

enthielt. Hierauf wurde die Röhre zugeschmolzen und 20 Stdn. innerhalb von 4 Tagen bei 30° Raum-Temperatur geschüttelt. Danach wurde die Röhre geöffnet und durch ihren Inhalt (C) ein kohlendioxid-freier, trockner Luftstrom geleitet. Es trat sofortige Entfärbung des Kolben-Inhalts unter Bildung eines farblosen Niederschlages (A) ein. Dieser wurde von der ätherischen Phase (B) abfiltriert, getrocknet und in 100 ccm Wasser bei Zimmer-Temperatur gelöst. Die von geringen Mengen Ungelöstem klar filtrierte Lösung wurde angesäuert (kein Geruch nach Thio-phenol) und unverzüglich mit einer konz. wäßrigen Lösung von Ferrichlorid versetzt. Es fiel sofort ein dicker, orange-gelber Niederschlag aus (1.5 g), der nach Thomas<sup>9)</sup> aufgearbeitet wurde. Man erhielt so die Benzol-sulfinsäure, die aus warmem Äther durch Zugabe von Petroläther in farblosen Krystallen vom Schmp. 83° erhalten wurde.

4.715 mg Sbst.: 8.840 mg CO<sub>2</sub>, 1.86 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 50.70, H 4.23. Gef. C 51.13, H 4.41.

Die ätherische Phase (B) wurde zur Zerstörung etwa vorhandenen Ätherperoxyds mit wäßrigem Ferrosulfat durchgeschüttelt, getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es hinterblieb ein öliges Rückstand, aus dem nach Zugabe von etwas Methanol Triphenyl-methan auskrystallisierte. Schmp. 93°, eine Misch-Schmelzprobe mit Triphenyl-methan anderer Darstellung ergab keine Depression. Ausbeute 2 g.

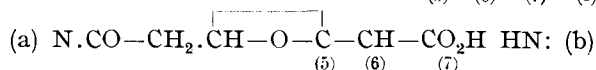
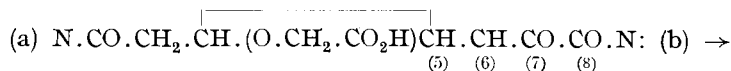
Zum Nachweis, daß bei obigem Versuch Triphenyl-methan als solches und nicht etwa Triphenylmethyl-natrium entsteht, wurde bei Parallelversuchen der Röhren-Inhalt C unter Luft- und Feuchtigkeits-Abschluß filtriert. Beim Einengen des Filtrates unter denselben Bedingungen schied sich Triphenyl-methan in reichlichen Mengen ab.

#### 47. Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke: Über den Abbau der Brucinonsäure, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, zur Base C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und Säure C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. (Über Strychnos-Alkaloide, LXX. Mitteil.)

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

(Eingegangen am 9. Januar 1933.)

Vor kurzem wurde mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß Bariumsuperoxyd aus Brucinonsäure Kohlen- und Glykolsäure unter Oxydation zu einer Amino-säure C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> abspaltet. 3 O-Atome sind in den ursprünglichen Gruppen: (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (a) N.CO erhalten geblieben, die 3 anderen verdanken wohl folgender Umwandlung ihre Anwesenheit und Funktion:



Der Abbau am (b) N-Atom ist eine von uns öfters ausgeführte Reaktion der α-Keto-amide und -säuren und erklärt die Bindung von Mineralsäure. Die Abspaltung von Glykolsäure war ebenfalls zu erwarten, führt aber sonst zu einer C:C- oder auch CH.CH(OH)-Gruppe. Die erste liegt nach dem passiven

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **95**, 343 [1909].

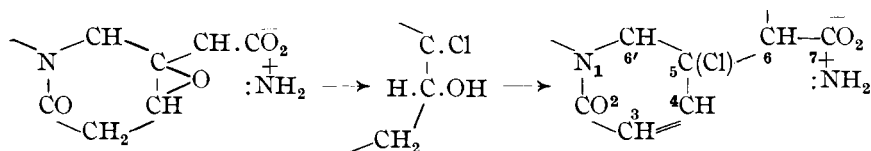
<sup>1)</sup> B. **65**, 980 [1932].

Verhalten bei der Hydrierung, die zweite nach dem Ergebnis der H-Analyse nicht vor. Wir haben uns daher bemüht, die angenommene Funktion des 6. O-Atoms sicherzustellen.

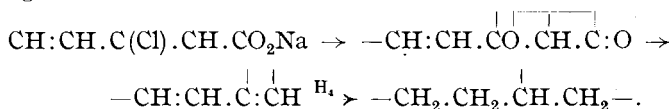
Zunächst sei erwähnt, daß sich mit Jodmethyl und Lauge ein (b) N-Methyl-Derivat als Perchlorat erhalten läßt und heiße Alkalien Stoffe mit grüner FeCl<sub>3</sub>-Reaktion liefern, was für Öffnung der (a) Lactamgruppe spricht.

Eine Beteiligung des Brücken-O-Atoms ergab sich bei der Einwirkung von 12-n. HCl. Man isolierte drei Stoffe, von denen der erste, zu 30% erhaltene ein Salz der Formel C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl, HCl war. Auch das Perchlorat war farblos, aber die freie Amino-säure leuchtend gelb; das aus ihr gewonnene Perchlorat ebenfalls gelb, jedoch durch Kochen wieder zu entfärben.

Die eingetretene Reaktion läßt sich nach folgendem Schema erklären:



In der Tat reagiert der Stoff neutral und ist ungesättigt. Bei der katalytischen Reduktion wurden 4 H-Atome verbraucht, davon 2 für den Ersatz von Cl durch Wasserstoff. Man isolierte eine neutrale, farblose Amino-säure C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> oder auch ihr Perchlorat, beide kristallisiert. Isomere Körper mit vertauschtem Chlor (in 3<sup>2</sup>) oder 4) und Doppelbindung von 4 nach 5, oder 5 nach 6 (6') ließen sich durch folgenden Versuch ausschließen: Bei der Einwirkung von Baryt oder n-Lauge spaltete der Körper C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl HCl und CO<sub>2</sub> ab und lieferte eine in Chloroform gehende, harzige, gelbe Base und diese ein gelbes, kristallisiertes Perchlorat der Formel C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>. Dies beweist wohl die β-Stellung des Chlors zum Carboxyl, die über ein β-Lacton Abspaltung von Kohlendioxyd unter Auftreten einer neuen C:C-Bindung ergibt:

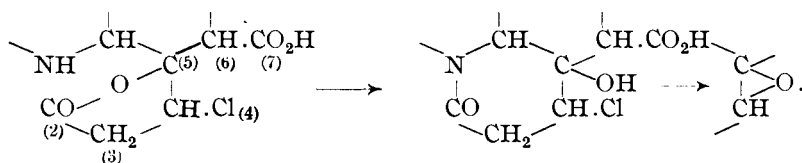


Dies wurde durch die katalytische Reduktion sichergestellt, die zur glatten Aufnahme von 4 H-Atomen führte und ein farbloses Salz C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub> entstehen ließ.

Konz. Salzsäure hatte die Amino-säure C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> z. T. in andere Stoffe verwandelt. Ein zweiter (wie ein dritter) besitzt die Formel C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl; man erhielt ihn bis zu 52%, er scheint einfach durch Bindung von HCl an die Gruppe C.O.CH zu C(OH).CClH entstanden zu sein, doch umgekehrt wie sie für das Vorprodukt der ungesättigten chlorierten Amino-säure anzunehmen ist. Denn das Halogen befindet sich hier nach dem negativen Ausfall der Carbonat-Probe mit Baryt offenbar nicht in β-Stellung zum Carboxyl. Jedoch ist wohl noch eine andere Reaktion eingetreten, das Produkt

<sup>2)</sup> Dabei müßte die a-Brucinolon-Anordnung Oxyd gebildet haben.

zeigt nämlich grüne  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion; es muß also die (kaum basische) (a) NH-Gruppe freigelegt sein und das (a)-Carboxyl sich sonstwo anhydriert haben: das kann nach obigem Schema mit dem  $\gamma$ -Hydroxyl an  $\text{C}_5$  geschehen sein. In alkalischer Lösung wäre allerdings wieder ein  $\beta$ -Halogen (an  $\text{C}_4$ ) vorhanden, nun zum (a)-Carboxyl, aber zugleich befindet es sich in  $\gamma$ -Stellung zum  $\gamma$ -Carboxyl; es wird also eher mit diesem reagieren oder mit dem 5-Hydroxyl Oxyd zurückbilden. Das vermutliche Lacton ist auch gegen Säuren nicht beständig: beim Kochen mit  $n\text{-HClO}_4$  entstand daraus ein Isomeres (Säure III) ohne grüne Farbreaktion. Die einfachste Erklärung ist die, daß in ihm die Lacton- in die ursprünghche Amidgruppe zurückverwandelt ist:



Eine starke Stütze dafür ist, daß warme Soda-Lösung den Körper in die Ausgangs-Säure  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$  übergehen ließ. In ähnlicher Weise erhielt man auch deren (b) N-Methyl-Derivat.

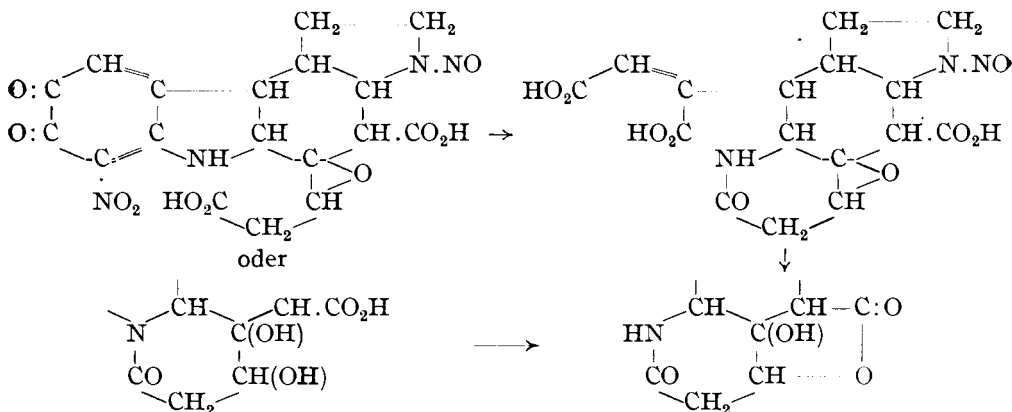
Die leichte Umwandlung der Säure II im III erklärt das Auftreten beider bei der Reaktion von  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$  mit Salzsäure und auch die zunächst vorhandene Unsicherheit, Säure II stets und in guter Ausbeute zu isolieren.

Die Untersuchung dieser 3 Produkte hat die Annahme einer Oxydation

der durch Glykolsäure-Ablösung entstandenen Gruppe  $\text{C}:\text{C}$  zu  $\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}$  durchaus bestätigt und fast sicher gemacht, daß nicht die dem (a) Brucinolon entsprechende Gruppe:  $\text{N}.\text{CO}.\text{CH}:\text{CH}$ , sondern die der (b)-Form:  $\text{N}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}$  Sauerstoff aufgenommen hat. Bei der in heißer alkalischer Lösung bewirkten Brucinolon-Spaltung muß ja der Übergang a-  $\rightarrow$  b-Form schon vor der Oxydation erfolgt sein.

Eine zweite Versuchsreihe beschäftigt sich mit der Aboxydation des aromatischen Kernes in der Amino-säure  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ . Durch Einwirkung von  $5\text{-}n.\text{HNO}_3$  verwandelte man sie zunächst in ein kakothelin-ähnliches Nitro-chinon  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_4$ . Es ist diesem Salz insofern nicht analog, als es keine Säure zu binden imstande ist. Der Grund dafür ist, daß das Chinon in der (b) NH-Gruppe noch zu  $\text{ON}.\text{N}$  nitrosiert ist. Im Zusammenhang damit ist es sehr licht-empfindlich. Durch heiße  $12\text{-}n.\text{HCl}$  ließ sich der Nitrosoest aber abspalten, und das gewonnene Salz  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{N}_3$ ,  $\text{HCl}$  entsprach nun ganz dem Kakothelin. Unentschieden ist allerdings, ob in beiden Stoffen der Äthylendioxyd-Ring erhalten geblieben ist oder das Wasser aus der Gruppe (a)  $\text{NH}.\text{HO}_2\text{C}$  ihn geöffnet hat.

Die Brom-Oxydation des Nitrosamins hatte dasselbe Ergebnis wie die von Hanssen durchgeführte des Kakothelins. Man gewann die Säure  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_3$ , deren zur Wahl stehende Formeln das folgende Schema neben denen des Nitrosamins bringt:



Die Titration mit Lackmus-Indicator zeigte nur 2 saure Carboxyle an, deshalb wird die Lacton-Formel (kaum eine Dioxy-Formel mit  $CO.N.CO$ ) eher zutreffend sein.

### Beschreibung der Versuche.

Amino-säure  $C_{20}H_{22}O_6N_2$  und (b) N-Methyl-Derivat.

Das Produkt aus 10 g Brucinonsäure ließ sich aus dem Filtrat vom  $BaCO_3$ - $BaO_2$ -Gemisch einfacher isolieren, indem man bei  $40^\circ$  2-n.  $HClO_4$  bis zur sauren Reaktion zugab, im Vakuum auf 20 ccm einengte und mit 20 ccm 2-n.  $HClO_4$  und etwas Aceton versetzte. Nach 16 Stdn. waren 5.7 g Salz gefallen. 2 Vol. Wasser schieden dann ein Harz aus, dessen Filtrat, mit Tierkohle behandelt und konzentriert, noch 0.63 g Perchlorat lieferte: 56 % d. Th. i. g. Die Amino-säure oxydierte in warmem Eisessig Jodkalium.

Kochen der freien  $C_{20}$ -Säure mit 2.5-n. Baryt gab bei der Aufarbeitung nur wenig Nadeln eines Perchlorats ohne  $FeCl_3$ -Reaktion und eine Mutterlauge mit stark-grüner  $FeCl_3$ -Färbung, die wohl ein Stoff mit geöffneter (a)N-CO-Gruppe veranlaßt.

Methylierung: 0.17 g freie Säure erhitzte man 1 Min. in 10 ccm Methanol und 1 ccm n. NaOH mit 0.5 ccm Methyljodid. 2 ccm 2-n.  $HClO_4$  fällten 90 % 6-seitige Blättchen. Man löste sie aus 50 Th. heißem Wasser um und wusch sie mit Methanol nach. Sie zeigten keine  $FeCl_3$ - und J'-Reaktion.

Verlust bis  $120^\circ$ , 15 mm: 9 %.

$C_{21}H_{24}O_6N_2$ ,  $HClO_4$  (500.5). Ber. C 50.35, H 4.99. Gef. C 50.27, H 5.05.

Beim Kochen ohne Jodid gewann man das Salz des Ausgangskörpers.

Amino-säure  $C_{20}H_{22}O_6N_2$  und Salzsäure.

1 g Oktaeder erhitzte man mit 20 ccm 12-n. HCl eben bis zur Lösung, verdampfte die gelbe Flüssigkeit im Vakuum-Kolben, und nahm in 15 ccm Wasser auf. Sofort fielen 0.25–0.3 g tonnen-förmige Blättchen: Salz der Säure I. Man gewann etwas mehr davon, als man die Oktaeder durch 20 Min. langes Schütteln mit kalter Salzsäure und Glasperlen gelöst hatte.

Die Mutterlauge machte man mit 7 ccm n-NaOH bei  $0^\circ$  neutral. Beim Reiben kamen entweder voluminöse, verfilzte Nadeln mit grüner  $FeCl_3$ -Reaktion (Säure II), wenn Erhitzen mit verd. Säure vermieden war, oder kürzere Nadeln und derbere Formen ohne grüne Farbreaktion (Säure III)

oder auch ein Gemisch von beiden. Ausbeute bis 70%. Aus dem Filtrat isolierte man mit *z-n.* HClO<sub>4</sub> noch 0.1 g „gelbes“ Perchlorat von I in >50-proz. Reinheit, dann wieder mit *n*-NaOH Blättchen von III.

#### Chlorierte Lacton-säure C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl (II).

Die Ausbeute an diesem Stoff II betrug bis zu 52%; aus dem Gemisch mit Säure III gewann man ihn durch Auskochen mit 50 Tln. Wasser in verfilzten Nadeln, die man nochmals aus 50 Tln. umlöste.

Verlust bis 100°, 15 mm: 26.6%.

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl (422.5). Ber. C 56.80, H 5.44. Gef. C 55.99, 56.66, H 5.62, 5.60.

Der Stoff wird von 220° an braun, ohne zu schmelzen; er löst sich nicht in organischen Mitteln, gibt mit *n*-Säuren leicht lösliche Salze, mit FeCl<sub>3</sub> gelbgrüne Färbung. Er ist ohne Geschmack, reagiert gegen Lackmus neutral, löst sich kaum in *n*-KHCO<sub>3</sub>. Heißer *n*/<sub>3</sub>-Baryt scheidet kein Carbonat ab. Als man ihn einige Minuten mit *n*-HClO<sub>4</sub> oder *n*-HCl kochte, ging er in ein Isomeres über:

#### Chlorierte Oxy-säure C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl (III).

Ihr Perchlorat kam stets als steife Gallerte. Man preßte sie auf Ton ab und zerlegte bei 40° mit 1 Mol. *n*-NaOH. Die gefällten Mikro-krystalle löste man aus mehr als 200 Tln. Wasser von 100° zu 5-seitigen oder rechtwinkligen Blättchen mit schräger Riefung in einer Ecke um.

Verlust bis 115°, 15 mm: 4.7%.

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl (422.5). Ber. C 56.80, H 5.44. Gef. C 56.15, 56.38, H 5.42, 5.74.

Der Körper schmilzt bei 220–225° (unt. Zers.). Er zeigt keine Färbung mit FeCl<sub>3</sub>, ist nicht bitter und reagiert neutral; *n*-KHCO<sub>3</sub> löst kaum. Durch katalytisch angeregten Wasserstoff in essigsaurer Lösung wurde er nur schwer reduziert, offenbar unter Bildung von Salzsäure. Nach Aufnahme von H<sub>2</sub> gewann man noch 30% der Säure III.

Umwandlung in die Säure C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> und ihr Methylderivat: Sodalösung nahm Säure III in der Wärme gelb auf. Chloroform zog nichts aus, aber mit *z-n.* HClO<sub>4</sub> fielen 50% des Salzes von C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, woraus man die Nadeln des freien Stoffes mit dem Schmp. 254° (Mischprobe) gewann. Auch *n*-NaOH bewirkte bei 20° in 5 Min. den gleichen Übergang. 0.25 g Säure III erhitzte man in 30 ccm Methanol 15 Min. mit 1 ccm Methyljodid und 2 ccm *n*-NaOH und engte ein. Mit HClO<sub>4</sub> kamen 0.15 g Niederschlag, dann aus 60 Tln. Wasser Spindeln ohne FeCl<sub>3</sub>-Reaktion.

Verlust bei 100°, 15 mm: 5.3%.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub> (500.5). Ber. C 50.35, H 4.99. Gef. C 50.22, H 5.32.

#### Ungesättigte chlorierte Säure C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl (Säure I).

Das Hydrochlorid I löste man aus 10 Tln. heißem Wasser zu farblosen Blättchen um.

Verlust bis 120°, 15 mm: 13.9, 14.4; ber. für 4H<sub>2</sub>O 14%.

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl, HCl (441). Ber. C 54.42, H 4.99. Gef. C 54.13, 54.39, H 4.64, 4.69.

Das Salz löst sich in warmem Aceton und Alkohol, reagiert gegen Lackmus sauer, schmeckt stark bitter, zeigt keine FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. Das Perchlorat bildet sehr schwer lösliche, farblose, quadratisch verwachsene Blättchen. Die

freie Amino-säure kam aus 0.25 g Chlorid in 3 ccm Wasser mit 5 ccm  $n/_{10}$ -Lauge sofort in leuchtend gelben, langen, 6-seitigen Prismen, bisweilen auch zunächst in verfilzten, gelben Nadeln, die sich dann umwandelten: 0.166 g oder 84% d. Th.

Kein Verlust 100°, 15 mm.

$C_{20}H_{21}O_5N_2Cl$  (404.5). Ber. C 59.33, H 5.19. Gef. C 59.11, H 5.43.

Der Stoff schmilzt, langsam erhitzt, bei 250° (unt. Zers.). Er ist in organischen Mitteln nicht, in heißem Wasser sehr schwer löslich, reagiert neutral und schmeckt bitter.

In  $n-HCl$  blieb der Stoff gelöst. Mit  $n-HClO_4$  kamen Drusen gelber Lanzetten, Keile und Prismen, löslich in warmem Alkohol, sehr schwer in Wasser von 100°. Bei längerem Erhitzen damit entstanden farblose, rechtwinklige Blättchen, die sich in 10–12 Tln. heißem Wasser lösten und offenbar vom ursprünglichen Salz verschieden waren. Gelbes Salz erhielt man auch so: 0.45 g Chlorid I erhitzte man mit 2 ccm  $n-NaOH$  und 10 ccm Methanol eben zum Sieden. 2 ccm  $2-n. HClO_4$  fällten 0.4 g schmale, gelbe Lanzette, löslich in 10 Tln. Wasser von 100°.  $C_{19}$ -Base war kaum vorhanden.

Verlust 115°, 15 mm: 7% (Aufhellung).

$C_{20}H_{21}O_5N_2Cl, HClO_4$  (505). Ber. C 47.52, H 4.36. Gef. C 47.90, 47.23, H 4.66, 4.70.

Das Salz gab mit  $n/_{10}$ -Lauge die 250°-Säure und katalytisch reduziert das Salz von  $C_{20}H_{24}O_5N_2$ .

Katalytische Reduktion der Säure I: Man reduzierte sowohl das Hydrochlorid, wie den freien Stoff. Das Salz verbrauchte langsam (18 Stdn.), dieser schnell 4 Atome Wasserstoff ( $1\frac{1}{2}$  Stdn.). Die Lösungen wurden farblos und kongo- bzw. lackmus-sauer von Salzsäure bzw. Chlorid. Man isolierte mit 2 bzw. 1 Mol.  $n$ -Lauge >70% schöne, große, farblose Sechsecke, die man aus 50 Tln. heißem Wasser umlöste.

Das chlor-freie Produkt verlor bis 100°, 15 mm 14.5%.

$C_{20}H_{24}O_5N_2$  (372). Ber. C 64.51, H 6.45. Gef. C 64.53, H 6.78.

Der Körper färbt sich und sintert bei 305° schwarz zusammen; er reagiert neutral, schmeckt bitter, färbt  $FeCl_3$  nicht und löst sich nicht in organischen Mitteln.

Das Perchlorat erhielt man bei einem Versuch, wo man unterbrach ( $7\frac{1}{2}$  Stdn.), als  $H_2$  aufgenommen waren, und mit  $HClO_4$  versetzte. Man trennte schwerer lösliche Nadeln von derberen Krystallen, die langsamer kamen. Sie bildeten schließlich oktaeder-artige Gebilde, auch derbe Rauten, die man bei 100°, 15 mm trocknete.

$C_{20}H_{24}O_5N_2, HClO_4$  (472.5). Ber. C 50.79, H 5.29. Gef. C 50.33, H 5.17.

Die Reduktion erfolgt demnach nicht stufenweise.

Abbau der Säure  $C_{20}H_{21}O_5N_2Cl$  zur Base  $C_{19}H_{20}O_3N_2$ : Die Säure I scheidet, mit  $n/_{3}$ -Baryt gekocht, Bariumcarbonat ab. Zur Gewinnung des Produktes erhitzte man aber 0.3 g Hydrochlorid mit 2 ccm  $2-n. NaOH$  einige Minuten zum Sieden. Aus der tiefgelben Lösung fielen mit 2 ccm  $2-n. HClO_4$  0.14 g stark gelbe Lanzette. Aus 14 Tln. heißem Wasser kamen auch Rauten, die keine  $FeCl_3$ -Reaktion zeigten und bitter schmeckten.

Verlust bei 115°, 15 mm: 7.5, 6.5%.

$C_{19}H_{20}O_3N_2, HClO_4$  (424.5). Ber. C 53.71, H 4.95. Gef. C 53.18, H 5.24.

Mit  $n-NaOH$ -Chloroform wurde die freie Base von diesem tiefgelb gelöst: sie blieb als stark alkalisches Harz zurück. Mit  $HClO_4$  kamen wieder die

Lanzette (Analyse). Das Salz konnte man aus 2 g Brucinonsäure ohne Isolierung der Zwischenstufen durch Ausziehen mit Chloroform am Ende und Ansäuern in einer Menge von 0.125 g oder  $6\frac{1}{4}\%$  erhalten.

Neben der  $C_{19}$ -Base ließen sich aus der durch Chloroform erschöpften Lösung (mit  $C_{20}H_{21}O_5N_2Cl$  als Ausgangsstoff) durch Einengen und Versetzen mit 2-n.  $HClO_4$  16% verdruste Prismen, die sehr langsam kamen, gewinnen.

Verlust bei 115°, 15 mm: 10%.

$C_{20}H_{24}O_7N_2$ , 2  $HClO_4$  (605). Ber. C 39.67, H 4.29. Gef. C 39.50, H 4.13.

Demnach könnte ein Hydrat der Amino-säure  $C_{20}H_{22}O_6N_2$  vorliegen, worin Wasser die Gruppe  $-C.O.C$  geöffnet haben mag: nach folgendem Schema:  $CO.CH:CH.C(Cl) < \rightarrow CO.CH_2.CH(OH).CCl < \rightarrow CO.CH_2.CH(OH).C(OH) <$ .

Katalytische Reduktion der  $C_{19}$ -Base zu  $C_{19}H_{24}O_3N_2$ .

0,212 g Perchlorat nahmen mit 30 mg Platinoxyd in 20 ccm Wasser in 15'32 ccm Wasserstoff, in 60'34 ccm auf; ber. für  $H_4$ : 32 ccm. Aus dem eingengten Filtrat kamen mit 0.5 ccm  $n-HClO_4$  0.5 und 0.02 g rechtwinklige und 8-seitige farblose Blättchen von bitterem Geschmack. Man krystallisierte aus 10 Tln. Wasser um.

Verlust bis 120°, 15 mm: 7.3%.

$C_{19}H_{24}O_3N_2$ ,  $HClO_4$  (428.5). Ber. C 53.21, H 5.83. Gef. C 52.66, H 6.08.

(b) N-Nitroso-nitrochinon-Hydrat aus  $C_{20}H_{22}O_6N_2$ .

1 g Oktaeder oder rohes Perchlorat wurde mit 4 ccm 5-n.  $HNO_3$  15–20° auf dem Wasserbade erhitzt und mit 8 ccm Wasser verdünnt. Es kamen bald 0.52 bzw. 0.41 g derbe, braune Polyeder, später auch Nadeln und mehr gelbe, 6-seitige Prismen, die man mit Aceton nachwusch. Die Mutterlauge lieferte noch etwas. Man löste aus 200 Tln. heißem Wasser um.

Das Gemisch der Formen verlor bei 100°, 15 mm 11.4%; die bald abfiltrierten Polyeder und Trapeze 7.3, 6.6% unter Aufhellung.

$C_{18}H_{16}O_{10}N_4$  (448). Ber. C 48.21, H 3.57, N 12.50.

Gef. „ 48.5, 48.1, 48.15\*, „ 3.8, 3.7, 3.7\*, „ 12.34, 12.0\*.

\* Rohprodukt.

Das Chinon färbt sich am Licht schnell tiefbraun, im direkten Sonnenlicht schwarz. Mit angeregtem Wasserstoff in 300 Tln. Wasser wurde es zunächst stark violett, nach Aufnahme von  $> 4H_2$  farblos. Bei 25° wurden i. g. 5  $H_2$  verbraucht. An der Luft wurde die Lösung schnell violett.

Nitrochinon-Hydrat: Zur Abspaltung der Nitrosogruppe erhitze man 0.4 g Nitrosamin mit 8 ccm 12-n.  $HCl$  kurz über freier Flamme und verdampfte dann im Vakuum-Kolben. Man nahm in 15 ccm Wasser auf, woraus bei 0° kleine Quader, später auch schöne, orangefarbene Oktaeder kamen:  $> 0.25$  g Hydrochlorid, das kaum licht-empfindlich ist.

Verlust bei 100°, 15 mm: 8–9.6%.

$C_{18}H_{17}O_9N_3$ ,  $HCl$  (455.5). Ber. C 47.37, H 3.94, N 9.22. Gef. C 47.44, H 4.28, N 9.21.

Die Weiter-oxydation mit Brom-Bromwasserstoffsäure lieferte bisher nichts Verwertbares.

Brom-Oxydation des Nitrosamins zur Säure  $C_{16}H_{17}O_9N_3$

Man schlämmte 0.5 g rohes Amin in 10 ccm 0.4-n.  $HBr$  auf, erwärmte auf dem Wasserbade und versetzte mit 0.48 g Brom in 0.5 ccm 8.8-n.  $HBr$

(6 Äquiv.). Das Chinon verschwand, dafür schied sich Brompikrin ab, das man verdampfte, Man erwärmte nochmals mit 2 Tropfen Brom, worauf beim Abkühlen der hellgelben Lösung farblose, elliptische Blättchen kamen: 0.177 g. Aus 90–100 Tln. heißem Wasser fielen  $\text{HNO}_3$ - und bromfreie, 6-seitige Täfelchen von saurem Geschmack, unlöslich in *n*-Säuren, bis  $300^\circ$  nicht schmelzend, etwas licht-empfindlich.

Verlust bis  $100^\circ$  (u.  $135^\circ$ ), 15 mm: 8.2, 8.2, 9.2%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_3$  (395). Ber. C 48.61, H 4.30, N 10.62.

Gef. „ 48.62, 48.24, „ 4.58, 4.62, „ 10.12, 10.47.

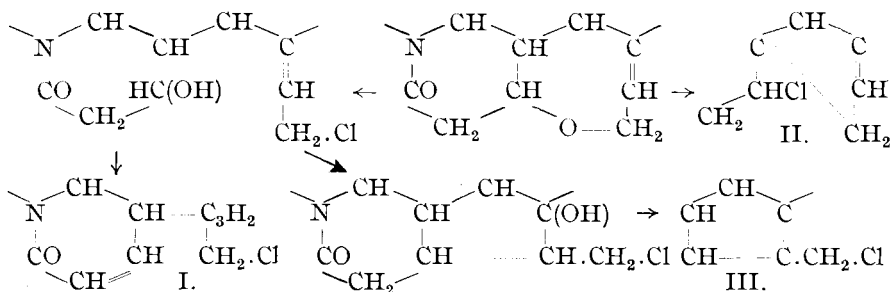
Die Titration bei  $45^\circ$  mit Lackmus-Indicator zeigte 2 saure Carboxyle an (gef. 1.84). Die katalytische Reduktion führte in 8 Stdn. zur Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff, was der Reduktion der C:C-Gruppe und dem Übergang :N.NO in :N.NH<sub>2</sub> entspricht. Das Produkt blieb harzig.

#### 48. Hermann Leuchs und Hans Beyer: Über das Verhalten des Strychnins gegen Zinnchlorür in Salzsäure (Über Strychnos-Alkaloide, LXXI. Mittel.).

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

(Eingegangen am 14. Januar 1933.)

Aus der Strychnin-sulfonsäure I,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , wurde mit 12-*n*. HCl bei  $130^\circ$  ein Körper  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}^1$  gewonnen und ein analoger Stoff aus der Nitro-sulfonsäure<sup>1)</sup> I. Der erste wurde unbestimmt als Chlorid eines Isostrychnin-sulfonsäure-anhydrids bezeichnet: als Iso-form deshalb, weil er durch Kochen mit Wasser eine chlor-freie, der ursprünglichen isomere Säure lieferte. Ebenso verhielt sich der Nitrokörper. In ihnen konnte salzartig gebundener HCl vorliegen, wenn die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe bei der Wasser-Abspaltung, etwa zu einem Lacton, beteiligt war. Jedoch gab das in Wasser sehr schwer lösliche Chlorid mit Silbersalz in der Kälte keine Fällung. Deshalb handelt es sich wohl um die neutralisierte  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe und um Anhydrierung mit Chlorwasserstoff. Diese kann aber nur so erfolgen, daß die Anordnung (a)  $\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} <$  des Strychnins zu (a)  $\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) + \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} <$  (oder umgekehrt) geöffnet wird, worauf sich Wasser abspaltet. Dies ist bei rechtsstehendem Hydroxyl, falls die C:C-Bindung nicht wandert, nur unter neuem Ringschluß möglich, während bei linksseitigem auch eine neue C:C-Gruppe entstehen kann: Dies führt zu folgenden 3 Formeln, oder Formeln mit anderer Lage der C:C-Bindung:



<sup>1)</sup> H. Leuchs u. P. Boll, B. 43, 2370 [1910].