

**203. Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke: Über die katalytische Hydrierung des Dioxo-nucin-dihydrats, des Dioxo-nucidins und verwandter Basen; über die Oxydation des Dihydro-brucidins und einen zweiten Abbau des Dioxo-nucidins zu Oxy-apo-nucidin. (Über Strychnos-Alkaloide, LX. Mitteil.)**

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

(Eingegangen am 24. März 1931.)

Das Dioxo-nucidin,  $C_{17}H_{20}O_3N_2$ , aus Strychnidin oder Brucidin geht mit Natrium- oder Zink-amalgam in das 3-Oxy-2-oxo-derivat über, das, ebenso wie die erste Base, noch eine C:C-Bindung enthält, die unter anderem durch Brom-Oxydation gesprengt werden kann. Zu ihrem weiteren Nachweis haben wir das Keton  $C_{17}H_{20}O_3N_2$  bei Gegenwart von Platindioxyd mit Wasserstoff behandelt. Dabei ergab sich eine Aufnahme von vier H-Atomen, so daß zugleich auch die 3-Keto- zur Alkoholgruppe reduziert sein mußte. Das in Wasser sehr schwer lösliche, schön kristallisierte, basische Produkt hatte die Formel  $C_{17}H_{24}O_3N_2 + 1H_2O$ . Bis  $160^\circ$  bei 15 mm wurde nur die Hälfte des Krystallwassers abgegeben. Das bei  $100^\circ$  getrocknete Perchlorat entsprach aber genau der Formel  $C_{17}H_{24}O_3N_2 \cdot HClO_4$ . In der Tat war die Ketogruppe nicht mehr nachzuweisen, und der gleiche Körper wurde auch durch katalytische Reduktion des 3-Oxy-2-oxo-nucidins gewonnen, ebenso wie durch die nach Clemmensen von 3.2-Dioxo-dihydro-nucidin. Zudem ließ sich das neu entstandene Hydroxyl durch die Bildung des 3-Acetoxy-derivates  $C_{19}H_{26}O_4N_2$  und seines Salzes mit 2 Mol. Essigsäure feststellen. Auch mit starker Bromwasserstoffsäure reagierte die Oxygruppe. Man gewann in mäßiger Ausbeute Krystalle, die offenbar das 3-Brom-2-oxo-dihydro-nucidin vorstellen.

Die nahe Beziehung des Dioxo-nucidins zum 2.3-Dioxo-nucin-dihydrat (Wieland-Münster-Säure) ließ für dieses ein gleiches Verhalten bei der Reduktion vermuten. Diese Autoren haben sie zwar schon durchgeführt<sup>1)</sup> und geglaubt, dabei unter Anlagerung von 2 H-Atomen das Dioxo-dihydro-nucin-monohydrat zu erhalten zu haben. Die Messung des Wasserstoff-Verbrauches durch uns ergab aber einen solchen von 4 H-Atomen, und unsere Analyse führte in Übereinstimmung damit zur Formel  $C_{17}H_{24}O_5N_2 (+3H_2O)$ . Das Mehr des H-Wertes gegen den der unzutreffenden Formel beträgt immerhin 0.55%. Ferner haben wir den gleichen Körper auch durch weitere Reduktion des mit Natrium-amalgam aus der Wieland-Säure gewonnenen 3-Oxy-2-oxo-nucin-monohydrats<sup>2)</sup> herstellen können. Bei der Oxydation<sup>1)</sup> des Dihydro-brucids kann er daher nicht entstehen, da er in der Tat der Säure  $C_{17}H_{22}O_6N_2$  nicht analog ist.

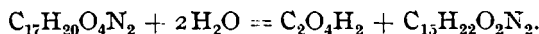
Zur Bereitung des Dihydro-3.2-dioxo-nucidins, das auf dem zunächst beschrifteten Weg nicht zugänglich ist, haben wir dann einen anderen eingeschlagen. In bekannter Weise wurde das Dihydro-brucidin dargestellt und mit Chromsäure oxydiert. So erhielten wir gleich beim ersten Versuch etwa 20% der gesuchten Base  $C_{17}H_{22}O_3N_2$ , die sich von  $C_{17}H_{20}O_3N_2$  u. a. durch die viel höhere Drehung  $+184^\circ$  gegen  $+56^\circ$  unterscheidet. Als Keton konnte sie leicht in ein Semicarbazon verwandelt werden, und mit

<sup>1)</sup> H. Wieland u. W. Münster, A. **480**, 45 [1930].

<sup>2)</sup> H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. **64**, 458 [1931], **62**, 2309 [1929].



nucidins, wie sie die doppelte Hydrolyse von (I) oder die einfache von (II) erwarten läßt:



Die neue Base kann durch das Hydroxyl eine neue Angriffsstelle für Oxydation bieten.

Die Aufklärung der Natur des Körpers  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  zeigt, daß das Dioxo-nucin durch Superoxyd sowohl zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3, als auch zwischen 3 und 4 gesprengt werden kann.

Wir beabsichtigen, auch beim Dioxo-nucin-dihydrat festzustellen, ob diese zweite Art der Oxydation möglich ist, außer der ersten zu  $C_{16}H_{20}O_4N_2$ , die wir schon durchgeführt haben.

Nachdem der Körper  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  den Rang eines lästigen Nebenproduktes verloren hat, war es wichtig, ihn in größerer Menge zu erhalten. Ein gewisser Erfolg wurde erreicht dadurch, daß die Oxydation nicht mehr bei Gegenwart von Baryt oder ganz ohne Zusatz, sondern in Ammoniak-Lösung vorgenommen wurde. Die Ausbeute an dem Salz stieg dabei von 5% auf  $16\frac{2}{3}\%$ , was allerdings nur 11.5% d. Th. ist, während von dem Hauptprodukt 70% der berechneten Menge gewonnen wurden. 10% Base waren unverändert geblieben.

### Beschreibung der Versuche.

#### 3-Oxy-2-oxo-dihydro-nucin-hydrat.

0.44 g Pentahydrat der Wieland-Säure in 25 ccm Wasser behandelte man  $\frac{1}{2}$  Stde. lang bei Gegenwart von 44 mg Platindioxyd mit Wasserstoff. Dann war die Aufnahme zu Ende und betrug 4.68 mg statt 4.72 mg für 4 H-Atome und das  $PtO_2, H_2O$ -Äquivalent. Das im Vakuum eingengte Filtrat gab mit viel Alkohol 0.285 g Krystalle statt 0.39 g. Sie lösten sich in  $< 1.5$  Tln. heißem Wasser und fielen in rautenförmigen Tafeln und in Rhomboedern (Angabe: Blättchen)<sup>1</sup>, die bei  $224-225^0$  unter Aufschäumen farblos schmolzen (wie angegeben)<sup>1</sup>.

Ber. für  $3H_2O$  (390) 13.85%. Gef. 13.0% (aus  $H_2O$ ), 13.8% (aus  $H_2O + Alk.$ ), 15 mm,  $120^0$ .

$C_{17}H_{24}O_5N_2$  (336). Ber. C 60.71, H 7.14. Gef. C 60.27, H 7.28.

$C_{17}H_{22}O_5N_2$  (334). Ber. ,, 61.08, ,, 6.59.

Das Perchlorat kam aus Wasser in leicht löslichen domatischen Tafeln oder Säulen.

Die analoge Reduktion von 1.28 g des 3-Oxy-2-oxo-nucin-hydrats  $C_{17}H_{22}O_5N_2 + H_2O^2$  mit 28 mg Platinoxid in 30 ccm Wasser ergab einen Verbrauch von 7.85 mg  $H_2$  statt 7.73 mg. Aus 7.5 ccm Lösung kamen mit 30 ccm Alkohol  $> 1.08$  g Rhomboeder der Säure  $C_{17}H_{24}O_5N_2$  mit der Drehung  $[\alpha]_D^{18} = + 0.04^0 \times 100/2.33 \times d = + 1.7^0/d$ . Die Werte für das Produkt nach dem ersten Verfahren waren:  $+ 2.9^0, + 5.3^0, + 5.9^0$ .

#### 3-Oxy-2-oxo-dihydro-nucinidin.

0.3 g Dioxo-nucinidin schüttelte man 3 Stdn. in 6 ccm Wasser mit 10 mg Platinoxid unter Wasserstoff. Die Reaktion begann nach 15 Min., erreichte bald die größte Geschwindigkeit, verlangsamte sich dann aber. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. schieden sich Oktaeder aus. Am Schluß filtrierte man sie mit dem Platin ab und trennte davon durch Auflösen in 30 Tln. warmem

Alkohol. Man gewann mehr als 0.27 g Okta- und andere Polyeder. Bei 15 mm trat bis 100° fast kein Verlust ein, bis 160° wurde nur 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O abgegeben.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (322). Ber. für 1/2 H<sub>2</sub>O 2.8. Gef. 2.9\*), 2.1% (\*\*).

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O (313). Ber. C 65.18, H 7.99.

Gef. „ 65.24\*), 65.49\*\*), „ 7.89\*), 7.92\*\*).

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (304). Ber. C 67.10, H 7.89.

\*) aus H<sub>2</sub>O, \*\*) aus CHCl<sub>3</sub> + Äther.

Der Körper sintert von 246° an und schmilzt bei 251–253° farblos, im Vakuum bei 257–259°. Er ist in Aceton und Äther kaum löslich, in heißem Wasser etwa 1 : 280–300; die Reaktion ist stark alkalisch, in warmem Chloroform ziemlich löslich; erst beim Fällen der eingegangenen Flüssigkeit mit Äther kamen kurze, meist rechtwinklige Prismen.

In Wasser:  $[\alpha]_D^{20} = +0.28^\circ \times 100/0.413 \times d = +67.7^\circ/d$ .

Das Hydroperchlorat fiel aus 8 Tln. heißem Wasser in 3- oder 5-kantigen, meist kurzen Säulen. Kein Verlust bei 100°, 15 mm.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub> (404.5). Ber. C 50.43, H 6.18. Gef. C 50.34, H 6.30.

$[\alpha]_D^{18} = +0.72^\circ \times 100/1.167 \times d = +61.7^\circ/d$ .

Das Hydrochlorid hatte:  $[\alpha]_D^{20} = +68.4^\circ/d$  (0.54%).

Aus der heißen Lösung des Perchlorats kamen mit Ammoniak sofort die Oktaeder der Base, die so gut zu reinigen ist.

Sie wurde durch Reduktion nach Clemmensen nicht verändert: Man gewann Oktaeder zurück: Schmp. 251–253°, Mischprobe;  $\alpha = +68.6^\circ/d$ . Eindampfen des Hydrochlorids der Base mit Semicarbazid-Salz und Aufnehmen in *n*-HClO<sub>4</sub> gab reichlich Perchlorat in derben Säulen.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub> (404.5). Ber. N 6.92. Gef. N 7.04.

Das Dihydro-derivat des 3-Oxy-2-oxo-nucidins konnte auch aus dieser Base selbst erhalten werden: 0.604 g, durch Umlösen aus Aceton gereinigt, nahmen in 40 ccm Wasser mit 18 mg Platinoyd erst nach 2 Stdn. langem Schütteln Wasserstoff auf, und die Reaktion erforderte dann noch 2 Stdn. Der Verbrauch war 4.04 mg statt 4.29 mg für 2 H und das Oxyd. 0.455 g Oktaeder waren auskristallisiert und wurden als Dihydrokörper identifiziert.

3-Acetoxy-2-oxo-dihydro-nucidin: 0.4 g Base hielt man 5/4 Stdn. mit 4 ccm Acetanhydrid im Sieden, kühlte ab und versetzte mit 20 ccm Äther und einem Tropfen Wasser. Auf Reiben kamen unregelmäßige 6-seitige und trapezförmige Blättchen: 0.37 g und 0.1 g. Sie reagierten sauer und schmolzen bei 143°, waren in Alkohol sehr leicht löslich. Sie verloren bei 100°, 15 mm in 12 Stdn. viel Essigsäure, und die Reaktion war dann stark alkalisch.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (466). Ber. 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 25.75, gef. 25.58.

(Bestimm. nach Freudenberg). Ber. 3C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O 27.69, gef. 27.20.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (346). Ber. C 65.89, H 7.51. Gef. C 65.52, H 7.61 (bei 100° getr.).

### 3-Brom-2-oxo-dihydro-nucidin.

0.5 g 3-Oxy-derivat erhitzte man 4 Stdn. mit 10 ccm 8.8-*n*.HBr zum Sieden, dampfte im Vakuum ein, nahm in wenig Wasser auf und übersättigte bei 0° mit 13.3-*n*. NH<sub>3</sub>. Man filtrierte rasch von schmutzigen Flocken, bald

kamen dann bis 0.2 g farblose rechtwinklige Blättchen. Chloroform zog noch 0.18 g amorphen, bromhaltigen Stoff aus, der, mit konz. HBr-Säure weiter erhitzt, wieder Blättchen lieferte.

Für die Analyse löste man in wenig warmem Aceton und fällte mit Äther Prismen. Kaum Verlust bei 100°, 15 mm.

$C_{17}H_{23}O_2N_2Br$  (367). Ber. C 55.58, H 6.27. Gef. C 55.20, H 6.41.

Der Körper schmilzt bei 292° (unt. Zers.). Er reagiert stark alkalisch, löst sich leicht in Aceton und Alkohol (Blättchen). Mineralsäuren gaben keine schwer löslichen Salze,  $AgNO_3 + HNO_3$  scheidet beim Erhitzen AgBr ab. Aus heißem Wasser kamen nur z. Tl. Blättchen, das meiste hinterblieb amorph. (Alkylierung?)

#### Oxydation des Dihydro-brucidins.

6.1 g getrocknetes Dihydro-brucidin, das aus Aceton umkrystallisiert war (Schmp. 172–172.5°), in 180 ccm 5-n.  $H_2SO_4$  behandelte man mit 80 ccm Chromsäure-Lösung von 20% (30 OH), indem man zuerst 45 ccm, nach 1 Stde. 25 ccm, nach einer weiteren 10 ccm zufügte, die nicht ganz verbraucht wurden. Die Temperatur war 75–80°. Man arbeitete wie sonst auf und gewann aus heißem Alkohol 1 g gelbliche Prismen, die bei 105° 5.7% verloren.

Für die Analyse löste man sie aus 30 R.-Tln. warmem Aceton zu 6-seitigen Blättchen um. Kaum Verlust bis 105°, 15 mm.

$C_{17}H_{22}O_3N_2$  (302). Ber. C 67.55, H 7.28. Gef. C 66.98, H 7.08.

Die Base schmilzt im Vakuum bei 252–252 $\frac{1}{2}$ °; im Gemisch mit Dioxo-nucidin im Vak. bei 225–235°. In Wasser war:

$$[\alpha]_D^{25} = +5.42^\circ \times 100/2.945 \times d = +184^\circ/d.$$

Das Perchlorat bildet sechseitige oder rechtwinklige derbe und dünne Prismen, auch Tafeln. Kein Verlust bei 100°, 15 mm.  $[\alpha]_D^{25} = +1.43^\circ \times 100/1.051 \times d = +136^\circ/d.$

Das Semicarbazon aus 0.45 g Base mit 0.36 g Semicarbazid-Salz durch 2-maliges Eindampfen und Aufnehmen in 4 ccm n-HClO<sub>4</sub> als Salz gewonnen, bildete meist 5-seitige domatische Prismen: 0.41 g. Man zersetzte mit 4-n.  $NH_3$  und Chloroform. Dessen Rückstand kam aus Methanol in schmalen 5-seitigen Blättchen. Verlust bis 130°, 15 mm: 5%.

$C_{18}H_{25}O_3N_5$  (359). Ber. C 60.17, H 6.96, N 19.50.

Gef. „ 59.70, „ 7.13, „ 18.84.

Das Derivat schmilzt im Vakuum bei 252–254°; es löst sich in Wasser leicht mit alkalischer Reaktion.

Das 2.3-Dioxo-dihydro-nucidin ließ sich nach Clemmensen in die 3-Oxy-Verbindung überführen. Bei Zersetzung der Zinklösung mit 13.3-n.  $NH_3$  kamen zunächst Polyeder eines Doppelsalzes, die denen des freien 3-Oxy-2-oxo-dihydro-nucidins, das mit mehr Ammoniak fiel, sehr ähnlich waren: 80%. Der Schmelzpunkt war der erwartete: 257–259° (im Vak.); Mischprobe.

Das Dioxo-dihydro-nucidin war zuerst, jedoch wie der Vergleich zeigte, in nicht ganz reiner Form aus der 3-Oxy-Verbindung erhalten worden: 0.64 g davon löste man in 10 ccm 5-n.  $H_2SO_4$ , gab bei 20° 16 ccm  $M/10$ - $KMnO_4$  (4 OH) zu und stellte, als sich Mangandioxyd ausschied, aufs Wasserbad, versetzte mit Ammoniak, brachte im Vakuum zur Trockne, nahm wieder in 10 ccm 13.3-n.  $NH_3$  auf und zog 6-mal mit Chloroform aus. Dessen Rest machte man mit Alkohol krystallinisch: 0.375 g. Beim Anwärmen mit 10 Tln. Wasser blieben 25 mg Ausgangsbasis zurück ( $\alpha = +71.6^\circ$ ).

Aus dem Filtrat erhielt man mit 2-n.HClO<sub>4</sub> flache Prismen des Perchlorats, die aus 14 Tln. heißem Wasser auch in 6-seitigen Tafeln und stumpf domatischen, breiten Prismen kamen: 0.0—0.6% Verlust, 15 mm, 130°.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub> (402.5). Ber. C 50.68, H 5.71. Gef. C 50.27, H 5.76.

Das Salz zeigte:  $[\alpha]_D^{20} = +1.09^{\circ} \times 100/0.862 \times d = +126.4^{\circ}/d$ , statt  $+136^{\circ}/d$ . Es muß danach — allerdings nur wenig — des 3-Oxy-derivat-Salzes enthalten haben.

#### Dihydro-carboxy-apo-nucidin.

0.724 g Amino-säure C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>O reduzierte man in 10 ccm Wasser unter Zusatz von 25 mg Platinoxid. Die H<sub>2</sub>-Aufnahme war 14.02 mg, statt 14.9 mg. Das vom Metall getrennte Filtrat wurde auf 2.5 ccm eingengt. Mit Aceton kamen 6-seitige domatische Prismen in sehr guter Ausbeute.

Ber. für 2H<sub>2</sub>O (328) 10.97. Gef. 11.14 (100°, 15 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (292). Ber. C 65.75, H 8.22, N 9.59.

Gef. „ 65.25, „ 8.14, „ 9.52.

Der stark basisch reagierende Körper schmilzt bei 289—291° unter Aufschäumen.

$[\alpha]_D^{20} = -0.43^{\circ} \times 100/1.34 \times d = -32.1^{\circ}/d$  (Ausg.-Mat.:  $-165^{\circ}/d$ ).

Das Perchlorat krystallisierte aus sehr wenig Wasser in strahlenförmigen Nadeln.

#### Dihydro-apo-nucidin.

Man destillierte 1.7 g wasserfreien Stoff C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> unter 15 mm aus dem Metallbad von 280—340°. Es blieb wenig Rückstand, das Übergegangene bildete ein fast farbloses, dickes Öl, das auch bei längerem Stehen nicht krystallisierte. Man kochte es zuerst mit Äther aus und nahm dann das darin Gelöste in kaltem Äther auf. In beiden Fällen blieb etwas an amorphen Flocken zurück. Die Lösung versetzte man mit 2.5—3 g Pikrinsäure in Äther, wobei ein zuerst amorphes, bald krystallines Salz fiel: 2—2.5 g, statt 4.215 g. Man löste es aus 200 Tln. Wasser von 100° zu 80% gelben Rhomben um.

Ber. für 1H<sub>2</sub>O (724) 2.47. Gef. 2.50, 2.58 (100—120°; Vak.).

0.4457 g getr. Subst.: 0.7486 g CO<sub>2</sub>, 0.1686 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>13</sub>N<sub>8</sub> (700). Ber. C 45.87, H 4.25. Gef. C 45.81, H 4.20.

Der gleiche Körper wurde durch Hydrierung aus Apo-nucidin<sup>3)</sup> gewonnen: 0.34 g davon (wasser-frei) nahmen mit Platinoxid in Wasser genau 2 H-Atome auf. Das Filtrat gab ein farbloses, basisches Harz, das wie zuvor gereinigt und ins Dipikrat übergeführt wurde: 0.7 g statt 1.0 g. Man löste es aus 200 Tln. siedendem Wasser um und erhielt Rhomben, auch sägeartige Kreuze und Sterne daraus. Sie lösten sich sehr schwer in Äthyl-, schwer in Methylalkohol, ziemlich leicht in warmem Aceton: daraus 5—6- und 8-seitige derbe Tafeln. Sie schmolzen bei 187—189° und schäumten über 190° auf, auch im auf 160° vorgewärmten Bad.

Das Dipikrat des Apo-nucidins sintert bei 175° und schmilzt bei 195—198°. Das Gemisch sinterte von 165—175° ganz zusammen und war bei 176° braun geschmolzen, auch nach vorherigem Trocknen im Vakuum.

<sup>3)</sup> H. Leuchs u. H. Schulte Overberg, B. 64, 1012 [1931].

$\text{H}_2\text{O}_2$ -Abbau des 3.2-Dioxo-nucidins  
in Gegenwart von Ammoniak.

4.5 g Base in 90 ccm Wasser (oder 45 ccm) versetzte man mit 9 ccm 13.3-n. $\text{NH}_3$  (oder 18 ccm) und 20 ccm Wasserstoffsperoxyd von 3%. Die Temperatur stieg von 15° auf 25°. Nach 1/2 Stde. zog man 6-mal mit Chloroform aus. Dessen brauner, krystallinischer Rest von 0.4–0.5 g war stark basisch, krystallisierte aber aus Alkohol schlecht; man verwandelte ihn daher ins Perchlorat: 0.5–0.6 g. Man löste es aus 15 Tln. Wasser von 100° zu unregelmäßig 4-seitigen Tafeln und Polyedern um. Nach der Drehung +92.1°; nach dem Wasser-, C- und H-Wert, dem Schmelzpunkt der freien Base lag unverändertes Dioxo-nucin vor.

Die Ammoniak-Schicht verdampfte man im Vakuum fast völlig, gab 22.5 ccm *n*- $\text{HClO}_4$  zu und engte wieder auf 20 g ein. Man gewann 0.75 g leichte Lanzette (16<sup>2</sup>/<sub>3</sub> oder 11.5% d. Th.) des Salzes  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Das Filtrat erhitze man mit 10 ccm schwefliger Säure 1/4 Stde. auf 100° und engte mit 7.5 ccm *n*- $\text{HClO}_4$  im Vakuum auf 10 g und weiter ein. Man gewann > 5.56 g Krystalle des Diperchlorats von  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$  oder 70% d. Th. Die letzte Mutterlauge gab nach Zufügung von Ammoniak nichts an Chloroform ab. Spaltung von  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$  ist also bei der Isolierung nicht eingetreten.

*a*-*N*-Oxalyl-oxy-apo-nucin und Lacton.

Das aus *n*- $\text{HClO}_4$  umkrystallisierte Salz  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  verliert das Wasser bei 100–120° und 15 mm. Ber. 4.14%, gef. 4.06%. Eine Abspaltung chemisch gebundenen Wassers liegt offenbar nicht vor, denn die Drehung hatte sich nicht geändert:

$$[\alpha]_D^{25} = 0.15^\circ \times 100/0.43 \times d = +35^\circ/d \text{ (lufttr., umger.)} \quad [\alpha]_D^{25} = +34.9^\circ/d \text{ (getr.)}$$

Wohl aber erfolgt beim Stehen bei 10–15° Abnahme der Drehung auf 0.04°, und  $[\alpha]_D^{25}$  war nach 2 Tagen +8.9°/d bzw. +9.9°/d; auf Oxy-säure berechnet. Für die Bestimmung war das Salz ohne Erwärmen schnell gelöst worden.

Das aus Wasser krystallisierte Perchlorat (rechtwinklige Prismen und Tafeln) zeigte kalt gelöst:

$$[\alpha]_D^{25} = +0.13^\circ \times 100/0.506 \times d = +25.7^\circ/d \text{ (wasser-frei ger.)}$$

Auch hier war die Enddrehung +9.1°/d (als Hydrat ger.). Die lufttrockne Substanz scheint also etwas von der Oxy-säure zu enthalten. Bei 100°, 15 mm verlor sie 3.7% und hatte dann  $[\alpha]_D^{25} = +33.3^\circ/d$ ; nach 2 Tagen +8.8°/d.

Die Titration von aus *n*- $\text{HClO}_4$  krystallisierten und bei 110° getrockneten Proben, die kalt schnell völlig gelöst waren, ergab unscharfen Umschlag der sauren Reaktion bei 1 Mol. Lauge, rein blaue Lackmus-Farbe erst bei 1.2 Mol. Wegen der Hydrolyse des Lactons zur Oxy-säure kann die für den Umschlag nötige OH-Ionen-Konzentration offenbar nicht vor 1 Mol. Lauge erreicht werden, obgleich das dem Salz zugrundeliegende Lacton basisch reagieren muß.

Spaltung von  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$  in Oxalsäure und Oxy-apo-nucin.

1.30 g Salz erhitze man mit 20 ccm Wasser und 1.9 g Barythydrat (2 Mol.) auf dem Wasserbade 1/2 Stde. Sofort kamen spitzige Blättchen von Bariumoxalat, die man in der Kälte absaugte: 0.6 g, statt 0.73 g oder

82% d. Th. Sie wurden in der üblichen Weise identifiziert und auch die freie Oxalsäure daraus gewonnen.

Aus dem Filtrat entfernte man mit Kohlendioxyd den Barium-Rest, dampfte im Vakuum ein, löste wieder in 5 ccm 13.3-n.  $\text{NH}_3$  und zog 6-mal mit Chloroform aus. Dessen Rückstand löste man fast ganz in kaltem Äther, verdampfte wieder, nahm in wenig Methanol auf, versetzte mit reichlich Aceton und destillierte bis auf 5 ccm ab. Bei längerem Stehen krystallisierten wasserklare, derbe, rechtwinklige Prismen und meist abgeschrägte, auch 8-seitige Tafeln.

Verlust bei 120°, 15 mm: 0.0—1.4%. — 0.0903 getr. Sbst.: 0.2300 g  $\text{CO}_2$ , 0.0680 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$  (262). Ber. C 68.70, H 8.39, N 10.7. Gef. C 68.46, H 8.37, N 10.4.

Der Körper schmilzt im Vakuum bei 216—218° farblos, erstarrt beim Abkühlen wieder. Er ist in Wasser und den Alkoholen sehr leicht löslich, reagiert stark basisch.

In Wasser war  $[\alpha]_D^{20} = -0.63^\circ \times 200/1.025 \times d = -123^\circ/d$ .

Das (Di)Perchlorat kam aus Säure in kurzen oder längeren domatischen Säulen, häufig von 5-seitigem Umriß, es ist in Wasser oder 2-n. Säure leicht löslich.

#### 204. W. Schrauth, O. Schenck und K. Stickdorn: Über die Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Hochdruck-Reduktion von Fettstoffen.

[Aus d. Hauptlaboratorium d. Deutsche Hydrierwerke A.-G., Rodleben/Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1931.)

Die katalytische Hydrierung von Fettsäuren und Fettsäureestern (Glyceriden), die sogenannte Fett-Härtung, hat die Absättigung der Doppelbindungen ungesättigter Fettstoffe durch Wasserstoff zum Ziel. Hierbei wird der in der Regel flüssige Aggregatzustand des Ausgangsmaterials aufgehoben, und es entstehen feste, erst bei höheren Temperaturen schmelzbare Endprodukte, die jedoch ihren Fettsäure- bzw. ester-artigen Charakter nicht verloren haben. Als Katalysatoren verwendet man bei diesem Hydrierungsprozeß in der Regel fein verteilte Metalle oder deren Oxyde, Carbonate u. dgl., vornehmlich Nickel und Kupfer, aber auch Mischprodukte, die neben Nickel gleichzeitig auch Kupfer, Kobalt, Mangan u. a. enthalten können. Der bei dem Prozeß angewandte Wasserstoff-Druck wird relativ niedrig gehalten, es genügen schon wenige, in der Regel 3—15 Atm., um die Reaktion in kurzer Zeit ablaufen zu lassen. Die Reaktions-Temperatur soll 180—200° nicht überschreiten, da die Hydrierungsprodukte anderenfalls einen unangenehmen Geruch und Geschmack annehmen und zum wenigsten für Nahrungszwecke nicht mehr verwendbar sind.

Schon im Jahre 1928 hat nun der eine von uns, abweichend von diesem Verfahren, gefunden, daß bei der Behandlung von Fettstoffen mit Wasserstoff unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen nicht nur eine Absättigung etwa vorhandener Doppelbindungen erfolgt, daß vielmehr bei Verwendung von Fettsäureestern eine Spaltung des Moleküls stattfindet, dergestalt, daß auch die Carboxylgruppe der veresterten Fettsäuren eine Reduktion erfährt. Der gleiche Reduktions-