

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

³⁾ Werner und Buss, B. 27, 2197 [1894].

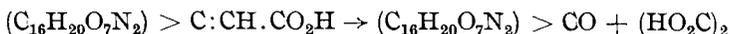
¹⁾ B. 58, 1730 [1925].

²⁾ B. 61, 2353 [1928].

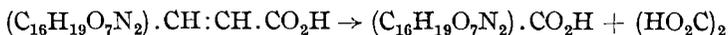
der Tat trat bei 150–170° und 15 mm ein weiterer Verlust von nahe 1 Mol. H₂O ein, ohne daß sich der Rückstand nach Löslichkeit und Krystallform von der ursprünglichen Probe unterschied.

Eine Stütze findet die Formel durch die Analyse von Derivaten der Säure, die eine Ketogruppe enthält, nämlich des Oxims C₁₇H₁₉O₈N₃ + 2 H₂O, dessen Wasser bei 15° und 75° völlig entwich, und des Semicarbazons C₁₈H₂₁O₈N₅ + 2 H₂O, das ganz, wenn auch langsam, bei 130° entwässert werden konnte und weiter bei 150–170° konstant blieb. Allerdings ergab sich auch hier eine zwar analytisch, aber präparativ nicht ganz überwundene Schwierigkeit durch die Zurückhaltung von Chlorwasserstoff.

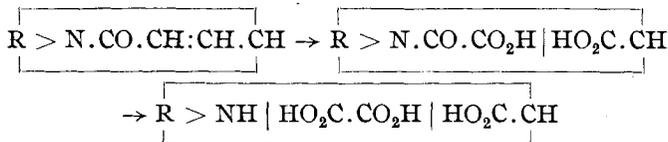
Die Formel C₁₇H₁₈O₈N₂ gibt eine einfache Erklärung des Verlaufes der Oxydation. Nach dem Schema I:



könnte Oxalsäure abgespalten und eine Ketogruppe erzeugt werden, dann müßten aber aus dem Rest (C₁₆H₂₀O₇N₂) noch 2 H-Atome entfernt werden. Dies sollte folglich auch bei dem analogen Körper (C₁₆H₂₀O₇N₂) > CH.CH₂.CO₂H aus der reduzierten Hanssen-Säure eintreten, der sich nur durch das Fehlen der einen C:C-Bindung unterscheidet. Er ist jedoch gegen Permanganat bei 0° beständig. Deshalb wird eher die Anordnung II:



in Oxalsäure und eine Säure C₁₇H₂₀O₉N₂ zerlegt sein, die dann unter H₂O-Abspaltung durch Amid- (oder Lacton-) Bildung in das isolierte Produkt C₁₇H₁₈O₈N₂ übergeht. In der Tat enthält die neue Säure nur ein saures Carboxyl, also eines weniger als die ursprüngliche, eine Tatsache, der auch das erste Schema gerecht würde. Der dem Auftreten von Oxalsäure analoge Vorgang bei der Brucin-Oxydation ist der Abbau³⁾ des Acetyl-brucinolons (a), C₂₃H₂₄O₆N₂⁴⁾, durch Permanganat in Aceton, Isolierung einer Säure C₂₃H₂₄O₁₀N₂ als Salz C₂₃H₂₂O₁₀N₂Ba und deren Spaltung durch Salzsäure in Essig- und Oxalsäure und das Bis-hydrochlorid einer Amino-säure C₁₉H₂₂O₆N₂. Dies wurde durch Oxydation und Hydrolyse der folgenden Gruppen erklärt:



Bei der Säure C₁₉H₂₂O₉N₂ haben beide Vorgänge die umgekehrte Reihenfolge. Da nach der Theorie ihrer Bildung die Amidgruppe schon geöffnet ist, wird sofort Oxalsäure aboxydiert.

Es war zu erwarten, daß auch die Säure C₁₉H₂₂O₈N₂, die mit Quecksilberoxyd den Körper C₁₉H₂₂O₉N₂ liefert, mit Permanganat unmittelbar die Säure C₁₇H₁₈O₈N₂ geben würde. In der Tat wurden so 25% der Theorie davon unter größerem Verbrauch von Permanganat gewonnen. Dieses wirkt also qualitativ ähnlich wie Quecksilberoxyd, drückt aber durch Nebenreaktionen in diesem ersten Stadium die Ausbeuten hinab.

³⁾ B. 45, 2655 [1912], 47, 370 [1914].

⁴⁾ vergl. Abbau des Strychninolons (a): B. 47, 1552 [1914], 48, 1009 [1915].

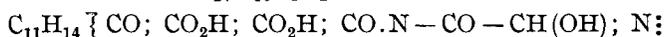
Die Säure $C_{17}H_{18}O_8N_2$ ist gegen Permanganat bei 0° ziemlich beständig und wird bei 100° weder von Brom-Bromwasserstoffsäure, noch von Quecksilberoxyd in Wasser oxydiert, so daß keine leicht dehydrierbaren Gruppen entstanden und Äthylen- oder Aldehyd-Bindungen nicht mehr vorhanden sind.

Außer der Ketogruppe finden sich wohl zwei Carboxyle, wovon eines durch den basischen Stickstoff neutralisiert ist. Es wurde leicht ein Dimethylester als Hydrochlorid gewonnen, das allerdings bei 100° noch 1 Mol. Wasser enthielt, bei 130° aber offenbar nur unter Zersetzung entwässert wurde.

Eine merkwürdige Reaktion trat mit kochendem Essigsäureanhydrid ein. Die farblose Säure wurde glatt in schön gelbe Prismen verwandelt, deren Formel zu $C_{17}H_{14}O_6N_2$, $C_2H_4O_2$ ermittelt wurde. Bei 100° und 130° im Vakuum verloren sie das Molekül Essigsäure, das offenbar salzartig am Stickstoff (b) hängt, und stellten dann ein ebenfalls gelbes Dianhydrid $C_{17}H_{14}O_6N_2$ der ursprünglichen Säure dar. In ihr muß also die Möglichkeit, zweimal Wasser abzuspalten, vorhanden sein, und zwar in einer Weise, daß es leicht wieder aufgenommen werden kann. Denn mit Wasser wurde über noch nicht untersuchte Zwischenstufen die Säure $C_{17}H_{18}O_8N_2$ zurückgewonnen.

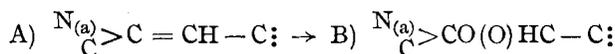
Die Anhydrisierung könnte demnach zwischen den beiden Carboxylen erfolgen; auch an einfache oder doppelte Keten-Bildung mag man, besonders wegen des Auftretens und Verschwindens von Farbe, denken. Jedenfalls werden, gleichviel wie, die Carboxyle neutralisiert, so daß, während vorher selbst Mineralsäuren leicht abdissoziieren, nun sogar Essigsäure vom (b)-N-Atom ziemlich festgehalten wird. Der Zerfall bei 130° scheint nicht in der Spaltung eines gemischten Anhydrids aus Essigsäure und Carbonsäure zu bestehen.

Sonst kommt nur Reaktion zwischen Carboxylen und Hydroxylen, wovon eines etwa aus der Gruppe $-CH(OH).CO.N <$ durch Enolisierung zu $-C(OH):C(OH).N <$ entstehen mag, zu unbeständigen Lactonen in Frage. Denn die Formel $C_{17}H_{18}O_8N_2$ muß man wohl auflösen zu:



In diese Ableitung kommen einige Zweifel durch die unsichere Erklärung des Entstehens der Säure $C_{19}H_{22}O_9N_2$.

Die Brom-Oxydation der Hanssen-Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$, die zwei Carboxyle, eine Amid- und vermutlich eine $CH(OH)$ -Gruppe enthält, zu $C_{19}H_{22}O_8N_2$ mit einem Carbonyl, zwei Carboxylen und einer Amidgruppe verlangt die Aufnahme von zwei Hydroxylen, wenn $CH(OH)$ in CO übergegangen, und wenn $-CO-$ neu entstanden ist, die Sprengung der Gruppe A zu B:

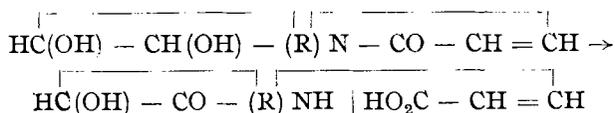


also zu einem Aldehyd, dem eine Amidgruppe entsprechen müßte, weil nur ein Carbonyl nachweisbar ist.

Auffallend ist, daß Brom nicht weiter zur Säure oxydiert; aber die neue Empfindlichkeit des Produktes gegen Quecksilberoxyd, der dadurch bewirkte Übergang zur Säure $C_{19}H_{22}O_9N_2$ und das Verschwinden der Carbonyl-Reaktion in dieser fänden eine gute Erklärung, ebenso wie die weitgehende Passivität von Semicarbazon und Oxim der Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$ gegen das Metalloxyd.

Allein diese Formulierung erfordert, daß die weitere Oxydation mit Permanganat nach dem Schema I eine Ketosäure $C_{17}H_{20}O_8N_2$ liefert, während das Produkt die Formel $C_{17}H_{18}O_8N_2$ hat.

Deshalb möchten wir die zuerst angeführte alte Auffassung der Brom-Oxydation noch beibehalten und die Tatsache, daß mit Quecksilberoxyd kein neues Keton-Carbonyl entsteht durch Dehydrierung und Hydrolyse in folgender Gruppe erklären:



Die Aufnahme von Wasser tritt so in nahe Beziehung zur auch sonst reagierenden Stelle, die bei Erhaltung des basischen Charakters in $C_{19}H_{22}O_9N_2$ nur die (a) .N.CO-Gruppe sein kann.

Permanganat trennt dann sogleich Oxalsäure ab, und eines der vorher vorhandenen Carboxyle, wegen der Ringspannung kaum das neu entstandene, anhydriert sich mit dem NH-Rest. Die Ketogruppe ist dann in allen 3 Produkten anzunehmen und müßte sich in der Säure $C_{19}H_{22}O_9N_2$ aus unbekanntem Gründen dem Nachweis entziehen.

Die Oxalsäure kann wegen der Passivität des analogen Körpers $C_{19}H_{24}O_9N_2$ aus der reduzierten Hanssen-Säure gegen Permanganat nicht etwa aus der Gruppe CH(OH).CO entstanden sein. Jene Art der Dehydrierung hat Ähnlichkeit mit der Oxydation der Indolinole durch Silberoxyd zu Indolinonen⁵⁾.

Wir müssen noch darauf hinweisen, daß weder die beiden Oxydationen mit Brom, noch die mit Quecksilberoxyd, noch insbesondere die mit Permanganat den Übergang einer basischen Gruppe (b) :N.CH₂ in :N.CO, also die Bildung eines sich nicht mehr mit Säuren verbindenden Körpers, bewirkt hat. Auch die Säure $C_{17}H_{18}O_8N_2$ gibt noch solche Salze, ebenso wie $C_{19}H_{22}O_9N_2$ und $C_{19}H_{22}O_8N_2$ und die beiden analogen Stoffe aus der reduzierten Hanssen-Säure.

Damit wird diese Annahme, die W. H. Perkin, R. C. Fawcett und R. Robinson⁶⁾ machen, um den Abbau des Brucins zur Brucinonsäure und weiter zum neutralen Brucinolon zu erklären, wenig wahrscheinlich, wenn nicht die Aufspaltung des mit dem β -Pyridinring kondensierten Benzols bis zum Rest HO₂C.CH—CH.CO₂H⁷⁾ (oder HO₂C.C = C.CO₂H nach Perkin, Fawcett und Robinson) die leichte Oxydierbarkeit von CH₂.N—völlig aufgehoben haben sollte.

Auch gegen die Ablösung der Glykolsäure bei der Brucinolsäure-Spaltung aus einer äther-artigen Gruppe⁶⁾, die schon J. Tafel für das vierte Brucin-O-Atom erörtert hat, spricht das Verhalten der Hanssen-Säure und ihrer Derivate. Wir führen hier nur ihre Beständigkeit gegen starke Bromwasserstoffsäure bei 100° an. Jedenfalls haben wir durch Anwendung dieser Hypothese auf unser gegenwärtiges Arbeitsgebiet keinen theoretischen Fortschritt erzielen können.

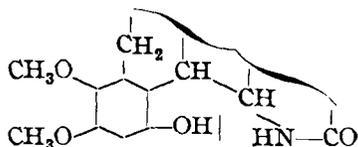
Wir wollen darauf nicht weiter eingehen, nur eine Annahme dieser theoretischen Abhandlung⁶⁾ müssen wir behandeln, weil sie für die Formel der

⁵⁾ Monatsh. Chem. **17**, 254.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1928**, 3082.

⁷⁾ vergl. unten.

Hanssen-Säure und ihrer Derivate wichtig ist, und weil sie durch Tatsachen längst widerlegt ist, die die Autoren übersehen haben. Es soll nämlich die Aufnahme von Wasser der leichten Nitrierung des Strychnins und der vermeintlich leichten des Brucins vorangehen und sie bedingen, indem zunächst durch Ablösung des (a)-N-Atoms ein Phenol nebenstehender Art entsteht, so daß die Endprodukte Dinitro-strychnin-Hydrat, Nitrobrucin-Hydrat und Kakothelin noch eine freie Phenolgruppe enthalten würden.

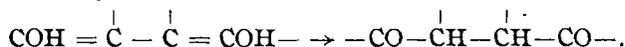


Nun ist das Brucin selbst bisher überhaupt nicht nitrierbar gewesen; alle Nitrobrucine, insbesondere das Nitrobrucin-Hydrat von J. Tafel⁸⁾, sind aus der Literatur zu streichen. Für dieses ist ganz sicher nachgewiesen⁹⁾, daß es nichts weiter ist als Kakothelin. Dies kann auch gar nicht anders sein, da die erste, selbst gelindeste Reaktion der Salpetersäure mit Brucin die völlige Entmethylierung und Chinon-Bildung¹⁰⁾ ohne die geringste Nitrierung ist. Dieses Chinon, oder vielmehr das Hydrochinon, kann man aber so nitrieren, daß dabei kein Wasser aufgenommen wird¹¹⁾. Man gewinnt das Anhydrid des Kakothelins, das dann nach der Nitrierung durch Hydrolyse in dieses verwandelt werden kann.

Ferner ist für die Aufnahme von Wasser keinerlei Nachweis einer Phenolbildung erbracht; vielmehr ist durch Veresterung von Kakothelin¹²⁾ und von dessen Oxim¹²⁾ mit Alkoholen und Salzsäure, sowie von dessen violetten Reduktionsprodukten¹³⁾ zu krystallisierten Körpern die Anwesenheit eines Carboxyls und damit die Art der H₂O-Anlagerung an das Nitrochinon aus Brucin als der Übergang von (a) :N—CO. in :NH + HO₂C— längst festgestellt.

Nach Analogie muß man auch im Dinitrostrychnin-Hydrat ein Carboxyl annehmen: wir werden dieses noch durch Veresterung nachweisen.

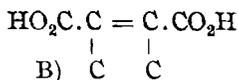
Mit der Phenol-Formel des Kakothelins fällt auch die Erklärung¹⁴⁾ des Entstehens der Hanssen-Säure. Dafür wurde früher¹⁵⁾ Sprengung des Chinon-Kernes zu 2 Carboxylen angenommen, die nur bei gleichzeitiger Wiederschließung des Amid-Ringes formelmöglich ist. Ein Zweifel bestand nur insofern, als dann der mit den Carboxylen verbundene Rest 2 H-Atome mehr enthielt als der entsprechende Teil des Nitrochinons weniger Wasser. Diese H-Atome nun muß man wohl an den beiden nicht oxydierten C-Atomen des Benzol-Ringes unterbringen, die sicher bei dem Abbau irgendwie beteiligt waren. Man kann an entsprechende Anlagerung von HBr, H₂O, besonders aber an Ketisierung im Verlauf der Brom-Oxydation denken:



Durch diese Festlegung der 2 H-Atome wird in unserer alten Formel die Gruppe HO₂C.C = C.CO₂H durch HO₂C.CH—CH.CO₂H ersetzt, und auch

⁸⁾ A. 304, 43 [1899].⁹⁾ H. u. Fr. Leuchs, B. 43, 1049 [1910].¹⁰⁾ H. Leuchs und R. Anderson, B. 44, 2136 [1911].¹¹⁾ H. Leuchs und R. Anderson, B. 44, 3044 [1911].¹²⁾ B. 55, 565, 571 [1922].¹³⁾ B. 55, 729 [1922].¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 3084.¹⁵⁾ H. Leuchs und Mitarbeiter, B. 55, 2405 [1922].

die Formel der englischen Autoren mit



scheint aus dem gleichen und dem zuvor behandelten Grunde nicht mehr haltbar. Dazu kommt, daß die mehrfach erwähnten Oxydationen Produkte geliefert haben, die sich nicht von solchen Äthylen-dicarbonensäure-Formeln (A und B) ableiten lassen. Die zwei reaktionsfähigen C=C-Bindungen der Hanssen-Säure müssen auf jeden Fall von anderer Art sein.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation der Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}_2$ durch Kaliumpermanganat.

3.8 g Säure ($\frac{8}{1000}$ Mol.) oder 4.46 g Hydrobromid löste man in 16 ccm *n*- KHCO_3 oder in 24 ccm und 50 ccm Wasser und versetzte in $\frac{1}{4}$ Stde. bei 0° mit 3.4 g Permanganat [8(OH)] in Wasser gleich 213 ccm $\frac{1}{10}$ -molarer Lösung. Während zuvor sofortige Reduktion erfolgte, konnte man bei den letzten Zugaben nach Ausflocken des Dioxyds mit Aceton die violette Farbe auch nach längerer Zeit beobachten. Man schied den Braunstein durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd oder Versetzen mit 16 ccm *n*-HCl ab und filtrierte ab. Nach wiederholter Klarfiltration fügte man das Äquivalent *n*-HCl mit etwas Überschuß zu und dampfte im Vakuum auf etwa 40 g ein.

Bei längerem Stehen schieden sich 1.7 g körnige, klare Krystalle ab, und 0.3 g gewann man noch durch weiteres Einengen, Fällern mit Aceton und Aufnehmen des salz-haltigen Niederschlages in wenig Wasser. Das Rohprodukt — 2 g — schmeckte nicht sauer, war asche-frei, enthielt aber eine Spur nicht auswaschbares Chlor. Man löste aus 80—85 Tln. Wasser von 100° zu $\frac{4}{5}$ an klaren, derben, polyedrischen Tafeln und Tetraedern oder ähnlichen Gebilden um.

Der Verlust bei 100° und 15 mm über P_2O_5 war 0.2—0.6%, bei 130° 1.5—2.2% im ganzen; die so getrockneten Proben gaben folgende Zahlen:

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (396). Ber. C 51.52, H 5.05, N 7.07, H_2O 4.55.
Gef. „ 51.68, 51.48, „ 5.32, 5.13, „ 6.93, 7.18, 7.12, „ —.

Bei 130° wurden schließlich in 8 Stdn. nur 0.1—0.2% abgegeben, aber bei 150 — 170° noch 3.7% ohne sichtbare Veränderung. Der Rest war ebenso in etwa 80 Tln. kochendem Wasser löslich, krystallisierte wie die ursprüngliche Probe und neutralisierte 1 Mol. Alkali.

Die Säure wird ohne Sintern gegen 300° etwas bräunlich. Sie ist in den Alkoholen kaum, in heißem Eisessig wenig löslich, leicht in *n*-HCl, *n*- HNO_3 , *n*- KHCO_3 . Bei 130° getrocknet, titrierte man 1 Mol mit 9800 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge. In der Hitze wird diese Lösung gelblich, beim Abkühlen wieder farblos.

Die erste Mutterlauge der Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$ gab gewöhnlich keine Reaktion auf Oxalsäure. Wenn man aber nur mit 2 Mol. Permanganat oxydierte, gewann man neben 1.7 g Säure C_{17} . . . als letzte Krystallisation saures Kaliumoxalat. Nach Wiederezufügung des Salzes zur Lösung fällte man heiß mit Bariumchlorid und Natriumacetat 0.75 g schwere Nadeln (40% d. Th.). Man schied sie aus 8 ccm *n*-HCl mit Tierkohle durch 12 ccm *n*-Acetat zu 0.65 g farblosen Krystallen um.

Verlust bei 100° (u. 130°) im Vak. 4.24%; ber. für $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 3.84.
 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba}$ (225.4). Ber. Ba 60.96. Gef. Ba 60.61.

Durch Eindunsten mit 1 Mol. H_2SO_4 und Ausziehen mit Äther gewann man die freie Oxalsäure vom Schmp. 101° .

Hydrochlorid der Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$.

0.2 g Säure lösten sich in 0.5 ccm 5-n. HCl erst beim Erwärmen und fielen nicht mehr. Man verdünnte mit HCl-haltigem Aceton auf 20 ccm, worauf sich rechtwinklige Prismen, später feine Nadeln abschieden. Man filtrierte bei 0° ohne Waschen ab und trocknete auf Tonplatte: 0.2 g.

Verlust bei 15° und 15 mm über P_2O_5 4.83 % Wasser. Verlust bei 100° und 15 mm über P_2O_5 0.9 % HCl** und 3.77 % Wasser.

** Qualität. Nachweis und quantitat. Bestimmung.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$, HCl + $2\text{H}_2\text{O}$ (450.5). Ber. $2\text{H}_2\text{O}$ 7.99, Cl 7.88. Gef. $2\text{H}_2\text{O}$ 8.60, Cl 7.97*.

* Probe bei 100° getrocknet und HCl-Verlust zugerechnet.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, die freie Säure impft aber diese heraus, auch Zugabe von Aceton fällt sie mit etwas Salz zusammen, das durch Wasser gewegewaschen wird. Auch die bei 20° und 100° getrockneten Proben waren in Wasser zunächst leicht löslich, wurden aber durch die freie Säure geimpft. Das Salz sintert stark unter geringer Bräunung von $250-290^\circ$.

Man erhitzte 0.3 g Säure mit 6 ccm 12-n. HCl 1 Stde. auf 100° , dunstete im Exsiccator ein, Äther zog aus dem Trockenrückstand nichts aus. Durch Aufnehmen in 1 ccm 5-n. HCl und Fällen mit Aceton gewann man 0.25 g feine Nadeln vom Verhalten des zuvor beschriebenen Hydrochlorids.

Chemisches Verhalten der Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$.

Beim Kochen mit 2 Mol. *n*-Bromwasserstoffsäure und 6 Mol. gelbem Quecksilberoxyd in Wasser wurde kein Bromür gebildet. $\frac{3}{4}$ der Säuremenge wurde zurückgewonnen. Auch beim Erhitzen von 0.2 g Säure mit 0.6 ccm 2-n. Brom-Bromwasserstoffsäure (2.4 At.) und 1.2 ccm Wasser im Rohr auf 100° (4 Stdn.) gewann man $\frac{3}{4}$ der Säure wieder. Das Brom war nicht verbraucht.

Oxim der Säure: 0.4 g hielt man in 5 ccm Wasser mit 0.28 g Hydroxylamin-Hydrochlorid (4 Mol.) 1 Stde. bei 100° . Nach dem Einengen auf 1.6 ccm fielen 0.28 g derbe und feinere, rechtwinklige Prismen. Man löste sie aus 4 Tln. heißem Wasser zu einem chlor-freien Präparat um.

Es verlor bei 20° und 15 mm über P_2O_5 4.36 % und 4.6 %, bei 75° 8.3 % und 8.4 % i. g.; bei 100° nichts weiter.

Ber. 1 H_2O 4.2 %, 2 H_2O 8.4 %.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_3$ (393). Ber. C 51.91, H 4.84, N 10.69. Gef. C 51.70, H 4.82, N 11.04.

Semicarbon: Man löste 0.4 g Säure ($\frac{1}{1000}$ Mol.) in 36 ccm Wasser von 100° und gab 0.48 g salzsaures Semicarbazid zu. Bei weiterem Erhitzen fielen bald derbe, rechtwinklige Säulen und Prismen, später auch 5-seitig rechtwinklige Täfelchen. Ausbeute bei 0° 0.42 g etwas chlor-haltiger Stoff. Man löste ihn aus 600 Tln. kochendem Wasser zu Prismen usw. um, die aber noch eine Spur Chlor enthielten.

Das Krystallwasser wurde bei 100° im Vak. nur sehr langsam abgegeben, auch bei 130° langsam, aber völlig. Bei $150-160^\circ$ trat kein weiterer Verlust ein.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_5$ + $2\text{H}_2\text{O}$ (471). Ber. $2\text{H}_2\text{O}$ 7.64. Gef. $2\text{H}_2\text{O}$ 7.66, 7.5, 7.9.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_5$ (435). Ber. C 49.66, H 4.83, N 16.09.
Gef. ,, 49.16, 49.20, 49.19*, 49.33, ,, 4.63, 5.10, 4.67, 4.93, ,, 16.52.

* Unter Abrechnung von 0.4 % HCl 49.4 % korr.

Das Derivat ist in *n*-Acetat ziemlich leicht löslich, in *n*-KHCO₃ leicht. Es ist in 5-*n*. HCl ziemlich löslich, in *n*-HBr erst in der Hitze, beim Abkühlen fallen Prismen und Körner; sie enthalten HBr und sind in Wasser leicht löslich. Aus warmer 5-*n*. HNO₃ fällt ein kristallinisches Pulver.

Dimethylester der Säure C₁₇H₁₈O₈N₂: 0.5 g kochte man mit 15 ccm Methanol, versetzte heiß mit weiteren 15 ccm, die 20% Chlorwasserstoff enthielten, filtrierte schnell nach Klarwerden und erhitzte noch 1/4 Stde., wobei sich derbe, rechtwinklige Prismen abschieden. Ausbeute: 0.4 g.

Sie verloren bei 20° (u. 95°) im Vak. 6.66%, 6.74, 7.40, 6.73%. Ber. 2H₂O: 7.05%.

C₁₉H₂₃O₈N₂Cl + H₂O (460.5). Ber. C 49.52, H 5.43, Cl 7.71, (OCH₃)₂ 13.46.
Gef. „ 49.38, „ 5.62, „ 7.47, OCH₃ 13.13.

Bei 130° trat ein weiterer Verlust ein, der höher war als der für 1H₂O berechnete, so daß Zersetzung wahrscheinlich ist.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in Methylalkohol kaum löslich.

Säure C₁₇H₁₈O₈N₂ und Essigsäure-anhydrid:
Dianhydrid C₁₇H₁₄O₈N₂.

Man kochte 1 g Säure 1 Stde. mit 50 ccm Anhydrid, wobei langsam Lösung erfolgte. Die gelbe Flüssigkeit gab beim Abkühlen 0.75 g gelbe, meist domatische, glänzende Prismen und das Filtrat lieferte noch 0.05 bis 0.15 g. Das nur mit Äther gewaschene Präparat gab diese Zahlen:

C₁₇H₁₄O₈N₂. C₂H₄O₂ (402). Ber. C 56.76, H 4.48, N 6.97.

Gef. C 57.23, 57.33, 56.87*, H 4.54, 4.58, 4.68, N 7.07, 6.85, 7.13.

Frisch dargestellte Probe, die andern beiden hatten längere Zeit gelegen.

Der Stoff verlor schon bei 20° im Vak. etwas an Gewicht; bei 100° stark und bei 130° schnell 14.8% bzw. 14.97% unter starker Färbung des Phosphorpentoxyds.

Für 1 Mol. Essigsäure sind 14.92% berechnet. Die gelbe Farbe wurde zwar heller, verschwand aber nicht.

Analyse dieser Probe: C₁₇H₁₄O₈N₂ (342). Ber. C 59.65, H 4.09. Gef. C 59.77, H 4.16.

Das Derivat mit Essigsäure scheint als solches in Wasser nicht löslich zu sein. Bei längerem Stehen oder schneller beim Erwärmen damit entstand eine farblose Flüssigkeit, aus welcher 70—80% farblose Krystalle zu gewinnen waren. Sie kamen aus Wasser als derbe Trapeze, Dreiecke oder tetraeder-ähnliche Gebilde, reagierten sauer und enthielten bisweilen eine Spur Chlor. Diese Eigenschaften sprechen für die Säure C₁₇H₁₈O₈N₂. In der Tat gab der Körper auch dessen Semicarbazon (Krystallform, Löslichkeit in heißem Wasser, Verlust bei 130°, C- und H-Bestimmung) und den salzsauren Dimethylester als Hydrat in rechtwinkligem, derben Prismen.

Der Körper C₁₇H₁₄O₈N₂ gab mit Wasser schließlich auch die Säure C₁₇H₁₈O₈N₂. Aber zuerst entstanden mit 30 Tln. Wasser von 20° fast farblose, polyedrische Krystalle, die sich beim Erwärmen in schöne, gelbe Prismen verwandelten, die jedoch bald farblos in Lösung gingen.

Säure C₁₉H₂₂O₈N₂ und Kaliumpermanganat.

4.32 g des Hydrobromids (⁸/₁₀₀₀ Mol.) in 24 ccm *n*-KHCO₃ und 40 ccm Wasser oxydierte man bei 0° mit 4.48 g Permanganat (10¹/₂ OH) in M₁₀-Lösung, fügte vor der Filtration 20 ccm *n*-HCl zu, nachher noch 24 ccm und dampfte im Vakuum auf etwa 8 ccm ein. Es fielen dann langsam 0.8 g und

0.1 g Krystalle. Sie kamen aus 60—70 Tln. Wasser von 100° in den Formen der Säure $C_{17}H_{18}O_8N_2$: 0.8 g oder 25% d. Th.

Eine Probe verlor bei 130° im Vak. 3% (Konstanz bis auf 0.2%).

$C_{17}H_{18}O_8N_2 + H_2O$ (396). Ber. C 51.52, H 5.05. Gef. C 51.90, H 5.27.

Mit Essigsäure-anhydrid entstanden 90% an den gelben Prismen, die auch die Säure $C_{17}H_{18}O_8N_2$ liefert.

192. W. Manchot und H. Schmid: Über die Reaktion von Schwefeldioxyd mit Stickstoffdioxyd.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 25. März 1929.)

Vor einiger Zeit habe ich mit J. König und S. Reimlinger¹⁾ über eine stickstoff-haltige Verbindung von SO_3 berichtet, welche bei der Einwirkung von SO_2 auf NO_2 , sowie von SO_3 auf NO entsteht. Wir haben uns seitdem, neben anderen Arbeiten, mit dieser Substanz weiter beschäftigt und unsere Aufmerksamkeit darauf gerichtet, sie zur vollständigen Analyse zu bringen, während wir uns vorher im wesentlichen mit dem Atomverhältnis S:N befaßt hatten. Die äußerst hygroskopische Natur der Substanz, welche durch Wasser stark verändert wird, und ihr hartes und festes Anschmelzen an der Apparatur machen hierfür eine besondere Versuchs-Anordnung notwendig. Zu diesem Zweck wurden die reagierenden Gase SO_2 und N_2O_3 (oder SO_2 und NO_2) nach Vermischung wie früher durch ein erhitztes Rohr geleitet und in einer angeschmolzenen Vorlage kondensiert, an welche ein gewogenes Wägerohr durch einen Glasschliff angefügt und seinerseits vermittelt eines zweiten Glasschliffes mit dem zunächst zu Trockenmitteln führenden Gasableitungsrohr verbunden war. Die übergehende Verbindung kondensiert sich als harte, fest angeschmolzene Masse in dem Wägerohr, welches, nachdem sich eine genügende Menge Kondensat gesammelt hatte, abgenommen, an beiden Enden mit hauben-förmigen Stöpseln verschlossen und zur Wägung gebracht wurde. Da an das Reaktionsrohr mehrere Wägeröhrchen durch Schliffe und Verzweigungen angesetzt waren, war es möglich, mehrere Proben gleichzeitig zur Analyse zu bringen und die eine zur Stickstoff-, die andere zur Schwefel-Bestimmung zu verwenden, um die prozentuale Zusammensetzung festzustellen.

Für die Stickstoff-Bestimmung erwies es sich nach Versuchen von Dr. Lehmann am sichersten, das Wägeröhrchen in ein bereits mit trockner Kohlensäure gefülltes und mit dem Azotometer verbundenes Verbrennungsrohr hineinzuschieben und nach völliger Luft-Verdrängung die Substanz über eine lange Schicht von stark erhitztem Kupfer zu treiben. Zur Schwefel-Bestimmung wurde das Wägeröhrchen in stickstoff-freies, eisgekühltes, verd. Wasserstoffsuperoxyd eingeworfen und nach 1-tägigem Stehen SO_4 ausgefällt.

Hierbei wurden Werte erhalten, welche z. B. mit 11.46% und 11.04% N dem Wert für die Formel $2 SO_3, N_2O_3$ (11.86% N) sehr nahe kamen, während der Schwefel dem Wert dieser Formel (27.1) entsprach, ihn aber häufig auch ziemlich beträchtlich überstieg, letzteres namentlich, wenn zugleich der

¹⁾ B. 59, 2672 [1926].