

Gelbes Perchlorat: Man löst 0.1 g Keton in der Wärme in einer Mischung von 2 ccm 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und 18 ccm Wasser und läßt erkalten. Es scheidet sich dann das Perchlorat in langen, gelben Nadeln aus, die, wenn nötig, durch Umkrystallisieren aus verd. wäßriger Überchlorsäure unter Zusatz von Tierkohle gereinigt werden. Das reine Salz bildet goldgelbe, prismatische Nadeln; im pulverisierten Zustande ist es hellgelb gefärbt.

0.0783 g Sbst. (im Vakuum über Natronkalk getrockn.) verbraucht. 4.85 ccm n_{20}° -NaOH.

$C_{15}H_{13}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 31.06. Gef. $HClO_4$ 31.12.

Das Perchlorat gibt bei der Hydrolyse mit Wasser nach Schmp. und Misch-Schmp. das unveränderte Keton zurück. In Aceton löst sich das Salz leicht mit goldgelber Farbe; Eisessig löst in der Wärme mit orangefarbener Farbe. Versetzt man die Lösung des gelben Perchlorats in 70-proz. wäßriger Überchlorsäure mit wenig Wasser, so krystallisiert das isomere rosa-rote Salz aus.

Rosa-rotes Perchlorat: Man löst 0.1 g Keton in möglichst wenig 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und versetzt die gelb gefärbte Lösung unter Umrühren mit einigen Tropfen Wasser. Es scheidet sich dann das farbige Perchlorat in feinen, rosa-rot gefärbten Nadelchen aus, die auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden.

0.0644 g Sbst. verbraucht. 4.04 ccm n_{20}° -NaOH.

$C_{15}H_{13}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 31.06. Gef. $HClO_4$ 31.51.

Wasser hydrolysiert das Perchlorat zum freien Keton, das nach Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit dem Ausgangsmaterial ist. Aceton löst in der Kälte mit goldgelber, Eisessig in der Wärme mit orangefarbener Farbe. Aus der Lösung des rosa-roten Salzes in verd. heißer Überchlorsäure scheidet sich beim Erkalten das gelbe Perchlorat aus.

Bonn, Chem. Institut, im Oktober 1933.

350. Hermann Leuchs und Helmut Schulte Overberg: Über Benzal- und *C*-Benzyl-Derivate des Brucins und Strychnins, sowie ihrer Sulfonsäuren (Über Strychnos-Alkaloide, LXXVII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 24. Oktober 1933.)

Es ist das Verdienst von W. H. Perkin jun. und R. Robinson¹⁾, die Kondensationsfähigkeit des Strychnins und Brucins, wie verwandter, die Gruppe $N.CO.CH_2$ enthaltender Basen dieser Reihe als erste festgestellt zu haben. Die so gewonnenen Produkte waren jedoch, soweit uns zu Beginn der vorliegenden Versuche bekannt war, nicht weiter verwertet worden. In der letzten Zeit ist aber eine Arbeit von M. Kotake und T. Mitsuwa²⁾ erschienen, in der das Benzal-dihydro-strychnin, $C_{28}H_{28}O_2N_2$, mit Permanganat in Aceton zu den Stoffen $C_{28}H_{28}O_5N_2$, $C_{21}H_{22}O_3N_2$ und $C_{20}H_{22}O_5N_2$ oxydiert worden ist.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 987, 982, 998.

²⁾ A. 505, 203 [1933].

Unsere Versuche sollten zunächst entscheiden, ob bei der Bildung der Brucin- und Strychnin-sulfonsäuren (je 4 Formen einschl. eines Hydrats) mittels Mangandioxyds und schwefliger Säure der Eintritt von SO_3H in die mit Benzaldehyd reagierende Gruppe erfolgt, als die sicher zu Recht (a) N.CO.CH_2 angesehen wird. Jene Bindung wird nun ausgeschlossen, denn die Säuren I, II und III aus Strychnin gaben, wie die Base selbst, Benzal-Derivate, und da das sogen. Sulfonsäure-Hydrat IV genetisch mit dem Isoimeren III verbunden³⁾ ist, kann auch in IV der SO_3H -Rest nicht an dem fraglichen C-Atom haften. In der gegen Salpetersäure spezifisch empfindlichen Säure III, für die die Gruppe CO.CH:CH angenommen³⁾ wurde, ist aber Kondensation nur möglich, wenn das verwendete Alkali die Lücken-Bindung nach den β, γ -Atomen verschiebt, analog wie bei der Bildung des Brucinolons (b-Form), oder wenn die vermutete Spaltung des Äthers gleich so erfolgt: $\text{N.CO.CH}_2.\text{CH.CH:O} \rightarrow \text{N.CO.CH}_2.\text{CH:C}$. Dieser Fall scheint vorzuliegen: denn die Säure III verhielt sich passiv gegen Natrium-Amalgam.

Bei den Säuren aus Brucin kondensierten sich I und II glatt mit Benzaldehyd, auch III gab ein bisher allerdings noch nicht analysen-rein erhaltenes Benzal-Derivat. Die Säure IV konnte aus Material-Mangel nicht geprüft werden. Indes ist die Untersuchung überflüssig, da durch die CrO_3 -Oxydation aus IV dieselbe Abbausäure $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ entstanden war wie aus II, so daß in IV SO_3H am gleichen C wie in II sitzen muß, und auch für sie das α -Atom ausscheidet.

Eine weitere Reihe von Versuchen beschäftigt sich mit dem Abbau von Benzal-Derivaten durch Oxydation und berührt in dieser Hinsicht die Arbeit³⁾ der japanischen Chemiker. Wir haben mit der Einwirkung von Chromsäure begonnen, wofür die Stoffe aus Brucin geeigneter sind als die aus Strychnin. Es wurde so zunächst die Benzal-brucin-sulfonsäure I oxydiert. Man gewann 67% einer gut kristallisierten Säure mit der Drehung -163° , deren Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$ zeigte, daß sie analog der Hanssen- C_{16} -Säure zusammengesetzt ist. Chromsäure hatte also die Benzalgruppe unberührt gelassen, deren Anwesenheit auch beim Kochen mit Lauge durch Aldehyd-Geruch erkennbar war. Man konnte sie aber dadurch oxydabel machen, daß man sie in Benzyl verwandelte. Diese Reduktion erfolgt sehr leicht mit Natrium-Amalgam, wobei, im Gegensatz zur katalytischen Hydrierung, die ursprüngliche Lücken-Bindung des Brucins unangegriffen bleibt. Diese Reaktionsfähigkeit entspricht durchaus der Formulierung der Benzal-Derivate als α, β -ungesättigter Amide: a) $:\text{N.CO.C:CH.C}_6\text{H}_5$, und sie findet sich entsprechend bei allen anderen Benzal-Verbindungen, die wir untersucht haben, besonders auch beim Benzal-strychnin und -brucin.

Das Benzyl-brucin blieb ebenso amorph wie das Benzal-brucin¹⁾, auch die Salze waren nicht gut brauchbar: es wurde daher nur das schön kristallisierte Jodmethylat analysiert.

Hingegen ließ sich sowohl das Benzyl-strychnin wie das Benzyl-dihydro-strychnin samt ihren Jodmethylaten gut kristallisiert gewinnen.

³⁾ B. 66, 1164 [1933].

Diese Stoffe sind die eigentlichen Benzyl-Verbindungen der Alkaloide im Gegensatz zu dem sogen. Benzyl-(Methyl-)strychnin⁴⁾ u. s. f., die in der Tat einer um 1 Mol. Wasser reicheren Formel entsprechen und Betaine mit den Gruppen (a) :NH($\bar{C}O_2$) ($\overset{+}{N}$.R) (R = CH₂.C₆H₅; CH₃) darstellen.

In den C-Benzyl-Derivaten nun wurde dieser Rest durch Chromsäure unter Bildung von Benzoesäure (und Aldehyd) angegriffen, aber die Aufarbeitung hat daneben weder beim Benzyl-brucin, noch bei ihrer Sulfonsäure I, noch bei der benzylierten und sulfonierten Hanssen-Säure daraus bisher brauchbare Stoffe geliefert.

Aus Benzal-brucin gewann man nach der Oxydation mit Chromsäure die Benzal-Hanssen-Säure C₂₃H₂₄O₄N₂ als schwer lösliches Perchlorat; ihre Reduktion zur Benzylverbindung und deren Oxydation bleiben noch zu untersuchen.

Zum Unterschied von Chromsäure greift Permanganat in Aceton den Benzyl-Rest nicht an, und es tritt nur die Lücken-Bindung der Alkaloide in Reaktion. Diese lieferte uns beim Benzyl-strychnin zu 30% die Benzyl-strychninonsäure als gut krystallisierten Stoff. Ihre Formel C₂₈H₂₆O₆N₂ wurde dadurch sichergestellt, daß man sie mit Natrium-Amalgam zu der Benzyl-strychninolsäure, C₂₈H₂₈O₆N₂, reduzierte. Da diese offenbar der Strychninolon-Spaltung fähig ist, wird der Weg zu den benzylierten Stoffen der Gruppe dieses Abbauproduktes geöffnet.

Beschreibung der Versuche.

C-Benzyl-strychnin-sulfonsäure I.

1 MM. Benzal-Derivat⁵⁾ in 20 ccm Wasser reduzierte man bei 0° mit Natrium-Amalgam (3—4 Äquiv.). Das Produkt fällte man durch Eingießen in heiße, sehr stark verdünnte Salzsäure als farbloses, krystallines Pulver, das man im Exsiccator, dann bei 100°, 15 mm, trocknete, wobei es schnell gewichts-konstant wurde.

C₂₈H₂₆O₆N₂S (504). Ber. C 66.66, H 5.56. Gef. C 66.36, H 5.8.

$[\alpha]_D^{20} = -1.98^{\circ} \times 200/2.47 \times 1.01 = -159^{\circ}$ (in 2 Mol. n₁₀-NaOH).

C-Benzal- und -Benzyl-strychnin-sulfonsäuren II und III.

2 MM. Säure II⁶⁾ kochte man in 20 ccm Alkohol mit 0.5 g Benzaldehyd und 1 ccm 7.5-n. KOH 10 Min., wobei Nadeln des Kaliumsalzes fielen. Man saugte sie ab, löste sie in Wasser, goß zu 200 ccm heißer n₃₀-HCl, filtrierte die abgeschiedenen Nadeln kochend ab und laugte sie mit 150 ccm Wasser von 100° aus. Die gelbliche Verbindung löste man aus 50-proz. Alkohol zu Prismen um.

Verlust bei 95°, 15 mm: 9.8, 9.8%.

C₂₈H₂₆O₅N₂S (502). Ber. C 66.94, H 5.18. Gef. C 67.02, H 5.25.

$[\alpha]_D^{20} = -4.19^{\circ} \times 200/1.89 \times 1.01 = -439^{\circ}$ I., -441° II.) (in 2 Mol. n₁₀-NaOH).

⁴⁾ J. Tafel, B. **23**, 2732 [1890]; A. **304**, 53 [1899]; R. Robinson u. Mitarbeit., Journ. chem. Soc. London **1932**, 768. ⁵⁾ B. **66**, 745 [1935].

⁶⁾ Die Säuren II wurden von Hrn. A. Dornow dargestellt.

Die Reduktion geschah wie zuvor. Salzsäure fällt das Produkt zunächst schleimig; man erhitzte die verdünnte Flüssigkeit, bis sich derbe, zugespitzte Prismen gebildet hatten: 80 %.

Verlust bei 95°, 15 mm: 7.7%.

$C_{28}H_{28}O_5N_2S$ (504). Ber. C 66.66, H 5.56. Gef. C 66.64, H 5.8.

$[\alpha]_D^{20} = -1.44^0 \times 200/2.32 \times 1.01 = -123.3^0$ (wie oben).

0.75 g Säure III in 15 ccm Alkohol mit 1.5 g Benzaldehyd versetzte man in der Hitze tropfenweise mit 1 ccm 7.5-n. KOH und kochte die gelbe Lösung 5 Min. Bei 0° fiel ein in Wasser leicht lösliches, gelbes Pulver, das mit *n*-HCl 0.9 g gelben, amorphen Niederschlag gab.

Verlust bei 95°, 15 mm: 9.6, 9%.

$C_{28}H_{28}O_5N_2S$ (502). Ber. C 66.94, H 5.18, N 5.58.

Gef. ,, 66.50, ,, 5.52 (M), ,, 5.55.

Bei der Reduktion von 1.5 MM. in 30 ccm Wasser fiel das neue Natriumsalz leim-artig aus; es löste sich in mehr Wasser, die farblose Flüssigkeit war aber nur warm filtrierbar. Mit Salzsäure kam die freie Säure in amorphen Flocken: Schmp. 205° unter Aufschäumen.

Verlust bei 95°, 15 mm oder Hoch-Vak.: 9.5, 10.1%.

$C_{28}H_{28}O_5N_2S$ (504). Ber. C 66.66, H 5.56, 1H₂O 3.58.

Gef. ,, 66.79, ,, 5.77, ,, 3.5*, 3.4*.

* Bei 115—120°, 15 mm oder Hoch-Vakuum trat dieser weitere Verlust ein. Das Gewicht blieb dann ganz konstant. Er spricht für Anwesenheit von Hydroxyl, das durch Abspaltung etwa Lacton oder eine C:C-Bindung bilden mag.

C-Benzyl-strychnin.

Man löste 1.32 g Benzal-strychnin¹⁾ (3 MM.) in 26 ccm Methanol und 3 ccm *n*-HCl und behandelte bei 0—20° mit 12 g 2.3-proz. Natrium-Amalgam bis zur Entfärbung. Während der Umsetzung fügte man bis zu 9 ccm *n*-HCl zu, nachher noch mehr, trennte vom Metall, versetzte mit Ammoniak und weiter vorsichtig mit Wasser. Auf Reiben fielen 75 % farblose Blättchen, die man absaugte, in Chloroform aufnahm und aus absol. Alkohol zu meist 6-seitigen Blättchen umlöst: Schmp. um 65°, Aufschäumen gegen 90°; andere Präparate aus Methanol schmolzen bei 102—105° (Aufschäumen). Wenig löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion, ziemlich in Äther, leicht in Aceton. Die Salze sind in Wasser schwer löslich, krystallisieren aber nur aus verd. Alkohol gut.

Verlust der Base bei 50—70°, 15 mm: 7.8, 7.7%.

$C_{28}H_{28}O_2N_2$ (424). Ber. C 79.25, H 6.60. Gef. C 79.06, H 6.73.

$[\alpha]_D^{15} = -0.92^0 \times 200/2.43 \times d = -76^0/d$ (in absol. Alkohol).

Das Jodmethylat fiel bei der Bereitung in Aceton-Lösung in farblosen, 6-seitigen, flachen Prismen vom Zers.-Pkt. gegen 305°; etwas löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Verlust bei 100°, 15 mm: 3.6%. Ber. für 1H₂O 3.1%.

$C_{28}H_{28}O_2N_2, CH_3J$ (566). Ber. C 61.48, H 5.48. Gef. C 61.51, H 5.63 (M).

C-Benzyl-strychninon- und -strychninolsäure.

8 g rohes Benzyl-strychnin behandelte man in 200 ccm Aceton bei —10° bis 0° mit 5-mal 2 g Kaliumpermanganat (10 Äquiv). Ein weiteres Gramm wurde nicht mehr entfärbt. Das Aceton-Filtrat hinterließ kaum

noch Rückstand, während der Mangan-Schlamm, in schweflige Säure und Eis eingetragen, 8 g farbloses Pulver gab. Chloroform entzog der wäßrigen Mutterlauge nur wenig Harz.

Die 8 g laugte man mit 80 ccm kaltem Chloroform aus, wobei 3.2 g ungelöst blieben. Man zerlegte sie mit 2-n. NH_3 und Chloroform in neutrale und saure Stoffe und fällte diese durch Zugabe von Essigsäure in der Hitze krystallinisch: 1.75 g. Aus den 80 ccm Chloroform isolierte man ebenso unter Kochen der Ammoniumsalze mit Tierkohle 0.6 g Säure. Die Trennung war zeitraubend durch Emulsions-Bildung der Schichten, z. T. veranlaßt durch amorphe Flocken, die in gewissen Stadien ausfielen und dann abfiltriert wurden.

Die Säure löste man aus 20 Tln. heißem Eisessig zu 6-seitigen Prismen um: Sintern gegen 200° ; Schmp. $208-210^\circ$ (Aufschäumen).

Verlust $100-120^\circ$, 15 mm: 7.8, 6.5% (aus H_2O : 7.8, 8%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$ (486). Ber. C 69.13, H 5.35, N 5.76.
Gef. „ 68.73, —, „ 5.38, 5.57, „ 5.60.

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0.42^\circ \times 200/4.38 \times 1.01 = -19.0^\circ$ (in 1 Mol. n_{10}^{NaOH}) c = Säure.

Die Säure schmilzt, aus wäßriger Lösung gefällt, gegen 205° , wasser-frei bei 200° . Sie ist in Wasser, Chloroform, Aceton sehr wenig löslich, mehr in den warmen Alkoholen und krystallisiert daraus. $n\text{-KHCO}_3$ löste sie nur wenig, $n\text{-NH}_3$ aber leicht. Sie gibt die Otto-Reaktion, keine mit FeCl_3 . Die Reduktion nahm man bei 0° mit der Aufschlammung von 0.53 g Säure in 10 ccm Wasser vor; man gab 3 Äquiv. Natrium-Amalgam zu und ließ die Lösung nur schwach alkalisch werden. Das Produkt fällte man mit Essigsäure amorph und löste es aus 20 Tln. heißem Eisessig zu feinen, farblosen Nadeln um. Sie schmolzen von $220-223^\circ$. In Aceton, Chloroform sind sie schwer löslich, etwas mehr in den Alkoholen. $n\text{-NH}_3$ oder $n\text{-NaOH}$ nimmt leicht auf; aus dieser fällt bald ein farbloses Pulver — wohl des Benzylstrychninolons.

Verlust bei $100-120^\circ$, 15 mm: 12.05%.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$ (488). Ber. C 68.88, H 5.74. Gef. C 68.60, H 5.89.

C-Benzyl-dihydro-strychnin.

Man reduzierte 1 MM. Benzal-Derivat²⁾ in alkohol. Suspension mit Überschuß von Natrium-Amalgam unter Zufügung äquivalenter Mengen $n\text{-HCl}$. Das Produkt fiel beim Verwässern zuerst als Harz, erstarrte dann aber: Schmelzbereich $80-100^\circ$. Es war in organischen Mitteln meist leicht löslich; aus eingeeengtem Äther kamen langsam farblose, verdruste Prismen: Schmp. $187-189^\circ$ (evakuiert. Röhrchen).

Kaum Verlust bei 110° , 15 mm.

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$ (426). Ber. C 78.88, H 7.05. Gef. C 78.48, H 7.10 (M).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13.4^\circ/d$ (in absol. Alkohol).

Das Jodmethylat fiel bei der Bereitung in Aceton-Lösung langsam in 6-seitigen Täfelchen, die um 310° (unt. Zers.) schmolzen, löslich in Alkohol, warmem Aceton und heißem Wasser.

Kein Verlust bei 100° , 15 mm.

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (568). Ber. C 61.27, H 5.82. Gef. C 60.87, H 5.98 (M).

Oxydation von Benzal-brucin¹⁾.

5.2 g salzsaures Salz zerlegte man mit Lauge und Chloroform, das man verdampfte und nach Aufnehmen des Restes in 120 ccm 3.6-n. H₂SO₄ durch Evakuieren völlig entfernte. Dann gab man bei 40–90° 40 + 10 + 10 ccm 6-n. CrO₃ zu (36 Äquiv.). Es trat Geruch nach Benzaldehyd auf, und es fielen 0.4 g rotes Chinon, das nicht mehr verschwand. Man arbeitete wie sonst auf und fällte aus der chrom- und barium-freien, kaum Ammoniak enthaltenden Endlösung durch 7 ccm 2-n. HClO₄ 1.2 und 0.3 g farblosen, pulverigen Niederschlag. Man löste ihn aus kaltem oder warmem Wasser mit nachherigem Ansäuern um.

Verlust bei 20° (u. 105°), 15 mm: 8.7, 11.1, 9.7%.

C₂₃H₂₄O₄N₂, HClO₄ (492.5). Ber. C 56.04, H 5.07, N 5.68.
Gef. „ 55.84, 56.10, „ 5.48, 5.3, „ 5.55, 5.65.

[α]_D²⁰ = –229°/d (0.7% in Wasser).

Das Salz entwickelt, mit Alkali gekocht, Benzaldehyd; es ist in Aceton leicht löslich; sintert von 70–140° zusammen; getrocknet, schmilzt es bei 240–245° gelb unter Aufschäumen.

C-Benzyl-brucin und -dihydro-brucin.

3 g umgelöstes HCl-Salz des Benzal-Derivates¹⁾ schlammte man in Alkohol auf und behandelte es bei 0–20° mit 2.3-proz. Natrium-Amalgam, bis eine farblose Lösung (NaCl!) entstanden war. Man säuerte schwach an, verdampfte den Alkohol und zerlegte mit 3-n. NH₃ und Chloroform. Dessen Rest löste sich völlig in reichlichen Mengen kalten Äthers, kristallisierte aber daraus nicht, ebensowenig aus anderen Mitteln, auch nicht mit 2-n. HClO₄.

Der Stoff bildete ein fast farbloses, alkalisch reagierendes Pulver. Mit Jodmethyl in kaltem Aceton fielen sofort feine, farblose Nadeln des Jodmethylats. Das Salz schmilzt bei 255–258° braun-blassig, ist auch in warmem Wasser schwer löslich.

Verlust 15 mm, 95° (u. 110°): 10.1%.

C₃₀H₃₂O₄N₂, CH₃J (626). Ber. C 59.42, H 5.59, N 4.47.
Gef. „ 59.02, „ 5.73, „ 4.39.

Die Oxydation des Benzyl-brucins mit 30 Äquiv. Chromsäure lieferte nichts Verwertbares.

Die katalytische Hydrierung von 1 MM. Benzal-brucin-Hydrochlorid in 10 ccm Wasser mit 60 mg Platinoxid führte in 5 Stdn. zur Aufnahme von 4 H-Atomen. Die isolierte Base war amorph, ebenso das Jodmethylat.

Benzal- und Benzyl-brucin-sulfonsäure I (Schulte Overberg).

11.5 g Säure I⁷⁾ (mit 20% Wasser) wurden in 40 ccm n-NaOH und 100 ccm Alkohol mit 6 g Benzaldehyd 1 Stde. gekocht. Aus der getrübbten, tiefgelben Lösung fielen mit 45 ccm n-HCl gelbe, lange Prismen, die man mit Alkohol und Äther auslaugte. Die gebliebenen 6.05 g zog man noch mit

⁷⁾ B. 66, 746 [1933] oben muß es heißen statt: „Mischung von 40 R.-Th. Wasser und 8 R.-Th. Aceton“: „8 R.-Th. Wasser und 40 R.-Th. Aceton“.

120 ccm heißem Wasser aus. Man löste dann aus 75-proz. Alkohol oder aus 1500 Tln. Wasser von 100⁰ um oder fällte die alkalische Lösung mit Säure.

Verlust bei 95⁰, 15 mm: 12.2%.

$C_{30}H_{30}O_7N_2S$ (562). Ber. C 64.04, H 5.34, N 4.98.

Gef. „ 64.10, „ 5.49, „ 4.91.

$[\alpha]_D^{25} = -3.20^0 \times 200/2.73 \times 1.01 = -232^0$ (in 2 Mol. $n/_{10}$ -NaOH).

Reduktion: 6 g Benzal-Körper wurden wie sonst in wäßriger Lösung mit Amalgam behandelt; das durch Säure abgeschiedene, farblose Produkt (4.5 g) fällte man aus n -NaOH mit n -HCl zu langen Prismen um.

Verlust 95⁰, 15 mm: 9.3, 9.0, 9.3%.

$C_{30}H_{32}O_7N_2S$ (564). Ber. C 63.83, H 5.64. Gef. C 63.92, H 5.80.

$[\alpha]_D^{25} = -1.99^0 \times 200/2.69 \times 1.01 = -146.3^0$ (wie oben).

Bei der Oxydation in essig-schwefelsaurer Lösung mit 33 Äquiv. Chromsäure wurde außer wenig Benzoesäure kein krystallisierter Stoff erhalten.

Oxydation: 8.8 g wasser-freies Benzal-Derivat schlämmte man in 20 R.-Tln. 50-proz. Essigsäure und 2 R.-Tln. Schwefelsäure auf, erhitzte mit 47 ccm 6- n . CrO_3 45 Min. auf 80⁰ und weiter mit 15.7, 15.7 und 5 ccm (32 Äquiv.). Äther entzog der Lösung fast nur Essigsäure. Beim Stehen kamen aus ihr 3 g Krystalle ($\alpha = -196^0$ und -180^0). Man löste sie in 110 ccm $n/_{10}$ -NaOH und schied sie durch Säure als 4-seitige, fast rechtwinklige Tafeln (2.3 g mit $\alpha = -162^0$) wieder ab: das Rohprodukt enthielt also wohl einen stärker links drehenden Stoff (Derivat der C_{19} - oder C_{17} -Säure?). Die übliche Aufarbeitung der ersten Mutterlauge gab noch 1.6 und 1.3 g Krystalle. Die neue Säure trat in 2 verschiedenen Formen auf, die beim Umfällen aus 150 R.-Tln. $n/_{30}$ -NaOH durch Animpfen in einander übergeführt werden konnten, nämlich: 1) Quader oder Tafeln.

Verlust bei 95⁰, 15 mm: 12.8, 12.4, 13.3%; $[\alpha]_D^{25} = -3.63^0 \times 200/4.4 \times 1.01 = -163.4^0$ (in 1 Mol. $n/_{10}$ -NaOH).

2) Nadeln und derbere, zugespitzte Prismen.

Verlust: 7.3%; $[\alpha]_D^{25} = -163.8^0$.

$C_{23}H_{24}O_7N_2S$ (472). Ber. C 58.47, H 5.08, N 5.93.

Gef. „ 57.77, 58.16, „ 5.62, 5.11, „ 5.80.

Mit heißen Laugen trat Benzaldehyd-Geruch auf. Nach dem passiven Verhalten gegen Semicarbazid und Bariumperoxyd lag nicht das Benzal-Derivat der C_{17} -Säure vor. Zur Benzyl-Verbindung der Haussen- C_{16} -Sulfonsäure reduzierte man mit Natrium-Amalgam in wäßriger Lösung. Beim Übersäuern kamen 90% verfilzte Nadeln, die man ebenso umfällte.

Verlust bei 95⁰, 15 mm: 3.5%.

$C_{23}H_{26}O_7N_2S$ (474). Ber. C 58.23, H 5.48. Gef. C 58.36, H 5.70.

$[\alpha]_D^{25} = -2.25^0 \times 200/4.28 \times 1.01 = -104^0$ (in 1 Mol. $n/_{10}$ -NaOH).

Die CrO_3 -Oxydation lieferte nur Benzoesäure als krystallisiertes Produkt.

Benzal- und C -Benzyl-brucin-sulfonsäure II (Dornow).

Die Kondensation geschah wie bei dem Derivat I. Das Produkt reinigte man durch Ausziehen mit Äther und heißem Wasser, fällte es aus n - NH_3

um und krystallisierte es 2-mal aus 50-proz. Alkohol zu gelben, rechtwinkligen Prismen und Tafeln.

Verlust bei 95°, 15 mm: 6.6%.

$C_{30}H_{30}O_7N_2S$ (562). Ber. C 64.04, H 5.34. Gef. C 64.09, H 5.18.

$[\alpha]_D^{20} = -4.27^\circ \times 200/2.18 \times 1.01 = -386.5^\circ$ (in 2 Mol. n_{10} -NaOH).

Das Produkt der Amalgam-Reduktion wurde krystallin erhalten, als man es in *n*-NaOH löste, Alkohol zufügte und in der Hitze kongo-sauer machte. Beim langsamen Abkühlen fielen 80% farblose Tafeln.

Verlust 95°, 15 mm: 6.6%.

$C_{30}H_{32}O_7N_2S$ (564). Ber. C 63.83, H 5.64. Gef. C 63.96, H 5.86.

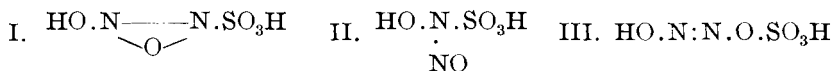
$[\alpha]_D^{20} = -1.48^\circ \times 200/2.62 \times 1.01 = -112^\circ$ (wie oben).

351. Ernst Weitz und Fritz Achterberg: Zur Kenntnis der stickoxyd-schwefligen Säure (I. Mittel.¹⁾).

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Halle u. Gießen.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1933.)

Die in freiem Zustande unbekannte stickoxyd-schweflige Säure, deren Alkalisalze nach Pelouze durch Addition von Stickoxyd an Alkalisulfite entstehen²⁾, wird heute im allgemeinen durch die „Isonitramin“-Formel (I) von Hantzsch³⁾ ausgedrückt. Raschig⁴⁾ hat früher die nur wenig davon verschiedene Formel II aufgestellt, sie aber dann zugunsten von I verlassen.



Diese Konstitutionsformel stützt sich hauptsächlich auf das Verhalten der Stickoxyd-Sulfite bei der Reduktion, die, je nach dem angewandten Mittel, zu Hydrazin, Hyponitrit und Amido-sulfonsäure oder Hydrazin-sulfonsäure führt⁵⁾.

Divers und Haga, die das Auftreten von Hyponitrit festgestellt hatten, glaubten daraus folgern zu dürfen, daß der Atomkomplex der untersalpetrigen Säure schon fertig in den Stickoxyd-Sulfiten enthalten sei, und schrieben ihr daher — im Gegensatz zu Hantzsch — die Konstitution III zu⁶⁾. Von

¹⁾ vergl. F. Achterberg, Dissertat. Halle 1926. Über die Hauptergebnisse dieser und der auf S. 1728 folgenden II. Mitteilung habe ich im Rahmen eines Vortrags „Aus der Chemie der Stickoxyde“ am 12. Mai 1928 in Halle beim Bezirks-Verein Sachsen-Anhalt des Vereins Deutscher Chemiker und am 22. Mai 1930 in Frankfurt beim Bezirks-Verein Frankfurt des Vereins Deutscher Chemiker berichtet. Weitz.

²⁾ Pelouze, Ann. Chim. Physique [2] **60**, 151 [1835]. Andere Bildungsweisen vergl. Raschig, „Schwefel- und Stickstoff-Studien“ (1924), S. 159; die kürzlich von Gehlen, B. **64**, 1267 [1931], angegebene Entstehung von Stickoxyd-Sulfit bei der Einwirkung von NO auf alkalische Hydrosulfid-Lösung kommt auf eine Bildung aus NO und (zwischen durch entstandenem) Sulfid hinaus.

³⁾ B. **27**, 3266 [1894], **28**, 2753 [1895], **38**, 1044, 3081 [1905].

⁴⁾ A. **241**, 232 [1887]; Schwefel- und Stickstoff-Studien [1924], S. 111.

⁵⁾ Divers u. Haga, Journ. chem. Soc. London **47**, 203 [1885], **69**, 1610 [1896]; Duden, B. **27**, 3498 [1894]; Raschig, l. c. [1924], S. 115.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **67**, 1098 [1895], B. **28**, 1001 [1895], **38**, 1874 [1905].