

Dicyclohexyl-1.2-phenyl-4-thiosemicarbazid (VIII)

wurde sowohl aus dem nach L. Lochte¹⁴⁾ wie aus dem nach N. Kishner¹⁴⁾ dargestellten Dicyclohexyl-hydrazin beim Zusammenbringen mit Phenylsenfölgewonnen. Aus Alkohol Nadelchen vom Schmp. 129°.

4.950 mg Sbst.: 11.09 mg CO₂, 3.43 mg H₂O. — 0.0955 g Sbst.: 11.3 ccm N (25°, 751 mm). — 0.1450 g Sbst.: 0.1048 g BaSO₄.

C₁₇H₂₉N₃S (331). Ber. C 68.88, H 8.76, N 12.80, S 9.66. Gef. C 68.83, H 8.73, N 12.98, S 9.91.

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, mäßig in Äther und Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung auf Zusatz von alkohol. Ammoniak einen Niederschlag, der sich beim Erhitzen, wohl unter Abscheidung von Schwefelsilber, schwärzt.

Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung einen weißen Niederschlag.

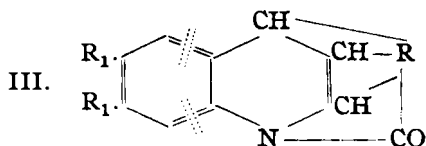
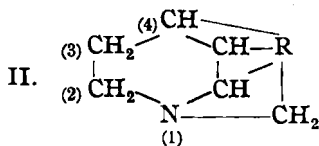
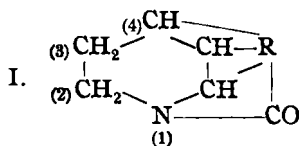
Heidelberg, Chemisches Institut d. Universität, August 1930.

339. Hermann Leuchs und Werner Wegener: Umwandlungen des 2.3-Dioxo-nucidins, des 2.3-Dioxo-nucinsäure-Hydrats und des Carboxy-apo-nucins. (Über Strychnos-Alkaloide, LVI. Mitteil.)

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

(Eingegangen am 8. August 1930.)

Es scheint uns angebracht, für die dem Strychnin und Bruicin gemeinsamen Abbau-Alkaloide und -Säuren besondere Namen einzuführen. Zugrunde gelegt werden zwei Körper, die zueinander im Verhältnis von Strychnin und Strychnidin stehen und daher als Nucin (I), von Strychnos nux vomica abgeleitet, und als Nucidin(II) bezeichnet werden sollen:



2 R₁ = 2 H oder 2 OCH₃

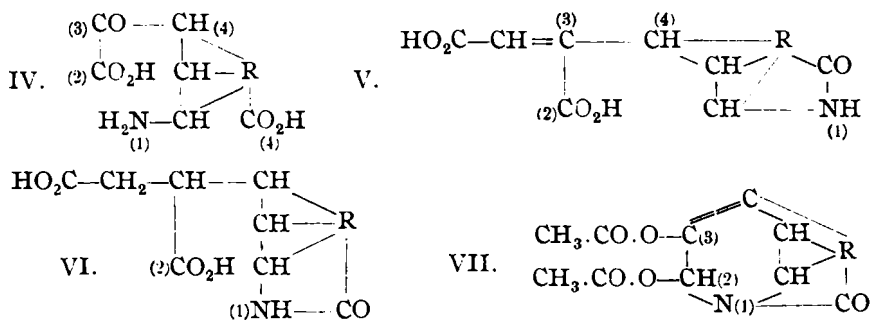
In ihnen sind die vier nicht weiter verketteten aromatischen C-Atome der Alkaloide nach der Formel III entfernt. Der Stoff I von der Zusammensetzung C₁₇H₂₂O₂N₂¹⁾ ist aus dem Alkaloid C₁₇H₂₀O₃N₂Br₂²⁾, das als 2-Oxy-3.4-dibrom-nucin aufzufassen ist, und aus dessen erstem Reduktions-

¹⁴⁾ loc. cit.

¹⁾ H. Leuchs u. A. Hoffmann, B. **63**, 447 [1930].

²⁾ H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. **55**, 2414 [1922].

produkt $C_{17}H_{22}O_3N_2$, dem 2-Oxy-nucin³⁾, durch Behandeln mit Zink-amalgam gewonnen worden. Der durch Oxydation von 2-Oxy-nucin erhaltene Körper $C_{17}H_{22}O_4N_2$ ⁴⁾ ist das 2-Oxo-nucin-Hydrat, während die Wieland-Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ ⁵⁾ als 2.3-Dioxo-nucin-Dihydrat (IV) anzusehen ist. Die Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ von Hanssen ist dann 3-Carboxymethylen-2-oxo-nucin-Hydrat (V) und ihr Reduktionsprodukt⁶⁾ 2-Oxonucinyll-3-essigsäure-Hydrat (VI). Als weiteres Beispiel sei das 2.3.4-Trioxo-nucin⁷⁾, ferner das daraus erhaltene Anhydrid⁷⁾ eines Diacetyl-Derivats, wohl 2.3-Diacetoxy- Δ -3-nucenin (VII) angeführt. Hr. Prof. Stelzner war so freundlich, diese Benennungen zu begutachten, wofür wir ihm bestens danken.



Der andere Grundkörper (II) $C_{17}H_{24}ON_2$ ist noch nicht dargestellt, wohl aber das 2.3-Dioxo-nucidin $C_{17}H_{20}O_3N_2$ durch Oxydation des Strychnidins $C_{21}H_{24}ON_2$ mit Chromsäure⁸⁾ erhalten worden. Als zweites Produkt haben wir nun in einer Menge von etwa 1% eine schwer lösliche gut kristallisierte Aminosäure $C_{21}H_{22}O_4N_2$ isoliert, deren Formel, obwohl auch das schwer lösliche Sulfat die Zusammensetzung $(C_{21}H_{22}O_4N_2)_2H_2SO_4$ hatte, jedoch nicht ganz sicher und deren Natur noch ungeklärt ist.

Von Derivaten des Dioxo-nucidins sind schon das Jodmethylat-Hydrat, das Methylperchlorat, das Semicarbazon und das wenig glatt zu erhaltende Brom-Oxydationsprodukt $C_{17}H_{20}O_5N_2$ beschrieben. Nun wurde die Reduktion durchgeführt. Nach Clemmensen lieferte sie wider Erwarten nicht das 2-Oxo-nucidin, sondern in sehr guter Ausbeute das 2-Oxo-3-oxy-nucidin, das in gleicher Weise mit Natrium-amalgam gewonnen wurde. Das bei 254° schmelzende Produkt scheint einheitlich zu sein, obwohl wegen Auftretens eines neuen asymmetrischen C-Atoms 2 Stereoisomere entstehen könnten.

Das neue Hydroxyl wurde durch die Bildung eines Acetyl-Derivates $C_{19}H_{24}O_4N_2$, $C_2H_4O_2 + H_2O$ nachgewiesen; auch das aus Wasser gut kristallisierende Hydroperchlorat und die freie, bei 144° schmelzende Base wurden dargestellt. Das Dioxo-nucidin gab bei ähnlicher Behandlung nur sein essigsäures Salz.

Das Jodmethylat der Base $C_{17}H_{22}O_3N_2$ hat die normale Zusammensetzung. Mit Silbercarbonat lieferte es einen stark basischen, kristallinisch

³⁾ H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 62, 2307 [1929].

⁴⁾ B. 62, 2308 [1929].

⁵⁾ A. 469, 220 [1929].

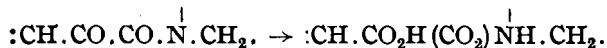
⁶⁾ B. 55, 2412 [1922].

⁷⁾ B. 62, 1933, 1934, 2309 [1929].

⁸⁾ B. 63, 1045 [1930].

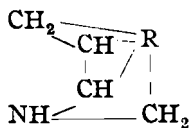
erstarrenden Körper, der so hygroskopisch war, daß er nicht analysiert werden konnte. Wichtig war, daß bei $C_{17}H_{22}O_3N_2$ die Oxydation mit Brom viel besser als beim Dioxo-Derivat verlief. Das Produkt wurde als Hydrobromid $+ 1 H_2O$ und als wasser-freies Hydroperchlorat isoliert. Es entsprach der Formel $C_{17}H_{22}O_5N_2$, und das neu entstandene Carbonyl ließ sich durch die Bildung eines Monosemicarbazon-perchlorats und eines Monoxim-hydrobromids nachweisen. Es dürfte in Form einer Aldehydgruppe vorhanden sein, denn das Bromid (viel schwerer das Perchlorat; vergl. Versuche) wirkte auf gelbes Quecksilberoxyd sehr schnell reduzierend. 2 Mol. Bromür wurden geliefert, aber das Produkt ließ sich nur in mäßiger Ausbeute als schön kristallisiertes wasserfreies Salz $C_{17}H_{22}O_6N_2, HClO_4$ isolieren. Die freie Säure fiel schon durch Dissoziation in wäßriger Lösung in derben, sechsseitigen Tafeln mit $3 H_2O$. Die Gewinnung in dieser Form ergab eine Ausbeute von 60% Oxydationsprodukt. Daß bei diesen Oxydationen die ursprüngliche alicyclische C:C-Bindung des Strychnins angegriffen wird, ebenso wie durch Permanganat in Aceton-Lösung, ist sicher. Wir wollen aber diese Oxydationsprodukte nicht analog als 2-Oxo-3-oxy-nucidinon-säure, sondern als -nucidinsäure und -säurealdehyd bezeichnen mit Rücksicht darauf, daß offenbar in Leiden Fällen der Reaktionsverlauf ein anderer ist, so daß aus der Strychninonsäure mit Chromsäure ein anderer Körper entstehen mag, als das über die Hanssen- und Wieland-Säuren gewonnene Dioxo-nucinsäure-Hydrat $C_{17}H_{20}O_8N_2$.

Eine weitere Umwandlung des Dioxo-nucidins war der Abbau zur Aminosäure $C_{16}H_{22}O_3N_2$ nach dem Schema:



mit Hilfe einer Reaktion, durch die wir zuerst⁹⁾ die Beziehung der Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ von Wieland und Münster zu der von Hanssen $C_{16}H_{20}O_4N_2$ festgestellt haben. Die Oxydation zu dieser Säure mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd in barytischer Lösung bei 20^0 ließ sich auch in dem neuen Fall durchführen und präparativ gut ausarbeiten. Man gewann bei einer Fällung von 85–90% Bariumcarbonat gegen 75% klare schwere Tafeln des Salzes $C_{16}H_{22}O_3N_2, 2 HClO_4 + 2 H_2O$, das in reinem Wasser sehr leicht löslich ist und $[\alpha]_D^{20} = -59.7^0$ zeigte. Als Nebenprodukt der Aminosäure fanden sich bis 5% schwer lösliche Lanzette mit der Drehung $+36.4^0$. Ihre Formel $C_{17}H_{20}O_4N_2, HClO_4 + H_2O$ entspricht einem Amin-oxyd des Dioxo-nucidins. Dessen Bildung müßte gegen den Abbau schützen. Dasselbe gilt für das vielleicht noch in Frage kommende Lacton: $CH-O-CO-CO-N-$.

Die Aminosäure $C_{16}H_{22}O_3N_2$ sei Carboxy-apo-nucidin genannt und sie soll sich ableiten von dem Apo-nucidin $C_{15}H_{22}ON_2$ als dem Körper, worin sämtliche 6 C-Atome des Strychnidin-Benzolkerns entfernt sind. Analog werden die Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$ von Hanssen Carboxy-apo-nucin, ferner ihre Oxydationsprodukte Carboxy-apo-nucinsäure und -aldehyd. Auch das Carboxy-apo-nucidin konnte durch Brom zu dem Körper $C_{16}H_{22}O_5N_2$ oxydiert werden, der als Trihydroperchlorat mit 4 Mol. H_2O , besser als Dihydrobromid mit 2 Mol. H_2O

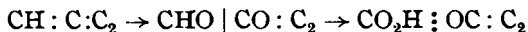


⁹⁾ H. Leuchs u. Fr. Kröhnke, B. 63, 1046 [1930].

krystallisierte, Monosemicarbazon und Oxim gab und, mit Quecksilberoxyd gekocht, in guter Ausbeute den Stoff $C_{16}H_{22}O_6N_2$, die Carboxy-apo-nucidinsäure lieferte. Sie wurde als Salz $C_{16}H_{22}O_6N_2, HBr + 2 H_2O$ isoliert, das in Wasser schwer löslich ist und in derben Tafeln krystallisiert. Auch andere Salze waren charakteristisch, aber die freie Säure war leicht löslich und blieb amorph.

Auffallend ist, daß bei dieser ganzen Reihe von Körpern das ursprüngliche Carboxyl offenbar nicht mit der basischen NH-gruppe reagiert, was zu einem Fünfring führen müßte, da durch die Untersuchung¹⁰⁾ der Dinitrostrychol-carbonsäure auch für das Dioxo-nucidin ein Sechsring nachgewiesen scheint. Sonst würde man schliessen müssen, daß zunächst ein 5-Ring vorhanden gewesen ist und daß sich eben dann kein 4-Ring bildet. In der Carboxy-apo-nucin-Reihe kann man die ausbleibende Lactamierung durch die neutralisierte Natur der NH.CO-Gruppe erklären, hier jedoch nicht.

Weiter ist bemerkenswert, daß ebenso wie in den früheren Fällen die beiden Brom-Oxydationen nur ein nachweisbares Carbonyl geliefert haben, und daß dieses wieder verschwindet, wenn man mit Quecksilberoxyd kocht. So reagierten die Carboxy-apo- und die Oxo-oxy-nucidinsäure nicht mehr mit Semicarbazid oder Hydroxylamin. Dies spricht gegen die Erklärung der englischen Chemiker, die in jenen Reaktionen den Übergang



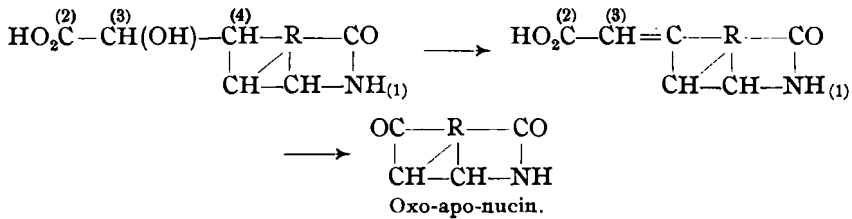
sehen wollen. Es ist unwahrscheinlich, daß der Nachweis dieses Keton-Carbonyls stets und bei allen Mitteln, so auch bei der Reduktion versagt. Wir denken eher, daß zunächst zwei Aldehyd-Carbonyle (oder je eine Aldehyd- und Ketongruppe) entstehen, und das eine durch Aldol-Kondensation mit CH_2 oder CH unter Ringbildung in die (tertiäre?) Alkoholgruppe verwandelt wird.

Noch eine andere Auffassung scheinen Versuche von uns zu widerlegen. Im Strychnin wird von den Genannten eine Äthergruppe $:C.O.CH_2$. $CH : C : C_2$ angenommen, die bei den Oxydationen natürlich in $:C.O.CH_2$. CO_2H übergeht. Eine solche Gruppe müßte also in der Carboxy-apo- und der Oxo-oxy-nucidinsäure vorhanden sein. Es hat sich aber gezeigt, daß die Säuren durch 2-stdg. Kochen mit viel 8.8-n. HBr-Säure ($d = 1.48$) nicht gespalten werden. Weder Brom-essig- noch Glykolsäure war nachweisbar, und mehr als 80% der Ausgangssäuren wurden zurückgewonnen.

In der gleichen Weise verlief ein Versuch mit dem 2.3-Dioxo-nucinsäure-Hydrat und ebenso erfolglos, was die Hydrolyse angeht, mit dem Hydrat der 2-Oxo-3-oxy-nucinsäure $C_{17}H_{22}O_8N_2$. Auch hier entstand keine flüchtige oder äther-lösliche Säure, aber an Stelle des ursprünglichen Körpers wurden 35% eines neuen gewonnen, der jedoch nur durch Abspaltung von Wasser entstanden war. Er hatte die Formel $C_{17}H_{20}O_7N_2$, und es ist klar, daß hier die 3-Oxy-Gruppe einen anderen Verlauf veranlaßt hat, indem sie mit dem (4-) H-Atom ausgetreten ist. Es liegt also nicht etwa Lacton-, sondern $\Delta(3)-C : C$ -Bindung vor. In der Tat wird die neue Säure im Gegen-

¹⁰⁾ Menon, W. H. Perkin jun. u. R. Robinson, Journ. Chem. Soc. London 1930, 830.

satz zu $C_{17}H_{22}O_8N_2$ rasch von Permanganat oxydiert, und es muß so möglich sein, in die C_{15} -Reihe des Apo-nucins zu gelangen.



Wir haben ähnliche Versuche mit dem 2-Oxo-3-oxy-nucin-Hydrat, dem 2-Oxo-3-oxy-nucidin und der 2-Oxo-3-oxy-nucidinsäure aufgenommen. Die ausgeblieben Hydrolyse schließt das Vorliegen einer Äther-Gruppe der angegebenen Art in den behandelten Säuren und analogen Körpern aus.

Zum Schluß erwähnen wir einen schon durchgeführten Abbau zu der C_{15} -Reihe. Dabei wurde das Carboxy-apo-nucin (Hanssen-Säure) mit Zinkstaub im Vakuum destilliert. Bei etwa $330-350^\circ$ entstand ein in Chloroform lösliches, stark basisches Harz, woraus sich mit Perchlorsäure gegen 6% zwar leicht lösliches, aber gut krystallisiertes Salz gewinnen ließen. Die Drehung des Perchlorats vom Carboxy-apo-nucin gleich -94° war bei dem neuen Salz in eine solche von $+209^\circ$ übergegangen. Die Analysen zeigen, daß es 2 Mol Perchlorsäure enthält, daß Kohlendioxyd abgespalten ist und außerdem wohl 1 Mol Wasser oder 1 O-Atom. Es hat also eine der Formeln b) und c).



a) ist die des Apo-nucins, die auch nicht ganz ausgeschlossen ist. Ohne Zinkstaub wurde das Salz bei allerdings nur einem Versuch nicht erhalten. Demnach scheint es sich um eine Reduktion zu c) zu handeln, wenn das Metall nicht durch Salzbildung oder katalytisch wirksam ist.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Strychnidin und Tetrahydro-strychnin.

40 g Strychnin löste man in 360 g Schwefelsäure und 240 g Wasser und reduzierte nach J. Tafel¹²⁾ elektrolytisch über Nacht 20 Stdn. lang. Man verdünnte mit 4 Raum-Teilen Wasser, machte mit 13.3-n. NH_3 alkalisch und saugte den krystallinischen Niederschlag bei 20° ab; 26.2–29–27.2–27.5 g Roh-Strychnidin vom Schmp. $236-243^\circ$. Er stieg nach dem Umlösen aus 40 Raum-Teilen Alkohol auf $246-248^\circ$ (ohne Vakuum).

Das Filtrat zog man zweimal mit Chloroform aus und krystallisierte dessen Rest aus etwa 160 ccm absol. Alkohol. Es fielen 7.2–8 g farblose Nadeln vom Schmp. $198-200^\circ$ (o. V.). Die Mutterlauge gab noch 0.6 g vom Schmp. $180-182^\circ$, der so auch nach der Reinigung über das Perchlorat blieb. Nach der Analyse lag aber auch Tetrahydro-strychnin vor, wenn auch der H-Wert etwas hoch war. Die Ausbeuten betragen also 70% und 20%; nach der letzten Vorschrift¹³⁾, wo die Trennung umständlicher ist, werden $46\frac{2}{3}\%$ und 24% erzielt.

¹¹⁾ B. 63, 1053 [1930].

¹²⁾ A. 301, 302.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1600.

Säure $C_{21}H_{22}O_4N_2$ aus Strychnidin.

Bei diesen Versuchen wurden 30 g Base mit 75 g oder 67.5 g Chromsäure oxydiert, mit Baryt gefällt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt, weil man sonst nur 0.3 g Dioxo-nucidin gewann, und diese Base völlig mit Chloroform ausgezogen: 13%. Man löst sie besser als aus Methylalkohol aus Äthylalkohol um. Die wäßrige Schicht verdampfte man im Vakuum, nahm in 50 ccm Wasser auf und kochte mit Tierkohle. Das Filtrat reagierte sauer und schied langsam ein bräunliches krystallinisches Pulver ab: 0.1--0.45 g. Man behandelte es in 200 Tln. Wasser mit Tierkohle und gewann durch Einengen auf dem Wasserbad $\frac{2}{3}$ schwach bräunliche Nadeln und spitzige Blättchen.

Verlust bei 100° (u. 125°), 15 mm: 16.74, 16.2%. Ber. für $3H_2O$ 16.44%.

$C_{21}H_{22}O_4N_2$ (366). Ber. C 68.85, H 6.01 N 7.65.

Gef. „ 69.59, 68.67, „ 6.11, 5.86, „ 7.72, 7.90.

Der Körper schmilzt bis 320° nicht. Er ist in Alkohol, Aceton kaum löslich, leicht in Ammoniakwasser, *n*-HCl und Essigsäure. Das Acetat hinterläßt beim Eindampfen die freie Aminosäure.

Mit Salpeter-, HBr-, HJ-, Perchlorsäure kamen Niederschläge: die ersten sofort in Nadeln und Prismen, die zweiten zuerst amorph, dann langsam in Blättchen. Das Sulfat fiel aus 50 Tln. 0.2-*n*. H_2SO_4 in langen prismatischen Nadeln.

Verlust 100°, 15 mm: 9.43, 9.5%.

0.0763 g getr. Subst.: 0.1707 g CO_2 , 0.0401 g H_2O .

$(C_{21}H_{22}O_4N_2)_2$, H_2SO_4 (930). Ber. C 60.72, H 5.54. Gef. C 61.01, H 5.84.

Acetanhydrid und 2.3-Dioxo-nucidin.

0.5 g erhitzte man mit 5 ccm Anhydrid 4 Stdn. auf 100°. Die Base ging in derbe 4—6-seitige Täfelchen über, die sich in dieser Menge auch beim Kochen selbst nach Zugabe von wenig Natriumacetat nicht lösten; nötig waren dazu 15 ccm Anhydrid. In der Kälte fielen die gleichen Krystalle in klarer Form. Sie reagierten neutral bis schwach sauer, waren in Wasser leicht löslich, sinterten von 230° an grünlich und schmolzen wie die freie Base $C_{17}H_{20}O_3N_2$ bei 269—274° (unt. Zers.).

Bei 100°, 15 mm kein Verlust.

$C_{17}H_{20}O_3N_2$, $C_2H_4O_2$ (360). Ber. C 63.33, H 6.67, N 7.78. Gef. C 63.07, H 6.86, N 7.90.

Reduktion der Base $C_{17}H_{20}O_3N_2$ zum 3-Oxy-2-oxo-nucidin.

1. 0.5 g hielt man mit 10 ccm 6-*n*. HCl und Zink-amalgam $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 80—90°, worauf man stark ammoniakalisch machte und öfters mit Chloroform ausschüttelte. Dessen farblosen Rückstand (0.4 g) löste man in 75 ccm warmem Aceton und erhielt durch Einengen und Abkühlen derbe klare, fast quadratische Täfelchen. Bei 0° krystallisierten schließlich auch feine Nadeln.

Kein Verlust bei 125°, 15 mm.

$C_{17}H_{22}O_3N_2$ (302). Ber. C 67.55, H 7.29. Gef. C 67.64, 67.35, H 7.47, 7.35.

Der Körper schmilzt nach Sintern von 240° an bei 252—254° braun. Er löst sich leicht mit alkalischer Reaktion in Wasser, in warmem Äther sehr wenig, ziemlich leicht in warmem Alkohol (daraus Täfelchen und Nadeln).

Das Perchlorat ist in Wasser und besonders in *n*-Säure ziemlich schwer löslich und krystallisiert in derben länglichen Tafeln, in Prismen und Lanzetten.

Verlust bei 100° und 15 mm: 4.33 %. Ber. für 1H₂O: 4.28 %.

$[\alpha]_D^{20} = 0.66^\circ \times 100/2 \times d = +33^\circ/d$.

2. 0.9 g getrocknete Base behandelte man bei 0° in 20 Tln. Wasser mit 12 g Natriumamalgam von 2.3 % (4H), indem man während der Reaktion 6 ccm *n*-HCl zufügte. Dann versetzte man die nach gelb farblos gewordene Lösung mit Ammoniak und zog wiederholt mit Chloroform aus. Der Rest von 0.8—0.9 g schmolz bei 252° und verhielt sich auch sonst wie das Oxy-oxo-nucidin. Die Veresterung mit Methanol-Salzsäure von 10 % gab ein Harz, woraus 1 Mol. HClO₄ bei 0° Krystalle fällte, die nach der Form, dem Wassergehalt von 4.38 % und der negativen Zeisel-Probe das Salz der unveränderten Base waren.

3-Acetyloxy-2-oxo-nucidin.

0.4 g 254°-Base löste man in 4 ccm Acetanhydrid und hielt 1 Stde. bei 100°. Nach Zugabe von 20 ccm Äther filtrierte man und erhielt bei 0° 0.3 g farblose Nadeln und dünne Prismen. Sie reagierten schwach sauer, sinterten von 117° an, schmolzen bei 121—122° und gaben von 140° an Dampf ab.

C₁₉H₂₄O₄N₂, C₂H₄O₂ + H₂O (422).

Ber. C 59.71, H 7.11, N 6.64, H₂O 4.27.

Gef. „ 59.54, 59.40, „ 7.28, 7.32, „ 6.77, 6.82, „ 4.30, 4.70.

Das Krystallwasser wurde bei 40° und 15 mm über P₂O₅ abgegeben. Konstanz auf < 0.1 %; der Rest war neutral. Bei 100° schmolz das Salz und verlor gebundene Essigsäure. Bei einem nicht endgültigen Verlust von 9.7 % war der Rückstand stark basisch.

Bei einem anderen Versuch dunstete man die Anhydrid-Lösung im Exsiccator völlig ein und versetzte bei 0° mit 1 Mol. *n*-HClO₄. Das feste Produkt löste man aus 10 Tln. Wasser von 60° unter Einengen im Exsiccator zu langen, prismatischen Nadeln um. Das gleiche Salz wurde auch durch Acetylierung des Perchlorats von C₁₇H₂₂O₃N₂ erhalten. Hier fiel ein Teil in langen Nadeln schon aus dem heißen Anhydrid: 40 % war ihre Menge bei 0°.

Verlust bei 100°, 15 mm: 4.18, 4.15 %. Ber. für 1H₂O: 3.91 %.

0.1021 g getr. Subst.: 5.7 ccm N (28°, 740 mm, kor.).

C₁₉H₂₄O₄N₂, HClO₄. Ber. C 51.29, H 5.62, N 6.29. Gef. C 50.77, H 5.91, N 6.22.

Mit Bicarbonat-Chloroform wurde die freie Base isoliert. Sie fiel aus Aceton, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in derben 4- und 6-seitigen Täfelchen. Sie schmolzen bei 143—144°, schäumten dann, erstarrten bisweilen wieder und verflüssigten sich abermals gegen 180°.

Jodmethylat der Base C₁₇H₂₂O₃N₂.

0.9 g versetzte man in 15 ccm Methanol mit 0.6 g Methyljodid und erwärmte gelinde, wobei das Produkt ausfiel: 1.25 g. Man löste aus 440 Raum-Teilen Methylalkohol zu derben, klaren, bienenkorbartigen Tafeln und Polyedern um.

Kein Verlust bei 135°, 15 mm.

C₁₇H₂₂O₃N₂, CH₃J (444). Ber. C 48.65, H 5.63, J 28.61.

Gef. „ 48.58, „ 5.80, „ 28.69*, 28.9**

* gewichts-analytisch, ** durch Titration.

Das Salz schmilzt bis 290° nicht. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich (1 : 55).

Bei der Entjodung mit Silbercarbonat erhielt man eine stark alkalisch reagierende Lösung. Man verdampfte im Vakuum, nahm in Methanol auf und stellte in den Exsiccator. Es blieb eine strahlig erstarrte Masse, die aus wenig Alkohol mit Aceton zum Teil in Rosetten von Nadeln fiel, die aber isoliert so hygroskopisch waren, daß sie sofort verschmierten.

Brom-Oxydation der Base zum 3-Oxy-2-oxo-nucidin-säurealdehyd.

2.4 g Base löste man in 60 ccm Wasser und gab 20 ccm 2-n. Br-HBr-Säure zu (5 Br). Es fielen salmiakartig verästelte Krystalle des Perbromids, das bei $\frac{3}{4}$ -1-stdg. Erhitzen auf 100° in Lösung ging. Brom war noch vorhanden. Man schüttelte bei 0° mit Silber-Pulver und 24 g -Carbonat und engte das farblose Filtrat im Vakuum auf 8—10 g ein. 6 ccm 2-n. HClO₄ fällten 2.08 g (statt 3.47 g) farblose Krystalle. Sie lösten sich in 8 Tln. warmem Wasser; aus 20 Tln. 0.5-n. HClO₄ kamen vier- bis sechsseitige Tafeln.

Bei 125°, 15 mm kein Verlust.

C₁₇H₂₂O₅N₂, HClO₄ (434.5). Ber. C 46.84, H 5.29. Gef. C 46.46, H 5.52.

Das Salz gab mit Ammoniak an Chloroform einen darin relativ schwer löslichen alkalischen Stoff ab, der mit Perchlorsäure wieder die ursprünglichen Krystalle lieferte. Er bildete aus Aceton kleine Prismen vom Schmp. 158—160°. Bei einem zweiten Oxydationsversuch fielen aus 8—5 ccm Lösung 1.4 g derbe fast rechtwinklige oder domatische Prismen des Hydrobromids. Die Mutterlauge gab mit Aceton noch 0.7 g des Salzes (ber. 3.52 g). Es kam aus 8 Tln. heißer n-HBr-Säure in den gleichen Formen.

Verlust bei 15 mm, 100°: 3.5, 4.0%; bei 135°: 4.09%; 4.45% im ganzen; bei 155° konstant. Ber. f. 1 H₂O: 4.16.

C₁₇H₂₂O₅N₂, HBr (415). Ber. C 49.15, H 5.54. Gef. C 48.99, H 5.68.

In Wasser war $[\alpha]_D^{20} = +1.68 \times 200/3.17 \times d = +106.0^\circ/d$.

Semicarbazon: 0.22 g Perchlorat oder Hydrobromid dampfte man mit 0.06 + 0.03 g Semicarbazidsalz in Wasser zweimal zur Trockne. Der nach HCl riechende Rest war in Wasser oder 0.5 mm 2-n. HClO₄ leicht löslich, krystallisierte aber auf Zusatz von 10 ccm Methanol: 0.22 g. Das Derivat fiel aus n-HClO₄ und Methylalkohol in domatischen Polyedern: 0.18 g.

Verlust bei 15 mm, 100° (u. 120°): 0.6—2.8%.

0.0704 g getr. Sbst.: 8.3 ccm N (23°, 743 mm korr.).

C₁₈H₂₅O₅N₅, HClO₄ (491.5). Ber. C 43.95, H 5.28, N 14.24. Gef. C 43.75, H 5.60, N 13.34.

Das Hydrobromid kam bei der Darstellung aus wenig Wasser in feinen Nadeln und schien auch in n-HBr nicht schwerer löslich zu sein.

Oxim: 0.44 g Hydrobromid behandelte man wie zuvor mit 0.07 + 0.035 g Hydroxylaminsalz. Der erstarrte Rückstand krystallisierte aus 2—3 ccm n-HBr in Prismen.

Verlust bei 120°, 15 mm: 9.2%.

C₁₇H₂₃O₅N₃, HBr (430). Ber. C 47.44, H 5.58, N 9.77. Gef. C 46.95, H 5.75, N 9.56.

3-Oxy-2-oxo-nucidinsäure.

1. 0.44 g Perchlorat von C₁₇H₂₂O₅N₂ kochte man in 100 ccm Wasser mit 3 ccm n-HBr und gelbem Quecksilberoxyd (0.864 g) $\frac{1}{2}$ Stde. Im heiß abgeseugten Oxyd befand sich kein Bromür; aber das Filtrat gab mit

2 ccm *n*-HBr 0.08 g davon. Durch öftere Wiederholung des Kochens schließlich 0.56 g erhalten. Man entfernte das Metall und dampfte im Vakuum ein. Der Rest gab aus wenig *n*-HClO₄ und durch Fällung mit Aceton 0.2–0.25 g Krystalle. Sie kamen aus 0.5–1 ccm *n*-HClO₄ in Form langer derber Prismen.

Kein Verlust 130°, 15 mm.

0.1055 g Sbst.: 0.1760 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₆N₂, HClO₄ (450.5). Ber. C 45.29, H 5.10. Gef. C 45.50, H 5.63.

2. Beim Kochen von 0.435 g Hydrobromid mit 3 ccm *n*-HBr und 0.864 g gelbem Oxyd waren schon nach $\frac{1}{4}$ Stde. 0.56 g Bromür entstanden und dem abgesaugten Oxyd beigemischt. Aus der Endlösung gewann man mit 1 ccm 2-*n*. HClO₄ 0.12–0.2 g Salz. Die Ausbeute hat sich bislang noch nicht erhöhen lassen. Im HgBr- und HgS-Niederschlag befindet sich nichts. Dieser filtrierte stets schlecht. Besser läßt sich das Produkt in freier Form gewinnen. Unter Zusatz der verbrauchten HBr-Säure schied man das langsam filtrierende Metallsulfid ab, engte im Vakuum ein, später unter Zusatz von Ammoniak. Aus wenig Wasser fällte man mit Aceton 60–65% brom-freie Krystalle in 2 Fraktionen mit der gleichen Drehung.

Freie Säure C₁₇H₂₂O₆N₂.

0.45 g Perchlorat lösten sich leicht in 4.5 ccm Wasser von 20°. Bald kristallisierten aber derbe Prismen und Polyeder, deren Menge nach dem Einengen und Abkühlen auf 0° 0.3 statt 0.404 g betrug. Sie waren chlorfrei. Den Rest gewann man durch Versetzen mit < 1 ccm *n*-NaOH, die man besser gleich zu Anfang zufügt. Man löste aus 20 Tln. Wasser von 100° zu $\frac{6}{10}$ an sechseitigen Tafeln um, die zuweilen ganz spitz-nadelförmig* waren.

Verlust bei 100°, 15 mm: 13.86%, 13.5%, 13.9%*. Ber. für 3H₂O: 13.4%.

C₁₇H₂₂O₆N₂ (350). Ber. C 58.28, H 6.28. Gef. C 58.15, H 6.47.

Der Körper wird gegen 300° braun; er reagiert so gut wie neutral.

$[\alpha]_D^{20} = +0.50^\circ \times 200/0.835 \times d = +119.7^\circ/d$.

Er setzte sich nicht mit salzsaurem Semicarbazid um. Auch 2-stdg. Kochen mit 25 Raum-Tln. 8.8-*n*. HBr-Säure veränderte ihn nicht. Man dampfte zuerst im Vakuum ein. Äther zog nichts aus. Dann wiederholte man das Verdampfen unter Zugabe von Ammoniak. Aus Wasser fielen mit Aceton 90% Krystalle. Aus Wasser kamen sie in 2 Fraktionen (75% im ganzen) mit der Drehung +118° und +117° und dem Verlust bei 100° von 13.56% und 13.6%. Kochen mit Äthylalkohol-Salzsäure von 15% lieferte ein Salz, das kein Äthoxyl enthielt: C₁₇H₂₂O₆N₂.HCl nach C+H-Analyse.

Abbau des 2.3-Dioxo-nucidins zur Aminosäure C₁₆H₂₂O₃N₂.

0.9 g getrocknete Base in 27 ccm Wasser und 13.2 ccm *n*/₂-Baryt (2,2 Äquiv.) versetzte man bei 20° mit 4 ccm Wasserstoffperoxyd von 3%. Unter geringer Erwärmung fiel fast sofort Bariumcarbonat; 0.5–0.54 g statt 0.59 g nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen. Dem Filtrat fügte man 6 ccm 2-*n*. HClO₄ (4 Mol.) zu, erhitze und fällte den Barytüberschuß mit > 12 ccm *n*/₁₀-H₂SO₄. Man dampfte im Vakuum auf 4–5 g ein. Es fielen langsam 0.9–1.0 g derbe Krystalle, und 0.1–0.2 g gewann man noch nach Entfernung von Säure als Kaliumperchlorat: 75% Ausbeute. Man löste aus 1–2 Tln. 2-*n*. HClO₄ zu 4–8-seitigen klaren Tafeln und zu Rhomboedern um.

Verlust 100° (u. 125°) 15 mm: 7.6%. Ber. für 2H₂O: 6.83%.

C₁₆H₂₂O₃N₂, 2HClO₄ (491). Ber. C 39.10, H 4.89, H(s) 2.0. Gef. C 39.37, H 5.13, H(s) 1.99.

Das Salz kam noch aus 2 Tln. Wasser bei 0° in Tafeln, bei 20° blieb es gelöst. Spaltung zum Monoperchlorat scheint nicht zu erfolgen. In Wasser war:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.32^{\circ} \times 100/0.536 \times d = -59.7^{\circ}/d.$$

Gewöhnlich krystallisierten als erstes Produkt 5% leichte Lanzetten, die man abschlämmen konnte. Bisweilen kamen sie auch erst nachher oder fanden sich im Hauptprodukt. Sie blieben dann beim Aufnehmen in 4 Tln. Wasser von 0° zurück. Man löste sie aus 20—25 Tln. Wasser zu gelblichen Prismen und Keilen um. Sie wurden leicht rötlich.

Verlust 100° (u. 120°), 15 mm: 4—5%. Ber. für 1 H₂O: 4.14%.

C₁₇H₂₀O₄N₂, HClO₄ (416.5). Ber. C 48.99, H 5.04, N 6.72.
Gef. ,, 48.41, 49.21, 49.08, ,, 5.11, 5.32, 5.34, ,, 6.78.

In Wasser war: $[\alpha]_D^{20} = +0.28^{\circ} \times 100/0.777 \times d = +36.4^{\circ}/d.$

Brom-Oxydation des Carboxy-apo-nucidins.

2.11 g Di-hydroperchlorat ($\frac{4}{1000}$ Mol.) hielt man mit 20 ccm Wasser und 10 ccm 2-n. Br-HBr-Säure 1 Stde. bei 100°, wonach die Nadeln des Perbromids schwach gelb gelöst waren. Man verdünnte stark mit Wasser und behandelte bei 0° mit 13.2 g Silbercarbonat. Das Filtrat dampfte man im Vakuum auf 7 g ein und versetzte es mit 1.5 ccm 8.8-n. HBr. Bei 0° fielen 1—1.1 g ziemlich derbe, farblose Prismen, die man absaugte und auf der Tonplatte abpreßte. Durch mäßiges Einengen des Filtrats erhielt man noch 0.1—0.2 g.

Verlust 70° (u. 100°) 15 mm: 7.4%. Ber. für 2 H₂O: 6.92%.

C₁₆H₂₂O₅N₂, 2HBr (484). Ber. C 39.67, H 4.96. Gef. C 39.52, H 5.02.

In Wasser war: $[\alpha]_D^{20} = 0.14^{\circ} \times 200/2.52 \times d = +11.1^{\circ}/d.$

Beim ersten Versuch war HBr fast ganz entfernt. Man gewann aus wenig 3—2-n. HClO₄ Rhomben und derbe Prismen.

Verlust 100°, 15 mm: 9.6%. Ber. für 4 H₂O 10.34%.

C₁₆H₂₂O₆N₂, 3HClO₄ (623.5). Ber. C 30.80, H 4.01. Gef. C 30.30, H 4.06.

Semicarbazon und Oxim des Carboxy-apo-nucidin-säurealdehyds.

Um nicht ein Gemisch von Chlorid und Bromid zu bekommen, war es in beiden Fällen nötig, die Hydrobromide zu verwenden. Das Semicarbazon kam aus 4 Tln. n-HBr in schiefer vierseitigen Blättchen.

Verlust bei 100° (u. 125°), 15 mm: 10.1%.

C₁₇H₂₃O₃N₃, 2HBr (541). Ber. C 37.71, H 4.99. Gef. C 37.83, H 5.32.

In Wasser war: $[\alpha]_D^{20} = -0.2^{\circ} \times 200/2.5 \times d = -16^{\circ}/d.$

Das Oxim kam aus 4 Tln. n-HBr in schiefer abgeschnittenen Prismen oder schiefen Tafeln.

Verlust bei 100° (u. 130°), 15 mm: 0.6—1.2%.

C₁₆H₂₃O₂N₃, 2HBr (499). Ber. C 38.48, H 5.00, N 8.42. Gef. C 38.05, H 5.27, N 8.00*.

In Wasser war: $[\alpha]_D^{20} = -0.14^{\circ} \times 200/3.3 \times d = -8.5^{\circ}/d.$

Eine zweite Krystallisation in der Kälte bildete dünne Prismen und verlor bei 100° 5%. Nach der Drehung —7.9°/d und der N-Analyse* lag auch das Monoxim vor.

Carboxy-apo-nucidinsäure.

0.52 g Di-hydrobromid von C₁₆H₂₂O₅N₂ kochte man in 52 ccm Wasser und 2 ccm n-HBr mit 1.08 g gelbem Quecksilberoxyd 2-mal 10 Min.,

gab 5 ccm *n*-HBr zu, saugte von 0.56 g Bromür ab, behandelte mit Schwefelwasserstoff und dampfte im Vakuum auf 9 g ein. Bei Zugabe von 30 ccm Aceton bei 0° fielen 0.4 g Krystalle. Man löste sie aus warmem Wasser zu derben rechtwinkligen und sechsseitigen Tafeln um.

Verlust bei 100—125°, 15 mm: 7.9%. Ber. für 2H₂O: 7.91%.

C₁₆H₂₂O₆N₂, HBr (419). Ber. C 45.82, H 5.50, H(s) 1. Gef. C 45.55, H 5.63, H(s) 1.

In Wasser war: $[\alpha]_D^{20} = -0.05^{\circ} \times 200/2.8 \times d = -3.6^{\circ}/d$.

Das Salz löst sich in < 4 Tln. Wasser von 100°, schwer bei 0°. Es dissoziiert nicht. Mit 1 Mol. Lauge fiel nicht die freie Säure, auch nach Entbromung mit Silbercarbonat blieb sie nur als amorphe, in Wasser leicht, in Aceton nicht lösliche Masse zurück. Sie gab mit Salpeter- und Jodwasserstoffsäure ebenfalls schöne Tafeln; mit Perchlorsäure Prismen.

Beim Eindampfen des Bromids mit 1.5—2 Mol. Semicarbazid- oder Hydroxylaminsalz trat kein Salzsäuregas auf. Das Bromid wurde zurückgewonnen. 2-stdg. Kochen mit 20 Raum-Tln. 8.8-*n*. HBr-Säure bildete keine äther-lösliche Säure. Mehr als 80% des Bromids erhielt man als schwerlösliches Salz in meist quadratischen Tafeln wieder: Verlust 7.84%. $[\alpha]_D^{20} = -3.1^{\circ}/d$.

Zur Veresterung erhitze man 0.3 g Hydrobromid mit 3 ccm absol. Alkohol und fügte 12 ccm heiße alkohol. Salzsäure von 15% zu. Das Salz löste sich sofort, man filtrierte und kochte noch 5 Min. In der Kälte kamen allmählich leichte Nadeln, die man mit Alkohol-Äther wusch: 0.2 g und 0.1 g aus der Mutterlauge. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 266° unter Aufschäumen.

Verlust bei 100°, 15 mm: Ber. für 1C₂H₄O 10.07%. Gef. 10.22, 10.1%.

C₁₈H₂₂O₆N₂, 2HCl (411). Ber. C 46.70, H 5.84, OC₂H₃ 0.0. Gef. C 46.25, H 6.13, OC₂H₃ 0.0.

Das Salz löste sich nicht mehr bei weiterem Kochen mit 50—100 Raum-Tln. alkohol. HCl von 15—7% und enthielt auch dann kein Äthoxyl.

2.3-Dioxo-nucinsäure-hydrat und HBr-Säure.

0.5 g Säure kochte man 3 Stdn. mit 10 ccm 8.8-*n*. HBr, gab 50 ccm Wasser zu und destillierte 40 ccm ab. Es waren weniger als 0.4 ccm *n*/₁₀-Säure übergegangen, offenbar nur HBr. Dem Trockenrückstand entzog auch Äther nichts. Aus Wasser kamen 0.33 g der Ausgangssäure.

Umwandlung von 2-Oxo-3-oxy-nucinsäure-hydrat in 2-Oxo-Δ(3)-nucensäure-hydrat.

1 g kochte man 2 Stdn. mit 30 ccm 8.8-*n*. HBr. Eine flüchtige oder äther-lösliche Säure war nicht nachweisbar. Da der Rückstand aus Wasser nicht krystallisierte, entfernte man die HBr-Säure mit Silbercarbonat und das gelöste Silber (gegen 1 Äquiv.) genau mit *n*/₁₀-HBr. Aus dem stark eingengteten Filtrat fielen etwa 35% brom-freie Prismen. Man löste sie aus 40 Tln. heißem Wasser zu den gleichen Formen um. In der Hitze scheinen mehr 3—5-seitige Krystalle zu kommen, wohl eines anderen Hydrats.

Verlust der Prismen bei 15°, 100° (u. 130°): 8.45%. Ber. für 2H₂O: 9.0%.

C₁₇H₂₀O₇N₂ (364). Ber. C 56.04, H 5.49, N 7.69. Gef. C 55.73, H 5.59, N 7.55.

Der Körper sintert von 255° an rötlich und schäumt gegen 270° auf. Er wirkt in Bicarbonat-Lösung bei 0° auf Permanganat schnell ein, während die Ausgangssäure auch nach Stunden kaum reagiert.

Destillation des Carboxy-apo-nucins mit Zinkstaub.

Man verrieb 5 g des Dihydrats mit 5 g Zink und erhitzte im Vakuum-Kolben. Bei 330° erfolgte lebhaftere Zersetzung, und ein gelbes Harz destillierte in den Gefäßhals. Man steigerte die Temperatur bis 400° und zog dann Rückstand und Destillat mit Chloroform aus, filtrierte, verdampfte und behielt 1.2—1.5 g basischen Rückstand. Er neutralisierte gegen 4 ccm *n*-HCO₄. Man behandelte in heißem Wasser, das ziemlich viel Harz hinterließ, mit Tierkohle und dunstete das Filtrat im Exsiccator ein. Dabei fielen noch amorphe Teile, die man entfernte. Der Rückstand gab beim Anreiben mit 0.5—1 ccm 2-*n*. HClO₄ derbe, kleine, vier- und sechsseitige Prismen. 0.16 g und 0.13 g, gleich 5.8%. Man löste sie für sich aus wenig > 2-*n*. HClO₄ um. Beide Fraktionen hatten die gleiche Drehung (I. u. II.).

Auf Ton abgepreßt, verloren sie bei 100—110° u. 15 mm 6.0%, 5.5%.

C₁₃H₂₀ON₂, 2HClO₄ (445). Ber. C 40.45, H 4.94, N 6.29. Gef. C 39.90, H 4.78, N 6.36.

Eine zweite Analysenprobe wurde leider bei der Versendung durch die Post vernichtet.

$$\text{I. } [\alpha]_D^{20} = +2.20^\circ \times 200/2.103 \times d = +209^\circ/d.$$

$$\text{II. } [\alpha]_D^{20} = +1.66^\circ \times 200/1.59 \times d = +208^\circ/d.$$

340. H. A. Bahr und V. Jessen: Die Kohlenoxyd-Spaltung am Kobalt.

(Eingegangen am 4. August 1930.)

Die Kohlenoxyd-Spaltung an den Metallen der Eisengruppe verläuft zweifellos unter intermediärer Carbide-Bildung¹⁾. Unklar war beim Kobalt bis jetzt noch, um was für Carbide es sich handelt. R. Schenck hat²⁾ mit Krägeloh und Eisenstecker bei der Methan-Spaltung am Kobalt das Auftreten des Carbides Co₃C wahrscheinlich gemacht. Die Bildungswärme berechnet er zu -11.3 WE. Fr. Fischer und H. A. Bahr³⁾ haben im Jahre 1926 die Kohlenoxyd-Spaltung am Kobalt bei 275° so gedeutet, daß sich primär das höhere Carbide Co₃C₂ bilde, das dann sekundär in das niedrigere Carbide Co₃C und freien Kohlenstoff zerfalle. Die angesichts des geringen damals vorliegenden experimentellen Materials und der Schwierigkeiten derartiger Untersuchungen als noch nicht genügend gesichert angesehenen Ergebnisse haben den einen von uns zu der schon damals angekündigten⁴⁾, breiteren Bearbeitung der Frage veranlaßt. Im nachfolgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt.

Hinsichtlich des beim Kobalt angewandten Verfahrens sei auf die analoge Arbeit für das Nickel verwiesen⁵⁾.

Das in das Reaktionsgefäß eingewogene Kobaltoxyd verschiedenster Darstellungsart wurde mit Wasserstoff bei 280—300° bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Das erhaltene Metallpulver wurde mit gereinigtem Kohlenoxyd (99.2% CO, 0.8% N₂) bei

¹⁾ Fr. Fischer u. H. A. Bahr, Ges. Abhandlg. Kenntn. Kohle 8, 255 [1929]; H. A. Bahr u. Th. Bahr, B. 61, 2177 [1928]; W. Gluud, K. V. Otto u. H. Ritter, B. 62, 2483 [1929].

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 164, 313 [1927].

³⁾ Ges. Abhandlg. Kenntn. Kohle 8, 257 [1929].

⁴⁾ Ges. Abhandlg. Kenntn. Kohle 8, 255 Anm. 1 [1929].

⁵⁾ H. A. Bahr u. Th. Bahr, B. 61, 2177 [1928].