

Aus den Versuchs-Ergebnissen geht hervor, daß unter den beschriebenen Bedingungen nicht nur die bicyclischen Dekahydro-naphthalin-Systeme Verbindungen mit kondensierten fünfgliedrigen Ringen bilden, sondern daß auch monocyclische Ringsysteme (Methyl-, Äthyl- und Dimethyl-cyclohexane), wie bereits am Beispiel des Cyclohexans gezeigt wurde⁵⁾, zu fünfgliedrigen Ringen isomerisiert werden.

Unsere Ergebnisse stehen im Widerspruch mit den Befunden von Grignard und Stratford⁶⁾, daß Methyl- und Dimethyl-cyclohexane in Gegenwart von Aluminiumchlorid in keiner Weise verändert werden. Von Interesse ist es, daß dieselben Kohlenwasserstoffe unter den erwähnten Bedingungen in Gegenwart von Zinkchlorid oder Zinnchlorid keinerlei Veränderungen erleiden.

351. Hermann Leuchs und Alfred Dornow: Über die Hydrierung der isomeren Brucinolone (Über Strychnos-Alkaloide, LXXXVII. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 15. August 1935.)

Die Alkali-Spaltung zerlegt Brucinol- und Dihydro-brucinonsäure in Glykolsäure und Brucinolon (a) und (b)¹⁾ bzw. Iso-brucinolon²⁾, Isomere von der Formel $C_{21}H_{22}O_5N_2$. Der (a)-Stoff ist allerdings nicht rein isoliert, sondern nur durch sein Oxydationsprodukt, die Brucinolon-(a)-säure³⁾, nachgewiesen. Dafür entsteht aus Brucinolon (b) mit alkohol. Kali wohl auf dem Wege über das Äthoxy-dihydro-brucinolon, ein weiteres Isomeres, das sog. Krypto-brucinolon⁴⁾. Die Oxydation von dessen Acetyl-derivat führt zu einer Säure, die wie die davon verschiedene aus Acetyl-brucinolon (a) eine Oxaminsäure ist, was für beide Ausgangsstoffe den Nachweis der Gruppe (a) $N.CO.CH:CH$ erbringt. Im Gegensatz dazu ist die Acetyl-brucinolon-(b)-säure eine Malonamidsäure mit der Anordnung $:N.CO.CH_2.CO_2H$, woraus auf die Gruppe $N.CO.CH_2.CH:C:$ in dem (b)-Isomeren zu schließen ist.

Bei der Dihydro-brucinonsäure und dem Iso-brucinolon beruht die Isomerie ziemlich sicher auf der sterisch entgegengesetzten Konfiguration an dem Molekül-Teil $R.CH(OH).CO.N:$ (b). Wahrscheinlich ist die β, γ -Lage der Lücken-Bindung wie im Brucinolon (b), aber der Nachweis durch Oxydation hat versagt. Ein anderes Mittel, die Zusammenhänge aufzuklären, konnte die Hydrierung der Lücken-Bindung sein. Sie sollte, wenn und soweit der Unterschied der Isomeren nur auf verschiedener Lage der C:C-Gruppe zum (a)N-Atom beruhte, zum gleichen Dihydro-derivat führen.

Dieses Ergebnis wurde jedoch nicht erzielt, und es war nach den bisherigen Theorien auch nur bei der (a)- und (b)-Form zu erwarten, deren vergleichende Hydrierung aus dem angegebenen Grunde nicht möglich war.

⁵⁾ N. Zelinsky u. M. Turowa, B. **65**, 1171 [1932].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **178**, 2149 [1924]; C. **1929**, II 1285.

¹⁾ B. **42**, 775 [1909].

²⁾ B. **45**, 220 [1912].

³⁾ B. **45**, 206, 2654 [1912], **47**, 370 [1914].

⁴⁾ B. **54**, 2177 [1921].

Brucinolon (b) lieferte so das gut krystallisierte Dihydro-produkt vom Schmp. 285°, das — 9° drehte, in Eisessig wie auch weiterhin. Krypto-brucinolon wurde sehr schnell zu dem Stoff $C_{21}H_{24}O_5N_2$ hydriert, der bei einer Drehung von — 78.5° bei 180° schmolz.

Iso-brucinolon nahm ebenfalls glatt 2 H-Atome auf. Das Produkt schmolz bei 260°, und die spez. Drehung war — 26°.

Ein weiteres Dihydro-brucinolon konnte in geringer Menge bei der Reduktion der Brucinonsäure mit Natrium-amalgam isoliert werden. Durch das alkalische Medium trat offenbar schon Brucinolon-Spaltung ein und Hydrierung des Primärproduktes durch das Amalgam. Der mit Chloroform der alkalischen Schicht entzogene und aus viel Methanol umgelöste Stoff schmolz bei 290° und drehte + 2° bis + 3°. Er war katalytisch nicht weiter hydrierbar. Er dürfte durch Reduktion des α , β -ungesättigten (a)-Brucinolons entstanden sein, falls nicht eine unmittelbare hydrierende Spaltung des Äthers eingetreten ist.

Bei der Dihydro-brucinonsäure lieferte Amalgam wenig Dihydro-iso-brucinolon vom Schmp. 260° und von der Drehung — 26°.

Ähnlich den Brucinolon-Isomeren verhielten sich ihre Acetyl-derivate, als sie nach Adams hydriert wurden. Acetyl-brucinolon (b) gab in fast quantitativer Ausbeute die Dihydro-Verbindung, die auffallenderweise fast den gleichen Schmp. 253° und dieselbe Drehung $\alpha = -34.5^\circ$ hatte wie der ungesättigte Ester.

Acetyl-krypto-brucinolon nahm wieder schnell 2 H-Äquiv. auf. Das isolierte Produkt schmolz nicht ganz scharf von 235—238° und hatte $\alpha = -113^\circ$ bis — 108°. Denselben Stoff erhielt man auch durch Acetylieren von Dihydro-krypto-brucinolon.

Acetyl-iso-brucinolon lieferte bei der leicht verlaufenden Hydrierung in guter Ausbeute derbe Prismen des Dihydro-derivats mit dem Schmp. 185° und $\alpha = -58.5^\circ$.

Die Hydrierung hat beim Krypto-brucinolon eine Verschiebung der Drehung um 72° nach rechts bewirkt; bei dem Acetyl-derivat um 85°. Der Unterschied beim Iso-brucinolon und seinem Dihydro-derivat ist — 72° und bei den Essigsäure-estern — 80°. Es scheint sich also um Hydrierung einer analogen Gruppe unter Entstehung eines in beiden Fällen optisch gleich groß, aber entgegengesetzt drehenden Asymmetrie-Zentrums zu handeln.

Zur weiteren Klärung der gegenseitigen Beziehungen der Brucinolone wurden auch ihre Hydrate — mit geöffnetem Lactam-Ring — katalytisch hydriert.

Das mit 12-n. HCl dargestellte Brucinolon-(b)-Hydrat-Salz hatte der Formel $C_{21}H_{24}O_6N_2 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$ ⁵⁾ entsprochen. Da das Wasser nicht bestimmbar war, konnte man auch an einen teilweisen Ersatz von CH(OH) durch CH(Cl) denken. Aber auch bei der Brucinolon-Spaltung mit 9-n. H_2SO_4 und Umsetzung des erhaltenen Sulfats mit Bariumchlorid wurde wieder das Hydrochlorid obiger Zusammensetzung gewonnen. Das bei 100°, 15 mm getrocknete Perchlorat entsprach hingegen der Formel $C_{21}H_{24}O_6N_2 \cdot HClO_4$. Der Methyl ester erwies sich als unbeständig, wenn er aus seinen Salzen, z. B. dem gut krystallisierten Perchlorat, mit Alkali freigemacht wurde.

⁵⁾ B. 42, 3708 [1909].

Er ging sofort in das Anhydrid Brucinolon (b) über, wie dies auch beim Strychninolon-(b)-Hydrat-ester der Fall ist.

Als Perchlorat nahm das Hydrat schnell 2 H-Atome auf, ohne daß die Reaktion beendet war. Bei Aufarbeitung in diesem Stadium isolierte man 10% feine Nadeln. Die Analysen weisen auf einen Körper $C_{21}H_{26}O_4N_2, HClO_4$ (oder $C_{21}H_{24}O_4N_2, HClO_4$) hin. Danach müßten die Doppelbindung abgesättigt, Wasser abgespalten und (a) oder (b) N.CO in N.CH₂ verwandelt sein. Die geringe Ausbeute hat die Prüfung dieser Fragen verhindert.

Ließ man die Hydrierung unter Zusatz von Schwefelsäure bis zum Ende verlaufen, so konnte nach Aufnahme von etwa 12 H-Äquivalenten ein anderes kristallisiertes, methoxyl-freies Salz ($\alpha = -39^{\circ}$) isoliert werden, das weder die rote Brucin-Reaktion, noch die von Otto zeigte. Nach der Analyse ist seine Formel $C_{19}H_{30}O_3N_2, HClO_4$. Sicher sind demnach der Benzol-Kern unter Entfernung der Methoxyle und die Lücken-Bindung hydriert. Eine geöffnete Lactam-Gruppe (a oder b) scheint noch vorhanden zu sein, dann muß aber dies andere (CO).N zu (CH₂).N reduziert sein. Eine weitere Möglichkeit, die H-Atome unterzubringen, gibt die Bildung von $:(NH)(HO)CH_2$ unter Anhydrierung der anderen geöffneten Lactam-Gruppe.

Das Iso-brucinolon-Hydrat wurde gleichfalls als Perchlorat hydriert. Man isolierte etwa 50% eines aus Essigester kristallisierenden Körpers, der nach der Analyse und den Eigenschaften nicht ganz reines Dihydro-iso-brucinolon war.

Schließlich wurde auch das sog. Brucinolon-Hydrat II⁶⁾ katalytisch reduziert. Dieses nahm als Perchlorat langsam 2—4 H-Äquivalente auf. Dann ließ sich ein chlor-freies Produkt vom Schmp. 250⁰ mit $\alpha = -11.9^{\circ}$ gewinnen, das der Formel $C_{21}H_{24}O_5N_2 + H_2O$ zu entsprechen scheint, also entweder dihydriertes Anhydrid mit Krystallwasser oder hydriertes Hydrat ist.

Es hat sich also ergeben, daß die Hydrierungen der Brucinolon-Hydrate nicht gleichartig verlaufen und komplizierter als die der Brucinolone; daß vor allem wieder Anhydride gebildet werden. Auch bei den Strychninolon-Hydraten war die Reaktion teilweise nicht wie erwartet gegangen⁷⁾. Bei dem Hydrat der (a)-Form blieb die Lücken-Bindung unangegriffen, während der Benzol-Kern hydriert wurde; bei dem (b)-Hydrat wurden in mineral-saurer Lösung beide Gruppen verändert und ein allerdings amorphes Salz isoliert, ebenso beim Methylester. Aber das Dihydro-derivat ließ sich doch auch als kristallisiertes Perchlorat darstellen.

Die Zusammengehörigkeit von Strychninolon (b) und Brucinolon (b) geht aus dem Vergleich der Drehungen ihrer selbst und ihrer Derivate hervor:

Brucinolon (b)	$\alpha = -36^{\circ}$	Strychninolon (b)	-36° ,
Acetyl-derivat	$\alpha = -35^{\circ}$	Acetyl-derivat	-37° ,
Dihydro-acetyl-derivat . . .	$\alpha = -34.5^{\circ}$	Dihydro-acetyl-derivat . .	-36° .

Herausfallen die Werte für Dihydro-brucinolon (b) mit -9° und Dihydro-strychninolon (b) mit -62° . Die Hydrierung hat also im ersten Fall eine Verschiebung um 27⁰ nach rechts, im zweiten um 26⁰ nach links bewirkt. Es scheint also einmal eine +-, das andere Mal die entsprechende —Anordnung entstanden zu sein. Auffallend ist dabei, daß nach der Acetylierung der Unterschied wieder verschwunden ist. Dies mag auf sterische Umlage-

⁶⁾ B. 45, 213 [1912].

⁷⁾ B. 68, 111 [1935].

rung zurückzuführen sein. Doch ist zu bemerken, daß die Hydrierung des Acetyl-strychninolons (b) bzw. die Isolierung der Produkte nicht glatt erfolgte.

Dem Krypto-brucinolon entspricht nach der Drehung das Strychninolon (c), das aus (a) bzw. (b) mit Methanol-Ammoniak erhalten wird. Beide sind zu einer Oxaminsäure oxydierbar, (c)-Strychninolon ist aber gegen 12-n. HCl beständig.

Krypto-brucinolon	—151°	Strychninolone	—176°
Dihydro-derivat	—78.5°	Dihydro-derivat	—88°
Acetyl-krypto-brucinolon .	—199.5°	Acetyl-strychninolone ..	—230°
Dihydro-derivat	—113°	Dihydro-derivat	—124°

Nach Analogie des Strychninolons (a) mit $\alpha = -112^\circ$ müßte das aus Roh-brucinolon nicht isolierbare Brucinolon-(a) etwa -100° drehen. Da das Rohprodukt aber weniger dreht als die (b)-Form mit -36° , müssen noch andere, vielleicht rechts drehende Stoffe vorhanden sein.

Vom Brucinolon (a) könnte sich der aus der Brucinonsäure mit Amalgam direkt gewonnene Stoff $C_{21}H_{24}O_5N_2$ ($\alpha = +2^\circ$ bis $+3^\circ$) ableiten, da Dihydro-strychninolon ähnlich: -11° dreht. Durch Acetylierung erhielt man aber das Derivat des Dihydro-brucinolons (b). Es muß also eine Umlagerung eingetreten sein, wie man sie, allerdings bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, auch beim Acetyl-strychninolon (a) beobachtet hat.

Hrn. Dornow ist die Mitarbeit durch die dankenswerte Gewährung eines Liebig-Stipendiums ermöglicht worden.

Beschreibung der Versuche.

Natrium-amalgam und Brucinonsäure.

5 g rohe, aber von neutralen Stoffen befreite Säure (10 MM.) behandelte man wie sonst mit 4 Äquiv. Amalgam, zuerst bei 0° , am Ende bei 25° und alkalischer Reaktion. Nach Entfernung des Amalgam-Überschusses und Zugabe von 2-n. $KHCO_3$ zog man mit Chloroform aus. Dessen Rest von 0.4 g kochte man mit 100 ccm Methanol aus; das gebliebene 0.1 g vom Schmp. 279° kam aus mehr heißem Methylalkohol in einheitlichen, kurzen Prismen vom Schmp. 283° . Die erste Auskochung lieferte noch 0.12 g + 0.07 g. Man reinigte weiter durch Auswaschen mit $n/2$ -NaOH und Umlösen aus Methanol. Schmp. um 290° (unt. Zers.).

Kein Verlust bei 100° , Hoch-Vak.

$C_{21}H_{24}O_5N_2$ (384). Ber. C 65.63, H 6.26.

Gef. ,, 65.20, ,, 6.28 (M.).

$[\alpha]_D^{20} = +0.06 \times 200/1.7 \times 1.06 = +3.3^\circ$, I (in Eisessig), $+1.7^\circ$, II).

1 MM. nicht ganz reiner Stoff nahm in 20 ccm Eisessig mit 60 mg HO_2 in 5 Stdn. bei $20^\circ - 60^\circ < 4$ ccm H_2 auf. Man gewann 90% Ausgangsmaterial zurück.

Acetylierung: 0.35 g (Schmp. $282-285^\circ$) wurden mit 0.2 g Acetat und 7 ccm Acetanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100° erhitzt. Die schwach gelbe Lösung wurde im Exsiccator eingedunstet, das Salz mit Wasser herausgelöst und der gelbliche Rest aus Methanol zu Prismen vom Schmp. $250-252^\circ$ umkrystallisiert, 0.35 g. Mischprobe mit Dihydro-acetyl-brucinolon (b) schmolz ebenso.

$[\alpha]_D^{20} = -0.44 \times 100/1.15 \times 1.06 = -36^\circ$ (in Eisessig).

Die beschriebene Amalgam-Reduktion gelingt nicht immer, da bei zu stark alkalischer Reaktion zuviel Brucinolon (a, b und dergl.) entsteht und eine Trennung dann unmöglich ist.

Natrium-amalgam und Dihydro-brucinonsäure.

1.8 g gereinigte Säure wurden in 36 ccm Wasser mit 12 g Amalgam (3 Äquiv.) bei 20° 1 Stde. geschüttelt, dann über Nacht stehen gelassen. Man gewann 1.45 g unveränderte Säure und 0.15 g neutralen Stoff, der aus viel Methanol beim Einengen in Prismen vom Schmelzbereich 255—265° fiel und —26° drehte. Man reinigte sie mit $n/2$ -NaOH und durch Umlösen aus 300 R.-Tln. Methanol: 3-kantige Prismen vom Schmelzbereich 260—268° und der Drehung —27.5° (in Eisessig). Für Dihydro-iso-brucinolon ist —26° angegeben bei dem Schmp. 260°. Bei einem ähnlichen Versuch, aber ohne Schütteln, erhielt man nur 2% neutrale Oktaeder, die nach dem Schmp., der Mischprobe und der Drehung: +32.5° nicht-hydriertes Iso-brucinolon waren.

Katalytische Hydrierungen.

Brucinolon (b): 2 MM. nahmen in 40 ccm 50-proz. Essigsäure mit 60 mg Platindioxyd bei 20° in 3 Stdn. 45 ccm Wasserstoff auf. Neuer Katalysator führte nicht weiter. Man fällte das Produkt aus 7 ccm Eisessig mit Äther als kurze Prismen vom Schmp. 285°. Man kann aus Methanol umlösen.

Kein Verlust bei 100° u. 15 mm.

$C_{21}H_{24}O_5N_2$ (384). Ber. C 65.63, H 6.26.

Gef. „ 65.18, „ 6.36.

$[\alpha]_D^{20} = -0.10^\circ \times 100/1.03 \times 1.06 = -9^\circ$ (in Eisessig), umkryst. Präp.: —8.6° (Eisessig).

Acetyl-brucinolon (b): 1 MM. nahm in 6 ccm Eisessig mit 90 mg PtO_2 in $1/2$ Stde. 1 MM. H_2 auf. Verdünnen mit Wasser gab 95% Krystalle. Derbe Prismen vom Schmp. 253° aus Alkohol.

Kein Verlust bei 100° u. 15 mm.

$C_{23}H_{26}O_6N_2$ (426). Ber. C 64.79, H 6.10.

Gef. „ 64.66, „ 6.14.

$[\alpha]_D^{20} = -0.74^\circ \times 100/2.02 \times 1.06 = -34.5^\circ$ (in Eisessig).

Krypto-brucinolon: 1 MM. nahm in 70-proz. Essigsäure mit 70 mg PtO_2 bei 20° in 5 Min. 1 MM. Wasserstoff auf. Die Reaktion war dann beendet. Man engte ein und fällte mit Wasser 100% Nadeln, die aus wenig Methanol als breite Prismen und Tafeln kamen. Schmp. 180°.

Verlust bei 100° u. 15 mm: 11.2%.

$C_{21}H_{24}O_6N_2$ (384). Ber. C 65.63, H 6.09.

Gef. „ 65.58, „ 5.90.

$[\alpha]_D^{20} = -0.47^\circ \times 200/1.13 \times 1.06 = -78.5^\circ$ (in Eisessig).

Äthoxy-dihydro-brucinolon, die Vorstufe des Krypto-Isomeren, ließ sich, der Theorie entsprechend, nicht hydrieren.

Acetyl-krypto-brucinolon: 1 MM. nahm in 8 ccm 40-proz. Essigsäure mit 80 mg PtO_2 1 MM. Wasserstoff in 5 Min. auf. Das Produkt kochte man mit Äther aus. Das Ungelöste kam aus Essigester durch Einengen in Prismen. Schmp. um 235°.

$[\alpha]_D^{20} = -0.28^\circ \times 200/0.473 \times 1.06 = -113^\circ$, I.), —111°, II.) (in Eisessig).

Durch Acetylieren von Dihydro-krypto-brucinolon erhielt man ebenfalls Prismen vom Schmp. 235° mit $[\alpha]_D^{20} = -108^\circ$.

Iso-brucinolon: 0.5 MM. nahmen in 5 ccm Eisessig mit 40 mg PtO₂ in 1 Stde. bei 20° 0.5 MM. Wasserstoff auf. Man versetzte mit Wasser und Bicarbonat und zog mit Chloroform aus. Dessen Rest kam aus Alkohol beim Einengen in breiten, zugespitzten Prismen vom Schmp. 260°. Menge 95%.

Verlust bei 100°, 15 mm: 1—2%.

C₂₁H₂₄O₆N₂ (384). Ber. C 65.63, H 6.26.

Gef. „ 65.46, „ 6.35 (M.).

$[\alpha]_D^{20} = -0.07^\circ \times 200/0.523 \times 1.06 = -26^\circ$, I.), —24°, II.) (in Eisessig).

Acetyl-iso-brucinolon: 1 MM. in 8 ccm Eisessig mit 60 mg PtO₂ brauchte 4 Stdn. bei 20°, bis 2 H-Äquiv. absorbiert waren. Bei Neutralisation der eingengten Lösung fielen 0.4 g derbe Prismen, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 185° schmolzen.

Verlust bei 100°, 15 mm: 4.3%.

C₂₃H₂₆O₆N₂ (426). Ber. C 64.79, H 6.10.

Gef. „ 64.58, „ 6.18.

$[\alpha]_D^{20} = -0.82^\circ \times 200/2.65 \times 1.06 = -58.5^\circ$ (in Eisessig).

Brucinolon-Hydrate.

Brucinolon-(b)-Hydrat: 1 g Roh-brucinolon wurde mit 15 ccm 9-n. H₂SO₄ 1.5 Stdn. auf 100° erhitzt. Aus der gelben Lösung fielen bei 0° 0.77 g Nadeln des Sulfats.

0.3 g Sulfat gaben in 10 ccm heißem, schwach salzsaurem Wasser mit 1 Äquiv. BaCl₂ das Ba- und S-freie Hydrochlorid.

Verlust bei 100, 15 mm: 10.4%.

C₂₁H₂₄O₆N₂, HCl + ½ H₂O (445.5). Ber. C 56.50, H 5.83.

Gef. „ 56.25, „ 5.90.

$[\alpha]_D^{20} = +0.24^\circ \times 100/1.53 \times 1 = +15.7^\circ$, I.), +16.5°, II.) (Salz + ½ H₂O in Wasser)

Ebenso stellte man mit guter Ausbeute das Hydro-perchlorat dar: Nadeln vom Schmp. gegen 230° (unt. Zers.).

Verlust bei 100°, 15 mm: 6.8, 7.1%.

C₂₁H₂₄O₆N₂, HClO₄ (500.5). Ber. C 50.35, H 5.00.

Gef. „ 50.48, „ 5.06.

$[\alpha]_D^{20} = +0.14^\circ \times 100/0.9 \times 1 = +15.6^\circ$ (in Wasser).

Hydro-perchlorat des Methylesters: Die Spaltprodukte von 2 g Roh-brucinolon mit 12-n. HCl kochte man mit 8-proz. methanol. Salzsäure, dampfte im Vakuum-Kolben ein und entzog dem Rückstand durch Chloroform 0.5 g Salz. Der übrige lieferte in Wasser mit Perchlorsäure 0.5 + 0.3 g Perchlorat. Das Salz aus Chloroform fiel mit HClO₄ nur schmierig, doch schied daraus und aus den anderen Filtraten n-NaOH 0.35 g reines Brucinolon (b) ab. Die 0.8 g Salz löste man aus 8 ccm warmem Wasser oder wenig Methanol zu HCl-freien, schwach sauren Prismen vom Schmp. 157—158° um. n-NaOH verwandelt sie in Brucinolon (b).

Verlust bei 20° (u. 95°), 15 mm: 6.8, 6.8% (aus Methanol).

Ber. für 2H₂O 6.55%.

C₂₂H₂₆O₆N₂, HClO₄ (514.5). Ber. C 51.31, H 5.25, (OCH₃)₃ 18.06.

Gef. „ 51.32, „ 5.36, „ 17.73.

$[\alpha]_D^{20} = +0.32^\circ \times 100/1.5 \times 1 = +21.2^\circ$ (in Wasser).

Hydrierung von Brucinolon-(b)-Hydrat: I) 0.79 g Perchlorat (1.5 MM.) nahmen in 10 ccm Wasser und 2 ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ mit 380 mg PtO_2 (in 6 Anteilen) in 30 Stdn. bei 20° 11—12 Äquiv. Wasserstoff auf. Nach Fällung der Schwefelsäure engte man im Exsiccator ein und erhielt 0.14 g schwach sauer reagierende Nadeln, die man aus wenig Wasser umlöst. Schmp. 285 (unt. Zers.). Brucin- FeCl_3 - und Otto-Probe negativ.

Kein Verlust bei 100° , 15 mm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2, \text{HClO}_4$ (434.5). Ber. C 52.47, H 7.14, (OCH_3) 0.
Gef. „ 52.44, 52.57 (M), „ 7.52, 7.47 (M), „ 0 (M).

$[\alpha]_D^{20} = -0.17^\circ \times 200/0.875 \times 1 = -39^\circ$ (in Wasser).

II) 1 MM. Perchlorat nahm in 10 ccm Wasser mit 70 mg Platinoxid ohne Säure-Zusatz bei 20° in 10 Min. 24 ccm Wasserstoff auf. Die Reduktion ging dann langsam weiter, wurde aber abgebrochen. Man engte die Lösung im Exsiccator ein, wobei — nur — 10% Prismen und feine Nadeln fielen. Schmp. gegen 220° unt. Zers.).

Verlust bei 100° , 15 mm: 14.2%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2, \text{HClO}_4$ (470.5). Ber. C 53.54, H 5.73. Gef. C 53.39, 52.93, H 5.76, 5.56 (M).

$[\alpha]_D^{20} = +0.04^\circ \times 200/1.285 \times 1 = +6.2^\circ$ (in Wasser).

Brucinolon-Hydrat II: 0.18 g Perchlorat nahmen in 4 ccm Wasser mit 60 mg PtO_2 in 4 Stdn. bei 20° 2 H-Äquivalente auf. Eindunsten im Exsiccator lieferte wenig kurze Nadeln, die man aus Wasser umlöst. Schmp. 250° . Sie waren chlor-frei.

Verlust bei 100° , Hoch-Vak. 15.5; 12.5; 12.2; 11%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (402). Ber. C 62.70, H 6.47, N 6.97.
Gef. „ 62.23, „ 6.06, 6.47 (M), „ 6.75 (M).

$[\alpha]_D^{20} = -0.05^\circ \times 200/0.795 \times 1.06 = -11.9^\circ$, I.) (in Eisessig), -9° , II.)

Iso-brucinolon-Hydrat: 0.6 g Iso-brucinolon erhitzte man mit 24 ccm 9- n . H_2SO_4 auf 100° bis zur Lösung. Schon in der Wärme fiel dann das Sulfat in quadratischen Tafeln: 0.5 g. Daraus erhielt man mit $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ und Säure 0.45 g Nadeln des Perchlorats. Schmp. des H_2O -freien Salzes $195\text{—}200^\circ$.

Verlust bei 100° , 15 mm: 11.2%.

$[\alpha]_D^{20} = +0.02^\circ \times 200/6.98 \times 1 = +4^\circ$ (in Wasser).

Hydrierung: Die Mengen waren: 34 mg Salz, 3 ccm Wasser, 12 mg PtO_2 . Die Lösung wurde im Exsiccator eingedunstet und der Rest in Essigester aufgenommen. Beim Einengen kamen Prismen, die man ebenso umlöst. Schmp. $255\text{—}260^\circ$.

Kein Verlust bei 100° , Hoch-Vak.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ (384). Ber. C 65.63, H 6.26. Gef. C 65.15, H 6.27 (M.).

$[\alpha]_D^{20} = -0.10^\circ \times 200/0.87 \times 1.06 = -21.6^\circ$ (in Eisessig).

Werte für Dihydro-iso-brucinolon: -26° ; -24° .

In salzsaurer Lösung ging die Hydrierung des Salzes bei 20° weiter: Aufnahme 10—12 Äquiv. Wasserstoff. Das Produkt kristallisierte aber nicht.