

Styphnat: Orangegelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 144—145°.

0.0909 g Sbst.: 0.1871 g CO₂, 0.0371 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 761 mm).

C₂₀H₁₉O₈N₃. Ber. C 55.93, H 4.46, N 9.79. Gef. C 56.11, H 4.57, N 9.74.

Trinitro-benzol-Derivat. Hellgelbe Nadeln aus absol. Alkohol, Schmp. 167—168°.

0.0835 g Sbst.: 0.1839 g CO₂, 0.0370 g H₂O.

C₂₀H₁₉O₈N₃. Ber. C 60.45, H 4.79. Gef. C 60.06, H 4.94.

1.2.6.8-(1.3.7.8-) Tetramethyl-phenanthren(?): Fraktion 2 der Dehydrierungs-Produkte war eine zähe Flüssigkeit mit schwach blauer Fluorescenz. Durch wiederholte Destillation wurde sie in 3 Fraktionen geteilt, von denen die beiden niedriger siedenden hauptsächlich aus 1.2.5.7-Tetramethyl-naphthalin bestanden. Die höher siedenden Anteile (0.95 g) wurden über Natrium destilliert. Sie lieferten dann ein dunkelbraun gefärbtes Pikrat: Nadeln aus absol. Alkohol; Schmp. 177°.

Titration: 0.0635 g Sbst. erfordert. 2.10 ccm $n/2 \times 0.0131$ Ba(OH)₂.

C₂₄H₂₁O₇N₃. Mol.-Gew. Ber. 463, gef. 462.

Reaktion von Keto-manoyloxyd mit Ameisensäure-ester: Zur Lösung von 0.5 g Oxyd in 3 ccm absol. Äther wurde 1 ccm Ameisensäure-amyloxyd hinzugefügt. Dann wurden einige kleine Stückchen Natrium eingetragen, das Gemisch gut geschüttelt, 30 Min. sich selbst überlassen, dann erwärmt und genügend Alkohol hinzugegeben, um das übriggebliebene Natrium zu lösen. Das Gemisch wurde schließlich mit Essigsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser ausgewaschen, abgetrennt und mit Alkohol verdünnt. Zusatz von Eisenchlorid-Lösung zu der Lösung in Alkohol-Äther bewirkte eine dunkel gelbrote Färbung.

56. Hermann Leuchs und Hans Beyer:

Einige Versuche mit Abkömmlingen des Neo-brucidins und Neo-strychnidins, nebst Bemerkungen zur Konstitutionsfrage der Neo-Formen (Über Strychnos-Alkaloide, LXXXV. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 12. Januar 1935.)

Der Übergang des Strychnins und der verwandten Basen in die isomeren Neo-Formen kommt so zustande: Die quartären (b) N-Salze¹⁾ werden durch Kali in Methanol aufgespalten, wobei nach $:CN(CH_3)X \rightarrow :C(OCH_3)CH_3.N$: tertiäre Basen entstehen. Diese Stoffe, z. B. das sog. Methoxy-(b)N-methyl-chano-dihydro-neo-strychnidin, geben mit Säuren erhitzt unter CH₃(OH)-Verlust wieder quartäre Salze, die von den ursprünglichen verschieden und ihnen isomer sind, aber identische Dihydro-Derivate liefern. Dies zeigt, daß die Isomerie nur auf einer verschiedenen Lage der C:C-Bindung beruht, die in der Neo-Anordnung auch in den Methoxyl-Körpern anzunehmen ist. Denn sie geben nicht nur die quartären Neo-Salze, sondern entstehen auch aus ihnen.

¹⁾ W. H. Perkin, Robinson u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 1927, 1642.

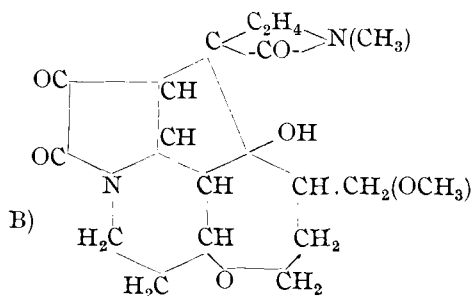
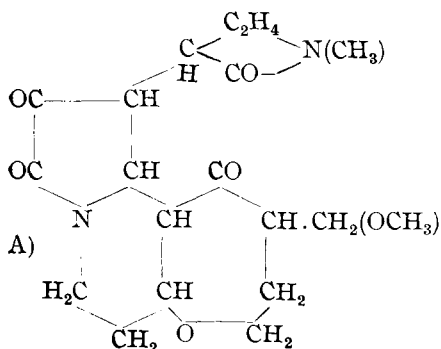
Der neue Ort der Lücken-Bindung schien nun sicher festgelegt durch das Ergebnis der Oxydation des Neo-strychnidins, $C_{21}H_{24}ON_2$, zum Strychnidon, $C_{21}H_{24}O_3N_2$ ²⁾. Dieses wurde als Diketon angesehen, da es neben einem Monoxim, (vermeintlich) ein Di-semicarbazon geliefert hatte, woraus sich obige Deutung ergab, während das amorphe Brucidon ($C_{23}H_{28}O_5N_2$?)¹⁾ aus Neo-brucidin nur in ein kristallisiertes Mono-semicarbazon verwandelt wurde.

Durch ähnliche Oxydation entstanden aus Methoxymethyl-dihydro-neo-brucidin 2 isomere Stoffe $C_{25}H_{34}O_6N_2$ (Y und Z)³⁾, denen wir das analoge, offenbar einheitliche Produkt aus Methoxymethyl-dihydro-neo-strychnidin hinzufügten, das als Salz $C_{23}H_{30}O_4N_2, HClO_4$ ⁴⁾ abgeschieden wurde.

Die Y- und Z-Basen sollten nach der Theorie der englischen Chemiker ebenfalls Diketone sein: Acetanhydrid veränderte Y nicht, Semicarbazid gab ein Harz, Methyljodid lagerte sich an Y an, während der neutral reagierende Z-Körper sich dabei passiv verhielt.

Die Untersuchung der Y- und Z-Stoffe mußte auch Auskunft über die Lage der C:C-Bindung im Neo-brucidin u. s. f. geben. Auffallend ist nun schon die Entstehung von 2 Isomeren, für die eine Diketon-Formel keine Ursache erkennen läßt. Weiter ihre neutrale Reaktion. Denn während das (a)N-Atom anilin-ähnlich, nicht-basisch wirkt, mußte in Diketonen das (b)N Lackmus-Bläuung veranlassen und wohl auch in beiden Fällen Jodmethan anlagern können.

Unsere CrO_3 -Oxydationen der Base Z (und des Z-Y-Gemisches)⁴⁾ zeigten nun, daß nach Neutralisation des (a)N-Atoms das (b)N weder basisch noch salzbildend ist. Sie führten nämlich durch Dioxo-nucidin-Abbau zu einem Stoff $C_{19}H_{26}O_6N_2$, in dem das (a)N an CO gebunden ist. Demnach müßte das (b)N als einziges salzbildendes geblieben sein. Aber das Produkt vereinigte sich weder als solches, noch als Mono-semicarbazon oder Oxim mit Mineralsäuren, so daß kaum eine andere Formel in Frage kommt als A, zumal auch die Abspaltung von $CH_3(OH)$ aus :C(OCH₃) und N(CH₃).HSO₄ zu quartären Salzen in dem sauren Medium ausgeblieben war:



Als Einwand bleibt jedoch, daß der Stoff nur ein Mono-, kein Di-semicarbazon bildete, auch bei der Hydrierung nicht mehr als 2 H-Atome aufnahm.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 1613.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 1647.

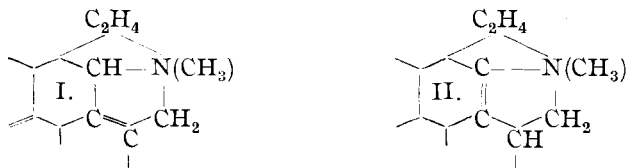
⁴⁾ B. **66**, 1384 [1933].

Zu bemerken ist, daß nach der sog. Diketon-Formel der Y-Z-Basen sogar ein Tri-semicarbazon und Anlagerung von bis zu 6-H-Atomen zu erwarten gewesen wären. Als Ausweg bleibt eine Formel B, die allen Verhältnissen Rechnung tragen und durch eine solche Isomerisierung unter 5-Ring-Schluß auch die Y- und Z-Formen erklären könnte.

Inzwischen hat sich nun auch R. Robinson mit L. H. Briggs⁵⁾ wieder mit dem Strychnidon beschäftigt und nachgewiesen, daß das vermeintliche Di-semicarbazon daraus ein durch das N-reiche Hydrazo-dicarbonamid verunreinigtes Mono-carbazon war, womit diese Stütze der Diketon-Formel wegfällt.

Eine weitere Erkenntnis brachte ihnen die glatt verlaufene Oxydation des Methoxymethyl-chano-dihydro-neo-strychnins, $C_{23}H_{28}O_3N_2$, durch Perbenzoesäure zum Methoxymethyl-chano-dihydro-strychnon, $C_{23}H_{28}O_5N_2$. Das Produkt erwies sich nämlich ebenso wie unser C_{19} -Stoff als neutral. Da das (a)N-Atom in ähnlicher Weise durch CO (nur nach der anderen Seite) neutralisiert ist, mußte auch das (b)N-Atom in Form einer Amid-Gruppe angenommen werden. Die Keton-Gruppe aus obiger Formel A ließ sich in diesem Falle durch ein Monoxim und *p*-Nitrophenyl-hydrason nachweisen.

Erstaunlich ist nur, und deshalb behandeln wir die Frage so ausführlich, daß die Autoren zwar ein b-Säure-amid als gegeben ansehen, aber zugleich behaupten: „the formation of a keto-amid in this reaction, in any case, confirms the occurrence of the group $C:C.CH.N(CH_3)$ in the neo-strychnine series“. Wir schließen vielmehr aus der Bildung von $:CH.CO.CO.N(CH_3)$ auf die Anordnung $CH.CH:C.N(CH_3)$, so daß die Lage der C:C-Bindung in den Neo-Isomeren durchaus nicht die bisher und auch jetzt noch von R. Robinson und Mitarbeitern angenommene I ist, die weiter als allylaminartige bezeichnet wird, sondern, die um ein C-Atom weiter geschobene II.



Bei normalem Verlauf der Oxydation ist kaum etwas anderes zu folgern, und auf die Robinsonsche Teil-Struktur I kann man nur kommen, wenn man eine Oxydation von $C:C.CH.N(CH_3)$ zu $:C:C.C(OH).N(CH_3)$ und $C:C(OH).CO.N(CH_3)$ mit Umlagerung in $CH.CO.CO.N(CH_3)$ für bevorzugt hält vor dem Angriff der C:C-Bindung.

Ebensowenig verstehen wir die Behauptung „it is now evident, that methoxylation of $:C.N(CH_3)X$ (b) does not occur with the formation of a part structure $(CH_3O).C.C:C.CH_2.N(CH_3)$, for in this case, methoxymethyl-dihydro-strychnon and -strychnan would give formamid-derivatives; with $(CH_3O).CH.CH.CO.(CHO).N(CH_3)$ “⁶⁾. Indes ist doch der Übergang in

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1934, 590.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1934, 592.

$(\text{CH}_3\text{O})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO} \begin{array}{c} | \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \end{array}$ der gegebene. Wenn man aber die nach uns vorhandene Gruppe $(\text{CH}_3\text{O})\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)$ an der Doppelbindung oxydiert, kommt man zu dem Amid $(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO} \begin{array}{c} | \\ \text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \end{array}$, das in der Tat kein Formyl-Derivat ist, und dessen Bildung für die Anlagerung von OCH_3 an ein CH_2 spricht.

Nach unserer Meinung ist also zugleich mit der Aufspaltung an der $(\text{CH}_3)\text{N}-\text{CH}_2(\text{b})$ -Gruppe die C:C-Bindung von dem seitlichen 7-gliedrigen Oxyd-Ring in den Hexamethylen-Ring gewandert. Bei unseren Versuchen haben wir uns bemüht, in dem Dioxy-methoxymethyl-neo-dihydro-strychnidin⁴⁾ die typischen Gruppen nachzuweisen. Aber weder gelang die Darstellung eines Jodmethylats, noch die eines Semicarbazons, noch die Reduktion nach Clemmensen. Soweit nicht das Ausgangssalz (z. T.) zurückgewonnen wurde, waren harzige, meist verfärbte Stoffe entstanden. Bei der katalytischen Reduktion beteiligte sich offenbar der aromatische Kern, aber auch hier wurde kein brauchbares Ergebnis erzielt.

Die entsprechenden Derivate des Brucidins, die Dioxy-methoxymethyl-Basen Y und Z, hatten wir mit Chromsäure oxydiert⁴⁾. Es wurde nun festgestellt, daß der reine Y-Stoff dabei nicht oder nur sehr wenig des krystallisierten Stoffes $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$ liefert, während die Z-Base in ihn bis zu 50% übergeht. Daher ist auch der Übergang des anscheinend leicht weiter oxydierbaren Y-Körpers in das Isomere durch Wirkung von Säure auszuschließen. Ob solche Umwandlungen möglich sind, und ob durch alkalische oder saure Mittel, bliebe noch zu prüfen.

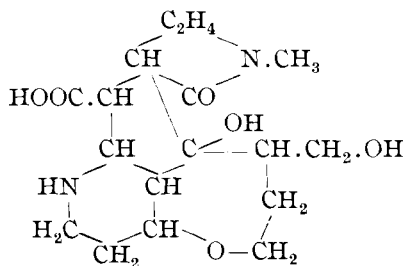
Der Stoff $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$, den wir als Dioxy-methoxymethyl-neo-3.2-dioxo-nucidin bezeichnet haben, mußte als Äther hydrolysierbar sein. In der Tat wurde daraus mit 8.8-n. HBr bei 100° eine gut krystallisierte Substanz $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ gewonnen, die methoxyl-frei war und sich ebenso wenig wie das Ausgangsmaterial mit Mineralsäure verband. Als Nebenprodukt gewann man sehr wenig eines Stoffes $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Die Reaktion war also so verlaufen:



Das alkoholische Hydroxyl ließ sich durch Acetylierung nachweisen. Da nur ein Rest aufgenommen wurde, scheint kein zweites OH, wenn nicht ein tertiäres, vorhanden zu sein.

Die Hydrierung führte ebenso wie beim Methyläther zur Aufnahme von nur 2 H-Atomen; dies wird dem Übergang der Dioxo-nucidin-Gruppe $\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}$: in $\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{N}$: entsprechen. In der Tat gewann man nun mit Acetanhydrid ein Di-acetyl-

Derivat. Während so die Keto-Gruppe nachzuweisen war, blieb ihre Umsetzung mit Semicarbazid und Hydroxylamin aus, die doch beim Methyläther eingetreten war. Ferner war auffallend, daß die CrO_3 -Oxydation, die den Rest $\text{CH}_2(\text{OH})$ in CO_2H überführen sollte, mit Abspaltung von CO_2 , wenn die Formel A) vorlag, sehr langsam vor sich ging, und



wohl mehr den nicht sehr beständigen Dioxo-nucidin-Teil angriff. Dem in geringer Menge erhaltenen, aber gut kristallisierten Produkt müssen wir nach der Analyse die umstehende Formel $C_{17}H_{26}O_6N_2$ geben.

Eine besondere Reaktion scheint noch das Dihydro-Derivat $C_{19}H_{28}O_6N_2$ des Methyläthers zu zeigen. Denn durch heiße HBr-Säure trat nicht nur, wie bei diesem, Verseifung der $CH_2(OCH_3)$ -Gruppe ein, sondern es wurde außerdem 1 Mol. Wasser abgespalten. Dabei mußte, da sich beide Stoffe nur durch den Austausch von CO gegen CH(OH) unterscheiden, dieses Hydroxyl beteiligt sein. Es liegt nahe anzunehmen, daß es sich veräthert hat mit dem tertiären Hydroxyl der Formel B). Es würde dann eine 2-atomige Brücke aus C und O 2 C-Atome des 5-Ringes verknüpfen, wobei die sterischen Möglichkeiten zu beachten wären.

Das Anhydrid kann nun in der Tat nur ein Acetyl aufnehmen. Daraus geht hervor, daß das nicht veresterbare Hydroxyl beteiligt sein wird. Denn da sich der Stoff $C_{18}H_{24}O_5N_2$ gegen angeregten Wasserstoff passiv verhält, kann die Anhydrierung weder durch den Übergang $CH(OH).CH \rightarrow CH:C$, noch durch Verätherung eines enolisierten Carbonyls $C(OH):C$ erklärt werden. Einen weiteren Hinweis brachte die wiederholte Behandlung des Dihydroderivates des mit HBr-Säure verseiften Methyläthers mit diesem Reagens. Nun wurde auch hier Wasser abgespalten, und man gewann denselben Stoff $C_{18}H_{24}O_5N_2$ wie auf dem anderen Wege.

Beschreibung der Versuche.

Dioxy-methoxymethyl-dihydro-neo-3.2-dioxo-nucidin.

1) Darstellung: Bei der Oxydation der sog. Y-Base aus Brucidin (Schmp. 188—190°) blieb der CrO_3 -Verbrauch nicht stehen. Aus 4 g ließ sich nach Zugabe von 30—36 Äquiv. CrO_3 bei 70—80° nur eine sehr geringe Menge unreines Dioxo-nucidin-Derivat isolieren. Sie kann zudem aus noch beigemengter Z-Base (Schmp. 112—115°) stammen, die, ebenso behandelt, bis zu 50% kristallisiertes Produkt lieferte.

2) Verhalten gegen Salzsäure: Man löste den Stoff in warmem Methanol und reichlich 12-n. HCl. Es fielen in der Kälte Tafeln, die ohne Waschen neutral reagierten und HCl-frei waren.

3) Verseifung: Man hielt 1 g des Körpers $C_{19}H_{26}O_6N_2$, in 20 ccm 8.8-n. HBr gelöst, 2 Stdn. bei 100°, kochte dann kurz auf und dampfte im Vakuum-Kolben ein. Den Rest erhielt man aus Methanol in Form derber, rechtwinkliger und rhombischer Tafeln (0.9 g) vom Schmp. 309—312° (unt. Zers.). Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in den Alkoholen und Aceton, sehr schwer in Chloroform. Aus Wasser erhält man durch Einengen neutrale, derbe Rhombo- und Polyeder.

Kaum Verlust bei 120°, 15 mm.

$C_{18}H_{24}O_6N_2$ (364). Ber. C 59.34, H 6.59, N 7.7, OCH_3 0.
Gef. „ 59.33, „ 6.60 (M), „ 7.6 (M), „ 0.

$[\alpha]_D^{20} = +1.08^\circ \times 200/1.427 \times 1 = +151.4^\circ$ I.) (in Wasser), Probe aus H_2O umkryst.: +156.1° II.) (in Wasser) = +2.15° \times 200/2.03 \times 1.06 = +200° I.) (in Eisessig), +203.8° II.) (in Wasser).

Aus dem ersten Methanol-Filtrat kamen beim Stehen noch Büschel feiner Nadeln. Sie ließen sich auf Grund ihrer geringen Löslichkeit in Wasser vom beigemengten Hauptprodukt trennen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gewann man 10 mg brom-haltige, feine, farblose Nadeln.

Erst nach Erhitzen mit Lauge war fällbares Brom vorhanden.

Verlust bei 100°, 15 mm: 0.7%.

$C_{18}H_{23}O_5N_2Br$ (427). Ber. C 50.58, H 5.38.

Gef. ,, 51.06, ,, 5.53 (M.).

Umsetzungen des Dioxy-oxymethyl-dihydro-neo-dioxo-nucidins.

1) Acetylierung: Man kochte 0.18 g mit 5.4 ccm Acetanhydrid 2 Stdn., dampfte im Vakuum-Kolben ein und nahm den Rest in Methanol auf. Daraus fielen 0.13 g farblose, feine Prismen vom Schmp. 261—262° (Aufschäumen). Sie sind in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Aceton und Chloroform. Reaktion neutral.

Verlust bei 100°, 15 mm: 1.6%.

$C_{26}H_{26}O_7N_2$ (406). Ber. C 59.11, H 6.40, N 6.89.

Gef. ,, 59.08, ,, 6.39 (M), ,, 6.35 (M).

$[\alpha]_D^{20} = +0.72^\circ \times 200/0.626 \times 1 = +230^\circ$ (in Wasser) I.), $+231.5^\circ$ (in Eisessig).

2) Die Versuche, ein Oxim, Semicarbazon, Bromierungs-Produkt oder eine Benzal-Verbindung darzustellen, ergeben keine Veränderung des Ausgangsmaterials, das u. a. durch Schmp. und Drehung identifiziert wurde.

3) Hydrierung: 0.18 g C_{18} -Stoff nahmen in 10 ccm Wasser mit 50 mg Platinoxid 2 H-Atome auf. Man dunstete im Exsiccator ein. Die Lösung des Restes in Methanol schied 0.15 g derbe, rhombische Tafeln vom Schmp. 271—272° ab. Sie reagieren neutral, sind leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Aceton und Chloroform.

Verlust bei 100°, 15 mm: 7.96%; ber. für 2 H_2O : 7.8%.

$C_{18}H_{28}O_6N_2$ (366). Ber. C 59.00, H 7.10.

Gef. ,, 59.20, ,, 7.10 (M).

$[\alpha]_D^{20} = +0.89^\circ \times 200/1.58 \times 1 = +112.7^\circ$ I.), $+112.8^\circ$ II.) (in Wasser).

Das wie zuvor dargestellte Di-acetyl-Derivat kam aus Methanol in rechtwinkligen Tafeln und Quadern vom Schmp. 232—233°. Ausbeute 80%. Reaktion neutral. Leicht löslich in Wasser, Aceton, Chloroform, schwerer in Alkohol.

Verlust bei 100°, 15 mm: 4.4%; ber. für 1 H_2O : 3.84%.

$C_{22}H_{30}O_8N_2$ (450). Ber. C 58.67, H 6.66, N 6.22.

Gef. ,, 58.16, ,, 6.72 (M), ,, 5.94 (M).

$[\alpha]_D^{20} = +1.07^\circ \times 200/1.574 \times 1 = +136^\circ$ (in Wasser), $+141.4^\circ$ (in Eisessig).

Die Behandlung des Stoffes $C_{18}H_{26}O_6N_2$ mit HBr-Säure führte zu rechtwinkligen Blättchen vom Schmp. 301—303°. Nach der Drehung in Wasser: $+119.5^\circ$, und der Mischprobe lag das anschließend beschriebene Anhydrid $C_{18}H_{24}O_5N_2$ vor.

Verseifung des Dioxy-methoxymethyl-dihydro-neo-3-oxy-2-oxo-nucidins.

0.19 g Dihydrierungs-Produkt des Körpers $C_{19}H_{26}O_6N_2$ wurden mit 10 ccm 8.8-n. HBr 2 Stdn. auf 100° erhitzt, dann aufgeköcht und eingedampft. Durch Aufnehmen des Rückstandes in Methanol erhielt man 0.16 g glänzende, rechtwinklige Blättchen und Tafeln vom Schmp. 301—303°. Beim Umlösen aus Methylalkohol kamen auch derbe Quader. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwerer in Alkohol und Aceton.

Verlust bei 100—125°, 15 mm: 5.6%; ber. für 1 H₂O 4.9%.

C₁₈H₂₄O₅N₂ (348). Ber. C 62.07, H 6.89.
Gef. ,, 61.48, 61.68, ,, 6.94 (M), 6.83 (M).

Zeisel-Probe negativ.

$[\alpha]_D^{20} = +0.86^\circ \times 200/1.426 \times 1 = +120.6^\circ$ I.) (in Wasser), $+119.7^\circ$ II.) (in Wasser).

Die katalytische Hydrierung ergab keine H₂-Aufnahme.

Das Acetyl-Derivat kristallisierte aus wenig Methanol in neutralen, farblosen Nadeln, die bei 245—247° unter Aufschäumen schmolzen. Menge: 80%. Leicht löslich in Wasser, Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aceton.

Verlust bei 100—125°, 15 mm: 6.7—9.2%; ber. für 2 H₂O: 6.86%.

C₂₀H₂₆O₆N₂ (390). Ber. C 61.54, H 6.66, N 7.18.
Gef. ,, 61.57, 61.73, ,, 6.87 (M), 6.78 (M), ,, 7.44 (M).

$[\alpha]_D^{20} = +0.88^\circ \times 200/1.29 \times 1 = +136.4^\circ$ (in Wasser), $+134^\circ$ (in Eisessig).

CrO₃-Oxydation des Stoffes C₁₈H₂₄O₆N₂.

1 MM. in 20 ccm 3.6-n. H₂SO₄ behandelte man mit 4 Äquiv. Chromsäure zuerst bei 20°, dann bei 80—90°. Erst nach 2 Stdn. war das Oxydationsmittel verbraucht, 2 weitere Äquivalente erst nach 5—6 Stdn. Man arbeitete wie sonst mit Ammoniak und Baryt auf. Der Rückstand des NH₃- und Baryt-freien Endfiltrats war harzig. Man löste in wenig Wasser und fällte und beseitigte mit Alkohol und Aceton amorphe Flocken. Dann behandelte man in Methanol mit Tierkohle und wiederholte dies mit dem erhaltenen z. T. krystallinen Niederschlag. Man gewann neutrale, farblose Prismen vom Schmp. 273—275° (Aufschäumen). Die Mutterlauge schied noch schöne 6-seitige Tafeln mit dem gleichen Schmp. (Mischprobe) und derselben Drehung ab. Ausbeute 50 mg.

Verlust bei 100—120°, H.-Vak.: 7.96, 8.02, 8.74%.

C₁₇H₂₆O₆N₂ (354). Ber. C 57.63, H 7.34, N 7.91.
Gef. ,, 57.01, 57.67, ,, 7.41 (M), 7.39 (M), ,, 7.87 (M).

$[\alpha]_D^{20} = +0.30^\circ \times 200/0.92 \times 1 = +65.2^\circ$ (Prismen, in H₂O), $+63.0^\circ$ (Tafeln).

57. Egon Wiberg und Walther Sütterlin: Zur Darstellung und Bildungsweise von Borwasserstoffen, III. Mitteil.¹⁾: Einwirkung von wasser-freiem Natriumformiat auf Bor, Boroxyd und Bornitrid.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 9. Januar 1935.)

Nach Angabe von A. C. Vournasos²⁾ entstehen bei der Einwirkung von trocken naszierendem Wasserstoff — gewonnen durch Erhitzen von wasser-freiem Natriumformiat: $2 \text{H} \cdot \text{COONa} \rightarrow 2 \text{H} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — auf Bor, Boroxyd oder Bornitrid borwasserstoff-haltige Reaktionsprodukte. Da bei diesen Versuchen die Borwasserstoffe nie isoliert, sondern nur durch die grünesäumte Verbrennungs-Flamme und die reduzierende

¹⁾ II. Mitteil.: E. Wiberg u. K. Schuster, B. **67**, 1805 [1934].

²⁾ A. C. Vournasos, B. **43**, 2272 [1910]; Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 464, 922 [1910].