

stechender Geruch bemerkbar¹²⁾. Der nach 2-stdg. Sieden abdestillierte Methylalkohol reduzierte in der Kälte augenblicklich ammoniakalische Silbernitratlösung, mit wäßriger Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin entstand ohne Niederschlags-Bildung starke gelbe Fluoreszenz. Bei der Wasserdampf-Destillation des Ansatz-Rückstandes gingen 2.8 g 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure-methylester als farbloses, in der Kälte erstarrendes Öl über. Aus gut gekühltem Petroläther farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 36—37°. Ein aus der Säure durch Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure gewonnenes Vergleichs-Präparat war hiermit identisch.

0.1653 g Sbst.: 0.1848 g BaSO₄. — C₁₁H₁₄O₂S. Ber. S 15.3. Gef. S 15.4.

Als Rückstand der Wasserdampf-Destillation hinterblieb eine dunkelbraune, amorphe, stickstoff-haltige Substanz, aus der bisher kein gut charakterisiertes Produkt gewonnen werden konnte.

Schon nach Stehen über Nacht hatte sich in einer methylalkohol. Lösung der Anhydrobase bei Zimmer-Temperatur der 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure-methylester gebildet. Er ließ sich nach Abdunsten des Methylalkohols in der Kälte nach Herauslösen der unveränderten Anhydrobase mit verd. Salzsäure gewinnen.

Die Einwirkung von Äthylalkohol führt zum 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure-äthylester. Aus mit Kältemischung gekühltem Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 20—22°. Den gleichen Schmp. besaß ein durch Veresterung der Säure gewonnenes Präparat.

0.1545 g Sbst.: 0.1629 g BaSO₄. — C₁₂H₁₆O₂S. Ber. S 14.3. Gef. S 14.4.

Beim Übergießen der Anhydrobase mit Schwefelkohlenstoff wird dieselbe zunächst klebrig, erstarrt aber beim Durcharbeiten mit einem Glasstab zu einem gelbroten Pulver. Versetzt man die methylalkohol. Lösung der Anhydrobase mit Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich bereits nach kurzem Stehen derbe, gelbrote Krystalle ab, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

150. Hermann Leuchs, Gustav Schlempp und Alfred Dornow: Über die CrO₃-Oxydation der Brucin- und Strychnin-sulfonsäuren I und II und über die Spaltung der Äthergruppe in den Säuren C₁₆H₂₀O₇N₂S I und II durch Hydrierung (Über Strychnos-Alkaloide, LXXIII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 10. April 1933.)

Chromtrioxyd hat sowohl die als I bezeichnete Brucin-, wie die Strychnin-sulfonsäure I zu den gleichen Stoffen oxydiert: zu der Keto-säure C₁₇H₁₉O₅N₂.SO₃H und zur sulfonierten Hanssen-Säure C₁₆H₁₉O₄N₂.SO₃H¹⁾. Die erste, mit der Gruppe CO.CO₂H ließ sich durch H₂O₂-Abbau in die zweite überführen und als Keton durch Darstellung eines Semicarbazons und Hydrierung mit Natrium-amalgam zur Alkohol-säure R.CH(OH)CO₂H kennzeichnen. Deren weitere — katalytische — Hydrierung kam nach

¹²⁾ Beim Eindampfen wäßriger Lösungen von Methyl-pyridiniumhydroxyd beobachtet A. W. Hofmann, B. 14, 1498 [1881], ebenfalls das Auftreten einer stechend riechenden Substanz neben der Bildung von dunkelbraunen, amorphen Massen.

¹⁾ B. 65, 1123 [1932].

Aufnahme von wenig Wasserstoff zum Stehen, auch die der Keto-säure selbst verlief nicht glatt; unter den Produkten wurde die Alkohol-säure nachgewiesen, ferner eine isomere Säure, in der wohl die Keto-säure mit reduzierter C:C-Gruppe vorlag, wenn auch andere Möglichkeiten, wie stereoisomere Oxy-säure oder gesprengte Äther-Bindung nicht ganz ausgeschlossen sind.

Die Hydrierung der C:C-Gruppe war auch sonst bei Anwesenheit des SO₃H-Restes häufig schwierig, sei es wegen seines chemischen Charakters, sei es wegen der ausflockenden Wirkung auf den Katalysator. So gelang es uns nicht, trotz Aufnahme von merklichen Mengen Wasserstoff, die allerdings sehr schwer löslichen Brucin- und Strychnin-sulfonsäuren I in ihre Dihydroderivate zu verwandeln. Man isolierte nur einen großen Teil unveränderte Säuren. Hingegen ließ sich die Brucin-sulfonsäure II ziemlich glatt reduzieren: man gewann ihre Dihydroverbindung.

Da in den Abbausäuren I die SO₃H-Gruppe nach Zerstörung des aromatischen Kernes verblieben ist, ist Bindung an diesen ausgeschlossen. Durch die Darstellung der Benzal-strychnin-sulfonsäure I scheidet auch die Gruppe (a) N.CO.CH₂, die dabei reagieren soll, als Haftstelle aus.

In der Brucin-sulfonsäure II ließ sich der Benzolkern ebenfalls ohne Entfernung der Sulfogruppe wegoxydieren. Man isolierte mit weniger Chromsäure einen Stoff C₁₉H₂₁O₆N₂.SO₃H, analog der Hanssen-C₁₉-Säure, mit mehr Chromtrioxyd die hier nicht von dem C₁₇-Keton begleitete Säure C₁₆H₁₉O₄N₂.SO₃H II. Sie unterscheidet sich von dem Isomeren I nur wenig in der Drehung: -192° gegen -185° , aber deutlich in der Form der Krystalle und ihrem konstanten Wasser-Gehalt von 15 % gegen 8.6 %.

Die gleiche Säure gewann man auch aus der Strychnin-sulfonsäure II über ihr Aminoderivat, und zwar in wesentlich größerer Menge: 25–30 %. Damit ist die engere Zusammengehörigkeit der Sulfonsäuren II des Strychnins und Brucins bewiesen.

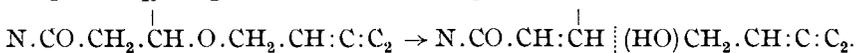
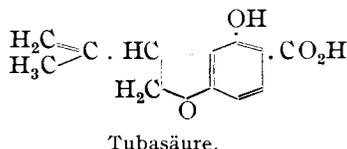
Die C₁₆-Säuren II und I zeigten ein unerwartetes Verhalten bei der katalytischen Hydrierung. Beide nahmen langsam, aber doch ziemlich vollständig statt der theoretischen 2 H-Äquivalente deren vier auf und gaben als gut krystallisierte, schwer lösliche Produkte isomere Säuren C₁₆H₂₃O₄N₂.SO₃H mit $\alpha = -25^{\circ}$ (I) und -60° (II). Am besten wird ihr Auftreten wohl dadurch erklärt, daß außer der Hydrierung der ungesättigten Gruppe auch spaltende Reduktion des Äthers erfolgt ist: (a) N.CO.CH₂.CH.O.CH₂.CH:C:C₂ → (a) N.CO.CH₂.CH₂:(HO).CH₂.CH₂.CH.C₂ oder (a) N.CO.CH₂.CH(OH):CH₃.CH₂.CH:C₂. Wir vermuten, daß diese Sprengung der primäre Vorgang ist und dann erst die C:C-Bindung Wasserstoff anlagert. Als Analogie kann hier die von O. Wolfes und W. Krauss²⁾ gefundene Spaltung von Alkaloid-benzyläthern durch Palladium und Wasserstoff angeführt werden.

Es schien nun möglich, daß auch die Hanssen-Säure C₁₆H₂₀O₄N₂ selbst die gleiche Reaktion zeigte. Daraus haben H. Wieland und Münster³⁾ ein Dihydroderivat dargestellt, das aber auch nach neuen Versuchen von uns nicht weiter hydrierbar ist. Wohl aber hatten H. Leuchs und

²⁾ B. 65, 337 [1932] finden sich Angaben, auch über weitere Anwendungen durch M. Bergmann, M. Carter, H. O. L. Fischer, F. Bär, Freudenberg.

³⁾ A. 480, 44 [1930].

F. Kröhnke⁴⁾ bei der ersten Reduktion mit Perchlorsäure als Nebenprodukt 6% Krystalle isoliert, die nach den Mikroanalysen als eine stereoisomere Form von $C_{16}H_{22}O_4N_2$ (H 5.65%) angesehen wurden. Die H-Werte des Perchlorats: 6.11, 5.91% stimmen aber besser auf die Formel $C_{16}H_{24}O_4N_2$ mit 6.12% H, die C-Werte gleich gut für beide. Daher liegt vielleicht eher ein den sulfierten Säuren analoges Tetrahydroderivat vor. Wenn dies wirklich der Fall ist, muß die Theorie, daß hydrierende Spaltung des Äthers nur so lange erfolgen kann, als die Lücken-Bindung vorhanden ist, als gesichert gelten. Hier sei auch die Hydrierung der Tubasäure⁵⁾ erwähnt, die in alkalischer Lösung 2 H-Atome in $CH_2 \cdot O$ aufnimmt, während dies nach Reduktion von $CH_2:C$ nicht mehr der Fall ist. Für die Tetrahydrierung der C_{16} -Säuren kommt allenfalls noch der Übergang $N \cdot CO$ in $N \cdot CH(OH)$ in Frage oder eine der Brucinolon-Spaltung ähnliche Isomerisierung der C_{16} -Körper bei der Gewinnung unter der Baryt-Wirkung:



So wäre die Hydrierung leicht zu erklären; der weitere Schluß, daß schon die Strychnin- und Brucin-sulfonsäuren I und II dieser Formel entsprechen könnten, ist jedoch abzulehnen, da dann die Oxydationsprodukte andere sein müßten. Aber bei den noch nicht oxydierten Säuren III und IV mag eine solche Anordnung die Ursache der Isomerie sein; besonders könnte bei der Strychnin-sulfonsäure IV, die nur als Hydrat vorliegt, Bindung von Wasser an die neue C:C-Gruppe angenommen werden.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von G. Schlempp.)

Strychnin-sulfonsäure I.

1. Benzal-Derivat. 0.002 Mol. kochte man in 4 ccm *n*-NaOH und 10 ccm Alkohol mit 0.5 g Benzaldehyd 1 Stde., dampfte ein, versetzte mit 200 ccm heißem Wasser und 5 ccm *n*-HCl und saugte in der Hitze ab. Man fällte ebenso aus *n*-Lauge um und wusch mit heißem Wasser und Aceton aus; 0.4 g gelbliche Nadeln.

Verlust bei 15 mm bis 160°: 11.5%.

$C_{28}H_{26}O_5N_2S$ (502). Ber. C 66.93, H 5.18, N 5.58.

Gef. „ 67.03, 66.9, „ 5.6, 5.3, „ 5.8, 5.55.

$[\alpha]_D^{20} = -250^{\circ}/d$ (I.), $-247^{\circ}/d$ (in 2 Mol. n_{10} -NaOH).

2. Hydrierung: 0.25 g in 150 g Wasser nahmen mit 2×60 mg Platin-oxyd in der Kälte und Wärme < 7 ccm Wasserstoff auf. Man isolierte nur 0.14 g Nadeln (14.8% H_2O) mit $\alpha = -237.6^{\circ}/d$ (in 2 Mol. n_{10} -Lauge). Drehung der Säure I: -233° . Die Hydrierung in ammoniakalischer, alkalischer oder essigsaurer Lösung verlief noch schlechter.

⁴⁾ B. 65, 226 [1932].

⁵⁾ S. Takei u. Mitarbeiter, B. 65, 279 [1932], 66, 479 [1933]. Analoge Versuche mit Rotenon.

Brucin-sulfonsäure I.

1. Reinigung: Die nach den Angaben vorgereinigte Säure mit $\alpha = -170^\circ$ bis -200° löste man in einer Mischung von 40 R.-Tln. Wasser und 8 R.-Tln. Aceton unter Sieden, filtrierte und ließ bei 20° ruhig glasklare Tafeln auskrystallisieren.

Sie verloren 20.1 % Wasser und zeigten $\alpha = -230^\circ$ bis -240° ; nach dem Umlösen aus heißem Wasser (12 Tln.) und Waschen mit Aceton 19.8—20.1 % und $\alpha = -240^\circ$ bis -244° .

Aus dem Filtrat destillierte man das Aceton ab, bewirkte Krystallisation und saugte bei 80° , dann bei $50-60^\circ$ unter Nachwaschen mit warmem Wasser ab. Säure II mit $+28^\circ$ nach Umlösen aus 55 Tln. Wasser von 100° . Die späteren Fraktionen unterwarf man wiederholt der gleichen Behandlung mit wäßrigem Aceton.

2. Hydrierung: Sie wurde ebenso wie beim Strychnin-Derivat versucht. Die Aufnahme erreichte nie die berechnete, und man isolierte zum großen Teil z. B. 50 % Ausgangssäure mit α über -230° . Die aus Aceton oder Wasser krystallisierten Proben verhielten sich gleich.

Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}^1$.

1. Semicarbazon: 0.5 g Säure (0.001 Mol.) dampfte man mit 0.22 g salzsaurem Semicarbazid in Wasser wiederholt ab. Es blieben 0.4 g Tetraeder oder Polyeder, die man aus 260 Tln. Wasser von 100° umlöste.

Verlust bei 105° (u. 120°): 1.8, 1.85 %.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_3\text{S}$ (469). Ber. C 46.06, H 4.90, N 14.93.

Gef. ,, 45.95, 45.58, ,, 5.03, 5.16, ,, 14.87.

$[\alpha]_D^{20} = -0.33^\circ \times 200/0.344 \times d = -192^\circ/d$ I.), $-186^\circ/d$ II.) (in Wasser).

2. Reduktion mit Natrium-amalgam. 1.57 g in 36 ccm Wasser behandelte man bei 0° mit 7 g Amalgam von 2.3 %, fügte weiter 3 ccm $n\text{-HCl}$, noch 3 g Amalgam und wieder 3 ccm $n\text{-HCl}$ zu. Die am Ende kongo-sauer gemachte, vom Metall getrennte Lösung gab sofort und beim Einengen 1.2 g klare Trapez-Tafeln. Man löste sie aus 36 Tln. heißem Wasser zu den gleichen Formen um.

Verlust bei 100° , 15 mm: 11.6—11.9 %; ber. für $3\text{H}_2\text{O}$ 11.5 %.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ (414). Ber. C 49.27, H 5.31.

Gef. ,, 49.4, 49.25 (M), ,, 5.26, 5.44 (M).

$[\alpha]_D^{20} = -104^\circ/d$ I.), $-106.1^\circ/d$ II.), $-107.6^\circ/d$ III.) (0.3—0.38-proz. Lösung in Wasser).

Die katalytische Hydrierung der Säure, frei oder als Natriumsalz, mit Platin allein oder auf Bariumsulfat ergab keine beträchtliche Aufnahme von Wasserstoff. Man isolierte nur 75 % trapez-förmige Blättchen, die wieder 11.6—11.9 % verloren und $\alpha = -104^\circ$ bis -106° zeigten.

3. Hydrierung von $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$: 0.824 g in 200 ccm Wasser nahmen in 10 Stdn. bei 20° , 2 Stdn. bei 50° mit Platinoyd etwa 2 H-Äquiv. auf. Man isolierte 0.6 g säulen-förmige und kurze, derbe Prismen.

Verlust bei 100° , 15 mm: 8.5 %, ber. für $2\text{H}_2\text{O}$: 8.0 %.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ (414). Ber. C 49.27, H 5.31.

Gef. ,, 49.51, 49.46, ,, 5.27, 5.20.

$[\alpha]_D^{20} = -74^\circ/d$.

Außerdem wurden noch die trapez-förmigen Tafeln der isomeren Alkoholsäure nachgewiesen.

Hydrierung der Säure $C_{16}H_{20}O_7N_2S$ (I).

1.15 g wasser-freie Substanz (0.003 Mol.) in 200 ccm Wasser nahmen in 10 Stdn. mit 5×40 mg Platinoxid reichlich 4 H-Äquiv. auf. Die Drehung war von -181° auf -31° gefallen. Man gewann 1.2 g Säulen, die man mit 10 ccm Wasser auskochte. Das gebliebene 1 g löste man aus 100 Tln. heißem Wasser zu Quadern, derben, meist domatischen Tafeln und kurzen Säulen um.

0.1762 g tr. Sbst. + 2.3 mg H_2O ; 0.3196 g CO_2 , 0.1018 g — 2.3 mg H_2O . — Verlust bei 95° (u. 120°), 15 mm: 8.54, 8.7%; ber. für 2 H_2O : 8.49%.

$C_{16}H_{24}O_7N_2S$ (388). Ber. C 49.48, H 6.19.
Gef. „ 49.47, 49.15 (M), „ 6.27, 6.42 (M).

$[\alpha]_D^{20} = -25^\circ/d$ I.), $-26^\circ/d$ II.) (0.4% in Wasser).

Beim Kochen mit Acetanhydrid und Acetat löste sich die Säure, das Produkt blieb aber amorph.

Brom-Oxydation von $C_{16}H_{20}O_7N_2S$: 1.6 g (0.004 Mol.) in 30 ccm Wasser hielt man mit 10 ccm 2-n. Br-HBr-Säure 4 oder 6 Stdn. bei 100° . Die Farbe war dann stark aufgehellt, und im ersten Falle hatten sich 0.7 g brom-farbene Nadeln (bei 0°) abgeschieden. Durch Kochen oder mit schwefliger Säure entfernte man das Halogen und erhielt nach Lösen in 100 Tln. heißem Wasser durch warmes Einengen 0.2 g brom-freie Nadeln.

Verlust bei 15 mm, 100° : 8.15%; bis 125° : 8.8%. Das Präparat wurde dabei gelb, nach dem Umlösen nicht mehr. An der Luft Aufnahme: 8.1%.

$C_{16}H_{20}O_8N_2S$ (400). Ber. C 48.00, H 5.00, N 7.00.
Gef. „ 47.88, 48.13, „ 5.14 (M), 5.07 (M), „ 7.04.

$[\alpha]_D^{20} = -136.4^\circ/d$ I.), $-144^\circ/d$ II.) (0.4% in Wasser).

Die erste Mutterlauge der Nadeln und etwas mehr die länger erhitzte Lösung gaben eingedunstet durch Aufnehmen in 1 ccm n-HBr Nadeln eines Salzes: bis 0.06 g. Man reinigte durch Lösen in 20 Tln. kaltem Wasser, Filtrieren und Zugabe von 8.8-n. HBr bis zur Normalität.

Verlust bei 15 mm, $20-95^\circ$: 17.1% (120° konstant).

$C_{16}H_{20}O_8N_2S, HBr$ (481). Ber. C 39.92, H 4.37.
Gef. „ 40.33, 40.45, „ 4.66, 4.71 (M).

$[\alpha]_D^{20} = -0.57^\circ \times 200/0.876 \times d = -130^\circ/d$.

Erhitzen der Ausgangs-Säure mit 3-n. HBr allein auf 100° (5 Stdn.) ließ sie unverändert.

Beide Produkte scheinen durch Aufnahme von 2 Hydroxylen an der Lücken-Bindung und Abspaltung von Wasser zu Lactonen entstanden zu sein. Bei dem ersten Stoff würde so das Carboxyl, bei dem zweiten die Sulfo-gruppe reagiert und für den HBr Salz-bildung ermöglicht haben. Auch Neutralisierung des Restes SO_3H durch Umlactamierung von $CO.N-$ zu $-SO_2.N-$ + HO_2C kommt in Frage. Offenbar ist das Bromid nicht ein einfaches Salz des ersten Produktes. Die Formeln sind noch unsicher.

Brucin-sulfonsäure II.

(Bearbeitet von A. Dornow.)

1. Hydrierung: 0.001 Mol. schlammte man in 170 ccm Wasser auf, gab 60 mg Platinoxid zu und schüttelte, um zu lösen, bei $50-60^\circ$ 2 Stdn.

in H₂-Atmosphäre, weiter 2 Stdn. bei 20°. Aufnahme 24 ccm H₂. Man isolierte bis 0.31 g in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Verlust bei 15 mm, 120°: 13.7, 13.2%.

C₂₃H₂₈O₇N₂S (476). Ber. C 57.98, H 5.88.
Gef. „ 58.01, 57.77, „ 5.82, 5.88.

$[\alpha]_D^{20} = +140^{\circ}/d$ I.), $+146.5^{\circ}/d$ II.) (in 2 Mol. n/10-NaOH).

2. Oxydation: 4.74 g Säure (0.01 Mol.) behandelte man wie sonst mit 42 ccm 6-n. CrO₃ (25.4 Äquiv.). Man gewann 0.15 g dünne Prismen, die man in n-Soda löste, von Calciumcarbonat abfiltrierte und mit Säure abschied. Aus 240 Tln. Wasser von 100° kamen sie in Nadel-Prismen⁶⁾.

Verlust bei 100°, 15 mm: 10.7%, 9.8%.

C₁₉H₂₂O₅N₂S (454). Ber. C 50.21, H 4.90, N 6.17.
Mikro-analysen: Gef. „ 50.09, „ 4.85, „ 5.85, 5.91.

$[\alpha]_D^{20} = -90.5^{\circ}/d$ (in 1 Mol. NaOH) (c = Säure). In Wasser ist die Ablesung bei 0.1% Höchst-Gehalt nur 0.03°.

Die erste Mutterlauge lieferte noch 0.27 g Tafeln einer zweiten Säure. Man gewann mehr davon, wenn man die Säure II (4.74 g) mit 34 Äquiv. CrO₃ oxydierte. Ausbeute 0.52 g an klaren 3-6- und 8-seitigen, meist geriefen Tafeln. Bei der versuchten Reinigung mit Bariumsuperoxyd fiel kein Carbonat: es war also keine C₁₇-Keto-säure darin enthalten. Aus 10 Tln. heißem Wasser kamen 5- und 6-seitige Prismen und schmale Täfelchen.

Verlust bei 15 mm, 105°: 14.75%.

C₁₈H₂₀O₇N₂S (384). Ber. C 50.00, H 5.21. Gef. C 49.95, H 5.34.

$[\alpha]_D^{20} = -191.2^{\circ}/d$ I.), $-192^{\circ}/d$ II.) (1-2%: H₂O).

Nitro- und Amino-strychnin-sulfonsäure II⁷⁾.

Man kochte 5 g Säure II 1 Stde. mit 5 g Harnstoff und 150 ccm 5-n. HNO₃. Beim Abkühlen und Verdünnen kamen aus der hellbraunen Lösung bis 0.4 g derbe, gelbe, 6-seitige Prismen. Da sie in Wasser sehr wenig löslich waren, fällte man sie aus warmer n-Soda durch Salzsäure um.

Verlust bei 105°: 3%.

C₂₁H₂₁O₇N₃S (459). Ber. C 54.9, H 4.6, N 9.15.
Gef. „ 54.6, „ 4.9, „ 9.25.

$[\alpha]_D^{20} = -0.65^{\circ} \times 100/2.23 \times 1.01 = -28.9^{\circ}$ bei sofortiger Ablesung, nach mehreren Stunden war diese Lösung in 2 Mol. n/10-NaOH fast inaktiv geworden.

Den Nitrokörper reduzierte man in 20 Tln. 12-n. HCl mit Zinn bei 0°. Beim Verwässern erhielt man entweder Prismen des salzsauren Amins oder quadratische Tafeln des Zinndoppelsalzes, das man wie üblich verarbeitete. Aus dem Hydrochlorid schied man mit Natriumacetat die freie Base in langen, farblosen Prismen ab und fällte sie aus 250 Tln. angesäuertem warmen Wasser ebenso um. Sie färbt sich mit Chrom-Schwefelsäure blauviolett, löst sich in Alkalien oder Säuren farblos.

Verlust bei 100°, 15 mm: 9.1%.

C₂₁H₂₃O₅N₃S (429). Ber. C 58.74, H 5.36, N 9.8. Gef. C 58.35, H 5.9, N 9.5.

⁶⁾ Ein Isomeres I ist beschrieben von H. Leuchs u. H. Zander, B. 56, 509 [1923].

⁷⁾ Diese Angaben sind der Dissertation von W. Halberstadt, Berlin 1912, entnommen.

Oxydation des Amins: 2.145 g in 60 ccm 3.6-n. H_2SO_4 hielt man mit 15 + 5 ccm 6-n. $CrO_3(24OH)$ 3–4 Stdn. bei 20–95°. Man isolierte 0.45 bis 0.6 g der gleichen Tafeln wie bei der Brucin-sulfonsäure II.

Verlust bei 105° (u. 120°), 15 mm: 15.1, 15.0, 14.5 %.

$C_{16}H_{20}O_7N_2S$ (384). Ber. C 50.00, H 5.21, S 8.33.

Gef. „ 49.75, „ 5.21, „ 8.27, 8.16.

$[\alpha]_{20}^{D}$ = –188°/d I.), –193°/d II.).

Hydrierung der Säure $C_{16}H_{20}O_7N_2S$ II.

0.457 g wasserfreie Substanz nahmen in 50 ccm Wasser mit 60 mg Platinoxyd in 6 Stdn. 52 statt 57 ccm (= 4 H) Wasserstoff auf. Man isolierte 0.22 g prismatische Säulen, die sich in 70 Tln. heißem Wasser lösten.

Verlust bei 15 mm, 95° (u. 125°): 3.9, 4.1 %, ber. für 1 H_2O : 4.4 %.

$C_{16}H_{24}O_7N_2S$ (388). Ber. C 49.48, H 6.19, S 8.26.

Gef. „ 49.29, 49.89, „ 6.20, 6.1 (M), „ 8.26 (M).

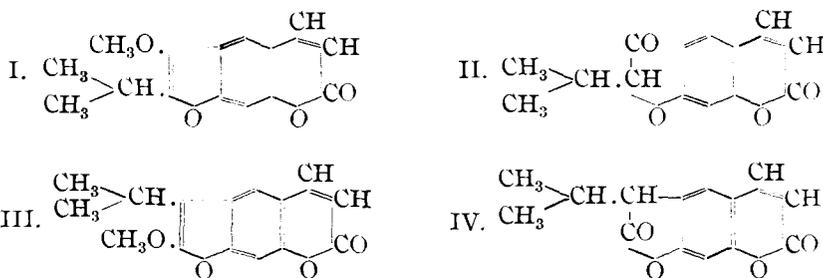
$[\alpha]_{20}^{D}$ = –0.36° × 200/1.15 × d = –62.6°/d I), –58.4°/d II).

151. Ernst Späth und Karl Klager: Über pflanzliche Fischgifte, II. Mittel.: Zur Konstitution von Peucedanin und Oreoselon (aus *Peucedanum officinale*).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 11. April 1933.)

In unserer ersten Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ haben wir für das Peucedanin und das Oreoselon die Formeln I bzw. II aufgestellt und das Verhältnis dieser Stoffe zueinander geklärt. Allerdings erlaubten damals unsere Versuchs-Ergebnisse noch nicht, die Formulierung III für das Peucedanin und IV für das Oreoselon vollkommen auszuschließen. Wir hofften, durch die Synthese der Verbindungen II und IV zwischen den



beiden Möglichkeiten entscheiden und unsere Abbau-Ergebnisse bestätigen zu können; doch haben die bisher durchgeführten synthetischen Versuche nicht das gewünschte Resultat geliefert. Dagegen ermöglichten uns neue analytische Befunde, nicht allein die schon l. c. wahrscheinlich gemachte Formel I bzw. II zu stützen, sondern diese endgültig zu beweisen.

¹⁾ E. Späth, K. Klager, C. Schlösser, B. **64**, 2203 [1931]. Wir zählen diese Arbeit als I. Mitteilung unserer Abhandlungsfolge „Über pflanzliche Fischgifte“.