

Chromtrioxyd auf dem Wasserbade erwärmt. Ausbeute 0.25 g Carbonsäure vom Schmp. 148° (korr.).

3.137 mg Sbst.: 0.997 ccm  $n_{100}$ -NaOH.

$C_9H_7O_3Cl_2Br$ . Ber. Mol.-Gew. 314. Gef. Mol.-Gew. 314.6.

4.6-Dibrom-2-chlor-3-äthoxy-benzoesäure: 0.1 g Äthoxy-aldehyd B geben 0.06 g Carbonsäure vom Schmp. 167° (korr.), d. s. 57% d.Th.

7.87 mg Sbst.: 2.298 ccm  $n_{100}$ -NaOH.

$C_9H_7O_3ClBr_2$ . Ber. Mol.-Gew. 358.5. Gef. Mol.-Gew. 342.5.

Ein Gemisch von 9% Carbonsäure A und 91% Carbonsäure B schmilzt bei 150—151°, während eine Mischung gleicher Teile bei 151—155° schmilzt.

Der Misch-Schmelzpunkt von 2.4.6-Trichlor-benzol (Schmp. 64.5°) und 2.4.6-Tribrom-benzol (Schmp. 120°) liegt bei einem Mischungsverhältnis 1:1 bei 75°, während bei einem Verhältnis 10:1 der Schmelzpunkt zu 65.5—66° gefunden wird.

## 241. Hermann Leuchs und Hans Beyer: Über das Iso-benzal-dihydro-brucin und die Oxydation des 11-Benzyl- und des 11-Nitroso-brucins (Über Strychnos-Alkaloide, LXXXVI. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 24. Mai 1935.)

Ebenso wie beim Dihydro-strychnin<sup>1)</sup> haben wir nun auch beim Dihydro-brucin, neben einem normalen Benzal-Kondensationsprodukt<sup>2)</sup>, eine isomere Verbindung isoliert, die sich chemisch ganz anders verhält. In dem vorliegenden Falle gelang allerdings die Abscheidung nur in Form des krystallisierten Jodmethylats  $C_{30}H_{32}O_4N_2$ ,  $CH_3J$  der isomeren Base. Die Ausbeute können wir nicht angeben, da wir bisher nur Endlösungen früherer Versuche der Darstellung des wahren Benzal-Derivates aufgearbeitet haben; wir schätzen sie hier auf 5—10%; eine Erhöhung durch andere Versuchs-Bedingungen ist aufgefunden worden.

Zum Unterschied von dem Isomeren wird der neue Stoff weder von Permanganat angegriffen, noch ist er katalytisch hydrierbar, auch tritt die rote Brucin-Reaktion nur allmählich, zudem mit schwächerer und mehr braunroter Farbe ein.

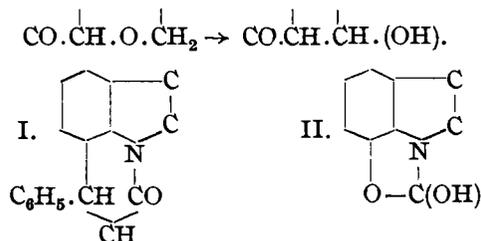
Beim Iso-benzal-dihydro-strychnin war Hydrierung der beiden aromatischen Kerne erfolgt; da aber die Produkte amorph geblieben waren, hatte sich nicht sicherstellen lassen, ob dazu noch eine alicyclische Lücken-Bindung Wasserstoff aufgenommen hatte. Dies erscheint nun durch die Analogie des Brucin-Derivates ausgeschlossen.

Dieses lieferte ferner wie das Iso-Derivat aus Dihydro-strychnin einen Monacetyl-Körper  $C_{32}H_{34}O_5N_2$ ,  $CH_3J$ , der aus Methanol mit  $\frac{1}{2}$  Mol. fest gebundenem Wasser kam und erst, aus Acetanhydrid krystallisiert und bei 100° getrocknet, der theoretischen Formel entsprach. Auch dieser Stoff nahm keinen angeregten Wasserstoff auf, so daß kein Enol-Acetat vorliegen dürfte.

<sup>1)</sup> B. 67, 108 [1934].

<sup>2)</sup> B. 67, 1579 [1934].

Die Bildung von Iso-benzal-Verbindungen auch der Brucin-Reihe zeigt, daß bei dieser Art der Kondensation die *p*-Stellung des Benzol-Kerns der Alkaloide nicht beteiligt sein kann, da sie ja durch (O.CH<sub>3</sub>) besetzt ist. Beim Iso-benzal-dihydro-strychnin (und einem Stoff unbestimmter Formel<sup>3)</sup> vom Schmp. 153<sup>o</sup> aus Benzaldehyd und *des-N,O*-Dimethyl-*pseudo*-strychninium-hydroxyd) verläuft die Otto-Probe negativ; R. Robinson und B. K. Blount<sup>4)</sup> wollten dies durch eingetretene *p*-Substitution erklären. Abgesehen davon, daß diese Vermutung noch andere Unwahrscheinlichkeiten bedingt, wird sie schon durch die Darstellung des Brucin-Derivates hinfällig. Ferner durch die Beobachtung, daß die Benzal-Derivate des Dihydro-brucins und -strychnins durch Kochen mit alkohol. Natriumäthylat ziemlich glatt in die Iso-Formen umgelagert werden. Demnach ist es wohl sicher, daß die eine Benzal-Valenz in der Gruppe .C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N.CO.CH.CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gebunden ist. Die andere könnte dann in die *o*-Stellung des Alkaloid-Benzol-Kerns eingegriffen haben, so daß ein neuer 6-Ring (I), ähnlich dem 5-Ring (II) des Vomicins<sup>5)</sup>, entsteht. Begleitet würde diese Kondensation sein von der durch ähnliche Reagenzien veranlaßten Strychnin-Iso-strychnin-Umlagerung, bei der ein alkoholisches Hydroxyl ohne Bildung einer Lücken-Bindung, also unter erneuter Ringschließung, auftritt, was vermutlich nach folgendem Schema geschieht:



Die Oxydation des Benzyl-strychnins in Aceton-Lösung mit Permanganat hatte, neben neutralen Stoffen, eine krystallisierte Säure, C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, geliefert, die als *C*-Benzyl-strychninonsäure aufzufassen ist, da sie durch Natrium-Amalgam in die Nadeln der entsprechenden Alkoholsäure verwandelt wurde.

Die Wirkung des Permanganats auf das Benzyl-brucin<sup>6)</sup> scheint ähnlich zu verlaufen. Nur ist es bisher nicht gelungen, das saure Produkt krystallisiert zu erhalten. Die Analyse des amorphen Pulvers stimmte daher nur annähernd (—0.7% C) auf die Formel C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> der Benzyl-brucinonsäure, und es ist möglich, daß das Präparat mehr oder weniger des Dihydro-Derivates der Säure enthalten hat.

Zu einer krystallisierten Säure führte hingegen die Weiter-oxydation der neutralen Nebenprodukte mit Chromsäure. Man gewann etwa 2% Krystalle, die in Wasser schwer, in Ammoniak oder Mineralsäuren leicht löslich waren. Nach der Analyse lag ein Stoff C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (oder H<sub>24</sub>) vor, der offenbar das *C*-Benzyl-Derivat einer der beiden Amino-säuren

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 2309.

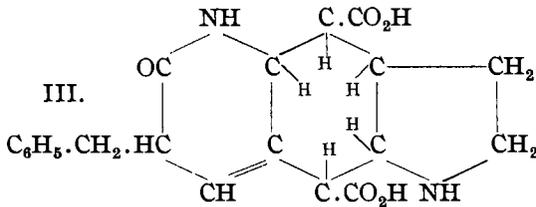
<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1934, 595.

<sup>5)</sup> H. Wieland u. F. Calvet, A. 491, 120 [1931].

<sup>6)</sup> B. 66, 1714, 1716 [1933].

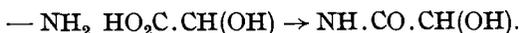
$C_{13}H_{16}O_5N_2$  darstellt, die analog<sup>7)</sup> aus den Begleitstoffen der Brucinsäure-Bereitung und aus ihr selbst erhalten worden waren.

Die geringe Ausbeute hat die eingehende Untersuchung verhindert; wir haben nur festgestellt, daß auch aus den Nebenprodukten der Benzyl-strychninonsäure der gleiche Stoff entsteht. Somit wird in beiden Fällen der aromatische Kern zerstört, und für die Amino-säure dürfte Formel III anzunehmen sein:



Das 11-Isonitroso-brucin ist von H. Wieland und W. Gumlich<sup>8)</sup> dargestellt worden. Oxydations-Versuche sind mit ihm und mit dem 11-Amino-, wie dem 11-Diazo-Derivat von Tse-Tsing Chu<sup>9)</sup> ausgeführt worden. Sie haben ihm bei Verwendung von Chromsäure in keinem Falle krystallisierte Produkte geliefert. Wir hatten in der gleichen Zeit Nitrosobrucin ebenfalls mit Chromsäure abgebaut. Wenn auch bei uns das Ergebnis wenig befriedigend war, so konnten wir immerhin geringe Mengen (um 2%) eines gut krystallisierten Di-perchlorats isolieren, das zunächst die Formel  $C_{14}H_{18}O_5N_2, 2HClO_4$  zu haben schien, während später die Werte sich mehr denen des Salzes  $C_{16}H_{20}O_6N_2, 2HClO_4$  näherten. Die Frage war wegen präparativer und analytischer Schwierigkeiten — Aschen-Gehalt und Verpuffen des Stoffes — nicht sicher zu entscheiden. Es gelang nun aber, auch die freie Amino-säure unmittelbar zu krystallisieren, die dann in Wasser ziemlich schwer löslich war. Ihre Mikroanalysen sprechen eindeutig für die Formel  $C_{16}H_{20}O_6N_2$ . Strukturell ist sie wohl so zu deuten, daß sich die Oxydation auf den Abbau zur Anordnung der Hanssen- $C_{16}$ -Säure beschränkt hat, und daß zugleich die Gruppe (a)  $NH.CO.C(:N(OH)).CH.O.$  zu (a)  $NH_2 HO_2C.CO.CH.O.$  hydrolysiert worden ist. Dies entspricht dem Mehrgehalt von 2 O-Atomen gegenüber der Hanssen-Säure  $C_{16}H_{20}O_4N_2$  und die freigemachte  $NH_2$ -Gruppe gibt die Möglichkeit für die Bindung des zweiten  $HClO_4$ -Moleküls.

Eine gewisse Bestätigung brachte die katalytische Hydrierung von 20 mg des Körpers  $C_{16}H_{20}O_6N_2$ . Sie ergab Krystalle der Formel  $C_{16}H_{22}O_5N_2$ , entsprechend der Aufnahme von  $H_4$  und Abspaltung von Wasser. Jene wird in der Lücken-Bindung des Brucins und in der Ketogruppe erfolgt sein, und das Anhydrid muß dann so entstanden sein:



Der Abbau des Lactam-Ringes vom  $C_{11}$  aus ist übrigens mit besserem Erfolg schon durchgeführt beim Benzal-dihydro-strychnin und -brucin. Diese lieferten uns mit Permanganat 2 Säuren:  $C_{21}H_{22}O_5N_2$ <sup>10)</sup> bzw.  $C_{23}H_{26}O_7N_2$ <sup>11)</sup>. Bei der sauren Hydrolyse verloren sie die C-Atome

<sup>7)</sup> B. 65, 1235 [1932].

<sup>8)</sup> A. 494, 193 [1932].

<sup>9)</sup> A. 517, 290 [1935].

<sup>10)</sup> M. Kotake u. T. Mitsuwa, A. 505, 203 [1933]; B. 67, 111 [1934].

<sup>11)</sup> B. 67, 1580 [1934].

12 und 11 als Oxalsäure und gaben weiter mit Chromsäure behandelt unter Aboxydation auch des aromatischen Kerns die gleiche Säure  $C_{15}H_{18}O_6N_2$ .

Aber schon vor vielen Jahren waren  $C_{11}$  und  $C_{12}$  als Oxalsäure herausgespalten worden, nämlich durch Hydrolyse der aus Acetyl-brucinolon (a) erhaltenen Säure  $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$ <sup>12)</sup>. Eine noch gründlichere Auflösung des Lactam-Ringes war bereits im Jahre 1912 bewirkt worden, als die Brucinolonsäure<sup>13)</sup> (bzw. ihr Acetyl-Derivat) in Malonsäure und das Amino-keton Curbin zerlegt wurde. Damit waren im Lactam-Ring 4 C-Atome festgestellt, und ein fünftes mußte notwendig vor dem (a) N angenommen werden, da die Oxydation eben eine Keton- und keine Amid-Gruppe geschaffen hatte. Dieser Nachweis des Lactam-6-Ringes<sup>14)</sup> bildet eine der wesentlichen Grundlagen der Strychnin-Formeln.

### Beschreibung der Versuche.

#### Iso-benzal-dihydro-brucin-Jodmethylat.

Aus den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Benzal-dihydro-brucins<sup>2)</sup> isolierte man die freien harzigen Basen und setzte sie in Methanol mit Methyljodid um: Aus der neutral gewordenen Lösung fielen bald dichte, gelbliche Nadelbüschel. Man löste sie noch feucht in 40 R.-Tln. Chloroform, wobei bisweilen Dihydro-brucin-Jodmethylat zurückblieb: Schmp. 255—258° (evakuiert. Röhrchen); selbst in warmem Methanol schwer löslich. Auch die in Chloroform wenig lösliche Form des Iso-benzal-Salzes kann zurückbleiben. Diese erhielt man immer durch Abdestillieren eines Teils des Chloroforms, wobei sich fast farblose, glänzende, prismatische Nadeln abschieden. Sie schmolzen bei 262—264° (unt. Zers., evakuiert. Röhrchen) und gaben nach Fällung des Jods mit Salpetersäure nur langsam eine schwache, mehr braunrote Färbung.

Verlust bei 100° (u. 120°), 15 mm: 0.2—1%.

$C_{30}H_{32}O_4N_2, CH_3J + \frac{1}{2}CHCl_3$  (685.75). Ber. C 55.11, H 5.18, Gef. „ 54.73 (M), 54.95, „ 5.09, 5.54.

Das getrocknete Salz zeigte die Isonitril-Reaktion des außerordentlich fest gebundenen Chloroforms.

$[\alpha]_D^{20} = -310^{\circ}$  (0.4%, in Eisessig).

Das Salz kam aus 25—30 Tln. heißem Wasser in gelblichen, schief 4-seitigen Tafelchen, die bei 180—200° sinterten und gegen 260° schmolzen. Verlust bei 100°, 15 mm: 7.65%; ber. für  $3H_2O$ : 7.94%. Aus 20 R.-Tln. siedendem Methanol fielen feine gelbliche Nadeln, die, kurz getrocknet, bei 140—145° (im verschlossen. Röhrchen) schmolzen, nach dem Verwittern bei 190—195°.

Verlust bei 100°, 15 mm: 18%, 7%, 6%, 1.4%.

$C_{30}H_{32}O_4N_2, CH_3J$  (626). Ber. C 59.42, H 5.59, N 4.47, J 20.03,  $(OCH_3)_2$  9.90. Gef. „ 59.29 (M), „ 5.57, „ 4.32, „ 19.76, „ 9.44.

$[\alpha]_D^{20} = -319.6^{\circ}$  (0.4%, in Eisessig),  $-565^{\circ}/d$  (1.2%, in Chloroform).

Durch Behandlung mit Chloroform erhielt man wieder die bei 264° schmelzende Form.

<sup>12)</sup> H. Leuchs u. H. Rauch, B. 47, 373 [1914].

<sup>13)</sup> H. Leuchs u. G. Peirce, B. 45, 2653 [1912].

<sup>14)</sup> Vergl. damit die falsche Behauptung: Es ist bis jetzt nicht gelungen, den ....Lactamring irgendwie abzubauen u. s. f. H. Wieland u. W. Gumlich, A. 494, 191 [1932].

Hydrierung nach Adams: Sie verlief in Eisessig oder in  $n_{10}$ -HCl-Lösung, sei es in der Kälte oder in der Wärme, völlig negativ.

Acetylierung: Man kochte das Salz  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Acetanhydrid, dunstete ein und löste den Rückstand aus Methylalkohol zu hellgelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 221—223° (evakuiert. Röhrchen) um.

Verlust bei 100—120°, 15 mm: 1.3—1.9%.

$C_{32}H_{34}O_5N_2, CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$  (677). (Mikro-Analysen.)

Ber C 58.50, H 5.61,  $(OCH_3)_2$  9.16.

Gef. „ 58.66, 58.42, 58.32, „ 5.57, 5.71, 5.40, „ 9.07.

$[\alpha]_D^{20} = -288.5^{\circ}$  (0.4%, in Eisessig).

Ein aus 20 Tln. Acetanhydrid zu Nadeln umgelöstes Präparat verlor bei 100°, 15 mm: 10%.

0.0957 g Subst.: 0.2090 g  $CO_2$ , 0.0510 g  $H_2O$ .

$C_{32}H_{34}O_5N_2, CH_3J$  (668). Ber. C 59.28, H 5.53.

Gef. „ 59.56, „ 5.92.

Auch hier blieb die Hydrierung der in 70-proz. Essigsäure gelösten Substanz bei 20° und bei 60° ohne Erfolg.

### Umlagerung des Benzal-dihydro-brucins und -strychnins in die Iso-benzal-Formen.

1 g Brucin-Derivat kochte man mit der Lösung von 0.6 g Natrium in 36 ccm absol. Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stde., worauf man die Hälfte abdestillierte. Die klare Lösung versetzte man mit Wasser und Kaliumbicarbonat und schüttelte mit Chloroform aus, dessen Rückstand aus Aceton nicht mehr krystallisierte. Man verwandelte ihn in Methanol-Lösung ins Jodmethylat, von dem 0.64 g unmittelbar (Schmp. 145°) und 0.3 g mit Aceton (Schmp. 260°) gewonnen wurden. Man reinigte durch Aufnehmen in kaltem Chloroform und Ausfällen der Nadeln vom Schmp. 262—264° durch Erhitzen zum Sieden. Ausbeute > 0.6 g.

Aus 1 g Strychnin-Derivat erhielt man ebenso 0.7 g Iso-benzalbase vom Schmp. 185—186°, die beim Aufnehmen des Chloroform-Restes in Aceton farblos auskrystallisierten.

Die ähnliche Behandlung des Benzal-strychnins ließ dieses zu  $\frac{3}{4}$  zurückgewinnen.

### C-Benzyl-brucinonsäure und Säure $C_{20}H_{22}O_5N_2$ .

Man behandelte 8 g Benzyl-brucin in 200 ccm Aceton mit 10 Äquiv. Permanganat bei —10 bis 0°. Der Mangan-Schlamm ließ, in wäßrigem Schwefeldioxyd aufgenommen, ein amorphes Pulver zurück. Man zerlegte es durch 2-n.  $NH_3$  und Chloroform in neutrale und saure Stoffe (etwa 25%). Diese lösten sich in ziemlich viel kaltem Aceton bis auf braune Flocken. Das Gelöste laugte man über Nacht mit salzsaurem Wasser aus. Ein zweites Präparat war noch aus 2-n.  $NH_3$  mit warmer Essigsäure ausgefällt: Amorphes Pulver vom Schmp. 210—212° (unt. Zers.).

Verlust bei 80° (u. 130°): 18%, 11.3%.

$C_{30}H_{30}O_8N_2$  (546). Ber. C 55.93, H 5.49, N 5.13.

Gef. „ 54.90, 55.20, „ 5.67, 5.76, „ 5.20.

Die Versuche, das Semicarbazon oder die Alkohol-säure darzustellen, gaben keine krystallisierten Produkte. Die Reduktion mit Natrium-Amalgam in alkalischer Lösung führte indes zu einem neutralen, brucinolon-artigen Stoff.

8 g der in einer Menge von rund 25% erhaltenen, nicht-sauren Nebenprodukte der Permanganat-Oxydation behandelte man weiter in 30 ccm Eisessig mit je 50 ccm 5-n.  $H_2SO_4$  und 6-n.  $CrO_3$ , die man in größeren Anteilen zuerst bei 20°, dann bei 80—90° zuzufügte. Nach 2 Stdn. war Chromsäure noch vorhanden. Man verarbeitete mit Ammoniak und Baryt. Die Ba- und  $NH_3$ -freie Endlösung behandelte man nach Zugabe von Essigsäure mit Tierkohle und brachte sie zur Trockne. Den Rückstand nahm man in kaltem Wasser auf, goß es von Harz ab und engte es auf dem Wasserbade ein. Dabei schieden sich 2 cg Nadeln ab. Das Harz gab mit Wasser erwärmt noch 0.5 cg.

Durch Lösen in 1.2 ccm  $n/10$ -NaOH und Eingießen in 1.2 ccm warme  $n/10$ - $H_2SO_4$  gewann man 12 mg flache, glänzende Prismen. In heißem Wasser sehr schwer löslich, löslich in  $n$ - $NH_3$  oder  $n$ - $HClO_4$ , in heißem Eisessig.

Verlust bei 100° (u. 115°), 15 mm: 6.0, 5.5%.

$C_{20}H_{22}O_5N_2$  (370). Ber. C 64.86, H 5.95, N 7.57.  
Gef. „ 64.49, „ 6.23 (M), „ 7.12 (M).

$C_{20}H_{24}O_5N_2$  (372). Ber. C 64.50, H 6.45, N 7.54.

Bei der analogen Oxydation der neutralen Nebenprodukte der Benzyl-strychninonsäure entstand ein gelbliches Harz, das z. T. direkt, z. T. nach dem Verdampfen der Essigsäure ausfiel. Man entfernte es vor der Baryt-Fällung. Die wäßrige Endlösung gab 3% bräunliche Prismen. Die Prismen reinigte man wie zuvor. Ausbeute 2%.

Verlust bei 120°, Hoch-Vak.: 5.4%.

$C_{20}H_{22}O_5N_2$  (370). Ber. N 7.57. Gef. N 7.24 (M.).

### 11-Isonitroso-brucin und Chromsäure.

Man behandelte 4 g Nitroso-Körper in 120 ccm 3.6-n.  $H_2SO_4$  mit 24 Äquiv. Chromsäure, weiter mit 60 ccm der ersten und 12 Äquiv. der zweiten Säure 2 Stdn. bei 80—85°. Die wie sonst isolierten Produkte fällte man aus wenig Wasser mit Methanol. Der Niederschlag krystallisierte allmählich mit 2-n.  $HClO_4$  zu 60 mg flachen, 6-seitigen Prismen\*. Die 1. Mutterlauge gab ebenso 20 mg Salz\*\*. Man löste die Prismen in Wasser, engte im Exsiccator ein und erhielt mit 2-n. Säure wieder Nadeln und dünne Prismen:  $\alpha = -32^\circ$  (Wasser).

Verlust bei 100° (u. 120°), 15 mm: 4.7, 4.6%.

$C_{16}H_{20}O_6N_2, 2HClO_4$  (537). (Mikro-Analysen.)

Ber. C 35.76, H 4.09, N 5.2.

Gef. „ 33.61\*\*, 34.7\*, 34.83\*\*, „ 4.34\*\*, 4.5\*, 4.7\*\*, „ 5.03.

$C_{14}H_{18}O_5N_2, 2HClO_4$  (495). Ber. C 33.94, H 4.04, N 5.66.

Bei wiederholten Versuchen nahm man die sauren Stoffe in wäßrigem Alkohol auf und fällte mit wenig Aceton. Die schnell vom harzigen Niederschlag abgeessene Lösung krystallisierte bald, z. T. auch das Harz: Man löste die 2—3% Krystalle aus heißem Wasser zu Blättchen und flachen Prismen um. Reaktion sauer. Kein Schmp. bis 360°.

Verlust bei 100°, Hoch-Vak.: 0.8 %.

$C_{16}H_{20}O_6N_2$  (336). (Mikro-Analysen.) Ber. C 57.15, H 5.96, N 8.33.  
Gef. ,, 56.87, 57.13, ,, 6.0, 5.95, ,, 8.74, 8.59.

$C_{14}H_{18}O_6N_2$  (294). Ber. C 57.14, H 6.13, N 9.5.

$[\alpha]_D^{20} = +0.12^\circ \times 200/0.413 \times 1 = +58.1^\circ \text{ I.)} +54.3^\circ \text{ II.)}$

Bei der Oxydation eines anscheinend durch Brucin verunreinigten Nitroso-Präparates isolierte man das Salz  $C_{16}H_{20}O_4N_2$ ,  $HClO_4$  der Hanssen-Säure (Analyse).

Hydrierung: 20 mg der Säure  $C_{16}H_{20}O_6N_2$  wurden bei 20° in wäßriger Lösung nach Adams hydriert. Aufnahme 3—3.5 ccm  $H_2$ . Das Produkt kristallisierte aus Wasser in rechtwinkligen Blättchen: 9 mg. In Aceton nicht löslich.

Verlust bei 100°, Hoch-Vak.: 5.6 %.

$C_{16}H_{22}O_6N_2$  (322). Ber. C 59.63, H 6.83.  
Gef. ,, 59.53, ,, 6.96 (M.).

## 242. J. Ssuknewitsch und A. Tschilingarjan: Über die Einwirkung von Calciumhypochlorit auf organische Verbindungen mit Hydroxyl- und Carbonylgruppen, I. Mitteil.: Calciumhypochlorit und die höheren primären Alkohole.

[Aus d. Institut für angewandte Chemie in Leningrad.]

(Eingegangen am 6. Mai 1935.)

Es war uns seinerzeit<sup>1)</sup> gelungen, auf Grund der Bilanz der Ausgangs- und Endprodukte bei der Reaktion des Calciumhypochlorits mit Äthylalkohol zu beweisen, daß dabei als chlorierendes Agens nicht Chlor wirkt; ebensowenig ist unterchlorige Säure der wirksame Stoff, da Calciumhypochlorit in stark alkalischer Lösung praktisch keine unterchlorige Säure enthält, was z. B. aus dem Fehlen der entsprechenden Reaktion mit Olefinen zu ersehen ist. Bei schnellem Erhitzen der Mischung einer wäßrigen Lösung von Calciumhypochlorit mit Äthylalkohol erhält man eine große Menge von Äthylhypochlorit, das sich mit Äthylen in  $\beta$ -Chlor-äthyläther umwandelt.

Zum Beweis der obigen Ansicht, daß die erste Phase der Reaktion wirklich die Entstehung von Äthylhypochlorit ist, wurde die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Äthylalkohol in Gegenwart von Natriumsalzen der Ölsäure, Undecylensäure und Zimtsäure untersucht. In allen Fällen erhielt man viel weniger Chloroform als in den Kontrollversuchen, bei welchen die ungesättigten Säuren fehlten. Im Reaktionsprodukt mit Ölsäure gelang es, in der Fettsäuren-Schicht Äthoxyl und Chlor qualitativ nachzuweisen, was auf Anlagerung des Äthylhypochlorits an die Ölsäure hinweist. Das Natrium Salz der Zimtsäure ergab, in Abwesenheit von Alkohol, beim Erhitzen mit wäßriger Natriumhypochlorit-Lösung Benzoesäure, bei Gegenwart von Alkohol dagegen Chlor-styrol. Auf diese Weise kann mit Hilfe verschiedener Reaktionen ungesättigter Verbindungen das Entstehen

<sup>1)</sup> J. Ssuknewitsch u. A. Tschilingarjan, Journ. Obschej Chimii **2**, 783 [1932].