

Schmelzpunkt läßt sich nicht angeben; die Krystalle beginnen bei etwa 65° zu sintern und sind bei etwa $94-96^{\circ}$ durchgeschmolzen.

6.335 mg Sbst.: 0.490 ccm N (21° , 758 mm).

$C_{21}H_{20}ON_2$. Ber. N 8.87. Gef. N 8.96.

Semicarbazon: Man gibt zu einer Lösung von 1 g Keton in 20 ccm Methylalkohol eine Lösung von 0.5 g salzsaurem Semicarbazid und 0.5 g Kaliumacetat in 1.5 ccm Wasser, filtriert das ausgeschiedene Chlorkalium ab und erhitzt das Filtrat kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Abkühlen der Lösung fällt das Semicarbazon in farblosen, kleinen, flachen Nadelchen aus, die bei $147-149^{\circ}$ schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigt das Semicarbazon den Schmp. $151-152^{\circ}$.

4.434 mg Sbst.: 0.559 ccm N (23° , 775 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.82.

d) Cyanhydrin des 1-Phenoxy-3-phenyl-acetons (IX): Man mischt eine Lösung von 3 g Keton in 20 ccm Äther mit 9 ccm flüssiger Blausäure, gibt als Katalysator einen Tropfen einer konz. wäßrigen Cyankalium-Lösung hinzu und läßt über Nacht stehen. Dann versetzt man mit einem Überschuß an verd. Schwefelsäure, verdünnt mit etwa 100 ccm Äther und vertreibt die überschüssige Blausäure, indem man einen lebhaften Kohlendioxyd-Strom durch die ätherische Lösung schickt. Nun trennt man die ätherische Schicht ab, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Das Cyanhydrin bleibt so als brauner Krystallkuchen zurück. Aus Benzol krystallisiert die Verbindung in sechsseitigen, farblosen Blättchen vom Schmp. $94-95^{\circ}$ (Erweichungspunkt bei etwa 83°). Die Ausbeute ist fast quantitativ.

4.379 mg Sbst.: 12.154 mg CO_2 , 2.30 mg H_2O . — 5.176 mg Sbst.: 0.252 ccm N (22° , 771 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.88, H 5.98, N 5.54. Gef. C 75.70, H 5.87, N 5.71.

Bonn, Chem. Institut, im Februar 1929.

190. Heinrich Wieland und Zenjiro Kitasato: Über eine charakteristische Reaktion primärer *aci*-Nitroverbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften in München.]

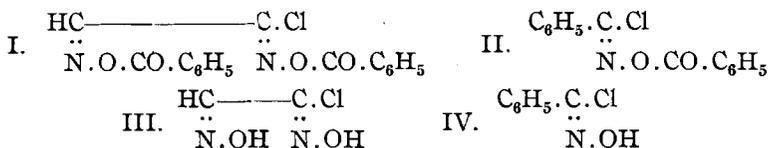
(Eingegangen am 20. März 1929.)

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen des einen von uns über die Struktur der polymeren Knallsäuren stellten wir bei einer Benzoylierung in Pyridin das unerwartete Ergebnis fest, daß das erhaltene Reaktionsprodukt Chlor enthielt. Da verschiedene Gründe, auf die wir hier nicht eingehen, dafür sprechen, daß in der zur Umsetzung gebrachten Substanz — es handelte sich um die sog. Metacyanilsäure¹⁾ — eine primäre Nitrogruppe vorkomme, gingen wir jener Beobachtung nach und ließen auch Methazonsäure, $HC(:N.OH).C(:NO.OH).H$, sowie *aci*-Phenyl-nitromethan mit Benzoylchlorid in Pyridin reagieren. Der Erfolg war derselbe wie bei der Metacyanilsäure. In befriedigender und guter Ausbeute erhielt man zwei Reaktionsprodukte, in denen, der Analyse nach, die *aci*-Nitrogruppe je ein Mol. Benzoylchlorid aufgenommen und ein Mol. Wasser

¹⁾ A. 444, 27 [1925].

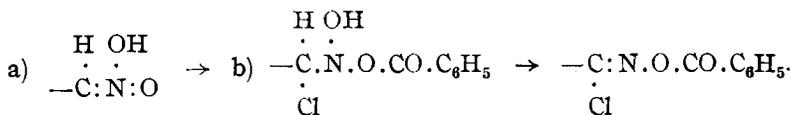
verloren hatte. In der Methazonsäure war außerdem, wie zu erwarten, die Isonitrosogruppe benzyliert worden. Sekundäre *aci*-Nitroverbindungen sind dieser Reaktion nicht zugänglich; sie werden anscheinend in normaler Weise benzyliert.

Es war nicht schwierig, die Natur der chlor-haltigen Benzylierungsprodukte sicherzustellen. Sie sind identisch mit benzylierten Hydroxamsäure-chloriden, die allerdings noch nicht beschrieben sind.



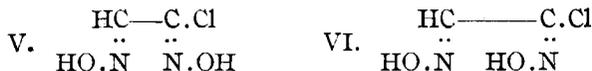
Aber die beiden Verbindungen I und II waren leicht zu erhalten, indem man, ebenfalls in Pyridin, Chlor-glyoxim (III) und Benzhydroxamsäure-chlorid (IV) benzylierte. Was hierbei entstand, war mit den Reaktionsprodukten aus Methazonsäure und *aci*-Phenyl-nitro-methan in jeder Hinsicht identisch.

Wir stellen uns den Verlauf der Reaktion so vor, daß sich Benzoylchlorid an das Doppelbindungs-System a zu b addiert, und daß dann dieses Zwischenprodukt Wasser abspaltet:



Ohne Pyridin reagiert *aci*-Phenyl-nitro-methan nicht mit Benzoylchlorid.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß mit dem Reaktionsprodukt der Methazonsäure diejenige Benzoylverbindung identisch ist, die aus der gegen Säure beständigen Form der beiden isomeren Chlor-glyoxime entsteht. Es ist die Form, der Hantzsch²⁾ wohl mit Recht die räumliche Struktur V zuerteilt, da sie mit Alkalien ungemein leicht HCl abspaltet. Von dem gegen Alkalien beständigen Isomeren VI leitet sich ein anderes Benzoylderivat ab.



Will man aus dieser Tatsache einen Rückschluß auf die Konfiguration des Benzhydroxamsäure-chlorids ziehen, so wäre es der, daß es auch der *syn*-Form V entsprechend gebaut ist. Damit stimmt die Leichtigkeit, mit der es HCl abspaltet, gut überein. Die hier beschriebene Reaktion hat keine weitere Bedeutung, da mit ihren Produkten wenig anzufangen ist. Immerhin mag sie bisweilen, wie in dem Zusammenhang, in dem wir sie fanden, für diagnostische Zwecke willkommen sein. Sie hat übrigens Anklänge an einen Befund von Holleman³⁾, der bei der Benzylierung von *aci*-Phenyl-nitro-methan-natrium in methylalkoholischer Lösung mit Benzoylchlorid Benzoyl-benzhydroxamsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten hat.

²⁾ B. 25, 708 [1892].

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 15, 359 [1896].

Beschreibung der Versuche.

Benzoylierung der Methazonsäure: Dibenzoyl-chlor-glyoxim (I).

Unter den Versuchsbedingungen reagieren Methazonsäure und Benzoylchlorid mit explosions-artiger Heftigkeit. Man kühlt daher die Lösung von 0.5 g reiner Methazonsäure⁴⁾ in 5 ccm trockenem Pyridin auf -15° und fügt langsam 2 g abgekühltes Benzoylchlorid hinzu, wobei die Temperatur der Lösung -5° nicht übersteigen darf. Ist alles Benzoylchlorid zugetropft, läßt man noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° stehen, gießt dann auf 100 g Eis, wäscht die schmierige Masse mit Eiswasser, digeriert mit wenig Alkohol und kristallisiert das pulvrig gewordene Reaktionsprodukt aus Eisessig um. Dicke, farblose Prismen, kaum löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig. Schmp. 165° .

3.450 mg Sbst.: 7.40 mg CO_2 , 1.13 mg H_2O . — 3.583 mg Sbst.: 0.384 mg Cl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ (330.5). Ber. C 58.10, H 3.33, Cl 10.74. Gef. C 58.50, H 3.67, Cl 10.72.

Durch alkoholisches Kali wird das Chlor schon in der Kälte herausgenommen, gleichzeitig aber auch Benzoyl.

Benzoylierung der beiden Chlor-glyoxime.

I. Das säure-beständige Isomere (V): 0.5 g des sog. *anti*-Chlor-glyoxims vom Schmp. 161° wurden mit 2 g Benzoylchlorid vermischt. Dazu fügte man unter Kühlung tropfenweise — Temperatur $< +5^{\circ}$ — 5 ccm Pyridin, ließ das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, goß dann in Eiswasser und kristallisierte das pulvrig ausgeschiedene Rohprodukt, nachdem es mit Alkohol digeriert war, 2-mal aus Eisessig um. Farblose, dicke Prismen vom Schmp. 165° .

5.140 mg Sbst.: 11.020 mg CO_2 , 1.64 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ (330.5). Ber. C 58.10, H 3.33. Gef. C 58.47, H 3.54.

Mit dem durch Benzoylierung der Methazonsäure gewonnenen Produkt gleicher Zusammensetzung gemischt, schmolz diese Verbindung ohne Schmp.-Erniedrigung, war also mit ihr identisch.

II. Das alkali-beständige Isomere (VI): In derselben Weise wie unter I. benzoyliert, gab das sog. *amphi*-Chlor-glyoxim ein chlor-haltiges Dibenzoylderivat, das aus Eisessig in feinen Prismen kristallisierte, das aber auch bei 165° schmolz. Die Mischprobe mit der aus Methazonsäure dargestellten Verbindung lag aber schon bei 140° (unscharf).

4.615 mg Sbst.: 9.88 mg CO_2 , 1.25 mg H_2O . — 3.025 mg Sbst.: 0.322 mg Cl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ (330.5). Ber. C 58.10, H 3.33, Cl 10.74. Gef. C 58.39, H 3.03, Cl 10.65.

Benzoylierung von *aci*-Phenyl-nitro-methan: Benzoyl-benz-hydroxamsäure-chlorid (II).

1 g kristallisiertes, trocknes *aci*-Phenyl-nitro-methan wird in 7 ccm Pyridin mit 3 g Benzoylchlorid in der bei der Methazonsäure beschriebenen Weise benzoyliert. Das in guter Ausbeute erhaltene Reaktionsprodukt kristallisiert man aus Alkohol um, worin die Substanz auch in der Siedehitze ziemlich schwer löslich ist. Prismatische Nadeln vom Schmp. 109° .

3.723 mg Sbst.: 8.83 mg CO_2 , 1.30 mg H_2O . — 3.230 mg Sbst.: 0.441 mg Cl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ (259.5). Ber. C 64.74, H 3.85, Cl 13.68. Gef. C 64.69, H 3.91, Cl 13.66.

⁴⁾ Steinkopf, B. 42, 2031 [1909].

Benzoylierung von Benzhydroxamsäure-chlorid⁵⁾.

1 g des Chlorids wurde in der bei den Chlor-glyoximen beschriebenen Weise mit 2 g Benzoylchlorid umgesetzt. Das erhaltene Produkt kristallisierte aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 109⁰ und war auf Grund der Mischprobe identisch mit der Benzoylverbindung aus *aci*-Phenyl-nitromethan.

5.039 mg Sbst.: 11.960 mg CO₂, 1.86 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₂NCl (259.5). Ber. C 64.74, H 3.85. Gef. C 64.74, H 3.72.

191. Hermann Leuchs und Alfred Hoffmann:
Über die Oxydation der aus der Hanssen-Säure gewonnenen
Körper C₁₉H₂₂O₈N₂ und C₁₈H₂₂O₉N₂ durch Kaliumpermanganat.
(Über Strychnos-Alkaloide, II).

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

(Eingegangen am 27. März 1929.)

Bei der Oxydation des Brucins, C₂₃H₂₆O₄N₂, mit Permanganat in Aceton-Lösung zur Brucinonsäure, C₂₃H₂₄O₈N₂, bleibt der die Methoxyle tragende Benzolkern unverändert, und auch im Brucinolon und dessen Oxydations- und Spaltprodukten, wie dem Curbin, ist er noch enthalten.

Im Gegensatz dazu zerstört der Abbau über das Nitro-chinon-Hydrat Kakothelin zur Säure C₁₉H₂₂O₆N₂ von Hanssen diesen Benzolring. Es war nun eine wichtige Aufgabe, die Stellen, wo das Permanganat im Brucin und im Brucinolon angreift, auch in der Säure C₁₉H₂₂O₆N₂ und ihren Umwandlungsprodukten durch Oxydation zu faßbaren Stoffen zu sprengen.

Bei der Hanssen-Säure ist dies bisher nicht geglückt, wohl aber bei einem ihrer Abkömmlinge. Es ist schon mitgeteilt worden, daß sie durch eine zweite Brom-Oxydation¹⁾ in eine Säure C₁₉H₂₂O₈N₂ und diese durch Quecksilberoxyd²⁾ in eine solche der Formel C₁₉H₂₂O₉N₂ verwandelt wird. Diese Säure nun reduziert in schwach alkalischer Lösung bei 0^o Permanganat fast augenblicklich bis zu einem Verbrauch von etwa 4 O-Atome. Das eine isolierte Produkt ist eine schwer lösliche, schön kristallisierte Säure. Man gewann mehr als 60% der Theorie davon. Der andere Stoff, der ihr als Spaltstück entspricht, ist Oxalsäure, die man jedoch nur dann in größerer Menge, zu 40% erhalten konnte, wenn man mit 2 Mol. Permanganat oxydierte, wobei die Ausbeute an der Amino-säure etwa 50% wurde.

Demnach mußte eine Säure mit C₁₇ entstanden sein, und die Analysen stimmten auch gut auf die Formel C₁₇H₁₈O₈N₂ trotz verschiedener Erschwerungen. Erstens hielt die Säure, obgleich ihre Salze mit Mineralsäuren hydrolysiert werden, wenig nicht auswaschbaren Chlorwasserstoff zurück, der nur durch wiederholtes Umlösen aus 85 Tln. Wasser entfernt werden konnte. Zweitens war auch sehr fest gebundenes Krystallwasser vorhanden. Ganz wenig wurde bei 100⁰ im Vakuum abgegeben und weiter langsam bei 130⁰ die über 1 Mol. vorhandene Menge von $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Mol. Die so fast konstant gewordene Probe entsprach also der Formel C₁₇H₁₈O₈N₂ + H₂O, und in

¹⁾ Werner und Buss, B. 27, 2197 [1894].

²⁾ B. 58, 1730 [1925].

²⁾ B. 61, 2353 [1928].