

6) Freie Rhodanwasserstoffsäure: a) In 76 ccm bzw. 76.9 g einer Lösung vom spez. Gew.  $d = 1.012$ , die 5.52 g HCNS und 0.20 g  $H_2SO_4$  enthielt und durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure zu einer Rhodanbarium-Lösung hergestellt war, wurde bis zur Sättigung  $SO_2$  eingeleitet. Die farblose Lösung färbte sich sofort beim Einleiten in genau gleicher Weise wie die Salzlösungen gelb und nahm bei einer Endtemperatur von  $4.5^{\circ}$  16.9 g  $SO_2$  auf. Es wurden erhalten 93.8 g bzw. 82.5 ccm einer Lösung vom spez. Gew.  $d = 1.14$ . Infolge der geringen Konzentration der Lösung ist zu erwähnen, daß das darin enthaltene Wasser — 71.2 g — bei  $4.5^{\circ}$  etwa 14 g  $SO_2$  aufzunehmen vermag. Somit sind durch die Anwesenheit der freien Rhodanwasserstoffsäure fast 3 g  $SO_2$  mehr aufgenommen, worauf auch die starke Gelbfärbung der Lösung hindeutet. — b) 57 ccm bzw. 63.2 g einer wäßrigen Rhodanwasserstoffsäure,  $d = 1.11$  von einem Gehalt von 46.30%, was 23.8 g HCNS bzw. 0.402 Mol. entspricht, wurden mit  $SO_2$  bis zur Sättigung behandelt. Das  $SO_2$  wird begierig unter Erwärmung aufgenommen. Bei einer Endtemperatur von  $10^{\circ}$  waren 27.1 g  $SO_2 = 0.423$  Mol. aufgenommen, also auf 1 HCNS 1.054 Mol. Das Gewicht der Lösung war auf 90.3 g, das Volumen auf 72.5 ccm und das spez. Gew. auf  $d = 1.247$  gestiegen.

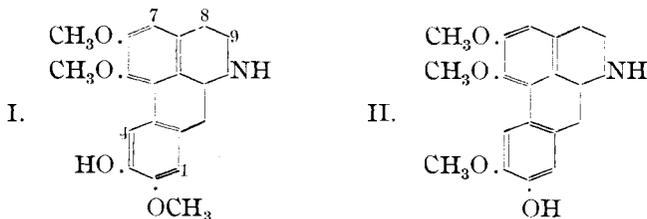
Essen-Stadtwald, den 13. Februar 1933.

### 93. G. Barger, J. Eisenbrand, L. Eisenbrand und E. Schlittler: Die Konstitution des Laurotetanins.

[Aus d. Institut für Medizin. Chemie d. Universität Edinburgh.]

(Eingegangen am 11. Februar 1933.)

Dem Laurotetanin, einem in den Lauraceen weit verbreiteten Alkaloid, kommt nach G. Barger und R. Silberschmidt<sup>1)</sup>, sowie nach E. Späth und F. Strauhal<sup>2)</sup> eine der Formeln I oder II zu. Die Methylierung



<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 2919.

<sup>2)</sup> B. 61, 2395 [1928]. Nachdem nunmehr die Konstitution des von meinem Freunde Greshoff entdeckten Laurotetanins restlos gesichert ist, scheint mir im Interesse meines Schülers Silberschmidt die Klarstellung erwünscht, daß die Identität des Isoglaucins mit dem Glaucin in seiner Edinburger Dissertation („The constitution of Laurotetanine“) schon 1926 bewiesen worden ist. Von unseren Ergebnissen unterrichtete ich Hrn. Späth gelegentlich der Berthelot-Feier, Paris, Oktober 1927, und übersandte weiterhin Hrn. Späth auf seine Bitte Litsea-Rinde. Herbst 1928 forderte mich Hr. Späth auf, unsere Arbeit zu veröffentlichen, da er auch publizieren wolle. Mein daraufhin an Hrn. Späth gesandtes Manuskript kam unberücksichtigt zurück, und unmittelbar darauf erschien die Arbeit von Späth und Strauhal, obwohl ich um eine kurze Frist gebeten hatte. So gewann Hr. Späth eine „Priorität“ von einigen Wochen. Ältere Literatur s. die oben zitierten Abhandlungen. G. Barger.

des Laurotetanins führt zum Glaucin und seinen Derivaten, nicht zu einem Iso-glaucin, wie Gorter<sup>3)</sup> annahm. Dementsprechend ist methyliertes Laurotetanin (s. Bezifferung der Formel I) weder mit 2.3.6.7-, noch mit 3.4.6.7-Tetramethoxy-aporphin identisch, welche von R. K. Callow, J. M. Gulland und R. D. Haworth<sup>4)</sup> durch Totalsynthese erhalten wurden; ersteres hat die von Gorter für Iso-glaucin angenommene Struktur.

Wir haben jetzt das Laurotetanin äthyliert und dann zu verschiedenen optisch inaktiven Derivaten abgebaut, die sich als identisch erwiesen mit solchen synthetischen Produkten, welche an der Stelle 2 eine Äthoxylgruppe tragen und sich deutlich unterscheiden von den isomeren 3-Äthoxyverbindungen. Die freie Hydroxylgruppe im Laurotetanin befindet sich also an der Stelle 2, das Alkaloid besitzt die Formel II.

Als Ausgangsmaterial für beide Synthesen diente Homo-veratrylamin, das wir durch elektrolytische Reduktion des 3.4-Dimethoxy- $\omega$ -nitrostyrols nach Tanaka und Midzuno<sup>5)</sup> darstellten. Vanillin wurde methyliert, wobei sich die von Silberschmidt<sup>6)</sup> ausgearbeitete Methode gut bewährte. Das Methyl-vanillin wurde dann mit Nitro-methan kondensiert:  $C_6H_3(CH_3O)^3(CH_3O)^4(CHO)^1 \rightarrow C_6H_3(CH_3O)^3(CH_3O)^4(CH:CH \cdot NO_2)^1 \rightarrow C_6H_3(CH_3O)^3(CH_3O)^4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)^1$ . Zwar erreichte die Ausbeute bei der Reduktion nicht entfernt die theoretische, aber die Methode von Tanaka und Midzuno bedeutet doch eine erhebliche Verbesserung gegenüber dem älteren Reduktionsverfahren mit Natrium-amalgam. Als hauptsächlichstes Nebenprodukt der elektrolytischen Reduktion bildete sich bei unseren Versuchen anscheinend eine bedeutend schwächere Base, die höher siedet als Homo-veratrylamin. Dennoch ist diese Methode wegen ihrer Einfachheit mindestens so gut wie der Hofmannsche Abbau des  $\beta$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propionamids. Andere Methoden sind die Ozonisierung des Methyl-eugenols und Reduktion des so entstandenen Homoveratrumaldehyds (C. Mannich und W. Jacobsohn<sup>7)</sup>) und die katalytische Reduktion des 3.4-Dimethoxy-mandelsäurenitrils (Kindler<sup>8)</sup>).

Für den Aufbau der anderen Hälfte des Alkaloid-Moleküls dienen isomere [Nitro-phenyl]-essigsäuren aus Vanillin und Iso-vanillin; letzteres ist als technisches Abfallprodukt erhältlich. Nach der Äthylierung wurden die Aldehyde mit Hippursäure kondensiert und die Azlactone zu den beiden Phenyl-brenztraubensäuren gespalten; letztere wurden nach K. G. Blaikie und W. H. Perkin<sup>9)</sup> mit Wasserstoffsperoxyd zu den entsprechenden Phenyl-essigsäuren oxydiert und dann nitriert<sup>10)</sup>. So verlief zum Beispiel die Darstellung der Nitro-säure aus Iso-vanillin wie folgt:  $C_6H_3(HO)^3(CH_3O)^4(CHO)^1 \rightarrow C_6H_3(C_2H_5O)^3(CH_3O)^4(CHO)^1 \rightarrow C_6H_3(C_2H_5O)^3(CH_3O)^4(CH:C \cdot N:C \cdot C_6H_5)^1 \rightarrow C_6H_3(C_2H_5O)^3(CH_3O)^4(CH_2 \cdot CO \cdot COOH)^1 \rightarrow$   

$$C_6H_3(C_2H_5O)^3(CH_3O)^4(CH_2 \cdot COOH)^1 \rightarrow C_6H_2(C_2H_5O)^3(CH_3O)^4(NO_2)^6(CH_2 \cdot COOH)^1$$
. Aus den Chloriden der beiden [Nitro-phenyl]-essigsäuren

<sup>3)</sup> Bull. Jard. bot. Buitenzorg **3**, 180 [1921] (C. **1921**, III 344).

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **1929**, 658.

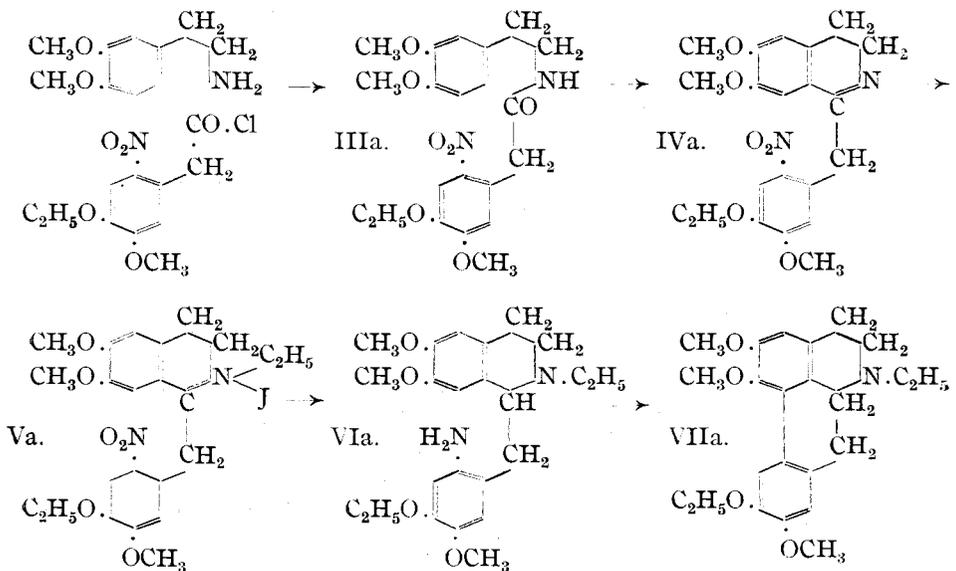
<sup>5)</sup> Journ. pharm. Soc. Japan **49**, 47 [1929] (C. **1929**, I 2978); vergl. Jansen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 291 [1931]. <sup>6)</sup> loc. cit. S. 2924. <sup>7)</sup> B. **43**, 189 [1910].

<sup>8)</sup> Arch. Pharmaz. **269**, 75 [1931].

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **125**, 309 [1924].

<sup>10)</sup> vergl. J. M. Gulland u. R. D. Haworth, Journ. chem. Soc. London **1929**, 662.

und Homo-veratrylamin wurden dann die Amide dargestellt, die nach den jetzt gut ausgearbeiteten Methoden durch zwei Ringschlüsse in Aporphin-Derivate verwandelt wurden:



Im experimentellen Teil sind die entsprechenden Derivate aus Iso-vanillin mit IIIb bis VIIb bezeichnet; bei ihnen ist die Äthoxygruppe mit dem zu ihr *ortho*-ständigen Methoxyl vertauscht. Die in der Natur vorkommenden tertiären Aporphin-Derivate haben ein methyliertes Stickstoffatom; wir haben dagegen in die Iso-chinoline IVa und IVb eine Äthylgruppe eingeführt und gelangten so zu Äthyl-noraporphinen<sup>11)</sup>; es erschien uns bequemer, das Laurotetanin (II) gleichzeitig am Sauerstoff und am Stickstoff zu äthylieren. Überhaupt waren die Eigenschaften und die kleine Menge des zur Verfügung stehenden Laurotetanins maßgebend für die Wahl der zu vergleichenden Verbindungen.

Da das *O,N*-Diäthyl-laurotetanin nicht krystallisiert werden konnte, haben wir auf einen Vergleich mit den optisch aktiven Komponenten der Basen VIIa und VIIb verzichten müssen und haben aus allen dreien durch Hofmannschen Abbau Trimethoxy-äthoxy-vinyl-phenanthrene dargestellt, welche unzersetzt schmelzen; das Derivat aus Laurotetanin war mit dem aus Iso-vanillin identisch und zeigte eine bedeutende Schmelzpunkts-Erniedrigung mit dem aus Vanillin. Das Asymmetrie-Zentrum wurde weiter mit Chlorkohlensäure-ester nach Gadamer und Knoch<sup>12)</sup> und mit Benzoylchlorid nach Späth und Hromatka<sup>13)</sup> beseitigt, wobei sich gleichfalls Identität der aus Laurotetanin und Iso-vanillin erhaltenen Verbindungen ergab.

<sup>11)</sup> J. Gadamer, M. Oberlin u. A. Schoeler, Arch. Pharmaz. **263**, 81 [1925], haben den Namen Aporphin für ein *N*-Methyl-Derivat eingeführt.

<sup>12)</sup> Arch. Pharmaz. **259**, 146 [1921].

<sup>13)</sup> B. **62**, 330 [1929].

**Beschreibung der Versuche<sup>14)</sup>.****A. Darstellung von Homo-veratrylamin.**

Die Methylierung des Vanillins nach Barger und Silberschmidt mit Dimethylsulfat ergab eine nahezu quantitative Ausbeute. Aus dem Veratrumaldehyd wurde das Nitro-styrol nach Rosenmund<sup>15)</sup> dargestellt. Die Reduktion letzterer Verbindung geschah unter Bedingungen, die einer Privatmitteilung von Hrn. Prof. R. Robinson entstammen, für die wir ihm sehr dankbar sind. Je 14 g Nitro-styrol wurden in einer Mischung von 200 ccm Alkohol, 200 ccm Essigsäure und 80 ccm konz. Salzsäure suspendiert und unter starkem Rühren bei einer Stromdichte von 0.07 Amp./qcm Kathodenfläche elektrolytisch reduziert. Die Temperatur wurde unter 15° gehalten. Die reduzierte Lösung wurde aus der Zelle genommen, filtriert und im Vakuum auf dem Wasserbade auf ungefähr  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volumens konzentriert. Dann wurde mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt, mit Äther gewaschen, um nicht-basische Substanzen zu entfernen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroform-Lösung mit Pottasche und Abdampfen des Chloroforms wurde die Base im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>11</sub> 147°.

Die für die Reduktion benutzte Zelle stand in einem 2-l-Becherglas und bestand aus einem äußeren Anoden-Raum mit einem Fassungsvermögen von 600 ccm. Die Anode war ein rechteckiges Stück Blei, etwa 2 mm dick, 27 cm breit und 10 cm hoch, das zylindrisch den Kathoden-Raum umschloß. Dieser bestand aus einem porösen Porzellangefäß von 15 cm Höhe und 7.5 cm Durchmesser. Die Kathode war ebenfalls aus einer 2 mm dicken Bleiplatte hergestellt (13×2) und besaß 40 kleine Löcher von je 5 mm Durchmesser. Die Anode lag eng der Innenseite des Porzellangefäßes an und ließ so Raum für den Rührer. Das ganze Gefäß stand während der Reduktion in Eiswasser. Als Elektrolyt im Anoden-Raum wurde 20-proz. Schwefelsäure benutzt.

**B. Darstellung der beiden [6-Nitro-methoxy-äthoxy-phenyl]-essigsäuren.**

Vanillin wurde mit Diäthylsulfat äthylisiert, analog der Methylierung (s. oben). Ausbeute 95 % d. Th. Schmp. 64—65°. 180 g Äthyl-vanillin, 179 g Hippursäure, 82 g geschmolzenes Natriumacetat und 306 g Essigsäure-anhydrid wurden zusammen 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Brei von intensiv gefärbten Krystallnadeln. Das Azlacton der [3-Methoxy-4-äthoxy-benzyliden]-hippursäure wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, mit Wasser ausgekocht und abfiltriert. Abgebrochene gelbe Nadeln aus Benzol; Ausbeute 67 % d. Th. Schmp. 162—163°.

$C_{19}H_{17}O_4N$ . Ber. C 70.58, H 5.26, N 4.33. Gef. C 70.38, H 5.41, N 4.50.

[3-Methoxy-4-äthoxy-phenyl]-brenztraubensäure: 230 g des Azlactons wurden mit 2 l 10-proz. Natronlauge am Rückfluß unter Luft-Durchsaugen gekocht, bis nach etwa 10 Stdn. kein Ammoniak mehr abgegeben wurde. Die Trennung der entstandenen Phenyl-brenztraubensäure von der Benzoessäure erfolgte dann nach der Methode von R. D. Haworth, W. H. Perkin und J. Rankin<sup>16)</sup>. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig längliche

<sup>14)</sup> Die Synthesen der beiden Äthyl-noraporphine wurden von J. Eisenbrand und L. Eisenbrand, die Darstellung des Laurotetanins und der zum Vergleich nötigen Abbauprodukte von E. Schlittler ausgeführt.

<sup>15)</sup> B. 43, 3412 [1910].

<sup>16)</sup> Journ. chem. Soc. London 125, 1693 [1924].

Prismen, öfters charakteristisch verwachsen. Schmilzt unt. Zers. bei 190 bis 191° zu einer roten Flüssigkeit. Ausbeute: 120 g (71% d. Th.).

$C_{12}H_{14}O_5$ . Ber. C 60.48, H 5.92. Gef. C 60.49, H 5.85.

[3 - Methoxy - 4 - äthoxy - phenyl] - essigsäure: 103 g der Brenztraubensäure wurden in 500 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung mit 260 ccm Wasserstoffsperoxyd-Lösung (5.7-proz.) versetzt. Nach beendeter Oxydation wird mit Salzsäure angesäuert, worauf die Phenyl-essigsäure krystallin ausfällt. Umkrystallisiert aus Eisessig: Sternchen und Scherenform, fast farblos. Schmilzt bei 183—185° zu einer roten Flüssigkeit. Ausbeute: 89.5 g (98% d. Th.).

$C_{11}H_{14}O_4$ . Ber. C 62.83, H 6.70. Gef. C 62.40, H 6.49.

[3-Methoxy-4-äthoxy-6-nitro-phenyl]-essigsäure: Zu 38.5 g der Phenyl-essigsäure in 80 ccm Eisessig wurden langsam unter Eiskühlung und starkem Rühren 24 ccm rauchende Salpetersäure in 20 ccm Eisessig zusetztropft. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dann auf Eis gegossen, wobei sich die Nitro-säure abschied. Umkrystallisiert aus Eisessig: Blaßgelbe Rhomben und Würfel. Schmp. 169—170°. Ausbeute: 42 g (90% d. Th.).

$C_{11}H_{13}O_6N$ . Ber. C 51.76, H 5.53, N 5.49. Gef. C 51.20, H 5.14, N 5.62.

Iso-vanillin<sup>17)</sup> wurde wie Vanillin äthyliert. Die Farbe der schwach alkalischen Reaktionsmasse ist nicht rotbraun wie bei der Methylierung und Äthylierung des Vanillins, sondern tief smaragd bis braungrün. Das Äthylisovanillin<sup>18)</sup>, lange, farblose Nadeln, schmolz bei 52—53°. Ausbeute 95% d. Th.

Das Azlacton der [3-Äthoxy-4-methoxy-benzyliden]-hippur-säure wurde wie das Isomere dargestellt. Derbe, rhombische Platten und spießige Nadeln aus Benzol. Ausbeute 78% d. Th. Schmp. 180—181°.

$C_{15}H_{17}O_4N$ . Ber. C 70.58, H 5.26, N 4.33. Gef. C 70.58, H 5.31, N 4.39.

Auch die [3-Äthoxy-4-methoxy-phenyl]-brenztraubensäure wurde wie das Isomere dargestellt. Ausbeute 71% d. Th. Aus Eisessig und dann aus Benzol umkrystallisiert: farblose Blättchen, Schmp. 155°.

$C_{12}H_{14}O_5$ . Ber. C 60.48, H 5.92. Gef. C 60.48, H 5.78.

Die ebenfalls wie das Isomere dargestellte [3-Äthoxy-4-methoxy-phenyl]-essigsäure wurde mit nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Farblose Nadeln und Sternchen aus Wasser, enthält 1 Mol.  $H_2O$ . Schmp. 67—68°; bei 56° im Vakuum getrocknet: 72°.

0.1161 g Sbst.: 0.2660 g  $CO_2$ , 0.0699 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O_4$ . Ber. C 62.83, H 6.70. Gef. C 62.49, H 6.74.

Die [3-Äthoxy-4-methoxy-6-nitro-phenyl]-essigsäure, wie das Isomere dargestellt, scheidet sich aus Eisessig in fast farblosen Nadeln ab: Schmp. 185—186°. Ausbeute 92% d. Th.

$C_{11}H_{13}O_6N$ . Ber. C 51.76, H 5.53, N 5.49. Gef. C 51.33, H 5.14, N 5.69.

### C. Synthese des 2.5.6-Trimethoxy-3-äthoxy-N-äthyl-noraporphins (VIIa).

[ $\beta$ -3.4-Dimethoxyphenyl-äthyl]-3-methoxy-4-äthoxy-6-nitrophenacetamid (IIIa): Die Darstellung des hierzu nötigen Säure-chlorides

<sup>17)</sup> Käufliches Produkt von Hoffmann-La Roche & Co., Basel.

<sup>18)</sup> vergl. E. Späth u. E. Bernhauer, B. 58, 203 [1925].

gelang mit Thionylchlorid ebensowenig wie die des analogen 3,4-Dimethoxy-6-nitro-phenacetylchlorides von R. K. Callow, J. M. Gulland und R. D. Haworth<sup>19)</sup>, aber nach der Arbeitsweise dieser Autoren erhielten wir das Amid in mäßiger Ausbeute wie folgt: Zu einer eisgekühlten Mischung von 12 g Homo-veratrylamin in 50 ccm frisch destilliertem trockenem Chloroform und 26 g Natronlauge in 700 ccm Wasser wurde unter heftigem mechanischem Rühren das Säurechlorid zutropfen gelassen. Das Säurechlorid wurde in 5 kleinen Portionen aus je 2.8 g Säure in je 30 ccm Chloroform mit je 5 g Phosphorpentachlorid hergestellt und sofort nach der Herstellung weiter verarbeitet. Mit Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregel gelang es schließlich, das Amid in Ausbeuten von durchschnittlich 40 %, bezogen auf die Nitrosäure als Ausgangsstoff, zu gewinnen. Nach beendeter Reaktion wurde die Chloroform-Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase, die schwach alkalisch reagierte, erschöpfend mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroform-Lösung wurde mit Pottasche getrocknet. Nach Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt eine braunschwarze Masse, die nach dem Übergießen mit wenig Methylalkohol zu einem weißlichen Krystallbrei erstarrt. Mehrmals aus Methylalkohol umgelöst: farblose Nadeln vom Schmp. 152—153°. Sehr leicht in Chloroform und Aceton, leicht in Methylalkohol, Essigester und Benzol, wenig löslich in Äther und Petroläther.

$C_{21}H_{26}O_7N_2$ . Ber. C 60.27, H 6.27. Gef. C 60.20, H 6.24.

I - [3 - Methoxy - 4 - äthoxy - 6 - nitro - benzyl] - 6,7 - dimethoxy - 3,4 - dihydro - isochinolin (IVa)<sup>20)</sup>: Je 2 g Säureamid wurden in einem 500 ccm fassenden Rundkolben mit Steigrohr in 150 ccm trockenem Toluol unter Erhitzen gelöst. In die siedende Lösung wurden dann im Verlauf von ungefähr 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. 20 g Phosphorpentoxyd eingetragen. Der sich am Boden des Kolbens ansetzende Kuchen wurde öfters mit dem Glasstabe zerdrückt. Wenn alles Pentoxyd eingetragen ist, wird das Gemisch gut gekühlt, überschüssiges Pentoxyd durch Einwerfen von kleinen Eisstückchen zersetzt, nach Zusatz von 5 ccm reiner konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt und heiß von Toluol getrennt. Etwas harziger Rückstand wurde wiederholt mit verd. Salzsäure ausgezogen. Die vereinigten wäßrigen Lösungen von 11 Ansätzen wurden mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und in Äther aufgenommen. Beim Einengen der Äther-Lösung fällt der größte Teil des Isochinolin-Derivates aus. Aus der Mutterlauge läßt sich nur noch wenig Isochinolin erhalten. Aus 5 Ansätzen, d. h. aus 10 g Amid, wurden 4.4 g Isochinolin (46 % d. Th.) erhalten. Umkrystallisiert aus 96-proz. Alkohol: blaßgelbe Täfelchen; Schmp. 139—140°. Mäßig löslich in Äther, leicht löslich in Aceton.

$C_{21}H_{24}O_6N_2$ . Ber. C 63.00, H 6.05, N 7.00. Gef. C 62.95, H 6.16, N 7.07.

I - [3 - Methoxy - 4 - äthoxy - 6 - nitro - benzyl] - 6,7 - dimethoxy - 3,4 - dihydro - isochinolin - Jodäthylat (Va): 9.7 g des obigen Isochinolins wurden mit 30 ccm Jodäthyl im Wasserbade 1 Stde. erhitzt (verteilt auf 3 Bomben). Ausbeute nahezu quantitativ. Umkrystallisiert aus 96-proz. Alkohol. Schmp. 203—204° (unt. Zers.).

$C_{23}H_{29}O_6N_2J$ . Ber. J 22.8. Gef. J 23.14.

<sup>19)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 663.

<sup>20)</sup> vergl. G. Barger u. E. Schlittler, Helv. chim. Acta 15, 381; E. Schlittler, Helv. chim. Acta 15, 399 [1932].

1 - [3 - Methoxy - 4 - äthoxy - 6 - amino - benzyl] - 2 - äthyl - 6.7 - dimethoxy - tetrahydro - isochinolin - Dihydrochlorid (VIa): 9.5 g Jodäthylat wurden in 90 ccm Wasser und 180 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt und in die heiße Lösung in  $\frac{1}{2}$  Stde. 27 g Zinkstaub eingetragen; für gutes Umschütteln ist zu sorgen. Die anfangs gelbbraune Flüssigkeit war nach beendeter Reaktion blaß gelbgrün. Es wurde nun mit Wasser verdünnt, vom Zink abfiltriert, einigemal sauer ausgeäthert und mit Kalilauge stark alkalisch gemacht. Die alkalische Lösung wurde solange mit Äther ausgezogen, bis eine Probe des ätherischen Auszugs, mit Salzsäure extrahiert, keinen Niederschlag mit Mayers Reagens mehr gab. Die vereinigten Äther-Auszüge wurden mit 2-n. Salzsäure in kleinen Portionen erschöpfend ausgezogen; das ziemlich schwer lösliche Dihydrochlorid fiel nach dem Stehen über Nacht aus. Die Mutterlaugen wurden nochmals auf die Base verarbeitet. Die Krystalle des Hydrochlorids enthalten 1 Mol. Wasser und haben Würfelform. Umkrystallisiert aus Alkohol, beginnt die Substanz bei 173° sich rosa zu färben und schmilzt bei etwa 185° unt. Zers. Ausbeute 5.1 g Dihydrochlorid, entsprechend 44 % d. Th.

4.701 mg Sbst.: 9.630 mg CO<sub>2</sub>, 3.120 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 2HCl, H<sub>2</sub>O. Ber. C 56.21, H 7.38. Gef. C 56.00, H 7.44.

Die grüne Lösung, die man durch Zufügen der entsprechenden Menge Natriumnitrit zu der Lösung des Dihydrochlorides erhielt, gab mit β-Naphthol einen purpurroten Azofarbstoff.

2.5.6 - Trimethoxy - 3 - äthoxy - N - äthyl - noraporphin (VIIa): 5 g des Dihydrochlorides (VIa) wurden in 50 ccm 2-n. Schwefelsäure und 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge einer kurz vorher mit Kaliumpermanganat eingestellten Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Die Diazo-Lösung ist tief blaugrün. Sie wird dann 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt; es tritt bald intensive Stickstoff-Entwicklung ein, die Farbe schlägt nach weinrot um. Dann gibt man 7.5 ccm reine konz. Salzsäure und 2.6 g Zinkstaub zu und erhitzt noch 15 Min. auf dem Wasserbade; dabei entfärbt sich die Lösung bis zu schwach olivgelb. Sie wird filtriert, wiederholt sauer mit Äther ausgezogen, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und die Base ausgeäthert. Die Äther-Lösung wurde dann mit kleinen Mengen 2-n. Salzsäure portionsweise ausgeschüttelt. Das Hydrochlorid des Aporphin-Alkaloides krystallisiert aus der verd. Salzsäure nur teilweise aus. Dagegen ist das Jodid erheblich schwerer löslich. Man erhält es durch vorsichtiges Neutralisieren der salzsauren Lösung mit Ammoniak und Zugabe eines Überschusses konz. Kaliumjodid-Lösung. Das Hydrojodid fällt erst ölig aus, wird aber durch Verreiben mit Alkohol krystallin. Man erhält im ganzen etwa 1.2—1.3 g Jodsatz in ziemlich reiner Form (22—24 % d. Th.). Umkrystallisiert aus Alkohol, zersetzt es sich bei 210°.

2.367 mg Sbst.: 4.67 mg CO<sub>2</sub>, 1.200 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N, HJ. Ber. C 54.0, H 5.91. Gef. C 53.81, H 5.67.

#### D. Synthese des 2 - Äthoxy - 3.5.6 - trimethoxy - N - äthyl - noraporphins (VIIb).

Sämtliche 2-Äthoxy-3-methoxy-Verbindungen (aus Äthyl-isovanillin) wurden ganz wie die schon beschriebenen 2-Methoxy-3-äthoxy-Derivate dar-

gestellt. Das Amid IIIb wurde in einer Ausbeute von etwa 40% erhalten und aus Methylalkohol umkrystallisiert; Schmp. 160°.

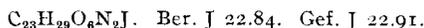


Für das Dihydro-isochinolin IVb wurden 20 g Amid verarbeitet. Ausbeute 47%. Fast farblose Nadeln mit bräunlichem Stich aus 96-proz. Alkohol; Schmp. 174—175°.

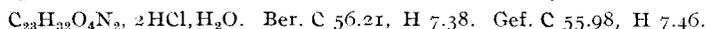
5.009 mg Sbst.: 11.555 mg CO<sub>2</sub>, 2.700 mg H<sub>2</sub>O. — 3.178 mg Sbst.: 0.194 ccm N (23°, 757 mm).



Das Jodäthylat Vb wurde in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Krystallform: rechteckige Blättchen aus Alkohol; Schmp. 207° unt. Zers.



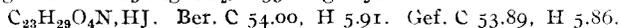
Das Dihydrochlorid des Amino-tetrahydro-isochinolins VIb wurde mit einer Ausbeute von 67% aus 7 g Jodäthylat dargestellt. Farblose, mikroskopische Würfelchen aus Alkohol; schmilzt bei 178° unter Verfärbung.



Die Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser. Der mit  $\beta$ -Naphthol hergestellte Azofarbstoff war purpurrot.

Das *N*-Äthyl-noraporphin VIIb erhielten wir in einer Ausbeute von 23% aus 1 g des Dihydrochlorides. Das Jodid krystallisierte aus absol. Alkohol in feinen, farblosen Nadelchen; Schmp. unt. Zers. 205—210°.

4.517 mg Sbst.: 8.805 mg CO<sub>2</sub>, 2.350 mg H<sub>2</sub>O.



Extraktion der Litsea-Rinde: 5 kg einer bereits 8 Jahre alten Litsea-Rinde wurden mit 40 l 70-proz. Äthylalkohol (0.5% Eisessig enthaltend) perkoliert, der Alkohol wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach den Angaben von Barger und Silberschmidt (l. c.), sowie Späth und Strauhal (l. c.) aufgearbeitet. Das Laurotetanin wurde aus feuchtem Äther krystallisiert, die Gesamtausbeute war ca. 5 g reiner Base, die schwach gelblich gefärbt war. Schmp. ca. 125—130°. Zur weiteren Identifizierung wurde der von Filippo<sup>21)</sup> beschriebene Laurotetanin-Phenyl-thioharnstoff dargestellt, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 208° besaß.

Äthylierung des Laurotetanins: Von Barger und Silberschmidt, sowie von Späth und Strauhal wurde durch Methylierung mit Diazo-methan Glaucin dargestellt. Späth gibt an, daß bei der Verwendung von Diazo-methan ungefähr 23% Glaucin entstehen, der größte Teil der Base wird nur am phenolischen Hydroxyl alkyliert, während der sekundäre Stickstoff unverändert bleibt. Durch Behandeln mit Diazo-äthan hat Späth das Äthyl-laurotetanin dargestellt; er ist der Ansicht, daß sein Reaktionsprodukt ein Gemisch darstellt von *O*-Äthyl-laurotetanin und *O, N*-Diäthyl-laurotetanin. Wir können diese Ansicht bestätigen, doch ist die Ausbeute an *O, N*-Diäthyl-laurotetanin so gering, daß dieser Weg nicht besonders lohnend schien.

Auf folgendem Weg sind wir aber zum Ziel gelangt: 0.4 g Laurotetanin wurden in 4 ccm absol. Alkohol gelöst, eine konz. ätherische Lösung von Diazo-äthan (aus 4 ccm Äthyl-nitroso-*N*-äthyl-urethan) zugegeben und

<sup>21)</sup> Arch. Pharmaz. **249**, 616 [1898].

16 Stdn. stehen gelassen. Durch Ätzkali wurden phenolische von nicht-phenolischen Basen getrennt, letztere in Äther aufgenommen, beim Abdampfen des Äthers erhielten wir 0.464 g eines gelblichen Öles. Dieses wurde in einigen ccm reinem Aceton gelöst, mit überschüssigem Jodäthyl versetzt und 3—4 Tage stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle (0.32 g) wurden abfiltriert, mit NaOH behandelt und das Gemisch der sekundären und tertiären Base in Äther aufgenommen; die ätzalkalische Mutterlauge enthielt das gebildete quaternäre Produkt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 0.257 g eines gelblichen Öles, das mit 2 ccm frisch destilliertem Acetanhydrid versetzt und 7 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen wurde. Unter Kühlung wurden dann 15 ccm Wasser und soviel konz. Salzsäure zugegeben, daß die Lösung etwa 3% salzsauer war (Späth). Dann wurde das Acetylprodukt des sekundären Körpers durch Ausziehen mit einer reichlichen Menge Äther entfernt. Hierauf wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das *O, N*-Diäthyl-laurotetanin in Äther aufgenommen; diesem wurde es durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen 15-proz. Essigsäure entzogen. Die essigsäure Lösung des Alkaloides wurde mit einer konz. Lösung von Kaliumjodid versetzt, worauf das Hydrojodid ausfiel. Es wurde 2-mal aus absol. Alkohol umgelöst, farblose Nadeln; Schmp. 210° unt. Zers.

3.895 mg Sbst.: 7.76 mg CO<sub>2</sub>, 2.160 mg H<sub>2</sub>O. — 5.130 mg Sbst.: 2.35 mg AgJ.

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>NJ. Ber. C 54.01, H 5.87, J 24.84. Gef. C 54.34, H 6.16, J 24.36.

Wir versuchten, aus diesem Hydrojodid die freie Base darzustellen, die wir mit den beiden optisch aktiven, synthetisierten Produkten vergleichen wollten; leider gelang es uns nicht, die Base zu krystallisieren: auch nach Destillation im Hochvakuum blieb sie ölig, sie war äußerst leicht löslich in allen organischen Mitteln, selbst Petroläther war ungeeignet.

Hofmannscher Abbau des *O, N*-Diäthyl-laurotetanins: Wir haben uns *O, N*-Diäthyl-laurotetanin-Jodäthylat nach Späth dargestellt, daneben benutzen wir auch das Jodmethylat; da das Methin (resp. Äthin) nicht krystallisiert, ist ein Vergleich erst bei dem substituierten Vinylphenanthren möglich; hierfür ist die Art des Ausgangsmateriales gleichgültig. 0.1 g Hydrojodid des *O, N*-Diäthyl-laurotetanins wurde in die ölige Base verwandelt, in einem Gemisch von Äther-Aceton gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Am nächsten Tag wurden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und aus Wasser umgelöst. 0.078 g Jodmethylat wurden in 7.8 ccm Wasser gelöst, 1 g festes Ätzkali zugegeben und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die ölige tertiäre Base wurde mit Äther extrahiert, dieser abgedampft und die Base, in einigen Tropfen Äther gelöst, mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Wir erhielten so 0.055 g Jodmethylat. Dieses wurde in 6 ccm Wasser gelöst und durch Digerieren mit überschüssigem Silberchlorid in das Chlormethylat übergeführt. Die wäßrige Lösung des Chlormethylates wurde sehr stark konzentriert, mit festem Ätzkali versetzt und über freier Flamme gekocht, bis sich kein Äthyl-dimethyl-amin mehr entwickelte. Die sehr stark konzentrierte alkalische Lösung wurde mit Äther ausgezogen, die ätzalkalische Mutterlauge nochmals mit festem Kali versetzt, gekocht und wiederum mit Äther ausgezogen. Die Äther-Auszüge, vereinigt und zur Trockne verdampft, hinterließen 0.043 g Äthoxy-trimethoxy-8-vinyl-phenanthren. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir 0.025 g des reinen Produktes in stark

glänzenden Plättchen. Schmp. 143<sup>0</sup>, Misch-Schmp. mit dem 2.3.5.6-Tetramethoxy-8-vinyl-phenanthren (aus Glaucin), welches selbst bei 142<sup>0</sup> schmilzt, ergab eine Depression von 12<sup>0</sup>.

4.047 mg Subst.: 11.12 mg CO<sub>2</sub>, 2.41 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.55, H 6.51. Gef. C 74.94, H 6.59.

0.005 g des obigen Vinylproduktes wurden in 1 ccm über Permanganat destilliertem Aceton gelöst und 0.0078 g Kaliumpermanganat in einigen Tropfen Aceton zugegeben. Am folgenden Tage wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, dieser gut mit heißem Wasser gewaschen und das Wasser mit dem Aceton vereinigt. Diese Lösung wurde mit konz. Salzsäure stark angesäuert und mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterließ beim Abdampfen eine gelbe, krystallinisch aussehende Masse, die, aus verd. Aceton umkrystallisiert, bei 213<sup>0</sup> (unscharf) schmolz.

Einwirkung von Chlorkohlensäure-ester auf *O,N*-Diäthyl-laurotetanin: Da eine direkte Identifizierung unseres Laurotetanin-Derivates mit den optisch aktiven Formen der beiden synthetisierten Produkte nicht möglich war, so mußte danach getrachtet werden, möglichst viele Derivate zu erhalten, bei denen das Asymmetrie-Zentrum beseitigt ist. Nach Gadamer<sup>22)</sup> wird der stickstoff-haltige Ring der Aporphin-Alkaloide mit großer Leichtigkeit durch Chlorkohlensäure-äthylester aufgespalten, dabei entsteht ein Phenanthren-Derivat, das nicht mehr optisch aktiv ist.

0.1 g *O,N*-Diäthyl-laurotetanin-Hydrojodid wurde in die ölige Base verwandelt und diese in 2 ccm Chloroform aufgenommen. Innerhalb einer Stunde wurden 2-mal 0.035 ccm Chlorkohlensäure-äthylester und 0.66 ccm 0.984-*n*. Natronlauge unter starkem Schütteln und guter Eiskühlung zugefügt. Hierauf wurden Chloroform und Natronlauge getrennt, das Chloroform zur Entfernung basischer Stoffe wiederholt mit 15-proz. Essigsäure ausgezogen, getrocknet und schließlich abgedampft. Das zurückbleibende, schwach gelbliche Öl erstarrte beim Stehen im Exsiccator über Nacht. Die Krystalle wurden aus 50-proz. Essigsäure und hierauf aus verd. Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 129—130<sup>0</sup>.

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 68.57, H 7.26. Gef. C 68.57, H 7.43.

Benzoylierung des *O,N*-Diäthyl-laurotetanins: Bekanntlich wird der stickstoff-haltige Ring der Aporphin-Alkaloide durch siedendes Benzoylchlorid geöffnet, und es entstehen optisch inaktive Derivate des Phenanthrens. So haben z. B. Späth und Hromatka (l. c.) den Stickstoffring des synthetisierten Apomorphin-dimethyläthers geöffnet und diesen Körper mit dem Einwirkungsprodukt von Benzoylchlorid auf natürlichen Apomorphin-dimethyläther verglichen. Die *O,N*-Diäthylbase aus 0.1 g Hydrojodid wurde nach der Vorschrift von Späth mit Benzoylchlorid behandelt und das gelbbraun gefärbte Reaktionsprodukt bei 0.1 mm destilliert; die Fraktionen von 240—270<sup>0</sup> und 270—300<sup>0</sup> wurden getrennt aufgefangen und aus Äthylacetat umkrystallisiert. Beide Fraktionen zeigten den Schmp. 138<sup>0</sup>, schwaches Sintern von 135<sup>0</sup> an.

C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 73.92, H 6.77. Gef. C 73.53, H 6.58.

Hofmannscher Abbaues des 2.5.6-Trimethoxy-3-äthoxy-*N*-äthyl-noraporphins (VIIa): 0.1 g Tartrat dieser Base (entspr. 0.073 g freier Base)

<sup>22)</sup> Arch. Pharmaz. 259, 146 [1921].

wurden dem Hofmannschen Abbau unter den gleichen Bedingungen unterworfen, wie wir sie bei dem Derivat des natürlichen Alkaloides beschrieben haben. Wegen der Kostbarkeit des Materials haben wir auf die Isolierung der Zwischenstufen verzichtet. Wir erhielten 0.027 g des 2.5.6-Trimethoxy-4-äthoxy-8-vinyl-phenanthrens, das aus Alkohol in langen, ganz schwach grünlichen Nadeln krystallisierte und absolut verschieden vom Derivat des natürlichen Produktes war. Schmp. 141° (Sintern 139°); Misch-Schmp. mit dem substituierten natürlichen Vinyl-phenanthren 133° (starkes Sintern bei 120°).

4.054 mg Sbst.: 11.15 mg CO<sub>2</sub>, 2.35 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.55, H 6.51. Gef. C 75.01, H 6.44.

0.006 g des obigen Vinylproduktes wurden, wie früher beschrieben, mit 0.0096 g KMnO<sub>4</sub> oxydiert. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Aceton hatte die 2.5.6-Trimethoxy-3-äthoxy-phenanthren-8-carbonsäure den scharfen Schmp. 209°, Misch-Schmp. mit der natürlichen substituierten Phenanthren-carbonsäure: 188°. Es darf diesem Schmp. aber kein großer Wert beigelegt werden, da wir zu wenig Material besaßen, um für die absolute Reinheit garantieren zu können.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid und Chlorkohlensäure-äthylester auf 2.5.6-Trimethoxy-3-äthoxy-*N*-äthyl-noraporphin verlief ergebnislos; auch nach mehrfacher Destillation im Hochvakuum krystallisierten die Reaktionsprodukte nicht.

Hofmannscher Abbau des 2-Äthoxy-3.5.6-trimethoxy-*N*-äthyl-noraporphins (VIIb): 0.09 g Hydrojodid dieser Base (entspr. 0.067 g freier Base) wurden, wie oben beschrieben, dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Wegen der Kostbarkeit des Materials wurden keine Zwischenprodukte isoliert. Das 2-Äthoxy-3.5.6-trimethoxy-8-vinyl-phenanthren krystallisierte aus Alkohol in schwach rötlichen, stark glänzenden Plättchen, die schon dem äußeren Aussehen nach dem natürlichen Produkt sehr ähnlich waren. Schmp. 142° (Sintern bei 141°), Misch-Schmp. mit dem natürlichen substituierten Vinyl-phenanthren 142° (scharf innerhalb eines Grades), Misch-Schmp. mit dem 2.5.6-Trimethoxy-3-äthoxy-8-vinyl-phenanthren: 132° (Sintern von 125° an). Es besteht also kein Zweifel, daß das 2-Äthoxy-3.5.6-trimethoxy-8-vinyl-phenanthren mit dem natürlichen Produkt identisch ist.

3.574 mg Sbst.: 9.785 mg CO<sub>2</sub>, 2.10 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.55, H 6.51. Gef. C 74.67, H 6.58.

Einwirkung von Chlorkohlensäure-ester auf 2-Äthoxy-3.5.6-trimethoxy-*N*-äthyl-noraporphin (VIIb): 0.050 g Hydrojodid der Base (entspr. 0.037 g der freien Base) wurden, wie früher beschrieben, mit Chlorkohlensäure-äthylester behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde aus 50-proz. Essigsäure, dann aus verd. Alkohol umkrystallisiert; wohl infolge geringer Verunreinigungen gelingt die Krystallisation ziemlich schwer. Schmp. 127—128°, der Misch-Schmp. mit dem Derivat des natürlichen Produktes (Schmp. 129—130°) liegt bei 129°; es tritt also keine Depression ein.

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 68.57, H 7.26. Gef. C 68.45, H 7.28.

Benzoylierung des 2-Äthoxy-3.5.6-trimethoxy-*N*-äthyl-noraporphins (VIIb): 0.039 g Hydrojodid (entspr. 0.028 g freier Base) wurden, wie oben beschrieben, mit Benzoylchlorid behandelt, das Reaktionsprodukt bei 0.1 mm (270°) destilliert und aus Äthylacetat umkrystallisiert.

Schmp. 138° (Sintern 136°), Misch-Schmp. mit dem Derivat des natürlichen Produktes: 138° (Sintern 134°).

Wir haben also zeigen können, daß 3 Abbauprodukte eines synthetischen Aporphins (Vinyl-phenanthren, Reaktionsprodukte mit Chlorkohlensäure-ester und mit Benzoylchlorid), welche die Äthoxygruppe an der Stelle 2 tragen, mit den entsprechenden Derivaten aus Laurotetanin identisch sind, und daß das Vinyl-phenanthren und die Phenanthren-carbonsäure aus Laurotetanin verschieden sind von den analogen Produkten mit der Äthoxygruppe an der Stelle 3. Laurotetanin ist somit 2-Oxy-3,5,6-trimethoxy-noraporphin, wie Späth und Strauhal aus Analogie-Gründen vermutet haben.

Die Arbeit wurde dem einen von uns (J. Eisenbrand) durch ein Stipendium der Rockefeller-Stiftung ermöglicht, wofür er der Stiftung seinen Dank ausspricht. Die Kosten der Untersuchung wurden zum größten Teil auch von dieser Stiftung getragen, zum kleineren Teil von der Moray-Stiftung der Universität Edinburgh.

Die Mikro-Analysen wurden von Hrn. Dr. Schoeller, Berlin und Hrn. Dr. Roth, Heidelberg ausgeführt.

#### 94. W. F. Jakób und B. Jeżowska:

#### Über die Elektro-reduktion der Perrhenatsäure (Vorläuf. Mittel.).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Lwów (Lemberg).]

(Eingegangen am 14. Februar 1933.)

Stark salzsaure Lösungen des Kaliumperrhenats wurden elektrolitisch reduziert. Es wurden während der mit konstanter Stromdichte durchgeführten Elektrolyse die Potentiale der Arbeits-Elektrode, sowie der Indicator-Elektrode gegen eine  $\frac{1}{1}$ -n. Kalomel-Elektrode gemessen und die Beobachtungen in einer Zeit-Potential-Kurve zur Anschauung gebracht. Als Kathode wurden glattes Platinnetz, platinirtes Platinnetz und glattes Palladiumblech gebraucht.

Die Lösungen waren an Salzsäure 6- oder 8-n. In allen Fällen verlief die Elektrolyse mit schlechter Stromausbeute und unter starker kathodischer Polarisierung. Mit verhältnismäßig bester Stromausbeute verlief sie an der Palladium-Elektrode. Nach längerer Elektrolysen-Dauer erfolgte an der Indicator-Elektrode eine sprungartige Potentialänderung, die das Verschwinden von  $\text{Re}^{\text{VII}}$  andeutete. Solche Lösungen verbrauchten zu ihrer Oxydation 2 Äquiv.  $\text{KMnO}_4$  pro 1 Äquiv. Re. Sie waren je nach ihrer Konzentration grünlich oder gelblich gefärbt.

Besonders interessant verläuft die Elektrolyse der stark salzsauren Lösungen mit einem gewissen Gehalt an KJ. Die glatte Platin-Elektrode zeigte anfangs nur eine geringe Polarisierung an. Genau nach dem Verbrauch zweier Strommenge-Aquivalente erfolgte ein plötzlicher Potentialabfall der Kathode. Von nun an verlief die weitere Elektrolyse mit schlechter Stromausbeute und beträchtlicher Polarisierung. Der Potentialsprung an der Indicator-Elektrode ließ sich erst nach längerer Zeit, nach dem Verschwinden des ausgeschiedenen Jods, wahrnehmen. Aus dem Verlauf der in salzsaurer Lösung durchgeführten Elektrolyse folgt das Schema:  $\text{Re}^{\text{VII}} + 2 \ominus = \text{Re}^{\text{V}}$ .