

Brei von schwach gelber Farbe durchgemischt. Man filtriert dann diesen Brei ab, preßt ihn, ohne auszuwaschen, zwischen Filtrierpapier gut ab, trocknet im Vakuum-Exsiccator über festem Ätzkali und hiernach über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht. Danach ist die Verbindung von überschüssiger Salzsäure völlig befreit und chemisch rein.

0.1902, 0.1718 g Subst.: 18.0 ccm N (21.5°, 745.5 mm), 19.4 ccm N (22°, 743 mm).  
 $C_9H_8N_2O_4S$ , HCl. Ber. N 10.12, Gef. N 10.47, 10.26.

Moskau, Technolog. Institut.

### 344. Hermann Leuchs und Hans Beyer: Über die Oxydationsprodukte des Tetrahydro-strychnins und -brucins und ihrer Acetyl-derivate (Über Strychnos-Alkaloide, LXI. Mittel.).

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

(Eingegangen am 4. August 1931.)

Durch Oxydation des Di- und Monoacetyl-tetrahydro-strychnins mit Chromsäure waren 55–70% einer Amino-säure  $C_{23}H_{26}O_4N_2$ <sup>1)</sup> als Perchlorat gewonnen worden. Die Formel entspricht der der Acetyl-strychninsäure, und diese liegt in der Tat vor: denn durch saure Hydrolyse wurde sie in Strychnin verwandelt, wie dies auch bei der Strychninsäure geschieht. Das Acetyl-Derivat der Säure war bisher nicht bekannt, da der Versuch ihrer Acylierung stets Strychnin ergeben hatte. Zu seiner Bereitung mußte man also das Alkaloid erst zum Tetrahydro-Körper mit der Gruppe  $HN:R.CH_2.OH$  reduzieren, diesen diacetylieren, das *O*-Acetyl abspalten und  $CH_2.OH$  wieder oxydieren zu  $CO_2H$ .

Die Acetyl-strychninsäure zeigte die erwarteten Reaktionen. In freier Form ist sie in Wasser leicht löslich, farblos, gut krystallisiert mit 6 oder 4 Mol. Wasser. Sie reagiert neutral und dreht  $+130.6^\circ$ . Der tertiäre (b)-Stickstoff lagerte bei  $100^\circ$  Methyljodid zur sauren Verbindung  $C_{23}H_{26}O_4N_2, CH_3J + H_2O$  an, und das Carboxyl gab sich durch die Bildung eines Monoäthylesters zu erkennen, der als Perchlorat abgeschieden wurde. Das Salz war neutral, der freie krystallisierte Ester basisch. Bei der katalytischen Hydrierung nahm die Amino-säure 2 H-Atome in der C:C-Bindung des Strychnins auf. Das Reduktionsprodukt gab bei der Verseifung das bekannte Dihydro-strychnin<sup>2)</sup> vom Schmp.  $221^\circ$ .

Die  $CrO_3$ -Oxydation des Tetrahydro-strychnins selbst<sup>1)</sup> war anders verlaufen. Bei dem sauren Produkt waren nach der Gleichung:  $C_{21}H_{26}O_2N_2 + O_4 = C_{21}H_{22}O_4N_2 + 2 H_2O$  2 H-Atome mehr entfernt und ein weiteres O-Atom eingeführt worden. Das andere hat wahrscheinlich auch hier für die Umwandlung  $CH_2(OH) \rightarrow CO_2H$  gedient. In der Tat gab der Körper leicht einen Monoäthylester, der als Hydrochlorid und frei krystallisierte und demnach ein basisches N-Atom enthält, ebenso wie die Amino-säure, die mit Mineralsäuren Salze liefert.

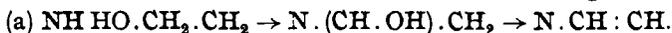
Die Funktion des 3. O-Atoms könnte sich am besten durch den Übergang:  $CH_2.N:(b) \rightarrow CO.N:$  mit der Minderung um 2 H-Atome ergeben. Keton- oder Alkohol-Reaktionen waren nicht zu erzielen; selbst kochendes Essig-

<sup>1)</sup> B. 63, 3189 u. 3187 [1930].

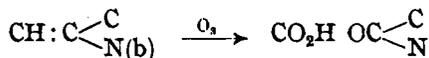
<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 2393.

säure-anhydrid ließ den Körper unverändert. Allerdings hätte dieses wenigstens anhydrierend wirken sollen; zuweilen etwas zu hoch gefundene C-Werte möchten wir indes auf die Verunreinigung der rohen Säure durch ein Anhydrid oder ein weniger oxydiertes Produkt zurückführen.

Bei den gemachten Annahmen müssen die Gruppen CH.NH(a) HO<sub>2</sub>C der Strychninsäure vorhanden sein, und ihre Passivität wäre durch den Übergang in die resistente Iso-strychnin-Form oder durch Umlactamierung auch nur z. T. zu erklären. Die C:C-Bindung des Strychnins war durch katalytische Hydrierung noch nachzuweisen. Man gewann eine Säure C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ihr salzsaures Salz drehte +28.6°, das von C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> -24.0°. Wenn man jene C:C-Bindung aber durch 3 O-Atome gesprengt denkt, dann müßte eine neue entstanden sein, etwa nach folgendem Schema:



Es führt zur richtigen Formel, hat später zu besprechende Analogien und erklärt das Verhalten gegen Acetanhydrid, ließe aber eine Keto-säure erwarten, wenn das b-N-Atom nicht so angeordnet ist:



Diese Formulierungen und die früher gegebene sind noch zu unsicher, um als Einwand gegen die Bindung (a) N-C.C<sub>2</sub> im Strychnin und für N.CH<sub>2</sub>- dienen zu können\*).

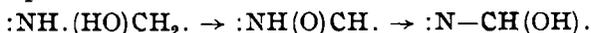
Auch das basische Oxydationsprodukt des Tetrahydro-strychnins konnte näher untersucht werden, als eine ergiebigere Darstellung bei ähnlichen Versuchen mit Tetrahydro-brucin gefunden war. Dieses Alkaloid bereiteten wir nach der Vorschrift von Gulland, W. H. Perkin und R. Robinson<sup>3)</sup>. Durch einige Verbesserungen brachten wir die Ausbeute auf 30%, neben 60% Brucidin. Gegen Chromsäure verhielt sich die Tetrahydro-base überwiegend anders als das Strychnin-Derivat. Denn hier wurde der Benzolkern sofort völlig durch Chinon-Bildung angegriffen, so daß eine Säure C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> analog C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> nicht isolierbar war. Jedoch entstand auch der basische Körper C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> und gerade wegen der Unbeständigkeit des methoxylierten Kernes sofort reiner und in besserer Ausbeute: 10.5 bis 13%, ebenso wie Dioxo-nucidin aus Brucidin in der 3-4-fachen Menge wie aus Strychnidin erhalten wird.

Man isolierte C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> mit Chloroform aus der ammoniakalischen Lösung, und diese lieferte weiter nach Entfernung des Ammoniumsulfats noch ein definiertes Produkt. Zwar kam es nicht von selbst aus der braunen Endlaugung oder später auf Animpfen, krystallisierte aber sofort farblos beim Durchmischen mit Chloroform. Die Ausbeute von 4-5% fiel aus Wasser in klaren Tafeln der Formel C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O mit der Drehung +62-64°. Das Perchlorat drehte, auf wasser-frei berechnet, +38.8°, nach Verlust von 1 Mol. H<sub>2</sub>O bei 95° und Weitererhitzen auf 115° und 135° ohne Abnahmen +49.4° und +84.6°. Bei 135-155° wurden dann in vielen Stunden noch 2.6-3.1% abgegeben, und der Rest zeigte [α] = +269° und nach dem Um-

\*) vergl. K. N. Menon u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1931, 773.

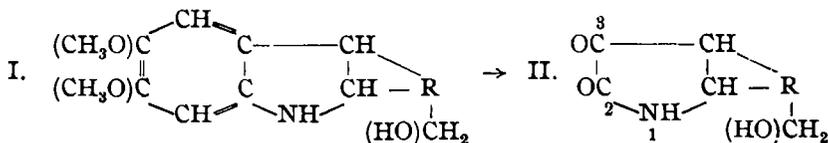
<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 1635; vergl. J. Tafel u. Naumann, B. 84: 3291 [1901].

lösen +288°. Seine Analyse ergab die Formel des Anhydrids  $C_{19}H_{20}O_4N_2$ ,  $HClO_4$ . Seine Bildung scheint auf dem Wege über ein Isomeres (*cis-cis-trans*) von  $C_{19}H_{22}O_5N_2$  zu erfolgen, da sich die Drehung auch ohne Gewichtsverlust ändert. Bei den Amino-säuren  $C_{19}H_{22}O_4N_2$ <sup>4)</sup> aus Brucidin sind solche Isomere isoliert worden. Der Körper  $C_{19}H_{22}O_5N_2$  ist ihnen offenbar analog, ebenso wie der  $C_{19}$ -Hanssen-Säure, enthält also die Gruppe  $HO_2C.CH:C-CON(a)$ . Das Nicht-vorliegen der Hanssen-Säure schließt aus, daß (a) :  $NH(HO)CH_2$  zu :  $NH.HO_2C$ . bzw.  $N.CO$ . oxydiert ist, und spricht für folgende Umwandlung dieser empfindlichen Stelle:



Sie wird der Formel gerecht und kann die Anhydrierung des Perchlorats als Bildung der Gruppe  $N.CH:CH$  erklären. Daß dabei wohl kein Lacton entsteht, ist durch die Hydrierung zu entscheiden. Die Amino-säure  $C_{19}H_{22}O_5N_2$  enthält außer der C:C-Bindung neben dem Carboxyl noch die im Brucin selbst hydrierbare. Demgemäß ging sie glatt in den Körper  $C_{19}H_{20}O_5N_2 + 3H_2O$  mit der Drehung +69.7° über. Das Anhydrid müßte also 6 H-Atome aufnehmen. Ein offenbar analoges Anhydrid, eine Base, ist gewöhnlich in einer Menge von rund 2% dem Alkaloid  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  als drittes Oxydationsprodukt beigemischt. Es ging leichter ins Chloroform, war in Methanol wie in Wasser schwerer löslich und konnte so abgetrennt werden. Es zeichnet sich durch die hohe Drehung von +297°, ähnlich wie das Anhydrid  $C_{19}H_{20}O_4N_2$ ,  $HClO_4$ , und den Schmp. 300° aus, hat nach der Analyse die Formel  $C_{17}H_{18}O_3N_2$  und erscheint so ebenfalls als Anhydrid von  $C_{17}H_{20}O_4N_2$ . Es wird kaum durch Dehydrierung von Dioxo-nucidin entstanden sein, das selbst unter den Produkten nicht nachweisbar ist, sondern durch Umwandlung der Gruppe  $:N.CH(OH).CH_2$  in  $N.CH:CH$  in irgendeinem Stadium. Im Einklang mit der Theorie nahm die Base mit Platinoxid sehr glatt 6 H-Atome auf und gab so das bekannte 3-Oxy-2-oxo-dihydro-nucidin, das auch aus 3,2-Dioxo-nucidin entsteht. Die Base  $C_{17}H_{18}O_3N_2$  enthält demnach außer einer Ketogruppe und der C:C-Bindung des Brucins noch eine weitere solche.

In dem Alkaloid  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  ist offenbar zunächst der methoxylierte Benzolkern in der gleichen Weise wie beim Dioxo-nucidin aboxydiert:



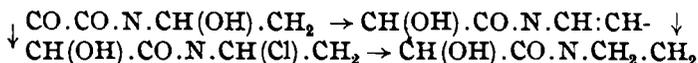
Die 3-Ketogruppe ließ sich durch die Reaktion mit Semicarbazid und Hydroxylamin nachweisen — das Oxim wurde näher untersucht —, ferner durch die Reduktion mit Natrium-amalgam, wobei das 3-Oxy-Derivat entstand. Die Anordnung  $CO.CO.N$  wurde wie sonst durch Wasserstoffperoxyd zu  $.CO_2H(CO_2)NH$ : oxydiert. 80–90% Kohlendioxyd wurden in Form von Bariumcarbonat erhalten und eine Amino-säure gebildet, die nicht mehr in Chloroform ging. Leider krystallisierte sie jedoch nicht, weder frei noch als Salz, auch nicht bei Ausführung des Abbaues in  $NH_3$ -Lösung.

<sup>4)</sup> B. 64, 1010 [1931].

Vom Dioxo-nucidin unterscheidet sich  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  durch das Mehr von einem O-Atom. Die um 2 H-Atome reichere Formel II liegt auch nach einer neuen Analyse mit 0.32 g nicht vor. Da nach den Erfahrungen bei anderen Versuchen dieser Arbeit die Gruppe  $CH_2.OH$  von Chromsäure angegriffen wird, so müssen ihr die 2H-Atome entnommen sein und der entstandene Aldehyd wird durch Ringschluß mit dem NH-Rest beständig geworden sein:  $:NH.OCH. \rightarrow :N.CH(OH)$ . Denn durch weitere Oxydation hätte er die Wieland-Säure geben müssen, die sich unter den Produkten ebensowenig findet, wie das Carboxy-aponucin. Es ist möglich, daß sich bei stärkerer Einwirkung von Chrom-Schwefelsäure zunächst das Anhydrid  $C_{17}H_{18}O_3N_2$  bildet und die Oxydation in andere Richtung leitet. Nach dieser Theorie muß der Körper  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  ein alkoholisches Hydroxyl enthalten: dies ließ sich durch Acetylierung feststellen. Man gewann das Salz  $C_{19}H_{22}O_5N_2$ ,  $HClO_4 + H_2O$ , worin das Wasser zwar ziemlich fest gebunden, aber doch bei  $125^\circ$  ohne wesentliche Änderung der Drehung von  $+64^\circ$  entfernbar war. Längeres Erhitzen auf  $145-165^\circ$  führte aber bei einem 1 Mol. Essigsäure entsprechenden weiteren Verlust zu einem Salz mit  $[\alpha] = +220^\circ$ . Es dürfte ihm das Perchlorat von  $C_{17}H_{18}O_3N_2$  zugrunde liegen, das eine ähnliche Drehung zeigt.

Die katalytische Hydrierung von  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  brachte die Aufnahme von 4 H-Atomen, ebenso wie beim Dioxo-nucidin, muß also auch hier die Reduktion der Ketogruppe und der C:C-Bindung des Brucins bewirkt haben. Das Produkt wird das 2'.3-Dioxy-2-oxo-dihydro-nucidin sein. Allerdings wurde mit Essigsäure-anhydrid bisher nur ein Monoacetyl-Derivat als Perchlorat gewonnen, vielleicht unter Rückverseifung des 2'-O-Acetyls bei der Isolierung.

Ein sicherer Beweis für die Natur der aus  $:NH(OH)CH_2$  entstandenen Gruppe wurde schließlich durch die Reduktion nach Clemmensen erbracht. Dabei ging  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  ziemlich glatt über in die Base  $C_{17}H_{22}O_3N_2$ , die mit Zink- oder Natrium-amalgam auch aus Dioxo-nucidin erhalten worden ist und das 3-Oxy-2-oxo-nucidin ist. Der Vorgang wird durch dieses Schema veranschaulicht:



Er hat seine Analogie in der Reduktion des 3.2'-Dibrom-2-oxy-nucins<sup>5)</sup> und besonders des 2-Oxy-nucins<sup>6)</sup> zum Nucin mit Hilfe von Zink-amalgam. In dem Rest: 1) N.CH(OH) 2') würde die Stufe vorliegen, die die Amidgruppe bei der elektrolytischen Reduktion zu Brucidin, und wohl auch zu Tetrahydro-brucin, überschreitet, die aber dort bisher nicht nachgewiesen ist.

Die Acetylierung des Tetrahydro-brucins gelang ebenfalls. Das Di-Derivat krystallisierte zunächst nicht. Deshalb wurde es einerseits in das Jodmethylat — farblose, neutrale Nadeln — verwandelt, das durch Umesterung in Methanol das Jodmethylat des *N*-Monoacetyl-tetrahydro-brucins in Form derber Prismen lieferte. Andererseits verseifte man den Diacetylkörper mit 1.2 Mol. Lauge zum freien basischen *N*-Monoacetyl-Derivat  $C_{25}H_{32}O_5N_2$ , das leicht krystallisierte. Es gab das gleiche Jodmethylat wie zuvor. Später wurde auch die Diacetyl-Verbindung krystallisiert erhalten und ließ sich dann gut aus Äther umlösen.

<sup>5)</sup> B. 63, 441. u. 447 [1930].

Die Oxydationen mit Chromsäure verliefen negativ, insofern als keine Acetyl-brucinsäure oder ein anderer krystallisierter Stoff zu isolieren war und auch die Chloroform-Ammoniak-Extraktion nur sehr wenig Basen lieferte, die zwar mit Perchlorsäure krystallisierten, aber zu Salzen mit wechselnder Drehung.

Die Oxydationsprodukte des Tetrahydro-brucins können für den weiteren Abbau Bedeutung gewinnen durch die Möglichkeit, in ihnen eine oxydativ angreifbare Gruppe (a).N.CH:CH zu erzeugen.

### Beschreibung der Versuche.

#### N-Acetyl-strychninsäure.

Aus 1 g Perchlorat<sup>6)</sup> in 1.0 ccm Wasser fielen mit 2 ccm *n*-NaOH bald bei 0° derbe und domatische, ganz farblose Prismen: 0.60 g. Aus 2.4 ccm Wasser auch Polyeder und Tafeln.

Verlust bei 100°, 15 mm: 21.02, 16.27%. Ber. für 6 H<sub>2</sub>O 21.5%, für 4 H<sub>2</sub>O 15.45%. C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (394). Ber. C 70.05, H 6.60, N 7.10. Gef. C 70.03, 70.05, H 6.99, 6.80, N 7.21.

Der Körper sinterte bei 180–200° stark, wurde um 210–220° schaumig, gegen 305° braun unter Gasentwicklung. Er reagiert neutral.

$$[\alpha]_D^{16} = +1.88^\circ \times 100/1.44 \times d = +130.6^\circ/d.$$

Überführung der Säure in Strychnin: 0.2 g Perchlorat hielt man mit 5 ccm 5-*n*. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 Stdn. bei 100°. Dann fielen beim Abkühlen statt der Tafeln flache Nadeln: 0.125 g (ber. 0.185 g). Das Filtrat gab mit Ammoniak Strychnin ebenso wie die Nadeln des Perchlorats. Es war in Essigsäure leicht löslich, zeigte die Reaktion von Otto und den Schmp. 282–284° im Vakuum (Analyse: C und H).

Jodmethylat und Äthylester der Acetyl-strychninsäure: 0.197 g löste man in 5 ccm Methanol und erhitze mit 0.5 ccm Methyljodid 2 Stdn. im Rohr auf 100°. Man dampfte im Vakuum ein und ließ aus wenig Methylalkohol krystallisieren. Man löste aus wenig Wasser durch Einengen im Exsiccator zu derben, farblosen Prismen um, die bei 247–249° (unt. Zers.) schmolzen und sauer reagierten.

Ber. für 1H<sub>2</sub>O 3.25%. Gef. 3.3, 3.5% (100°, 15 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>J (356). Ber. J 23.68. Gef. J 23.57.

0.3 g wasser-freie Säure C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> gingen mit 3 ccm absol. Alkohol fast ganz in Lösung, bald kamen aber Drusen prismatischer Nadeln. Auf Zufügung von 3 ccm alkohol. Salzsäure von 10% verschwanden sie wieder. Man kochte 15 Min. unter Rückfluß und dampfte im Vakuum mit Zusatz von absol. Alkohol ein. Aus 2 ccm davon fällte man bei 0° mit 0.75 ccm 2-*n*. HClO<sub>4</sub> 0.35 g breite Prismen und 6-seitige Blättchen, die HCl-frei waren. Aus wenig warmem Wasser kamen sie als Rhomboeder.

Kaum Verlust 100°, 15 mm.

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub> (522.5). Ber. C 57.42, H 5.93, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 8.61.

Gef. „ 57.30, „ 6.06, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 8.66.

Das Salz reagiert neutral und gab bei 0° mit 1 Mol. Lauge und Chloroform unter Aufnehmen von dessen Rest in Alkohol meist trapezoide Blättchen von stark alkalischer Reaktion.

<sup>6)</sup> B. 63, 3189 [1930].

Dihydro-*N*-acetyl-strychninsäure.

0.394 g Säure  $C_{23}H_{26}O_4N_2$  nahmen in 20 ccm Wasser mit 20 mg Platin-oxyd in 80 Min. 2 H-Atome auf. Das Produkt krystallisierte aus sehr wenig Wasser in derben Prismen und Tafeln, bei 0° auch in Oktaedern, die gegen 240° sinterten und bei 245–248° gelb-schaumig schmolzen; sie reagierten neutral. Methanol löste leicht, Äthanol schwerer, Aceton nicht.

Mit 1 ccm 2-n.  $HClO_4$  fielen 0.35 g Salz. Man löste es aus 12–15 Tln. heißem Wasser zu flachen Prismen und länglichen Blättchen um, die in *n*- $HClO_4$  noch schwerer löslich sind.

Ber. für 3  $H_2O$  9.8%. Gef. 9.8, 9.9% (100°, 15 mm).

$C_{23}H_{26}O_4N_2, HClO_4$  (496.5). Ber. C 55.59, H 5.84. Gef. C 55.28, H 6.09.

$[\alpha]_D^{20} = +0.72 \times 100/0.758 \times d = +95.0^\circ/d$ .

Durch Erhitzen mit 5-n.  $H_2SO_4$  auf 100° wurde die Säure in Dihydro-strychnin verwandelt. 80% Rohprodukt schmolzen bei 217°, die seidigen Nadeln aus verd. Methanol bei 220–221°. Angabe: 220–222°<sup>2)</sup>.

Äthylester der Amino-säure  $C_{21}H_{22}O_4N_2$ .

0.3 g wasser-freie Säure gingen mit 30 ccm alkohol. Salzsäure von 50% erst bei 1-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler in Lösung. Man dampfte im Vakuum ein, zuletzt mit Alkohol. Der feste Rest gab aus 5 ccm absol. Alkohol durch Einengen und Abkühlen 0.2 g schwach gefärbte, meist sektor-artige Blättchen. Man löste sie ebenso um.

Ber. für 2  $H_2O$  7.72%. Gef. 7.76% (100°, 15 mm).

$C_{23}H_{26}O_4N_2, HCl$  (430.5). Ber. C 64.11, H 6.27,  $(OC_2H_5)_1$  10.45.

Gef. „ 64.05, „ 6.47, „ 10.04.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, auch in Aceton. Der freie Ester, mit 1 Mol.  $n/_{10}$ -NaOH und Chloroform isoliert, krystallisierte aus absol. Alkohol in feinen, farblosen Nadeln von alkalischer Reaktion. Er sintert bei 173° braun und schmilzt bei 178–180°. Er löst sich schwer in kaltem Wasser und in Äther, leicht in Aceton.

Das Jodmethylat (?) bildete Büschel von Prismen und Stäbchen neutraler Reaktion. Methanol und warmes Wasser lösten leicht, Aceton schwerer. Das Salz verfärbt sich von 220–290°, wird bei 296° schaumig.

Verlust bei 100°, 15 mm: 1.8%.

$C_{24}H_{28}O_4N_2, HJ$  (536). Ber. C 53.73, H 5.41.

$C_{24}H_{28}O_4N_2, CH_3J$  (550). Ber. C 54.54, H 5.63. Gef. C 54.29, H 5.47.

Die Analyse spricht mehr dafür, daß zugleich :NH in :N.CH<sub>3</sub> verwandelt ist.

## Hydrierung der Amino-säure.

0.366 g Säure nahmen, in 36 ccm Wasser durch 1 ccm *n*-NaOH gelöst, bei Gegenwart von 25 mg Platinoxid in 2 Stdn. 2 Atome Wasserstoff auf. Das Produkt fiel nach Zugabe von 1 ccm *n*-HCl beim Einengen in Säulen und abgeschrägten Tafeln von saurer Reaktion und vom Schmp. 280–285°. Man krystallisierte aus 125 Tln. heißem Wasser um.

Ber. für 2  $H_2O$  8.92%. Gef. 9.23, 9.23, 8.77% (15 mm, 95° [u. 135°]).

$C_{21}H_{24}O_4N_2$  (368). Ber. C 68.49, H 6.52. Gef. C 68.77, H 6.34.

Die Säure löst sich nicht in den Alkoholen oder Aceton, aber in Eisessig. Das salzsaure Salz (Prismen) hatte  $[\alpha]_D^{20} = +0.62 \times 100/2.17 \times d =$

+28.6°/d I.), +30.6°/d II.), +27.8°/d III.), das der nicht reduzierten Säure —24.2°/d.

Versuch der Oximierung und Acetylierung: Beim Eindampfen des Hydrochlorids von  $C_{21}H_{22}O_4N_2$  mit Hydroxylamin-Salz gewann man Prismen, die bei 100°, 15 mm 2.3% verloren.

$C_{21}H_{22}O_4N_2$ , HCl (402.5). Ber. N 6.96. Gef. N 7.07.

Durch Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid auf 100° oder zum Sieden auch bei Gegenwart von Acetat wurde die Säure nicht verändert. Durch Eindampfen oder Fällen mit Äther gewann man ein Acetat, das die Säure im Vakuum bei 100° verlor und dann 68.82, 68.71% C und 5.9, 6.04% H enthielt. Bisweilen wurden auch 0.5—1% C zuviel gefunden. Das Auflösen der Amino-säure in Essigsäure-anhydrid und fraktionierte Fällen mit Äther kann zur Reinigung dienen. Zuerst scheiden sich braune Flocken ab, dann farblose Krystalle.

### Reduktion von Brucin<sup>3)</sup>.

120 g Alkaloid reduzierte man an der Bleikathode 24 Stdn. bei 15—20°. Der Chloroform-Rest gab aus Methanol 60 g Brucidin (50%), der Methanol-Rückstand aus Aceton, worin Brucidin ziemlich löslich ist, bis zu 36 g Tetrahydro-brucin: 30%. Aus dem Aceton-Rest fällte Perchlorsäure 10 g Salz, überwiegend des Brucidins, das mit Aceton gewaschen meist grünlich und dann mit Tierkohle nicht zu entfärben war. Das Aceton entzog noch Salz der Tetrahydro-Base; es ist darin leicht löslich; ebenso in heißem Wasser, woraus es in dünnen, farblosen Prismen und Nadeln krystallisiert.

Sie verloren bei 95° (u. 115°), 15 mm 7.5%, ber. für 2 H<sub>2</sub>O 6.74% und hatten:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.83^\circ \times 100/1.67 \times d = -49.7^\circ/d;$$

getrocknet oder auf wasserfrei berechnet.

Die gleiche Probe aus *n*-HClO<sub>4</sub> und nur auf der Tonplatte abgepreßt, verlor unter schwacher Färbung 11.5% oder etwa 1 Mol. Wasser mehr und war durch anhaftende Spuren von Säure in das schwerer lösliche Salz des Brucidins übergegangen. Die freigemachte Base zeigte dessen Schmelzpunkt.

Das Perchlorat des Brucidins kam aus 40—45 Th. heißem Wasser in feinen Nadeln. Verlust bei 95° (u. 120°), 15 mm 2.94%.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.01^\circ \times 200/0.59 \times d = 3.4^\circ/d.$$

### Oxydation von Tetrahydro-brucin.

19.9 g Base in einer Mischung von 50 ccm Schwefelsäure und 650 ccm Wasser blieben mit 220 ccm CrO<sub>3</sub>-Lösung von 20% (26.4 OH) 1 Stde. bei 25—50° stehen und wurden dann in 1/2—1 Stde. langsam auf 80° erhitzt. Man fällte mit Baryt und Ammoniak oder nur mit diesem, zog das Filtrat 2-mal mit mehr und weniger Chloroform aus, engte im Vakuum ein, fügte reichlich 13-n. NH<sub>3</sub> zu und schüttelte 6-mal mit Chloroform aus. Der erste Auszug gab ein Produkt, das aus wenig Methanol in gelblichen Nadeln von hohem Schmelzpunkt krystallisierte: 0.3 g (2%). Das gelöst Gebliebene vereinigte man mit dem Rückstand der späteren Extraktionen und krystallisierte es aus absol. Alkohol: 1.5—1.9 g. Die letzte Mutterlauge gab mit Perchlorsäure (Tierkohle!) noch 0.3—0.6 g farblose Krystalle. Die Ausbeute entspricht 10.5—13% d. Th. Durch Umlösen der Base II gewann man

fast nur Fraktionen, die nach Sintern bei 245–247° schmolzen. Es liegt also die Base  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  vor.

Kein Verlust bei 115°, 15 mm. — 0.3185 g Subst.: 0.758 g  $CO_2$ , 0.1806  $H_2O$ .

$C_{17}H_{20}O_4N_2$  (316). Ber. C 64.56, H 6.33. Gef. C 64.90, H 6.30.

Das Perchlorat zeigte  $[\alpha]_D^{20} = +76.3^\circ/d$  (Angabe  $+73.8^\circ/d$ ).

Aus der Ammoniak-Schicht entfernte man die Hauptmenge des Sulfats mit Alkohol, den Rest genau mit Baryt. Nach dem Kochen mit Tierkohle engte man zum braunen Sirup ein, der erst beim Durchmischen mit Chloroform krystallisierte. Man gewann 0.8–1.0 g fast oder ganz farbloses Produkt. Aus 7 Tln. heißem Wasser kamen segment-artige oder tafelige, klare Krystalle. Beide Formen hatten gleiche Drehung, Schmp. und  $H_2O$ -Gehalt.

Ber. für 3  $H_2O$  13.1%. Gef. 12.9, 12.7, 12.9% (20°, 15 mm [u. 120°]).

$C_{19}H_{22}O_5N_2$  (358). Ber. C 63.69, H 6.14, N 7.82. Gef. C 63.30, H 6.20, N 7.96.

Der Stoff sintert von 285° an und schmilzt bei 300–305° (unt. Zers.); er reagiert schwach sauer bis neutral. In Wasser war:

$[\alpha]_D^{20} = +0.49^\circ \times 200/1.63 \times d = +60.1^\circ/d$  I.),  $+62.4^\circ/d$  II.),  $+63.8^\circ/d$  III.), bei der getrockneten und der wasser-haltigen Probe abzüglich 12.9%.

Mit  $n\text{-HClO}_4$  kamen sofort derbe, einfach und doppelt domatische Säulen — Domen um 90° verstellt — auch Polyeder, die in heißem Wasser leicht löslich waren.

Ber. für 1  $H_2O$  3.8%. Gef. 3.9% (95°, 15 mm).

$C_{19}H_{22}O_5N_2 \cdot HClO_4$  (458.5). Ber. C 49.73, H 5.01. Gef. C 49.69, H 4.94.

Das Salz zeigte luft-trocken unter Abzug von 3.9%  $[\alpha]_D^{20} = +0.38^\circ \times 200/1.96 \times d = +38.8^\circ/d$  I.),  $+38.7^\circ/d$  II.); bei 95° und 115° getrocknet — Verlust 3.9%,  $+49.4^\circ/d$ ; bei 135° in 2 Stdn. keine Abnahme mehr; trotzdem war  $[\alpha]$  nun  $+84.6^\circ/d$ . Durch längeres Erhitzen auf 135–150° änderte sich das Gewicht noch um 2.6–3.1%, und die Drehung des grünlichen Salzes war  $+1.45^\circ \times 200/1.08 \times d = +269^\circ/d$  I.),  $+251^\circ/d$  II.). Ein solches Präparat gab 50.9% C, 5.0% H. Man löste es aus  $n\text{-HClO}_4$  mit Tierkohle zu 80% leicht gefärbten, derben Blättchen und schiefen Prismen um. Verlust 3% (15 mm, 95° [u. 140°]).

$C_{19}H_{20}O_4N_2 \cdot HClO_4$  (440.5). Ber. C 51.75, H 4.77. Gef. C 51.63, H 4.94.

$[\alpha]_D^{20} = +1.85^\circ \times 200/1.285 \times d = +288^\circ/d$  I.),  $+285^\circ/d$  II.).

#### Hydrierung der Amino-säure $C_{19}H_{22}O_5N_2$ .

Bei Gegenwart von Platinosyd wurden schnell 4 H Atome aufgenommen. Das Produkt krystallisierte beim Eindampfen zum Sirup.

Man preßte auf Ton ab: 70%. Verlust 25° (u. 125°), 15 mm: 13.5% > 3  $H_2O$ .

$C_{19}H_{26}O_5N_2$  (362). Ber. C 62.98, H 7.18. Gef. C 62.6, H 7.18.

Der Körper sintert erst über 315° stärker. Aus wäßrigem Aceton kamen 6-seitige Blättchen. Die Reaktion ist kaum sauer.

$[\alpha]_D^{20} = +0.62^\circ \times 200/1.78 \times d = +69.7^\circ/d$ .

Die Mutterlauge von der Isolierung des Körpers  $C_{19}H_{22}O_5N_2$  enthielt viel Ammoniumsalz. Man zerlegte es durch Eindampfen mit 8 g Barythydrat im Vakuum, fällte das Barium und destillierte wieder so. Dabei ging  $1/2$ –1 Mol. Ameisensäure über. Eine gewisse Menge trat noch bei Zugabe von  $n\text{-H}_2\text{SO}_4$  auf.

7) B. 63, 3188 [1930]. Dort ist zwar beim Salz  $O_4$  gedruckt, aber bei der Base falsch  $O_3$ .

Base  $C_{17}H_{18}O_3N_2$ .

Diesen bei der Oxydation zuerst isolierten Stoff (0.3 g) löste man in 18 ccm heißem absol. Alkohol. Durch Einengen erhielt man reichlich würfel- und oktaeder-artige, gelbe Krystalle, zuletzt bei  $0^\circ$  auch leichte Prismen.

Kaum Verlust bei  $125^\circ$ , 15 mm.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$  (298). Ber. C 68.47, H 6.04, N 9.40. Gef. C 68.1, H 6.30, N 9.38.

Der Körper schmilzt nach Sintern und Verfärbung bei  $298-300^\circ$  (unt. Zers.). Er löst sich ziemlich leicht in warmem Methanol, zum Unterschied von  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  schwer in heißem Wasser, woraus langsam gelbe Dreiecke und ähnliche Formen kommen. Darin war:

$$[\alpha]_D^{25} = +2.13^\circ \times 100/0.7163 \times d = +297^\circ/d.$$

Das Perchlorat bildete schwer lösliche, farblose, derbe Prismen.

Verlust bei  $95^\circ$  (u.  $115^\circ$ ), 15 mm: 4.3%. Ber. für  $1H_2O$ : 4.32%. Für das getrocknete Salz war:  $[\alpha]_D^{25} = +1.18^\circ \times 200/1.124 \times d = +209.5^\circ/d$ .

0.15 g Base nahmen mit 20 mg Platinoxid genau 6 H-Atome auf. Man gewann aus Alkohol 0.08 g und 0.04 g Krystalle, die bei  $246^\circ$  und  $240^\circ$  schmolzen. Die 0.08 g kamen aus 200 Tln. Wasser in Form von Oktaedern vom Schmp.  $250-252^\circ$  und  $257-259^\circ$  (im Vak.). Sie bestanden die Mischprobe mit dem Dihydro-3-oxo-2-oxo-nucidin<sup>8)</sup> und zeigten dessen Drehung:  $[\alpha] = +65.7^\circ/d$ , statt  $67.7^\circ/d$ .

Acetylierung der Base  $C_{17}H_{20}O_4N_2$ .

0.63 g erhitzte man mit 20 R.-Tln. Acetanhydrid 1 Stde. auf  $100^\circ$ . Zunächst krystallisierten noch rhombische und 6-seitige Blättchen des Acetats. Nach Zugabe von 0.15 g Natriumacetat hielt man eine weitere Stde. bei  $100^\circ$ , fällte mit 40 ccm Äther und dampfte das Filtrat ein, zuletzt im Exsiccator mit Wasser. Mit 5 ccm davon und 1 ccm 2-n.  $HClO_4$  kamen 0.46 g und 0.2 g derbe Prismen von ähnlicher Drehung ( $+56^\circ$ ). Eine dritte Fraktion (0.08 g) zeigte  $+124^\circ$ .

Die ersten beiden verloren bei  $95^\circ$ , 15 mm 2.3—2.5%.

$C_{19}H_{22}O_5N_2, HClO_4 + H_2O$  (476.5). Ber. C 47.85, H 5.46, N 5.88,  $H_2O$  3.8  
Gef. „ 47.84, 47.78, „ 5.38, 5.4, „ 5.98, „ 3.9-

Das Mol. Wasser wurde sehr langsam bei  $125-130^\circ$  abgegeben; ohne völlige Konstanz. In Wasser war ( $1H_2O$  abgerechnet!):

$$[\alpha]_D^{20} = +0.30^\circ \times 200/0.99 \times d = +60.6/d \text{ I.}, +64.3^\circ/d \text{ II.}$$

Ein Präparat, das schon 4.5% statt 3.8% verloren hatte, zeigte  $[\alpha] = +81^\circ/d$ .

Durch weiteres Trocknen bei  $145-165^\circ$  wurden in 40—50 Stdn. über das eine Mol. Wasser noch 13% abgegeben, während sich für 1 Mol. Essigsäure 13.1% berechnen. Der bräunliche Rest löste sich rot in Wasser und zeigte  $[\alpha] = +244^\circ$  ( $\pm 24^\circ$ ). Er wurde mit Wasser und Tierkohle gekocht und nach Einengen durch n- $HClO_4$  wieder abgeschieden: rechtwinklige Täfelchen, die bei  $115^\circ$ , 15 mm 5.3% verloren und  $[\alpha]_D^{20} = +1.03^\circ \times 200/0.935 \times d = +220.3^\circ/d$  hatten. Es dürfte das Salz der Base  $C_{17}H_{18}O_3N_2$  vorliegen, für das  $[\alpha] = +209.5^\circ/d$  bestimmt wurde.

Jodmethylat und Oxim der Base  $C_{17}H_{20}O_4N_2$ : Man ließ wie sonst mit Methyljodid reagieren, bis neutrale Reaktion eingetreten war und Krystallisation begann. Bei  $0^\circ$  filtrierte man die derben, rhombischen Tafeln ab

<sup>8)</sup> B. 64, 1310 [1931].

und löste sie aus viel siedendem Methanol um. In Äthylalkohol ist das Salz noch schwerer löslich, in Wasser aber leicht. Es wird bei 285° tiefbraun und schmilzt bei 291–293° (unt. Zers.).

Kein Verlust bei 100°, 15 mm.

$C_{17}H_{30}O_4N_2$ ,  $CH_3J$  (458). Ber. J 27.71. Gef. J 27.48.

Beim Eindampfen von  $\frac{1}{1000}$  Mol. Base in 1 ccm *n*-HCl mit 1.5 Mol. Hydroxylamin-Salz entwich Salzsäure, und es krystallisierten 6-seitige Täfelchen: 0.28 g aus 1 ccm Lösung. Man löste sie aus heißem Wasser um.

Ber. für 1  $H_2O$  4.67%. Gef. 5.3, 4.86% (100°, 15 mm).

$C_{17}H_{31}O_4N_2$ , HCl (367.5). Ber. C 55.5, H 5.9, N 11.43. Gef. C 55.65, H 6.01, N 11.42.

In Wasser war:  $[\alpha]_D^{25} = +1.23^\circ \times 200/3.32 \times d = +74.1^\circ/d$ .

Reduktion zum 2'.3-Dioxy-2-oxo-nucidin und zum 3-Oxy-2-oxo-nucidin.

$\frac{1}{1000}$  Mol. Base löste man in 6 ccm Wasser und schüttelte bei 0° mit 4 g Natrium-amalgam von 2.3% 1 Stde., wobei man zwischendurch 1+1 ccm *n*-HCl zufügte. Man gab dann reichlich Ammoniak zu und zog 20 mal mit Chloroform aus. Dessen farbloser Rest krystallisierte aus Aceton zunächst zu feinen Prismen, beim Umlösen auch in derben, domatischen und oktaederartigen Formen.

Ber. für 2  $H_2O$ : 10.17%. Gef.: 10.0, 9.4% (100°, 15 mm).

$C_{17}H_{32}O_4N_2$  (318). Ber. C 64.15, H 6.92. Gef. C 64.12, H 7.23.

Der Körper schmilzt nach Sintern bei 271–273° (unt. Zers.). Er löst sich leicht in Wasser und den Alkoholen; reagiert basisch.

Drehung in Wasser:  $[\alpha]_D^{25} = -0.48^\circ \times 200/2.84 \times d = -33.8^\circ/d$  I),  $-33.6^\circ/d$  II.).

Für die Ausgangsbasis war  $[\alpha]_D^{25} = +0.43^\circ \times 200/3.24 \times d = +26.5^\circ/d$ .

0.5 g Base  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  löste man in 10 ccm 6-*n*. HCl und erwärmte mit Zink-amalgam 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Das Produkt isolierte man mit Ammoniak und Chloroform. Dessen Rückstand: 0.35 g feine Nadeln, löste man in 50 ccm heißem Aceton, das, auf 10 ccm eingengt, derbe, rechteckige und rhombische Tafeln, bei 0° noch feine Prismen abschied.

Kaum Verlust.

$C_{17}H_{32}O_4N_2$  (302). Ber. C 67.55, H 7.29, N 9.27. Gef. C 67.46, H 7.41, N 9.32.

Der Körper schmilzt bei 254° braun und ist nach allen Eigenschaften mit dem 3-Oxy-2-oxo-nucidin<sup>9)</sup> identisch. Mischprobe und Vergleich der Drehungen bestätigten dies:

In Wasser:  $[\alpha]_D^{25} = -0.32^\circ \times 200/3.01 \times d = -21.3/d$ ; für das alte Produkt:  $-20.6^\circ/d$ .

Für das Perchlorat fand man einen Verlust von 4.2% und  $[\alpha]_D^{25} = +0.30^\circ \times 200/1.88 \times d = +31.9^\circ/d$  statt  $+33^\circ$ .

#### Hydrierung zu $C_{17}H_{24}O_4N_2$ .

0.63 g nicht ganz reine Base  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  nahmen in 63 ccm Wasser mit 30 mg Platinoxid 4.3 Atome Wasserstoff auf. Das Produkt krystallisierte man aus absol. Alkohol unter Einengen auf 10 R.-Tle. Man gewann Säulen mit um 90° verstellten Domen: 0.53 g oder 80%.

Ber. für 1  $H_2O$ : 5.33%. Gef.: 4.75, 4.85% (125°, 15 mm; sehr langsam).

$C_{17}H_{24}O_4N_2$  (320). Ber. C 63.75, H 7.50. Gef. C 64.15, 64.01, H 7.75, 7.84.

<sup>9)</sup> B. 68, 2220 [1930].

Die Base schmilzt im Vakuum nach Sintern bei 228–230°. Sie löst sich schwer in Chloroform und Wasser, leicht in Methanol.

In Wasser war:  $[\alpha]_D^{25} = +0.33^\circ = 100/0.76 \times d = +43.4^\circ/d$  I.) (Lufttr. abz. 4.8%). Eine bei 125° getrocknete Probe ergab:  $+44.2^\circ/d$  II.).

Bei einer wie zuvor angesetzten Acetylierung lieferte  $\frac{1}{1000}$  Mol. schließlich mit 1 ccm *n*-HClO<sub>4</sub> im Exsiccator 0.31 g Krystalle: Man löste sie aus 6 Tln. warmem oder aus kaltem Wasser unter Einengen um.

Die rhomboedrischen und flächen-reicheren Tafeln verloren bei 95° (u. 120°), 15 mm: 7.1% und 7.2%. Ber. für 2H<sub>2</sub>O: 7.22%.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub> (462.5). Ber. N 6.03. Gef. 6.0, 6.23.

Auch die weiteren Fraktionen schienen nach der Analyse (H<sub>2</sub>O: 7.9%, N 6.1%) nicht das Diacetylderivat zu enthalten.

#### Diacetyl-tetrahydro-brucin und Jodmethylat.

6 g Base C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> löste man in 30 ccm Acetanhydrid, gab 0.6 g Natriumacetat zu, hielt 1 Stde. bei 100° und verdampfte im Vakuum zuletzt mit Eisessig. Man nahm in KHCO<sub>3</sub>-Lösung und Chloroform auf, schüttelte dieses noch bei 0° mit *n*-NaOH durch, destillierte ab und kochte den braunen Rest mit 400 ccm und 200 ccm Ligroin aus. Es blieben 0.9 g Schmiere. Die Lösung goß man kalt von Harz ab, verdampfte wieder und nahm in warmem Äther auf. Daraus krystallisierte das Derivat beim Einengen. Man löste ebenso zu kleinen, farblosen Prismen und Täfelchen um.

Verlust bei 20° (u. 110°), 15 mm: 2.35%.

C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (482). Ber. N 5.82. Gef. N 5.95.

Die Base ist in den Alkoholen, Aceton, Benzol leicht löslich, ziemlich leicht in kaltem Wasser, das sich beim Erwärmen stark ölig trübt. Sie sintert von 120° an und schmilzt bei 125–127°, verhält sich gegen FeCl<sub>3</sub> passiv, CrO<sub>3</sub> + 5-*n*. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt rot.

Ihr HCl-Salz zeigte  $[\alpha]_D^{20} = +3.10^\circ = 100/3.25 \times d = +95.4^\circ/d$ .

Das Perchlorat fiel harzig, krystallisierte sehr träge. Aus 15 Tln. heißem Wasser kamen 8-seitige Täfelchen. Verlust 95°, 15 mm: 5.9%. Ber. für 2H<sub>2</sub>O 5.8%.  $[\alpha]_D^{20} = +0.85^\circ = 100/1.0 \times d = +85^\circ/d$ .

Das Jodmethylat krystallisierte sofort, als man die Base in Alkohol mit Jodmethyl versetzte. Man gewann durch Reaktion der ganzen, in Ligroin gegangenen Stoffe 6.4 g statt 9.96 g Salz und löste es aus 10 R.-Tln. heißem Methanol zu farblosen Nadeln um.

Verlust 6.6% (100° [u. 120°], 15 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J (624). Ber. J 20.35. Gef. J 19.98.

Das neutrale Salz ist in Wasser leicht löslich, schwer in absol. Alkohol; es schmilzt bei 285–290° unter Aufschäumen.

#### N-Monacetyl-tetrahydro-brucin und Jodmethylat.

1.98 g des zuvor erwähnten Jodids löste man in 20 ccm heißem Methanol und gab 0.4 ccm *n*-NaOH zu. Bald fiel ein Krystallpulver, das man bei 0° absaugte: 1.65 g statt 1.85 g. Aus 70–80 R.-Tln. Methylalkohol kamen bei 0° derbe Prismen von neutraler Reaktion und dem Schmp. 305° (unt. Zers.).

Sie verloren bei 165° und 15 mm in 2 Stdn. 5.75%, dann nur noch je 0.1%. Fast die ganze Menge wurde an der Luft wieder aufgenommen, dann aber schon bei 20° und 15 mm in 6 Stdn. völlig abgegeben. Ber. für 2H<sub>2</sub>O: 5.83%.

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>J (582). Ber. J 21.82. Gef. J 22.0, 22.05.

4 g des harzigen Diacetylkörpers aus Ligroin erhitzte man mit je 10 ccm Methanol und *n*-NaOH auf dem Wasserbade, bis der Alkohol verdampft war. Dann begann Krystallisation: bei 0° gewann man 3 g farbloses Produkt, das man aus 20 Tln. heißem Wasser zu rechtwinkligen, kurzen Prismen und Täfelchen oder aus 10 R.-Tln. Aceton zu anfangs spitzigen Blättchen, später unregelmäßigen, derben Gebilden umlöste. Beide Präparate sinterten von 120° an und schäumten gegen 135° auf, auch wasser-frei schmolzen sie von 130–135°.

Verlust bei 95° (u. 120°), 15 mm: 6.5%.

$C_{25}H_{33}O_5N_2$  (440). Ber. C 68.18, H 7.27, N 6.36. Gef. C 68.10, H 7.28, N 6.42.

Das Derivat ist stark alkalisch, färbt sich mit  $FeCl_3$  nicht, mit  $CrO_3 + 5-n. H_2SO_4$  tiefrot. Es löst sich leicht in den Alkoholen, schwer in Benzol, wenig in Äther.

Das HCl-Salz zeigte:  $[\alpha]_D^{20} = +4.05^\circ \times 100/4.25 \times d = +95.3^\circ/d$ .

Das Perchlorat kam aus 12–15 Tln. heißem Wasser in derben Keilen, in der Kälte fielen feine Nadeln (mit wenig derben). Diese verloren bei 95° (u. 120°) im Vak. 4.5% und hatten:  $[\alpha]_D^{20} = +0.86^\circ \times 100/0.986 \times d = +87.2^\circ/d$ .

Die Base lieferte ebenfalls das Jodmethylat von oben.

### 345. Håkan Sandqvist† und Edvard Bengtsson\*): Zur Frage der Bruttoformel des Sitosterins.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Kgl. Pharmazeut. Instituts zu Stockholm.]

(Eingegangen am 27. Juli 1931.)

In dem schwedischen Tallöl („flüssigen Harz“) kommt zu 2–3% ein krystallisierender Anteil vor, aus welchem sich zwei Substanzen isolieren lassen, die Sandqvist und Hök<sup>1)</sup> für Sitosterin und Dihydro-sitosterin ansahen. Bei den weiteren Untersuchungen der obenerwähnten Substanzen wurden u. a. ihre Äquivalentgewichte mittels quantitativer Verseifung der Acetate nach K. Alb. Vesterberg und Ragnar Vesterberg<sup>2)</sup> bestimmt. Diese Methode hatten Sandqvist und Gorton<sup>3)</sup> bereits zur Entscheidung über die Bruttoformel des Stigmasterins benutzt. Sie dürfte als einwandfrei betrachtet werden können, wenn man die Reaktionszeiten so variiert, daß die Acetylierung bzw. Verseifung nicht mehr unvollständig sein kann.

Für „Dihydro-sitosterin“ ergab sich dabei aus vier, trotz variierender Versuchs-Bedingungen gut übereinstimmenden Titrierungen der Mittelwert 455.2 als Äquivalentgewicht des Acetats; für „Sitosterin“ wurde als entsprechender Wert 452.4 gefunden. Diese Werte entsprechen gut den Formeln  $C_{26}H_{51}.O.O.C.CH_3 = 458.4$  bzw.  $C_{25}H_{49}.O.O.C.CH_3 = 456.4$ . Dieses Ergebnis war recht überraschend, da die gewöhnlich angegebenen Formeln für Dihydro-sitosterin und Sitosterin  $C_{27}H_{47}.OH$  bzw.  $C_{27}H_{45}.OH$  sind.

\*) Die Ausführung dieser von uns beiden in Gemeinschaft geplanten Arbeit hat wegen des plötzlichen Todes von Hrn. Prof. Sandqvist mir allein obgelegen.

E. Bengtsson.

<sup>1)</sup> Svensk kemisk Tidskr. 42, 106–127 [1930].

<sup>2)</sup> Ark. Kemi, Mineral. Geol. 9, No. 27 [1926].

<sup>3)</sup> B. 63, 1935 [1930].