-HCl ziemlich leicht löslich sind.

Verlust bei 100° und 15 mm 10.8% und 10.4%. Ber. $3H_2O$ 10.54%.

$C_{19}H_{22}O_8N_2, HCl$ (458.5). Ber. C 49.72, H 5.01. Gef. C 49.89, H 5.14.

Nach 6-stdg. Erhitzen von 0.56 g Hydrobromid mit 3 ccm $\frac{2}{3}$ -*n*. Brom-Bromwasserstoffsäure (2 At.) und 6 ccm Wasser auf 100° war noch Brom vorhanden. Man isolierte (nur) 0.18 g unverändertes Bromid.

Reduktion der Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$.

a) Isolierung als Nitrat: 2 g Bromid in 160 ccm Wasser und 7.4 ccm *n*-Lauge reduzierte man bei 0° mit 4×3.7 g Natrium-amalgam von 2.3% 2 Stdn. auf der Schüttelmaschine. Dann fällte man durch Zugabe von 0.95 Mol. Silbernitrat und 5 ccm 5-*n*. HNO_3 die Brom-Ionen und erhielt durch Eindampfen im Vakuum auf 5 ccm 1.03 g Blättchen des Nitrats (ber.: 1.8 g). Man krystallisierte durch Aufnehmen in 15 ccm Wasser und Fällern mit 3 ccm 5-*n*. Säure zu 0.7 g rechtwinkligen Blättchen um, die härter, dicker, länglicher und weniger glänzend sind als die des nicht reduzierten Nitrats. Man wusch sie mit Aceton und Äther.

Verlust bei 100° und 15 mm 5.6%, 5.8%, 5.4%.

$C_{19}H_{24}O_8N_2, HNO_3$ (471). Ber. C 48.41, H 5.31.
Gef. ,, 48.49, 48.24, 48.66, 48.27, ,, 5.47, 5.65, 5.37, 5.37.

b) Isolierung als Hydrobromid: Die angesäuerte Reaktions-Lösung dampfte man im Vakuum ein und zog den Rückstand mit 20 ccm heißer *n*-HBr aus. Dabei blieben 0.8—0.9 g schwer lösliches Salz ungelöst; oder man nahm in 60 ccm heißem Wasser auf, versetzte mit 6 ccm konz. Säure und ließ langsam krystallisieren. Hier beobachtete man bisweilen über verdrusten Täfelchen glänzende Lanzette (bis 0.2 g), die man abschlämpte und in ähnlicher Weise umlöste.

Bei 100° (und 130°) und 15 mm 0.5—0.6% Verlust.

$C_{19}H_{26}O_8N_2, HBr$ (507). Ber. C 44.97, H 5.33, N 5.52.
Gef. ,, 45.08, 45.13, 45.26, ,, 5.64, 5.69, 5.61, ,, 5.54.

Das Salz ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in starker HBr heiß sehr schwer löslich.

Das andere Salz löste man aus heißem Wasser unter Einengen zu 4-bis-6-seitigen Blättchen um, oder aus 90 R.-Tln. *n*-HBr. zu 50% verdrusten Täfelchen.

Verlust in beiden Fällen bei 100° (und 130°) und 15 mm 0.6—0.7%.

$C_{19}H_{24}O_8N_2, HBr$ (489). Ber. C 46.63, H 5.11.
Gef. ,, 46.13, 46.23, 46.22, ,, 5.50, 5.67, 5.38.

Das Bromid von $C_{19}H_{22}O_8N_2$ gab, ähnlich aus Wasser ungelöst, Trapeze mit 10.8% Wasser.

Oxydation des Bromids $C_{19}H_{24}O_8N_2, HBr$ durch Quecksilberoxyd. 0.5 g reines Salz ($\frac{1}{1000}$ Mol.) kochte man in 100 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. mit $\frac{3}{1000}$ Mol. gelbem Quecksilberoxyd, gab 6 ccm *n*-HBr zu und saugte

von 0.4 g Bromür ab (etwa 1.5 Mol.). Man gewann schließlich aus 2 ccm *n*-HBr 0.2 g klare, derbe Prismen, die man nochmals aus 10 R.-Tln. umlöst:

Verlust bei 100° im Vak. 9.9%. Ber. 9.7%.

$C_{19}H_{22}O_9N_2$, HBr (503). Ber. C 45.33, H 4.57. Gef. C 45.46, H 4.98.

Eine Probe des Salzes lieferte aus heißem Wasser die blumenkohl-artigen Gebilde der Säure $C_{19}H_{22}O_9N_2$.

Freie reduzierte Hanssen-Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$.

Man versetzte 0.467 g Hydrochlorid oder 0.511 g Bromid in 4 Tln. Wasser mit 1 ccm *n*-Lauge und engte auf dem Wasserbade ein. Die kalt abfiltrierten 0.32 g lösten sich in 8—10 Tln. heißem Wasser und fielen daraus reichlich als 4—6-seitige, auch polyedrische Tafeln.

Verlust bei 100° (und 120°) und 15 mm 2.7%.

$C_{19}H_{24}O_6N_2$ (376). Ber. C 60.65, H 6.42, N 7.48. Gef. C 60.54, H 6.52, N 7.28.

Die Titration mit Lackmus als Indicator ergab je Mol einen Verbrauch von 1040 ccm *n*-Lauge.

Von gelbem Quecksilberoxyd wurde bei 2-stdg. Kochen nur $\frac{1}{2}$ Mol. gelöst. Der Rest blieb gelb. Das leicht lösliche Salz ist amorph.

Silbersalz der Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$.

Man erhitzte 0.511 g Hydrobromid in 30 ccm Wasser mit 0.35 g Silbercarbonat (2.5 Äquiv.) (oder mit 3.5 Äquiv.) in brauner Flasche $\frac{1}{4}$ Stde. auf 100°. Das klare, noch warme Filtrat versetzte man mit 25 ccm Aceton und nach Entfernung des amorphen, schwach bräunlichen Niederschlages (0.1 g) nochmals mit 40 ccm. Die amorphen, farblosen Flocken krystallisierten nach 1—2 Stdn. völlig zu 0.3 g Drusen und einzelnen quadratischen Blättchen.

Sie verloren bei 100° und 15 mm 8.6, 8.46, 8.59%.

$C_{19}H_{22}O_6N_2Ag$ (483). Ber. C 47.20, H 4.76, Ag 22.36.

Gef. „ 46.90, „ 4.92, „ 22.13*, 22.47, 22.6.

Das Salz ist nicht hygroskopisch, farblos bis schwach rötlich und gegen Licht ziemlich beständig. Aus wenig warmem Wasser fiel es als Gallerte, bei langsamem Abkühlen waren darin silberglänzende Nadeln eingebettet.

Methyl-betain, Brom- und Jodmethylat der Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$.

Das amorphe Silbersalz, das man durch Eindampfen im Vakuum der Lösung erhielt, worin man 2.044 g des Hydrobromids ($\frac{4}{1000}$ Mol.) mit 1.38 g Silbercarbonat (2.5 Äquiv.) wie zuvor behandelt hatte, kochte man 10 Min. mit 100 ccm Methanol und viel Methyljodid, filtrierte und dampfte stark ein. Bei 0° fielen allmählich 0.9—1.0 g Krystalle. Ebensoviele davon, wie an dem Brommethylat (vgl. unten) erhielt man nach der Einwirkung von 3.5 Äquiv. Silbercarbonat. Das Betain wurde aus sehr wenig Wasser durch Methanol langsam in derben, tafelförmigen und würfelförmigen Polyedern von saurer Reaktion gefällt.

Sie verloren bei 20° (und 55°) und 15 mm 1.3—2%.

$C_{20}H_{26}O_6N_2 + CH_3(OH)$ (422).

Ber. C 59.72, H 7.13, OCH₃ 7.35, N 6.63.

Gef. „ 59.72, 59.85, „ 7.73, 7.15, „ 7.10, 6.6, „ 6.83.

Bei 100° und 130° erfolgte noch langsame Abnahme zu 3—4.5%; der Stoff enthielt dann noch etwa 4% OCH₃, 60.8% C und 7.2% H.

C₂₀H₂₆O₆N₂ (390). Ber. C 61.53, H 6.66, N 7.18.

Das erste Filtrat lieferte noch $\frac{1}{3}$ an nicht krystallisierbarem Rückstand. Durch Erhitzen mit 10 R.-Tln. *n*-HBr auf 100°, unter Zusatz von etwas AgBr zur Fällung von Jod-Ionen, Filtrieren und wenn nötig Behandlung mit Schwefelwasserstoff gewann man 0.4—0.5 g Krystalle, die aus 10 R.-Tln. *n*-HBr. in meist derben Säulen und schief 4- oder 6-seitigen Prismen kamen und die man auch aus dem Betain selbst erhalten konnte.

Verlust bei 100° und 15 mm 8.3—8.7%.

C₂₀H₂₇O₆N₂Br (471). Ber. C 50.95, H 5.73.
Gef. „ 50.75, 51.22, 50.91, 50.74, „ 5.84, 5.77, 5.88, 5.84.

Durch Auflösen des Betains in heißer, stark verdünnter Jodwasserstoffsäure und Entfärben mit Schwefeldioxyd erhielt man derbe, polyedrische Prismen von saurer Reaktion.

Verlust bei 100° und 15 mm 7.2—10.7%.

C₂₀H₂₇O₆N₂J (518). Ber. J 24.51. Gef. J 24.6.

Betain aus dem Brommethylat.

Man behandelte das Salz in 20 Tln. Wasser bei 100° mit 2 Äquiv. Silbercarbonat, filtrierte mit Tierkohle, fällte mit Schwefelwasserstoff und dampfte auf dem Wasserbade ein. Anreiben mit Methylalkohol in der Kälte gab farblose Krystalle, die bei 55° und 15 mm 4.8% verloren:

C₂₀H₂₆O₆N₂ (422). Ber. C 61.53, H 6.66. Gef. C 61.29, H 7.27, OCH₃ 1.3.

Es lag also das fast methanol-freie Betain vor. Beim Umfällen aus kaltem Wasser mit Methylalkohol (Prismen) wurde fast 1 Mol. davon aufgenommen.

Verlust bei 55° im Vak.: 0.8%.

C₂₀H₂₆O₆N₂ + CH₄O. Ber. C 59.72, H 7.13, OCH₃ 7.35. Gef. C 59.99, H 7.11, OCH₃ 6.3.

Mit *n*-HBr entstand wieder das Brommethylat: (8.3% Verlust, C u. H).

Dihydrasid der Säure C₁₉H₂₄O₆N₂.

1 g Dimethylester hielt man mit 0.5 g Hydrazin-Hydrat und 15 ccm Methanol 4 Stdn. bei 100°. Man dunstete im Exsiccator ein. Den krystallisierenden Rest wusch man mit Methylalkohol aus: 0.9 g. Aus 3 Tln. Wasser fielen nach dem Versetzen mit 30 R.-Tln. absol. Alkohol auf Impfen bei 0° 0.4 g feine Nadeln und Prismen, beim Einengen noch mehr.

Verlust bei 100° (und 130°) im Vak. 1% und 2.3%.

C₁₉H₂₈O₄N₆ (404). Ber. C 56.43, H 6.93, N 20.79.
Gef. „ 56.87, 56.20, „ 7.02, 7.09, „ 20.2, 20.5.

Der Körper schmilzt bei 265—268° (unt. Zers.). Er reagiert basisch. Der Azid-Abbau blieb ohne Erfolg.

Isolierung der reduzierten Hanssen-Säure als Hydrobromid.

Die mit 96 g Amalgam von 2.3% reduzierte Lösung von 12 g reinem Salz C₁₉H₂₂O₆N₂, HBr (Rohprodukt mit *n*-HBr ausgekocht) dampfte man im Vakuum ein und nahm den Rückstand in 40 ccm *n*-HBr auf. Es fielen bei 0° 11 g derbe Krystalle statt 12.5 g. Rohes Bromid gab 9—10 g bräun-

liches Produkt. Man löste aus heißem Wasser*) oder *n*-HBr**) zu farblosen, derben, sechsseitigen, tafelligen Prismen um.

$C_{19}H_{24}O_6N_2$, HBr + 3H₂O (511). Ber. H₂O 10.6. Gef. H₂O 11.0*, 10.85**, 10.75**).
 $C_{19}H_{24}O_6N_2$, HBr (457). Ber. C 49.89, H 5.47. Gef. C 50.07, 49.77, H 5.52, 5.53.

Das Salz löst sich leicht in 4 Tln. heißer *n*-HBr oder Wasser von 100°; bei 0° blieb es darin etwa 1:15, in *n*-HBr 1:180 R.-Tln. gelöst.

Oxydation der Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$ durch Brom.

5.11 g Hydrobromid ($\frac{1}{100}$ Mol.) hielt man mit 30 ccm 2-*n*. Bromwasserstoffsäure (6 At.) und 60 ccm Wasser⁴⁾ 3 Stdn. bei 100°. Das Brom war verbraucht, und es hatten sich Krystalle abgeschieden, die man bei 0° absaugte: 2—2.5 g (ber.: 5.05 g). Durch Eindampfen des Filtrats im Vakuum und Erwärmen mit Aceton, das 5% Wasser enthielt, gewann man noch 0.7—0.2 g weniger reines krystallines Produkt.

Die erste Fraktion löste sich in 125 R.-Tln. heißer *n*-HBr und fiel zum kleinern Teil in Form von Blättchen, weiter langsam als krystallinisches Pulver. Durch Lösen in 16—18 Tln. Wasser von 100°, Zufügen von konz. Säure bis zur Normalität unter Erwärmen erhielt man zu mehr als 90% nur sechseitige Tafeln und Rhomben. Beim Kochen mit Wasser fiel infolge Dissoziation zuweilen auch etwas der freien, schwer löslichen Base aus.

Das Salz verlor bei 100° und 15 mm etwa 0.2—0.7%; doch gelegentlich auch 3.5—3.9% (Ber. 1 H₂O 3.43%).

$C_{19}H_{26}O_9N_2$, HBr (507).

Ber. C 44.97, H 5.33, N 5.52, Br 15.78.
 Gef. „ 44.74, 44.75, 45.33, „ 5.60, 5.34, 5.41, „ 5.51, 5.45, „ 16.03, 16.00.

Die Nachfraktionen gaben, mit *n*-HBr ausgekocht, als leichter lösliches Salz in geringer Menge einen krystallinen Stoff, der bei 100° 2.6% verlor:

$C_{19}H_{24}O_8N_2$, HBr (489). Ber. C 46.62, H 5.11. Gef. C 46.08, H 5.16.

Das Filtrat einer Oxydation (von 10.2 g) verbrauchte in 12 Stdn. bei 100° noch 30 ccm 2-*n*. Br.HBr; das entspricht 6 Atomen. Ein Produkt war nicht, auch nicht durch Veresterung, zu fassen; auch Veresterung ohne Brom-Oxydation lieferte nur amorphe Stoffe.

Die freie Säure $C_{19}H_{26}O_9N_2$ wurde beim Erwärmen von 1.02 g Salz mit 20 ccm Wasser und 2 ccm *n*-Lauge in farblosen, derben Rhomben und schiefen Prismen abgeschieden, 0.68 g. Sie lösten sich in etwa 400 Tln. Wasser von 100° und fielen erst beim Eindampfen wieder:

Verlust bei 100° (und 130°) 0.2—1.1%.

0.4020 g Sbst.: 0.7851 g CO₂, 0.2206 g H₂O*).

$C_{19}H_{26}O_9N_2$ (426). Ber. C 53.52, H 6.10, N 6.57.
 Gef. „ 53.68, 53.42, 53.26*), „ 6.25, 6.0, 6.10*), „ 6.49, 6.50.

Das Nitrat fiel in Prismen, die in *n*-HNO₃ schwer löslich sind.

*) Weder mit Brom nur in Wasser oder nur in konz. Säure (1.47) wurden Erfolge erzielt.

Oxydation des Hydrobromids der Säure $C_{19}H_{26}O_9N_2$ durch Quecksilberoxyd.

5.07 g Salz ($1/100$ Mol.) kochte man in 500 ccm Wasser mit 4-mal 2.16 g gelbem Quecksilberoxyd $1/2$ Stde. und fällte heiß mit oder ohne Zusatz von 80 ccm *n*-Essigsäure⁵⁾ durch Schwefelwasserstoff das Metall. Man dampfte im Vakuum ein; der Rest fiel aus 10 ccm Wasser mit 30 ccm Aceton kristallinisch aus: 2.4–3 g (ber.: wasser-frei 3.2 g). Man löste aus 5 Tln. heißem Wasser zu spitz-sechseckigen Prismen, auch Tafeln und Säulen um.

Bei 20° (und 100°) unter 15 mm verloren sie 2.36% und 2.75%.

$C_{19}H_{24}O_9N_2$ (424). Ber. C 53.77, H 5.66.
Gef. „ 53.74, 53.82, 54.0, „ 5.89, 5.90, 5.73.

Das Hydrobromid fiel aus 3 Tln. heißer *n*-HBr in harten Prismen und Säulen, die darin bei 0° etwa 1:10 löslich sind.

Sie verloren, auf Ton abgepreßt, unter 15 mm bei 20° 10.3%, 9.7%, 10% und nahmen an feuchter Luft langsam $4/5$ von 9.7% = 3 Mol. H_2O wieder auf.

$C_{19}H_{24}O_9N_2$, HBr (505). Ber. C 45.15, H 4.95, Br 15.84.
Gef. „ 44.82, 44.98, 44.83, „ 4.92, 5.11, 5.15, „ 15.54.

Das Salz scheidet aus 3–6 Tln. Wasser nicht die freie Base ab, wohl aber auf Zusatz des gleichen Volumens Aceton. Das Nitrat scheint sehr leicht löslich zu sein; das Hydrochlorid bildete in *n*-HCl leicht lösliche, meist schief abgeschnittene Prismen.

365. Hans Heinrich Schlubach und Horst Elsner: Synthese des Grundkörpers des Inulins.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1928.)

Vor längerer Zeit ist von J. C. Irvine und Ch. G. Garrett¹⁾ bei der Einwirkung von salzsäure-haltigem Aceton auf Fructose neben der bekannten α -Diaceton-fructose in reichlicher Menge ein Sirup erhalten worden, den die beiden Forscher als ein Gemisch der α - und β -Formen der 2.3-Monoaceton-fructose angesprochen haben. H. Ohle²⁾ hat inzwischen diese Versuche wiederholt, es ist ihm aber nicht gelungen, die fragliche Substanz besser zu charakterisieren. Als auffällig erwähnen H. Ohle und I. Koller³⁾ nur die Tatsache, daß in dem Sirup ein reduzierender Anteil enthalten ist, der nicht durch Hefe vergoren wird.

Da die Einführung einer zweiten Aceton-Gruppe durch Nach-acetonierung nicht gelingen wollte, konnte nach unserer heutigen Auffassung von der Struktur der *n*- und *h*-Fructose angenommen werden, daß in dem Aceton-Zucker ein Derivat der *h*-Fructose vorlag. In der Erwartung, diese Verbindung als Ausgangsmaterial für die Darstellung einheitlicher Derivate der

⁵⁾ Durch Fällern mit *n*-HBr erhielt man etwa 2 Mol. Quecksilberbromür, und die Aufarbeitung lieferte nur das Hydrobromid von $C_{19}H_{24}O_9N_2$, nicht etwa eines Hydrats davon.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1282 [1910].

²⁾ B. **60**, 1168 [1927].

³⁾ B. **57**, 1566 [1924].