

### 311. Hermann Leuchs: Umwandlungen der Base $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ aus Kakothelin (Über Strychnos-Alkaloide, L.).

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

(Eingegangen am 10. Juni 1929.)

Die Untersuchung der Hanssen-Säure hat uns größere Mengen des neu entdeckten<sup>1)</sup> Nebenprodukts  $C_{17}H_{20}O_3 \cdot N_2Br_2$  des Kakothelin-Abbaues mit Brom geliefert, von dem höchstens 5% entstehen und als Verbindung des Hydrobromides mit schwefliger Säure zu isolieren sind. Wir<sup>2)</sup> haben uns daher näher mit ihm beschäftigt.

Der Stoff ist eine Base, denn in freier Form reagiert er stark alkalisch, enthält also auch kein Carboxyl, das das b-N-Atom des Brucins neutralisieren würde. Im Einklang damit steht, daß weder mit Diazo-methan, noch mit Chlorwasserstoff-Methanol Veresterung oder Alkylierung erfolgte.

Das freie Alkaloid lagerte glatt Methyljodid an; das farblose Produkt ist wohl als Jodmethylat anzusehen. Mit schwefliger Säure gab es sehr schwer lösliche gelbe Prismen einer Verbindung mit dieser Säure. Aus der Base wurden die übrigen Salze dargestellt, um sie mit den Produkten bei den verschiedenen Umsetzungen vergleichen zu können. So wurde bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Semicarbazid nur das Hydrochlorid zurückgewonnen. Eine Ketogruppe ist also nicht nachweisbar. Die Behandlung mit Natrium-amalgam veränderte hingegen die Base; das oder die Produkte waren jedoch nicht glatt zu isolieren. Reduktion kann sowohl die Bromatome angreifen, wie eine C:C-Bindung, die in der Base vorhanden ist. Sie gibt sich bei der Oxydation mit Permanganat zu erkennen, auch hier ließen sich die Produkte nicht fassen, ferner bei Oxydationen von Derivaten des Alkaloids, die unten beschrieben werden.

Chemisch unterscheidet sich der Körper von der Hanssen-Säure in manchen Reaktionen. Während diese von Brom oxydiert wird, nahm jener mit Brom in HBr-Säure bei 100° zu den zwei schon vorhandenen Brom-Atomen noch zwei weitere auf, so daß ein Salz  $C_{17}H_{18}O_3N_2Br_4$ , HBr entstand.

Die ursprünglichen Halogen-Atome sind nicht aromatisch gebunden. Mit wäßrigem Ammoniak bei 100° wurden sie entfernt. Man gewann einen Körper  $C_{17}H_{23}O_4N_3$ , HBr, in welchem je ein Brom gegen OH und  $NH_2$  ausgetauscht ist. Die Aminogruppe ist nur lose gebunden, durch n-HBr bei 100° wurde sie hydrolysiert. Es wurde ein Salz der Formel  $C_{17}H_{22}O_5N_2$ , HBr erhalten. Demnach konnte  $NH_2$  als  $CO \cdot NH_2$ , als C:C.NH<sub>2</sub> oder als  $H_2N \cdot \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} \cdot OH$  vorhanden gewesen sein. Da das Produkt weder eine Säure ist — sie wird nicht verestert —, noch ein Keto-Enol, weil die Reaktionen mit Natrium-amalgam und mit Semicarbazid negativ verliefen, bleibt nur die Annahme eines leicht hydrolysierenden Hydramins zu einem Glykol übrig.

In der Tat reagiert der Körper leicht mit Essigsäure-anhydrid. Es wurden schöne, auch in den meisten organischen Mitteln leicht lösliche Krystalle gewonnen. Ihre Formel enthält 3 Essigsäure-Reste; es liegt sicher

<sup>1)</sup> H. Leuchs und Mitarbeiter, B. 55, 2414 [1922].

<sup>2)</sup> Hr. Werner Wegener (W. W.) hat einige Versuche ausgeführt, ebenso Dr. Alfred Hoffmann (A. H.), der auch das meiste Material dargestellt hat.

ein Acetat vor, aber zu einem Diacetylderivat dieses Salzes kommt man nur durch Annahme eines Mol. Krystallwasser in folgender Weise:  $C_{21}H_{26}O_7N_2$ ,  $C_2H_4O_2 + H_2O$ .

Eine merkwürdige Reaktion gab das Alkaloid  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$  mit Methanol-Ammoniak bei 100°. Bis zu 45% d. Th. ließ sich ein gut kristallisiertes Salz  $C_{17}H_{21}O_3N_2Br$ , HBr isolieren. Es leitet sich vom Dibromkörper durch Ersatz von Br gegen H ab. Über die Ursache dieser Reduktion bestehen Vermutungen, die zurzeit geprüft werden. Die Anwesenheit des Monobromderivates schon im Ausgangsmaterial darf als ausgeschlossen gelten.

Das oben erwähnte Glykol  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  konnte aus der Dibrombase in sehr guter Ausbeute durch einfache Hydrolyse mit Barytwasser erhalten werden. In freier Form reagiert es neutral; die beiden Oxygruppen schwächen demnach die basische Natur des b-N-Atoms weitgehend ab. Jedoch ließ sich auch hier noch ein Jodmethylat gewinnen.

Das Glykol reagierte gleichfalls noch in Bicarbonat-Lösung bei 0° mit Permanganat. Es wurden 6–8 Hydroxyle verbraucht, allein die Produkte konnten nicht rein abgeschieden werden, während dies bei einer anderen Oxydation gelang. Es zeigte sich nämlich, daß Brom in Bromwasserstoffsäure nicht so wie bei der Dibrombase zu einem Dibrom-dioxy-Derivat substituierte, sondern einfach  $O_2$  einführte zu einem Körper  $C_{17}H_{22}O_7N_2$ , HBr. Die Reaktion verlief also ganz wie bei der reduzierten und nicht-reduzierten Hanssen-Säure<sup>3)</sup>; sie besteht in der Anlagerung von 2 Hydroxylen an die C:C-Bindung des Glykols und in der Entfernung von  $H_2$  aus  $CH(OH)$ , aus der sich eine Ketogruppe bildet. In der Tat gab das Oxydationsprodukt leicht ein Semicarbazon; ferner zeigte es, wie jene analogen Stoffe aus der Hanssen-Säure, die Eigenschaft, durch Kochen mit Quecksilberoxyd unter Wasser-Aufnahme dehydriert zu werden. Weder die Dibrombase, noch der Körper  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  wird von diesem Reagens angegriffen, so daß die empfindliche Gruppe erst durch die Brom-Oxydation erzeugt ist.

Das schwer lösliche Produkt der Dehydrierung ist eine Säure der Formel  $C_{17}H_{22}O_8N_2$ , die ein Mol. Alkali neutralisiert. Sie bildet auch noch mit Mineralsäuren Salze, die aber leicht hydrolysiert werden. Das in ihr enthaltene Carboxyl wird durch Aufspaltung der Säure-amid-Gruppe gebildet sein.

Daß die Brom-Oxydation auf die C:C-Bindung eingewirkt hat, wird dadurch bewiesen, daß die Säure  $C_{17}H_{22}O_8N_2$  im Gegensatz zu den Vorstufen nun gegen Permanganat beständig ist.

Für das Alkaloid  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$  ergeben diese Versuche die Anwesenheit eines tertiären N-Atoms, einer N.CO- und  $>CH(OH)$ -Gruppe, ferner von zwei aliphatisch gebundenen 1.2-Bromatomen und nur einer C:C-Bindung. Diese muß dieselbe sein, die sich in der reduzierten Hanssen-Säure allein und in der nicht-reduzierten neben einer zweiten findet. Ungeklärt bleibt noch die Funktion des dritten O-Atoms.

### Beschreibung der Versuche.

Freie Base  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ , Salze und Jodmethylat.

Die aus der wäßrigen Lösung des Hydrobromids bei 0° mit 1 Mol. Alkali oder übersättigtem Ammoniak zunächst amorph gefällte Base kristallisierte später körnig mit einzelnen kurzen Prismen. Sie reagierte auf Lackmus

<sup>3)</sup> H. Leuchs und Mitarbeiter, B. 58, 1730 [1925], 61, 2357 [1928].

stark alkalisch, löst sich in etwa 150 R.-Tln. warmem Aceton und kristallisiert besonders beim Einengen in rechtwinkligen oder 5-seitigen Tafeln (Reaktion basisch; kein HBr). Chloroform löst bei 20° sehr leicht; 1: < 10 R.-Tln.; bei längerem Stehen bildet sich ein HBr-haltiger Niederschlag. Die Base kommt aus 50 R.-Tln. warmem Methanol unverändert in Form von Tafeln oder segment-artigen Gebilden.

Verlust bei 100° im Vak. 1.85 %.

$C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ . Ber. C 44.36, H 4.38. Gef. C 44.24, H 4.78.

Die Base wird von 195–220° dunkel, ohne bis 300° zu schmelzen. Im vorgewärmten Bade kann man noch bei 195–200° starkes Sintern beobachten.

Beim Erwärmen mit Methyljodid in Methanol bildeten sich sofort farblose Prismen und Nadeln. Sie waren in warmem Aceton sehr wenig, etwas mehr in Methanol löslich: farblose Prismen. Aus 20 Tln. Wasser von 100° kamen fast farblose, derbe, rechtwinklige, längliche Tafeln mit Querstreifung und dünnere Prismen, die nach Verfärbung gegen 245° (unt. Zers.) schmolzen.

Verlust bei 100° u. 15 mm 2.3 %. Ber.: 1 H<sub>2</sub>O 2.9 %.

$C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ , CH<sub>3</sub>J (602). Ber. C 35.86, H 3.82, J 21.10.  
Gef. „ 35.65, „ 4.10, „ 21.00.

Das farblose Filtrat des Salzes wurde mit Schwefeldioxyd gelb und gab sehr schwer lösliche, derbere, gelbe Prismen, die schweflige Säure enthielten.

#### Salze der Base.

Nitrat:  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ , HNO<sub>3</sub> (523). Ber. C 39.00, H 4.02. Gef. C 38.72, H 4.40.

Es gibt mit Schwefeldioxyd keine Verbindung. Das Hydrojodid kam aus 10 Tln. heißem Wasser in farblosen, verwachsenen, langen, rechtwinkligen Tafeln vom Schmp. 235–240° (unt. Zers.).

Verlust bei 100°: 4.3 %. Ber. 1½ H<sub>2</sub>O: 4.39 %.

$C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ , HJ (588). Ber. J 21.60. Gef. J 21.48.

Das Salz löst sich in warmem Aceton sehr wenig, etwas mehr in siedendem Methanol; einseitig polyedrische Prismen. Das farblose, wäßrige Filtrat gab mit Schwefeldioxyd sofort gelbe, rhombische Blättchen. Heißes Wasser löste sie farblos und entband Schwefeldioxyd.

Das Hydrochlorid fiel aus *n*-HCl in Form 6-seitiger Tafeln und Prismen.

Verlust bei 100° im Vak.: 3.3 %, 3.85\*, 3.47\*, 3.35\*\*. Ber. 1 H<sub>2</sub>O 3.5 %.

$C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ , HCl (496.5). Ber. N 5.60, Cl 7.15. Gef. N 5.67\*, Cl 7.18, 7.25\*, 7.13\*\*. Schwefeldioxyd fällte dünne, spitz-sechseckige Blättchen.

Das Sulfat, Acetat und Sulfit der Base schienen leicht löslich zu sein.

#### Prüfung auf Carbonyl, Carboxyl und Oxydierbarkeit.

Die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin oder Semicarbazid auf das Salz der Base in Wasser bei 100° gab nur wieder die Krystalle dieses Hydrochlorids. Nur mit kalter *n*-HCl ausgeschieden, gab es die zuvor unter \* und \*\* gebrachten Werte.

Die Behandlung des in Wasser gelösten Bromids mit 6 Mol. Diazo-methan lieferte bloß methoxyl-freie Stoffe, nämlich die durch übergegangenes Amin gefällte Base  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$  und das unveränderte Bromid (C-H-Analyse bei beiden).

Nach Kochen des Alkaloids mit 100 R.-Tln. Methanol-Salzsäure von 10 % wurde aus der Lösung nur ein methoxyl-freier Stoff, das Salz der Base isoliert.

Bei der Oxydation des Bromids in stark verdünnter Bicarbonat-Lösung bei 0° durch Permanganat wurden etwa 9 Hydroxyle verbraucht. Feste Produkte waren nicht zu fassen.

Beim Kochen von 0.56 g Bromid in 60 g Wasser (und 1 ccm *n*-HBr) mit 2—4 Mol. gelbem Quecksilberoxyd entstand kein Hg'-Salz. Man isolierte 50 % des Ausgangsalzes, evtl. als H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Verbindung; Verlust bei 100° 3%. Gef. C 37.45, H 4.28.

#### Brom und Körper C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (W. W.).

Man hielt 0.84 g Salz (<sup>1.5</sup>/<sub>1000</sub> Mol) mit 12 ccm *n*-Brom-Bromwasserstoffsäure (8 At.) und 12 ccm Wasser 4 Stdn. bei 100°. Das Halogen war verbraucht, und es hatten sich 0.75 g (statt 1.05 g) farblose Prismen und längliche, abgerundete, auch 3-seitige Blättchen abgeschieden. Sie fielen aus 50 Tln. heißem Wasser mit 8-*n*. Säure als Prismen, giengen aber beim Erhitzen z. T. in Blättchen über.

Kaum Verlust bei 100° u. 15 mm.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>1</sub>, HBr (699). Ber. C 29.18, H 2.71, N 4.00, Br<sub>5</sub> 57.22, Br<sub>1</sub> 11.45.

Gef. C 28.82, 28.78, 29.15, H 3.05, 2.92, 2.7, N 4.02, 4.0, Br<sub>5</sub> 57.32, Br<sub>1</sub> 11.33.

Bei Verwendung von 10 At. Brom gewann man bei noch vorhandenem Brom 0.72 g, mit 6.5 At. 0.55 g der gleichen Krystalle. Einwirkung nur in Wasser gab amorphe Stoffe.

Die Hydrolyse mit 7 Äquiv. Barytwasser zuerst bei 20°, dann bei 100° erzeugte eine braune Lösung, die keine Krystalle isolieren ließ.

#### Methanol-Ammoniak und C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

Beim Übergießen von 2 g Salz mit 30 ccm des Mittels fiel sofort die freie Base in Körnern aus, die in der Kälte kaum verändert wurde. Man erhitze nach dem Stehen über Nacht 3 Stdn. auf 100°, dampfte ein und nahm den Rückstand in 1—2 ccm Wasser auf. Man gewann bis 0.75—0.8 g derbe Krystalle, die aus 6—8 ccm heißer *n*-HBr lange, glänzende, spitzsechseckige Prismen lieferten.

Verlust bei 100° u. 15 mm 11.1%, 10.9%, 10.6%.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, HBr (462). Ber. C 44.16, H 4.76, N 6.06, Br 34.63.

Gef. C 44.31, 44.02, 44.09, H 5.06, 5.08, 5.11, N 6.25, Br 34.54.

Titrierte HBr: Ber. 17.32, gef. 17.6%.

Die Mutterlaugen geben mit Schwefeldioxyd keine Abscheidung.

#### Ammoniak und C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (W. W.).

Man erhitze 2 g des Hydrobromids mit 30 ccm 13.3-*n*. NH<sub>3</sub> 3 Stdn. im Rohr auf 100°, verdampfte im Vakuum, behandelte in CO<sub>2</sub>-Wasser bei 0° mit 1.5 g Silbercarbonat und engte die fast brom-freie Lösung bei 15 mm ein. Der Rest reagiert alkalisch und war in Methanol leicht löslich. Durch Aufnehmen in 4 ccm *n*-HBr bei 0° gewann man 0.5 g Krystalle. Man löste sie in 3 g warmem Wasser und fällte bei 0° mit 0.5 ccm 9-*n*. HBr farblose Nadeln und dünne Prismen.

Auf Ton abgepreßt, verloren sie bei 100° u. 15 mm: 7.5%, 7.9%; 8.0%, 8.2%. 2 H<sub>2</sub>O: Ber. 8.0%.

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, HBr (414). Ber. C 49.27, H 5.80, N 10.14, Br 19.32.

Gef. C 48.79, 48.93, 49.22, H 5.79, 5.96, 6.08, N 9.74, 10.3, Br 19.22.

Die erste Mutterlauge gab, bei 50° eingengt, noch 0.15 g Nadeln; das Filtrat davon mit 3 ccm *n*-HBr bei 100° noch 0.25 g Polyeder, und dann etwas schmierige Nadeln, die nicht das Salz von oben waren. Die ganze Ausbeute ist etwa 60% der Theorie.

Die Polyeder entstehen aus dem Hauptprodukt: 0.1 g ganz reine Nadeln hielt man in 1 ccm *n*-HBr  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 100°. Beim Abkühlen kamen nur schöne Okta- und Polyeder. In Lösung blieb Ammoniumbromid. Man löste sie aus 6 R.-Tln. HBr um.

Bei 100° u. 15 mm 0.6—1.5% Verlust.

$C_{17}H_{22}O_5N_2$ , HBr (415). Ber. C 49.15, H 5.53, N 6.74, Br 19.27.  
Gef. C 48.88, 49.08, H 5.84, 5.93, N 6.68, 6.91, Br 19.15.

Der Körper ist in heißem Methanol etwas löslich; er krystallisiert aus *n*-HBr langsamer als die Nadeln. In *n*-HBr gibt er mit Schwefeldioxyd keine schwer lösliche Verbindung.

#### Barytwasser und $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ .

Man löste 16.68 g des Salzes ( $\frac{3}{100}$  Mol.) in 340 g Wasser, gab 23.7 g krystallisiertem Baryt (5 Äquiv.) zu und hielt je 1 Stde. bei 15° und 100°. Die Rücktitration mit *n*-HSO<sub>4</sub> zeigte einen Verbrauch von etwa 3 Äquiv. Die barium-freie Lösung dampfte man im Vakuum auf 60 und 30 ccm ein und gewann so 8.4 g und 1.6 g der gleichen Polyeder  $C_{17}H_{22}O_5N_2$ , HBr wie bei dem Versuch mit Ammoniak. Fälln des letzten Filtrates mit 4 R.-Tln. Aceton gab bei 0° noch 0.65 g und 0.35 g Krystalle, wovon noch 0.7 g Polyeder waren. Die Ausbeute daran von 10.7 g statt 12.6 g entspricht 83% d. Th. Die letzte Ausscheidung gab außerdem mit *n*-HBr glänzende, flache Nadeln oder Prismen, bisweilen etwas rötlich gefärbt: 0.25 g. Man löste sie aus 1.5 ccm *n*-HBr um und wusch sie mit Aceton trocken.

Verlust bei 100° u. 15 mm: 8.3%; 8.2%, 8.6%.

0.0832 g getrocknet. Sbst.: 1.8 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> nach Zusatz von Acetat.

$C_{10}H_{24}O_7N_2$ , HBr (473). Ber. C 48.20, H 5.28, Br 16.9.  
Gef. „ 47.75, 48.38, „ 5.63, 5.65, „ 17.3.

Es scheint also ein Hydrat der Hanssen-Säure vorzuliegen; in der Tat wurde auch diese selbst beobachtet. Bei Versuchen mit weniger reinem Bromid von  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$  waren den Polyedern einige Prozent schwerer lösliche rechtwinklige Blättchen beigemischt, die zuerst fielen, sich auch abschlämmen ließen. Aus 50 R.-Tln. *n*-HBr umgelöst, erwiesen sie sich als Salz der Hanssen-Säure:

Verlust 100°: 9.6%. Gef. C 49.84, H 5.20.

#### Freie Base $C_{17}H_{22}O_5N_2$ .

Das Hydrobromid kann man mit Silbercarbonat (0.14 g je  $\frac{1}{1000}$  Mol.) oder mit *n*-Lauge (1.1 Mol.) zerlegen. Ein Überschuß über 1 Mol. erzeugt alkalische Reaktion. Man engte im 1. Falle stark ein und fällte mit Methanol, was im zweiten sofort geschah. Hier mußte man bisweilen aber noch aus 3—5 Tln. heißem Wasser umlösen, um den Stoff halogen-frei zu haben. Er fiel daraus in Polyedern, die z. T. denen des Salzes ähnlich waren.

Auf Ton abgepreßt, verloren sie bei 100° u. 15 mm: 24.4%. Ber. 6 H<sub>2</sub>O 24.43%.

$C_{17}H_{22}O_5N_2$  (334). Ber. C 61.08, H 6.59. Gef. C 60.84, H 6.93.

Der Körper reagiert auf Lackmus, rot und blau, ganz neutral. Er ist in Aceton kaum löslich. Bei den ersten Versuchen fielen nur derbe, spitzsechseckige Blättchen, die später nicht mehr beobachtet wurden. Die Base lieferte mit *n*-HCl und *n*-HNO<sub>3</sub> Krystalle ähnlich denen des Bromids, mit *n*-HJ kamen 3—5-seitige derbe Täfelchen.

Jodmethylat von  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  (A. H.)

Man erhitzte 0.7 g freie Base mit 0.4 g Jodmethyl und 5 ccm Methanol 3 Stdn. auf  $100^{\circ}$ . Das Produkt krystallisierte beim Anreiben mit Wasser: 0.6 g. Man löste aus 5 R.-Tln. Methylalkohol zu kleinen farblosen Prismen und Lanzetten um. Das Salz reagiert schwach sauer, es sintert um  $210^{\circ}$  und schäumt gegen  $220^{\circ}$  auf, ohne sich zu färben. Es ist auch in Wasser sehr leicht löslich.

$C_{17}H_{22}O_5N_2, CH_3J + CH_3.OH$  (508). Ber. 6.30. Gef. 6.67% (100%).

$C_{17}H_{22}O_5N_2, CH_3J$  (476). Ber. J 26.68. Gef. J 26.05, 26.23.

Acetylderivat der Base  $C_{17}H_{22}O_5N_2$ .

Man erhitzte 0,5 g getrocknete Substanz mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. bei  $100^{\circ}$ . Die gelbe Lösung verdünnte man mit 40 ccm Äther und hielt amorphe gelbe Flocken auf einem Faltenfilter zurück. Bald schieden sich farblose würfelige Tafeln und derbe Prismen ab: 0.3—0.4 g. Sie wurden mit Äther nachgewaschen und auf Ton schnell abgepreßt.

$C_{21}H_{28}O_8N_2, C_2H_4O_2$  (496). Ber. C 55.65,

$C_{21}H_{26}O_7N_2, C_2H_4O_2 + H_2O$ . Ber. H 6.45,

$C_{17}H_{22}O_5N_2, C_4H_6O_3, C_2H_4O_2$ . Ber. N 5.65.

Gef. C 55.68, H 6.77, N 5.79.

Das Salz sintert von  $95^{\circ}$  an und schmilzt bei  $118^{\circ}$ . Bei  $160^{\circ}$  erfolgt Aufschäumen. Es ist in Wasser mit saurer Reaktion leicht löslich, leicht auch in Aceton, Chloroform, den Alkoholen, Essigester, Benzol.

## Prüfung auf Carboxyl, Carbonyl, Oxydier- und Reduzierbarkeit.

Nach Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid wurden immer nur die Oktaeder des Bromids isoliert.

100 R.-Tle. kochende Methanol-Salzsäure von 10% lösten das Bromid in 2 Stdn. nicht auf. Durch Aufnehmen in Wasser von  $20^{\circ}$  und Eindunsten im Exsiccator gewann man nur wieder die Oktaeder. — Kochen des Bromids in Wasser mit 1—2 Mol. *n*-HBr und 4 Mol. gelbem Quecksilberoxyd gab einen farblosen Niederschlag, der aber beim Lösen des Oxyds in *n*-HBr bis auf sehr wenig Bromür verschwand. Das Filtrat schied langsam ein krystallinisches Pulver ab. Dieses löste sich leicht in Aceton und fiel aus heißem Wasser in Blättchen, jedoch nicht aus 2-*n*. HBr. Aus der ganzen Reaktionslösung ließen sich die Oktaeder zurückgewinnen. Die Oxydation mit Permanganat (wie sonst) zeigte einen schnellen Verbrauch von 6 Hydroxylen, 9 (OH) waren schon im Überschuß. Krystallisierte Produkte oder Salze waren nicht zu isolieren. Bei der Reduktion mit 5 Äquiv. Natrium-amalgam bei  $0^{\circ}$  entwich viel Wasserstoff. 75% Oktaeder wurden zurückgewonnen.

Oxydation des Bromids von  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  durch Brom.

Man erhitzte 3.36 g Polyeder ( $\frac{8}{1000}$  Mol.) mit 12 ccm 4-*n*. Brom-Bromwasserstoffsäure und 24 ccm Wasser 2—3 Stdn. verschlossen auf  $100^{\circ}$ . Die zunächst abgeschiedenen, rotbraunen Nadeln lösten sich gleich, und am Ende war das Brom (6 At.) verbraucht, während 7 Äquiv. nicht ganz umgesetzt wurden. Durch 20 g Silbercarbonat entfernte man die Hauptmenge der Säure und dampfte im Vakuum ein. Der Rest gab aus 8 ccm *n*-HBr 2.6 g feine farblose Nadeln (statt 3.86 g), die man aus 10 R.-Tln. umlöste und mit *n*-Säure, Aceton und Äther nachwusch.

Verlust bei 100° u. 15 mm: 8.2%. Ber. 2H<sub>2</sub>O: 7.46%.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, HBr (447). Ber. C 45.64, H 5.14, N 6.27.  
Gef. „ 45.48, 45.41, „ 4.95, 5.07, „ 6.20.

Semicarbazon: Durch Eindampfen einer Lösung von 0.24 g Bromid mit 0.09 g Semicarbazid-Salz auf dem Wasserbade und Aufnehmen des Restes in 0.5 ccm *n*-HBr gewann man 0.24 g Krystalle. Aus 0.5 ccm des gleichen Mittels kamen derbe Prismen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich.

Auf Ton abgepreßt, verloren sie bei 100° u. 15 mm schnell 12.2%. Ber. 4H<sub>2</sub>O 12.5%.

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, HBr (504). Ber. N 13.89. Gef. N 13.39.

Oxydation des Körpers C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> durch Quecksilberoxyd.

0.97 g Salz (<sup>2</sup>/<sub>1000</sub> Mol.) kochte man in 150 g Wasser und 2 ccm *n*-HBr mit 1.73 g gelbem Oxyd <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stde. Es fiel schnell Bromür. Man saugte es zusammen mit dem überschüssigen Oxyd heiß ab. *n*-HBr hinterließ 1 g davon, statt 1.12 g. Das erste Filtrat behandelte man mit Schwefelwasserstoff und engte im Vakuum stark ein. Dabei fielen 0.5—0.55 g (statt 0.76 g) fast halogen-freie Krystalle. Aceton fällte die letzte Lauge amorph; beim Anreiben mit Wasser kam nur noch wenig fester Stoff. Man löste die ganze Menge in 180—200 Tln. Wasser von 100° und engte, da in der Kälte kaum etwas fiel, auf dem Wasserbade auf 20 ccm ein. Es krystallisierten charakteristische, derbe Dreiecke, Trapeze und abgeschnittene Tetraeder. Man wusch sie mit Wasser und Aceton.

Bei 100° u. 130° im Vak. 0.9—1.2% Verlust i. g; bei 150° nichts mehr.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (382). Ber. C 53.40, H 5.76, N 7.33, CO<sub>2</sub>H 1.

Gef. C 53.08, 52.9, 53.02, H 5.50, 6.21, 5.94, N 7.40, CO<sub>2</sub>H 0.98 (Lackmus).

Der Körper hielt noch eine Spur Halogen zurück. Er schmilzt nicht bis 300°; er löst sich leicht in Salmiakgeist, beim Eindampfen bleibt aber die schwer lösliche Säure. *n*-Säuren nehmen beim Erwärmen leicht auf: Nitrat, Bromid, Jodid kamen in kurzen Prismen oder Täfelchen. Sie sind in reinem Wasser leicht löslich und dissoziieren darin beim Erwärmen. Permanganat wirkte bei 0° auf die schwach alkalische Lösung der Säure kaum ein. Ein Äquiv. war erst nach vielen Stunden verbraucht.

### 312. C. Paal und Herbert Schiedewitz:

#### Über das verschiedene Verhalten der $\alpha$ - und $\beta$ -Chlor-buttersäure bei der katalytischen Hydrierung.

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 14. Juni 1929.)

Bei Fortsetzung unserer Versuche „über die Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Äthylen-Verbindungen durch katalytische Hydrogenisation<sup>1)</sup>“, speziell von *cis*- und *trans*- $\beta$ -Chlor-crotonsäure, ergab sich uns Veranlassung, auch die in der Überschrift genannten stellungs-isomeren Säuren und deren Salze auf ihr Verhalten gegen aktivierten Wasserstoff zu untersuchen, um festzustellen, ob sich hierbei Unterschiede in der Haftfestigkeit des Halogens je nach seiner Stellung am  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Kohlenstoffatom ergeben würden.

<sup>1)</sup> I. Mittel.: B. 60, 1221 [1927].