

als Zeichen ganz geringer Zersetzung zu bemerken. — II. In der Glasbirne mit Asbest-Einlage. 3.800 mg Subst., Anfangsdruck 6 mm, Druckzuwachs 39.0 mm nach 4 Min. Der Druck blieb weitere 10 Min. nahezu konstant. Gef.  $M = 103$ .

Wenn bei diesem Versuch auch ein großer Teil des Lactolids unverändert zurückgewonnen werden konnte, so ist doch während der Bestimmung teilweise Zersetzung eingetreten. Denn bei einem im größeren Maßstabe durchgeführten präparativen Versuch, bei welchem 4 g im Laufe von 1 Stde. durch ein auf 185° geheiztes langes Rohr mit Asbest getrieben wurden, war etwa 1 g unter Bildung einer ungesättigten Verbindung gespalten. Nach der Analyse entsprach sie der Formel  $C_{13}H_{20}O_3$ .

Berichtigung: In unserer letzten Mitteilung B. 62, 1467 ff. [1929] sind für eine Reihe von Acetalen die Dampfdichte-Bestimmungen falsch ausgewertet, weil infolge eines Fehlers bei der Ablesung des Differential-Manometers durchweg nur die Hälfte der tatsächlich aufgetretenen Druck-Erhöhungen registriert wurde. Es ist dort einzusetzen:

S. 1470: 2-[ $\beta$ -Acetoxy-äthyl]-1.3-dioxan. Druck-Erhöhung 32.0 (30.0) mm. Gef.  $M = 146, 165$ .

S. 1471: 2-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-1.3-dioxan. Druck-Erhöhung 32 mm.  $M = 125.5$ .

S. 1472: 2-[ $\beta$ -Methoxy-äthyl]-1.3-dioxan. Druck-Erhöhung 25.6 mm.  $M = 156.5$ .

S. 1473: 2-[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-1.3-dioxan. Druck-Erhöhung 21.8 mm.  $M = 164.5$ .

S. 1473: 2-[ $\beta$ -Acetoxy-*n*-propyl]-4-methyl-1.3-dioxan. Druck-Erhöhung 25.6 mm.  $M = 211.5$ . Wir haben aber diese Bestimmung, da sie mit größeren Substanzmengen (5.11 mg unter 0.2 mm Anfangsdruck) ausgeführt ist, nochmals wiederholt: 3.705 mg gaben bei einem Anfangsdruck von 12 mm und bei 183° eine Druck-Erhöhung von 20.5 mm Paraffinöl. Apparat-Konstante 1060. Gef.  $M = 192$  statt 202 für  $C_{16}H_{18}O_4$ .

Die Verbindungen haben also alle das nach ihren Strukturformeln zu erwartende Molekulargewicht.

### 370. Hermann Leuchs und Alfred Hoffmann: Reduktion und Oxydation der $C_{17}$ -Alkaloide aus Brucin. (Über Strychnos-Alkaloide, LII.).

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

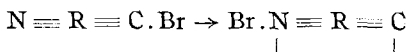
(Eingegangen am 6. August 1929.)

Die Erkenntnis, daß in dem zweiten Produkt der Brom-Oxydation des Kakothelins  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2^1$ ) und in seinen Derivaten carboxyl-freie Körper<sup>2)</sup>, richtige Alkaloide vorliegen, hat für ihre Isolierung zu den entsprechenden Verfahren geführt. Die Dibrombase kann ihrer ammoniakalisch gemachten Lösung durch Chloroform glatt entzogen werden und dann als reines Hydrobromid oder dessen Schwefligsäure-Verbindung abgeschieden werden. Nur ist etwas Vorsicht nötig, denn das freie Alkaloid ist in der Hitze nicht unveränderlich. Wird es mit Wasser erwärmt, so verschwindet die alkalische Reaktion, und die Lösung enthält Brom-Ionen. Schon früher wurde daraus mit *n*-HBr das ursprüngliche Salz z. T. zurückgewonnen. Es wurde nun festgestellt, daß ein Molekül fällbare Säure entsteht, und daß auch ohne

<sup>1)</sup> H. Leuchs und Mitarbeiter, B. 55, 2403 [1922].

<sup>2)</sup> vergl. die Mitteil. I, auf S. 1929 ff. dieses Heftes

Zufügung von Säure etwa 50% der Ausgangsbasis als Salz erhalten werden. Dies zeigt, daß die andere Hälfte 2 Bromatome verloren hat, und zwar nicht durch Hydrolyse zum Dioxy-Derivat  $C_{17}H_{22}O_5N_2$ , sondern wohl durch Abspaltung von Bromwasserstoff, die zu ungesättigten brom-freien Basen führt. Nur die Isolierung unbedeutender Mengen davon ist bisher möglich gewesen. Demnach ist keine, allenfalls durch HBr umkehrbare, innermolekulare Alkylierung nach dem Schema:



erfolgt, so daß weder die eine noch die andere brom-haltige Gruppe in einer diese Anlagerung begünstigenden Stellung zum b-N-Atom anzunehmen ist.

Das Alkaloid  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$  gab mit Essigsäure-anhydrid leicht ein Monacetyl-Derivat, das als essig- und bromwasserstoffsäures Salz analysiert wurde; es enthält also ein alkoholisches Hydroxyl.

Bei der Einwirkung von Methanol-Ammoniak auf die Dibrom-Base war eine gewisse Menge Monobrom-Base<sup>2)</sup>  $C_{17}H_{21}O_3N_2Br$  erhalten worden. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Reduktion bei der reinen Base ausbleibt und nur bei ihrer  $SO_2$ -Verbindung eintritt. Präparate, bei denen die schweflige Säure, die sie von der Abscheidung her enthalten, nur zum kleinsten Teil entfernt war, haben offenbar zu den alten Versuchen gedient. Doch hatte eine Zugabe von festem Ammoniumsulfid zum reinen Bromid nicht die gleiche Wirkung, wohl aber die von Schwefeldioxyd.

Die beiden Bromatome ließen sich durch Reduktion mit Natriumamalgam entfernen. Durch Ausschloerformen der ammoniakalischen Lösung gewann man bis zu 50% einer in Methanol schwer löslichen Base  $C_{17}H_{22}O_3N_2$  vom Schmp.  $220^0$ , die ebenfalls noch mit Acetanhydrid reagierte, und eine leicht lösliche isomere Base, die bei  $300^0$  schmolz.

Unter noch nicht festlegbaren Bedingungen wurde auch noch ein gut kristallisiertes Hydrojodid isoliert, das nach seiner Formel  $C_{17}H_{20}O_2N_2$ , HJ als ein Anhydrid der isomeren Basen erscheint. Die glatte Darstellung dieses Anhydrids wäre wichtig, weil es eine neue  $C = C$ -Bindung enthalten und sich für die Permanganat-Oxydation eignen wird. Auch in den Basen  $C_{17}H_{22}O_3N_2$  ist schon eine solche Angriffsstelle vorhanden. Wir haben aber entsprechende Versuche noch nicht ausgeführt, sondern die Base (Schmp.  $220^0$ ) zunächst nur mit  $\frac{4}{3}$  Mol. Chromsäure oxydiert, die langsam einwirkte. Man konnte das Produkt als sehr gut kristallisiertes Hydrobromid in einer Ausbeute von 50% d. Th. isolieren. Seine Formel ist  $C_{17}H_{22}O_4N_2$ , HBr. Das Mehr von einem Atom Sauerstoff wird aber eher der Aufnahme von einem Molekül Wasser in der Säure-amid-Gruppe und der Dehydrierung in der sekundären Alkohol-Gruppe entsprechen. Es dürfte demnach ein Keton vorliegen, wie dies in dem späteren analogen Fall des Alkaloids  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  schon nachgewiesen ist.

Dieser Körper entsteht durch Baryt-Hydrolyse der Dibrom-Base und reagiert ganz neutral. Der Austausch der 2 Brom-Atome gegen Hydroxyle hat also das vorher stark basische b-N-Atom völlig neutralisiert, wie wenn ein Carboxyl entstanden wäre. Dies ist für ähnliche Fragen wichtig. Zugleich ist auch die Löslichkeit in Chloroform verschwunden.

Der Körper entsteht aus einem anderen, worin ein alkoholisches Hydroxyl nachgewiesen ist, sollte demnach drei solche Gruppen enthalten. Das daraus dargestellte Acetylderivat hat luft-trocken die Formel  $C_{21}H_{24}O_6N_2$ ,  $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ , ist also nur ein Diacetyl-Derivat, aber nicht der Base selbst, sondern eines Anhydrids davon. Das dritte Hydroxyl wird folglich unter diesen Bedingungen als Wasser abgespalten; es ist wohl eines der neu entstandenen und vielleicht tertiär. Auch hier müßte eine neue oxydierbare  $C = C$ -Bindung gebildet worden sein. Das Acetat verlor im Vakuum bei  $100^\circ$  sowohl das Krystall-Wasser wie die Essigsäure, reagierte dann basisch und entsprach der Formel  $C_{21}H_{24}O_6N_2$ . Mit  $n$ -BrH gab das Acetat jedoch das Salz des Monacetyl-Derivats  $C_{19}H_{22}O_5N_2$ , HBr, so daß ein Acetyl schon unter milden Bedingungen abgespalten wurde.

Die Oxydation der Alkaloide  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$  in Wasser oder Aceton, und  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  in Wasser mit Permanganat hatte keine faßbaren Produkte gegeben. Die schwer erfolgende Einwirkung von Chromsäure (4 Mol.) auf die Base  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  lieferte hingegen zu 4% eine schöne, in hexagonalen Tafeln krystallisierte Säure. Sie erwies sich nach allen Eigenschaften als identisch mit einem Stoff, den H. Wieland und W. Münster<sup>3)</sup> aus dem *Brucin* selbst mit Chromsäure in einer Menge von 10–15%, und der eine von uns mit Fritz Kröhnke<sup>4)</sup> aus dem Mono- und Diamino-strychnin in ähnlicher Ausbeute gewonnen hatten. In der Tat zeigten die Formeln der Base  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  und die des Oxydationsproduktes  $C_{17}H_{22}O_6N_2$  nach Wieland und Münster nur einen Unterschied von einem Atom Sauerstoff, und im Einklang damit konnte die Ausbeute auf die gewöhnliche von 10 bis 11% gebracht werden, als nur mit  $\frac{4}{3}$  Mol. Chromsäure oxydiert wurde. Allein es war auffallend, daß mit  $\frac{2}{3}$  Mol. Säure die Ausbeute nicht noch besser wurde; im Gegenteil, die Säure  $C_{17}H_{22}O_6N_2$  wurde überhaupt nicht mehr erhalten. Aus der stark alkalischen Endlösung krystallisierten vielmehr über 50% glasklare, dicke, rautenförmige Tafeln von neutraler Reaktion, und die Mutterlauge enthielt noch 25% des Alkaloids  $C_{17}H_{22}O_5N_2$ .

Die Tafeln verloren wie die Wielandsche Säure schon bei  $20^\circ$  im Vakuum etwas mehr als 5 Mol. Wasser, sie waren in heißem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem etwa wie jene. In der Wärme schied sich eine andere Form in Prismen ab. Ein Schmelzpunkt besteht nicht, die Veränderungen traten etwa  $30^\circ$  früher ein als bei der Wielandschen Säure. Die optische Drehung war geringer:  $+35.7^\circ/d$  gegen  $+49.2^\circ$ . Der neutrale Körper hat aber wie die Wielandsche Säure die Zusammensetzung  $C_{17}H_{22}O_6N_2$  mit einer leichten Abweichung des  $C$ -Wertes nach oben. Festgebundenes Krystallwasser schien nicht vorhanden zu sein; auch entsprach das Hydrobromid obiger Formel, die die Aufnahme von einem Atom Sauerstoff bedeutet, oder wie in dem Fall zuvor Wasser-Anlagerung neben Dehydrierung einer Alkohol- zur Ketongruppe. In der Tat ließ sich leicht ein Semicarbazon des Oxydationsproduktes gewinnen.

Merkwürdig ist, daß dieses offenbar nicht mit der Wielandschen Säure identisch ist, und weiter, daß es durch Oxydation in derselben Weise mit noch  $\frac{2}{3}$  Mol. Chromsäure unter dessen Verbrauch in diese Säure übergeht, die zu 40% isoliert werden konnte.

<sup>3)</sup> A. 469, 220 [1929].

<sup>4)</sup> vergl. die Abhandlung LI auf S. 2176 ff. dieses Heftes.

Es bleibt also kaum eine andere Möglichkeit, als daß die Wielandsche Säure in Wirklichkeit H-ärmer ist und die Formel  $C_{17}H_{20}O_6N_2$  hat. Denn eine bloße Isomerisierung bei der weiten Oxydation kommt kaum in Frage, da schon bei der ersten die gleichen Bedingungen gegeben sind. Die analytische Entscheidung zwischen den Formeln überlassen wir den Entdeckern der Säure. Auf jeden Fall aber kann man die Erkenntnisse, die die Untersuchung des Alkaloids  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  gebracht hat, auch für die Wielandsche Säure verwerten. Auch sie wird das basische b-N-Atom und die geöffnete oder geschlossene Säure-amid-Gruppe enthalten, eine C=C-Bindung, die auch durch Bromwasser oxydierbar sein muß zu einer dann durch Quecksilberoxyd dehydrierbaren Gruppierung. Ferner wird das bisher unbestimmte O-Atom vorhanden sein. Die Oxydation hat sicher an den drei hydroxyl-haltigen Gruppen angegriffen: Zwei sind wohl zunächst zum Keton dehydriert worden, dann kann noch Hydrolyse an einer dieser Stellen eingetreten sein, wenn nicht die der Amidgruppe erhalten geblieben ist, die wir in dem Zwischenprodukt  $C_{17}H_{22}O_6N_2$  geöffnet annehmen.

### Beschreibung der Versuche.

Isolierung und Reinigung des Alkaloids  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ .

2 l der Oxydations-Mutterlauge von 100 g Kakothelin<sup>5)</sup> werden bei 0° ammoniakalisch gemacht, 3-mal mit Chloroform ausgezogen, und dieses mit wenig Wasser gewaschen und dann mit 100 ccm, 50 und 50 ccm n-HBr ausgeschüttelt. Auf Einleiten von Schwefeldioxyd fällt daraus sofort die Schwefligsäure-Verbindung: Menge bis zu 7.5 g gegen 6.5 g sonst. Der Stoff ist sehr rein und frei von Hanssen-Säure. Zur Zerlegung löst man in viel Wasser und dampft im Vakuum stark ein. Das Hydrobromid krystallisiert unmittelbar, ein Rest nach Zugabe von 6-n. HBr bis zur Normalität: 6 g. Man kann auch aus der SO<sub>2</sub>-freien Lösung des Alkaloid selbst mit Überschuß von Ammoniak kalt fällen, darf es aber erst absaugen, wenn es krystallinisch geworden ist. Den Waschwässern entzieht Chloroform noch eine gewisse Menge Base.

Diese reagierte stark alkalisch, jedoch nach dem Auflösen in heißem Wasser (0.46 g in 30 ccm) neutral. Die Lösung enthielt nun nach der Titration mit  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub> 1 Mol. HBr. Durch Einengen isolierte man 0.22 g des Salzes von  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$  und 0.03 g auf dem Wege über die SO<sub>2</sub>-Verbindung. Ber. für  $1/2$  Mol.: 0.278 g.

Verlust: 3.3%. Br<sub>1</sub>. Ber. 14.70. Gef. 14.44 (Titration).

Die andere Hälfte muß also 2 Brom-Atome wohl durch Abspaltung von Bromwasserstoff verloren haben, denn das Hydrolysenprodukt  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  war nicht nachzuweisen.

Durch Ausziehen mit Chloroform nach Zugabe von Ammoniak wurden aus wenig Alkohol geringe Mengen eines brom-freien, stark alkalischen Stoffes vom Schmp. 183° erhalten.

Monacetyl-Derivat des Alkaloids  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ .

1 g freie Base ging z. T. in 10 ccm Acetanhydrids, z. T. fiel sie in Prismen. Man hielt 1 Stde. bei 100°, fällte die gelbliche Lösung mit 50 ccm Äther oder dunstete im Exsiccator ein. Man gewann 0.4 g bzw. 0.93 g dünne

<sup>5)</sup> B. 55, 2406 [1922].

Prismen oder Nadeln. Sie reagierten schwach sauer bis neutral und schmolzen bei  $200^{\circ}$  (unt. Zers.), waren in Chloroform leicht löslich, in Methanol und Wasser schwer, krystallisierten aus beiden in schiefen Plättchen oder zugespitzten Prismen. Aus warmem Aceton (50 R.-Tln.) kamen beim Einengen 6-seitige Täfelchen, die um  $210^{\circ}$  stark sinterten und sich verfärbten.

Die Prismen verloren bei  $100^{\circ}$ , 15 mm 2.57%, die Tafeln nichts. Das getrocknete Salz reagierte neutral.

$C_{19}H_{22}O_4N_2Br_2, C_2H_4O_2$  (562). Ber. C 44.84, H 4.63, N 4.98.  
Gef. ,, 44.81, 45.0, ,, 4.83, 4.36, ,, 5.22, 5.20.

Der Ester aus 1 g Base wurde durch Verdunsten des Anhydrids im Exsiccator isoliert, mit Äther ausgewaschen (Schmp.  $200^{\circ}$ ) und mit 10 ccm 1.2-n. HBr verrieben: 0.8 g. Man löste in 20 ccm Wasser von  $80^{\circ}$ ; auf Zusatz von 4 ccm 6-n. HBr bei  $0^{\circ}$  fielen sofort 0.6 g spitz-sechseckige flache Prismen. Man wusch mit Aceton, Äther.

0.2266 g lufttr. Salz: 3.7 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Verlust\*) bei  $100^{\circ}$ , 15 mm; 3.4%; 3.2% H<sub>2</sub>O. Ber. 2.99%.

$C_{19}H_{22}O_4N_2Br_2$ , HBr (583). Ber. C 39.11, H 3.95, Br<sub>1</sub> 13.72.  
Gef. ,, 38.91, ,, 4.17, ,, 13.50.

\*) Bei  $130^{\circ}$  trat noch ein starker Verlust ein, aber das Salz wurde violett und hinterließ in Wasser ein violettes Harz.

#### Reduktion zur Base $C_{17}H_{21}O_3N_2Br^2$ .

1 g Schwefligsäure-Verbindung ließ man mit 15 ccm Methanol-Ammoniak 24 Stdn. (oder 48 ohne Unterschied) bei  $20^{\circ}$  stehen und hielt sie dann 3 Stdn. bei  $100^{\circ}$ . Man verdampfte auf dem Wasserbad; der alkalische Rest gab aus 1 ccm Wasser sofort Nadeln, denen Menge nach Zugabe von 1 ccm *n*-HBr bei  $0^{\circ}$  0.18 g betrug. Versetzen mit Ammoniak, Ausziehen mit Chloroform und Aufnehmen des Restes in wenig Alkohol gab noch 0.05 g Krystalle der freien Base und ein Harz, das auch aus *n*-HJ nicht krystallisierte. Salz und Base fielen aus 5 Tln. *n*-HBr in sechsseitigen Prismen.

Verlust bei  $100^{\circ}$ : 11.6%.

$C_{17}H_{21}O_3N_2Br$ , HBr (462). Ber. Br<sub>1</sub> 17.32. Gef. 17.40 (Tit.).

Konz. wäßriges Ammoniak fällte die freie Base: aus Methanol derbe, domatische, stark alkalische Tafeln vom Schmp.  $232-234^{\circ}$  (unt. Zers.).

0.2 g Produkt wurden auch aus dem reinen Bromid mit Zusatz von 0.2 g Schwefeldioxyd erhalten, nichts davon aber mit 1 g Ammoniumsulfid, oder aus dem reinen Bromid allein. Auch Erhitzen der Base  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$  mit 10 Tln. wäßriger schwefliger Säure auf  $100^{\circ}$  war erfolglos.

Reduktion des Alkaloids  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$  mit Natrium-amalgam.

2.21 g Salz ( $\frac{4}{1000}$  Mol.) in 100 g Wasser behandelte man bei  $0^{\circ}$  mit 40 g Amalgam von 2.3% (10 H), indem man während der Reaktion 28 ccm *n*-HBr zufügte und nachher noch 4 ccm, da 8 ccm entstehen. Mit Ammoniak fiel nichts mehr. Man dampft im Vakuum ein, nahm in 13.3-n. NH<sub>3</sub> auf und schüttelte 5-mal mit Chloroform aus.

Der stark alkalische, brom-freie Rest kam aus 10 ccm Methanol in Prismen, aus absol. Alkohol in rechtwinkligen, meist quadratischen Tafeln: Ausbeute 0.3—0.7 g (ber. 1.34 g).

Verlust der Prismen bei  $100^{\circ}$  (u.  $130^{\circ}$ ), 15 mm.

Ber. 2H<sub>2</sub>O 10.65. Gef. H<sub>2</sub>O 10.2, 9.3.

$C_{17}H_{22}O_3N_2$  (302). Ber. C 67.55, H 7.29.

Gef. ,, 67.00, 67.30, ,, 7.32, 7.33.

Die Base sintert meist um  $120^{\circ}$  stark und schmilzt bei  $220^{\circ}$ . Sie ist in Wasser leicht mit alkalischer Reaktion löslich, gibt kein schwer lösliches Hydrobromid oder -jodid.

Das Methanol-Filtrat erstarrte meist beim völligen Eindampfen z. T. krystallinisch. Beim Aufnehmen in 1–2 ccm absol. Alkohol ( $0^{\circ}$ ) blieben bis 0.14 g Krystalle zurück, die höher schmolzen. Man löste sie aus Alkohol-Äther zu kurzen Prismen und Nadeln um.

Verlust bei  $100^{\circ}$ , 15 mm: 0.7, 0.7%.

$C_{17}H_{22}O_3N_2$  (302). Ber. C 67.55, H 7.29, N 9.27.  
Gef. „ 68.01, — „ 7.35, 7.42, „ 9.26.

Die Base schmilzt nach Färbung ( $270^{\circ}$ ) bei  $290^{\circ}$  (unt. Zers.), im Vakuum ohne vorherige Färbung bei  $300^{\circ}$  (unt. Zers.). Sie ist in Methanol sehr leicht löslich, leicht in Alkohol, wenig in Äther, leicht in Wasser, Reaktion alkalisch. Kein schwerlösliches Hydrojodid.

Bei einem Versuch, wo nur 0.3 g Base ( $220^{\circ}$ ) gewonnen wurden, enthielt das Filtrat davon 0.9 g brom-freies Harz, das in wenig durch Schwefeldioxyd entfärbter 2-n. HJ aufgenommen 0.5 g Krystalle gab. Man löste sie aus 5 Tln. heißem Wasser zu 4- und 6-seitigen, farblosen Täfelchen um:

Verlust bei  $100^{\circ}$ , 15 mm: 7.9, 7.9%.

$C_{17}H_{20}O_2N_2$ , HJ (412). Ber. C 49.51, H 5.10, J 30.82.  
Gef. „ 49.53, „ 5.29, „ 30.84 (Titration).

Oxydation der Base  $C_{17}H_{22}O_3N_2$  (Schmp.  $220^{\circ}$ ) durch Chromsäure.

0.5 g in einer Mischung von 1.5 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser erhitzte man mit  $\frac{4}{3}$  Mol. Chromsäure (0.2 g) 4 Stdn. auf  $70-100^{\circ}$  unter schneller Steigerung. Reduktion trat nur langsam ein. Man isolierte wie sonst 0.45 g sauer reagierendes, amorphes Produkt. Beim Aufnehmen in 3 ccm *n*-HBr + 0.2 ccm 6-n. HBr fielen klare, derbe, schiefe Prismen: 0.23 g. Die Mutterlauge gab nach teilweiser Entbromung durch Einengen noch 0.1 g (ber. A: 0.7 g). Man löste aus *n*-HBr um und preßte auf Tonplatte ab.

Verlust bei  $15^{\circ}$  (u.  $100^{\circ}$  od.  $120^{\circ}$ ) 15.48, 15.6%; für  $4H_2O$  ber. 15.29%.

$C_{17}H_{22}O_4N_2$ , HBr (399). Ber. C 51.13, H 5.77.  
Gef. „ 50.72, 50.98, „ 5.99, 5.70.

Das Salz sintert stark bei  $93^{\circ}$ , und schmilzt bei  $220^{\circ}$  (unt. Zers.).

Das Harz der letzten Mutterlauge gab mit Ammoniak-Chloroform 10 bis 15% unveränderte Base.

#### Alkaloid $C_{17}H_{22}O_5N_2$ .

Bei der Gewinnung seines Hydrobromids aus der Base  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$  mit Barytwasser<sup>2)</sup> wurde nach dem zweiten Einengen auf 30 ccm mit Ammoniak die Hälfte des HBr neutralisiert, um ihn unter 2-n. zu halten. Dies wurde weiter wiederholt, und dabei fielen 0.66 g Salz (4% von 16.7 g Salz), bestehend aus Nadeln mit wenig Polyedern. Man löste fraktioniert aus 4.4 ccm *n*-HBr zu schwach rötlichen, flachen Prismen und Nadeln um: 0.6 g i. g. Sie verloren bei  $100^{\circ}$ , 15 mm 8.6 und 8.8% und enthielten dann 19.19 und 19.16% gravimetrisch bestimmtes Brom. Es muß also ein Derivat der  $C_{17}$ -Base vorliegen, nicht ein Hydrat der Hanssen-Säure, wie auf Grund einer Brom-Titration mit einer zu kleinen Menge angenommen worden war<sup>2)</sup>.

In der Tat ließ sich auch der Körper aus dieser Säure mit Barytwasser bei  $100^{\circ}$  nicht gewinnen. Mehr als 80% blieben unverändert.

Die gefundenen Werte stimmen aber nur auf eine Mischung gleicher Salz-Moleküle der Base  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  und ihres Hydrats oder auf den Äther aus 2 Mol. Hydrat.

$C_{17}H_{22}O_5N_2$ ,  $C_{17}H_{24}O_6N_2$ , 2HBr (848). Ber. C 48.12, H 5.66, Br 18.87.

Gef. „ 47.75, 48.38, „ 5.63, 5.65, „ 19.19, 19.16.

Die freie Base  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  kann man nicht nach Ammoniak-Zugabe mit Chloroform ausziehen, da sie darin unlöslich ist. Es nahm aber aus der letzten Mutterlauge so 0.4 g alkalischen Stoff heraus, von dem aus Alkohol 0.03 g mit dem Schmp.  $234^{\circ}$  krystallisierten und aus *n*-HBr in derben Täfelchen kamen.

Die freie Base  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  scheidet man aus ihrem Salz besser als mit Lauge mit Überschuß von Ammoniak ab. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet, drehte sie in wäßriger Lösung nach rechts:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.04^{\circ} \times 100/0.66 \times d = +6.06^{\circ}/d.$$

Di- und Monoacetyl-Derivat  $C_{21}H_{24}O_6N_2$  und  $C_{19}H_{22}O_5N_2$ .

Die Darstellung des ersten ist schon beschrieben<sup>2)</sup>, ebenso die Analyse des luft-trocknen Acetats.

$C_{21}H_{24}O_6N_2$ ,  $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ . Ber. C 55.65, H 6.45, N 5.65.

Gef. „ 55.68, 55.93, „ 6.77, 6.10, „ 5.79, 5.74.

Das Salz verlor bei  $100-110^{\circ}$ , 15 mm Essigsäure (Färbung des  $P_2O_5$ ) und Wasser, sinterte schließlich zusammen und wurde nur auf 0.7% (in je 3 Stdn.) konstant, vermutlich wegen Verdampfens. Der getrocknete Stoff reagierte alkalisch.

Verlust 23.7, 24.07%. Ber.  $1C_2H_4O_2 + 2H_2O$ : 19.35.

Trotzdem stimmten die Analysen auf diese Abgabe.

$C_{21}H_{24}O_6N_2$  (400). Ber. C 63.0, H 6.0.

Gef. „ 62.53, 62.80, „ 6.23, 6.10.

0.5 g essigsäures Salz löste man in 2.5 ccm Wasser von  $0^{\circ}$ , auf Zugabe von 0.8 ccm 6-*n*. HBr fielen 6-seitige Täfelchen, die man mit *n*-HBr wusch und auf der Tonplatte trocknete.

Verlust bei  $100^{\circ}$ , 15 mm 5.04%;  $\frac{9}{10}$  davon auch bei  $20^{\circ}$ .

$C_{19}H_{22}O_5N_2$ , HBr (439). Ber. C 51.94, H 5.24, N 6.38, Br 18.22.

Gef. „ 51.80, „ 5.15, „ 6.38, „ 18.25.

Oxydation der Base  $C_{17}H_{22}O_5N_2$  durch Chromsäure.

1 g mit Ammoniak dargestellte, aus Wasser krystallisierte Base löste man in einer Mischung aus 5 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser, fügte 4.5 ccm Chromsäure-Lösung von 20% (12 OH) zu und hielt 9 Stdn. bei  $70-100^{\circ}$ , wobei sie fast ganz verbraucht wurde. Man machte mit 28 g Baryt chrom- und schwefelsäure-frei, dampfte ein und fällte dann das Barium quantitativ. Beim Einengen im Exsiccator auf 1 ccm kamen 0.04 g 6-seitige Tafeln, die man auf Ton abpreßte und aus 10 Tln. heißem Wasser zu denselben Formen auflöste.

Verlust bei  $100^{\circ}$ , 15 mm 21.6%.

$C_{17}H_{22}O_6N_2 + 5H_2O$ . Ber.  $H_2O$  20.45.

0.61-proz. Lösung in Wasser:  $+0.30^{\circ}$  im 1-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{18} = 49.2^{\circ}/d \quad \text{Angabe } ^6) \quad [\alpha]_D^{24} = +49.2^{\circ}.$$

<sup>6)</sup> A. 469, 222 [1929].

Bei einem zweiten Versuch nahm man nur 3 ccm Schwefelsäure und 1.5 ccm Chromsäure-Lösung (4 OH), die nach 3 Stdn. verbraucht war. Man isolierte wie zuvor 0.1—0.11 g der hexagonalen Tafeln. Sie fielen aus wenig *n*-HBr in Prismen, die bei 100°, 15 mm 9.3% verloren und ebensoviel an der Luft wieder aufnahmen. Es wurde gefunden bei den Tafeln:

$$[\alpha]_D^{25} = 0.22^\circ \times 100/0.505/d = +43.7^\circ/d.$$

Bei der analogen Oxydation mit 0.75 ccm Chromsäure-Lösung (2 OH) gab die gleiche Verarbeitung eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, woraus 0.5—0.55 g rautenförmige, dicke Tafeln krystallisierten, die aber neutral reagierten. Durch Einengen des Filtrats auf 1.5 ccm erhielt man noch bis 0.3 g Krystalle, die jedoch nur wenig von den Tafeln enthielten. Durch fraktionierte Krystallisation aus 3 ccm Wasser konnte man sie gewinnen. Der Rest, etwa 0.25 g, war die Ausgangsbasis: aus *n*-HBr kamen die Polyeder des Salzes, später wenig Prismen des Salzes der Tafeln (oder der Wielandschen Säure?). Versetzen der letzten Mutterlauge mit Ammoniak und Ausziehen mit Chloroform lieferte nur eine Spur Stoff; die Alkalität der Lösung, weniger als 0.1 ccm normal, wird daher von vorhandenem Alkali herrühren.

Die schiefen, spitz rhomboedrischen Tafeln löste man aus 10 Tln. Wasser von 100°, worin sie beliebig löslich sind, zu den gleichen, sehr schönen, klaren und einheitlichen Krystallen um. Sie wurden auf der Tonplatte abgepreßt.

Verlust bei 20°, 15 mm (u. 100°) 21.5—22.3%. Ber. 5H<sub>2</sub>O: 20.45%.

An der Luft wird nur  $\frac{1}{4}$  davon wieder aufgenommen.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (350). Ber. C 58.30, H 6.29, N 8.0.  
Gef. „ 58.74, 58.67, „ 6.26, 6.32, „ 7.85.

Der Körper wird von 220° an gelb, dann braun, schmilzt aber bis 310° nicht. Er ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwa 1:100. In der Hitze oder beim Impfen krystallisiert er auch in derben Prismen, wohl einer wasserärmeren Form, die in die Tafeln umwandelbar sind.

Eine 0.7-proz. Lösung in Wasser drehte im 1-dm-Rohr +0.25°.

I.  $[\alpha]_D^{25} = +35.7^\circ/d$ , II.  $[\alpha]_D^{20} = +0.23^\circ \times 100/0.646 \times d = +35.6^\circ/d$ .

Um festzustellen, ob der bei 100° getrocknete Stoff noch Wasser nach der Formel C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O enthält, trocknete man ihn weiter bei 125—135°. Er verlor in der Tat 3.35% (ber. 5.15%), weiter auch bei 145° nur je 0.15% in 3 Stdn. Aber er wurde dabei gelblich, und aus 15 Tln. Wasser erhielt man nur  $\frac{2}{3}$  der ursprünglichen Tafeln.

Gef. H<sub>2</sub>O: 21.85%,  $[\alpha]_D^{25} = +34.2^\circ/d$ .

Offenbar liegt teilweise Zersetzung vor. Die Säure C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (nach Wieland) verlor bei 125—135° nichts weiter, unterscheidet sich auch durch Krystallform, (schwach) saure Reaktion, optische Drehung und beim Erhitzen.

Das Hydrobromid kam aus 10 R.-Tln. *n*-HBr in flachen, glänzenden, rechtwinkligen Prismen. Man wusch sie mit Aceton.

Verlust bei 100° (u. 120°) i. Vak. 8.57, 8.2. Ber. 2H<sub>2</sub>O 8.02%.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, HBr (431). Ber. C 47.33, H 5.34, Br 18.60.  
Gef. „ 47.70, „ 5.47, „ 18.99.

Aus dem Salz erhielt man das Semicarbazon durch Erhitzen mit 2 Mol. Semicarbazid-Salz in Wasser, Eindunsten und Aufnehmen in wenig *n*-HBr in Form von Prismen. Ausbeute >50%.



Verlust bei 100°, 15 mm: 14.9%, für 5H<sub>2</sub>O ber. 15.57.

0.0549 g getr. Subst.: 6.7 ccm N (22°, 747 mm, kor.).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, HBr (488). Ber. N 14.34. Gef. N 13.90.

Weiteroxydation des Körpers C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> zur Säure C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>.

0.5 g Tafeln wurden in derselben Weise wie bei der Gewinnung mit  $\frac{2}{3}$  Mol. Chromsäure weiter 3 Stdn. behandelt. Reduktion trat erst bei 90–100° ein. Man isolierte 0.2 g (40%) hexagonale Tafeln der Säure von Wieland und Münster, deren Formel danach wohl in C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> abzuändern ist. Eine aus Wasser umgelöste Probe zeigte einen Verlust von 21.8% (100°, 15 mm) und eine Drehung:

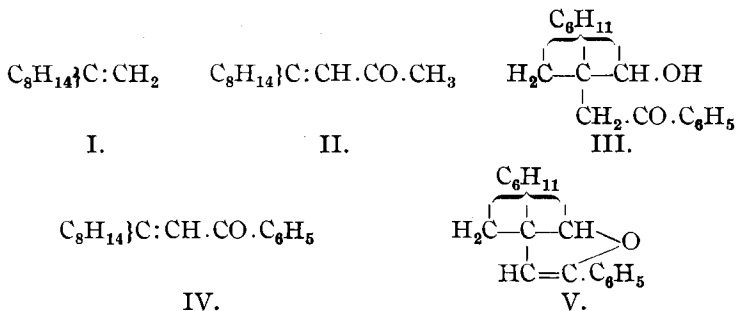
$$[\alpha]_D^{20} = +0.22^\circ \times 100/0.506 \times d = +43.5^\circ/d (\pm 4^\circ).$$

### 371. P. Lipp und M. Quaedvlieg: In $\omega$ -Stellung acylierte Camphene.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 2. August 1929.)

Versuche, die Friedel-Craftssche Keton-Synthese auf das Camphen (I) zu übertragen, waren seinerzeit ganz anders verlaufen, als normalerweise zu erwarten war<sup>1)</sup>: Mit Acetylchlorid entstanden lediglich Spuren des gesuchten  $\omega$ -Acetyl-camphens (II) und auch diese erst, als wir den Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel durch Äther ersetzten, oder als wir wasserfreies Magnesiumbromid an Stelle des üblichen Aluminiumchlorids als Komplex-Bildner benutzten; Benzoylchlorid dagegen ließ sich zwar in primärer Reaktion an Camphen addieren, das erste faßbare Reaktionsprodukt war aber bereits ein sekundäres, durch Hydrolyse daraus entstandenes:  $\omega$ -Benzoyl-borneol (III). Als wir nun versuchten, durch Dehydratation aus  $\omega$ -Benzoyl-borneol schließlich  $\omega$ -Benzoyl-camphen (IV) zu gewinnen,



erhielten wir eine Verbindung, die mit den üblichen Keton-Reagenzien nicht reagierte, und die wir hauptsächlich deshalb mit Vorbehalt als 5-Phenyl-2.3-camphyliden-2.3-dihydro-furan (V) ansprachen. Diese Annahme der Angliederung eines 5-atomigen ungesättigten Heteroringes an das Camphan-System in 1,2-Stellung war immerhin ungewöhnlich und bedurfte

<sup>1)</sup> P. Lipp, Küppers und Holl, B. 60, 1575 [1927].