

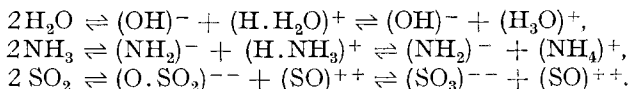
51. Kurt Wickert und Gerhart Jander: Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd, II. Mittel.: Über substituierte Thionyl-diammonium-Verbindungen und über Thionyl-dicholinolium-Derivate.

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

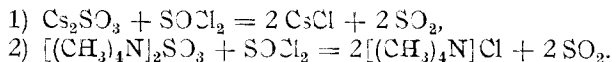
(Eingegangen am 19. Dezember 1936.)

1) Zusammenhang und Fragestellung.

In einer früheren Arbeit¹⁾ legten wir dar, daß flüssiges Schwefeldioxyd für anorganische und organische Substanzen ein gutes Lösungsmittel ist²⁾. Die Lösungen leiten den elektrischen Strom, während reines Schwefeldioxyd nur eine außerordentlich geringe Eigenleitfähigkeit besitzt. Die gelösten Substanzen liegen also mehr oder weniger weitgehend dissoziiert vor. Wir verglichen die Chemie der in Schwefeldioxyd gelösten Stoffe mit der Chemie der in Wasser und Ammoniak gelösten Substanzen. Hierbei wurden die Dissoziationsschemen dieser drei Lösungsmittel, welche die geringe Eigenleitfähigkeit veranschaulichen, den Darlegungen und Experimentaluntersuchungen zugrunde gelegt:



Säuren oder „säuren-analoge“ Substanzen sind solche, die in einem Lösungsmittel gelöst, die positiv geladenen Bestandteile der Lösungsmittelmoleküle abdissoziieren; daher sind alle, die doppelt positiv geladene SO-Gruppe abspaltenden Thionylverbindungen (Thionylchlorid, Thionylbromid, Thionylacetat, Thionylrhodanid³⁾, der Äthylester der schwefligen Säure und andere mehr) in flüssigem Schwefeldioxyd „säuren-analoge“ Verbindungen. Basen oder „basen-analoge“ Substanzen sind solche, die in einem Lösungsmittel gelöst, die negativ geladenen Bestandteile der Lösungsmittelmoleküle abdissoziieren; daher sind alle, die doppelt negativ geladene SO₃-Gruppe abspaltenden Sulfite (die Alkalisulfite, das Ammoniumsulfite, die zahlreichen substituierten Ammonium- und Thionyl-diammoniumsulfite und andere Verbindungen mehr) in flüssigem Schwefeldioxyd „basen-analoge“ Substanzen. Neutralisationen bzw. „neutralisationen-analoge“ Vorgänge sind dadurch gekennzeichnet, daß in den vereinigten Lösungen von Säuren oder säuren-analogen Stoffen einerseits, und von Basen oder „basen-analogen“ Stoffen andererseits, jeweils die positiven und negativen Ionen der Lösungsmittelmoleküle zum wenig dissozierenden Lösungsmittel zusammentreten, wobei gleichzeitig „Salze“ gebildet werden. Wir konnten nun in der Tat zahlreiche „Neutralisationsreaktionen“ in flüssigem Schwefeldioxyd durchführen von der Art z. B. folgender Umsetzungen:



¹⁾ G. Jander u. K. Wickert, Ztschr. physik. Chem. (A) **178**, 57 [1936].

²⁾ vergl. auch P. Walden u. M. Centnerszwer, B. **32**, 2867 [1899]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **30**, 145 [1902]; Ztschr. physik. Chem. **42**, 432 [1903]; M. Centnerszwer u. J. Drucker, Ztschr. Elektrochem. **29**, 210 [1923].

³⁾ Über das Thionylrhodanid OS (SCN)₂ und sein „säuren-analogenes“ Verhalten in verflüssigtem Schwefeldioxyd wird demnächst berichtet werden.

Wir waren also in der Lage, ein „Sulfito-System“ der Verbindungen⁴⁾ zu entwickeln, welche sich in flüssigem Schwefeldioxyd zueinander verhalten, wie Säuren, Basen und Salze im „Aquo-System“. Weiterhin wurden Fällungsreaktionen, Solvolyse-Reaktionen, Oxydations- und Reduktionsreaktionen durchgeführt.

Unter anderem befaßten wir uns auch bereits kurz mit den substituierten Thionyl-diammonium-sulfiten und dem Thionyl-dichinolinium-sulfit, welche beim Einbringen der substituierten Ammine oder des Chinolins in verflüssigtes Schwefeldioxyd entstehen und im „Sulfitosystem“ basen-analoge Verbindungen darstellen. In den folgenden Ausführungen soll nun das chemische Verhalten dieser Thionyl-diammonium-Verbindungen und der Thionyl-dichinolinium-Verbindungen eingehender besprochen werden.

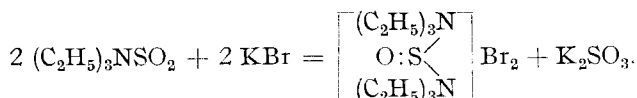
2) Die substituierten Thionyl-diammonium-Verbindungen.

Triäthylamin und Diäthylamin lösen sich in flüssigem Schwefeldioxyd unter heftiger Reaktion mit bräunlicher Farbe auf. Um bei der Auflösung ein Spritzen zu vermeiden, kühlt man vorteilhafterweise vor dem Zugeben das Triäthyl- bzw. Diäthylamin mit einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure. Die Auflösungen leiten den elektrischen Strom. Die nächste Aufgabe war es, die bei dieser Reaktion auftretenden Reaktionsprodukte festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge von Triäthylamin in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst. Bei Atmosphärendruck wurde unter absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit (bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd!) das Lösungsmittel Schwefeldioxyd vorsichtig wieder abgedunstet. Der Rest wurde unter Zwischenschaltung von Trockentürmen mit Phosphorpentoxyd im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entfernt. Dabei nahm die anfänglich hellbraune Lösung eine immer dunklere Farbe an, schließlich aber kristallisierte die ganze Masse farblos. Die farblosen Krystalle wurden analysiert. Es ergab sich, daß das weiße Reaktionsprodukt folgende Zusammensetzung hat: $[(C_2H_5)_3NSO_2]_n$. Aus der Einwaage berechnete sich ein SO_2 -Gehalt von 30.2 mg, gefunden wurden 29.8 und 30.0 mg. Die Substanz ist gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich. Mit Kaliumhydroxyd zusammengebracht, entsteht ein starker Geruch nach Triäthylamin. Enthält diese Verbindung mehr als die aus der Formel erkennbare Menge Schwefeldioxyd, so ist sie braun gefärbt. Bei etwas höherem Schwefeldioxydgehalt ist sie schwerflüssig und dunkelbraun. Der Vorgang erinnert an die Solvation der Kupfer-Ionen bei der Auflösung des weißen, wasserfreien Kupfersulfats in Wasser zu einer bläulichen Lösung.

Um die Konstitution der Verbindung $[(C_2H_5)_3NSO_2]_n$ in flüssigem Schwefeldioxyd aufzuklären, wurde die Lösung von Triäthylamin in flüssigem Schwefeldioxyd mit Kaliumbromid versetzt. Es bildete sich ein Niederschlag, der als Kaliumdisulfit ($K_2S_2O_5$) identifiziert wurde. Kaliumdisulfit ist in flüssigem Schwefeldioxyd schwer löslich; 100 g Schwefeldioxyd lösen bei 0° nur 35 mg Kaliumdisulfit. Offenbar hat folgende Umsetzung stattgefunden:

⁴⁾ vergl. hierzu das „Ammono-System“ der in flüssigem Ammoniak gelösten Verbindungen (E. C. Franklin, Amer. chem. Journ. **47**, 285 [1912]); Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2137 [1924]; L. F. Audrieth, Angew. Chem. **45**, 385 [1932].

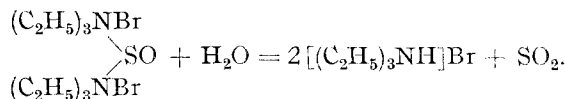


Kaliumsulfid (K_2SO_3) aber lagert in flüssigem Schwefeldioxyd ein Mol. SO_2 an und geht in Kaliumdisulfid ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) über⁵⁾.

Es gelang, das Umsetzungsprodukt, also das Thionyl-di-triäthylammonium-bromid, rein zu erhalten. Bei vorsichtigem Eindunsten krystallisierte es aus der durch Filtration von Kaliumdisulfid befreiten Schwefeldioxyd-Auflösung aus. Das Produkt konnte aber nur erhalten werden, wenn durch die Gegenwart von Phosphorpentoxyd die Luft weitgehendst von Feuchtigkeit befreit worden war. Beim Eindunsten der Schwefeldioxyd-Lösung unter Atmosphärendruck und bei Zimmertemperatur entstand nach mehreren Stunden zunächst eine zähflüssige giftgrüne Masse, die gegebenenfalls viele Tage haltbar war. Bei Anwendung eines geringen Vakuums wurde diese Masse plötzlich fest und dabei weiß. Eine Analyse der festen weißen Substanz ergab den der oben angenommenen Formel entsprechenden Brom- und Schwefel-Gehalt.

Bei einer Einwaage von 0.2968 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ z. B. wurden 13.1 mg Schwefel gefunden. Die theoretische Menge beträgt 12.9 mg. Es ist noch zu bemerken, daß die zwar sehr geringe, aber immerhin nicht ganz zu vernachlässigende Menge Kaliumdisulfid, die in dem flüssigen Schwefeldioxyd noch gelöst ist, in dem gefundenen S-Gehalt mit enthalten ist. In unserem Falle sind das 0.3 mg Schwefel, so daß wir tatsächlich zu einem gefundenem S-Gehalt von 12.8 mg kommen, gegenüber einem theoretischen Gehalt von 12.9 mg.

Geschieht das Eindunsten der Thionyl-di-triäthylammonium-bromid-Lösung nicht bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd, sondern bei Anwesenheit von Kaliumhydroxyd, so erfolgt bald Krystallisation. Untersucht man die Krystalle gleich nach der Abscheidung, so findet man jedoch nur 25% des theoretischen Schwefelgehalts. Bei etwas längerem Verweilen über festem Kaliumhydroxyd ist schließlich überhaupt kein Schwefeldioxyd mehr in der Verbindung nachweisbar. Das nunmehr entstandene Produkt ist vielmehr das bromwasserstoffsäure Salz des Triäthylamins $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{Br}$. Die Wasserdampftension des Kaliumhydroxyds einerseits und sein Vermögen, Schwefeldioxyd zu absorbieren, genügen also, um das Thionyl-di-triäthylammonium-bromid entsprechend der folgenden Gleichung zu zersetzen:



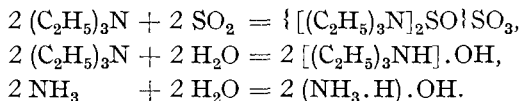
Aus allen Versuchen folgt also, daß das Einwirkungsprodukt von Triäthylamin auf flüssiges Schwefeldioxyd ein Thionyl-di-triäthylammonium-

sulfid ist: $\left[\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \\ \text{SO} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \end{array} \right] \text{SO}_3.$

Diesen Stoff, dessen Lösung den elektrischen Strom verhältnismäßig gut leitet, haben wir im Sulfito-System als eine „basen-analoge“ Verbindung zu bezeichnen, da er die negativ geladenen Bestandteile der Lösungsmittel-

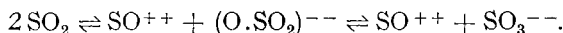
⁵⁾ G. Jander u. K. Wickert, Ztschr. physik. Chem. (A) 178, 61, 62 [1936].

moleküle abzu dissoziieren vermag. Er entspricht im Aquo-System einer Auflösung von Triäthylamin in Wasser, wobei sich Triäthylammoniumhydroxyd $[(C_2H_5)_3NH].OH$ ergibt. Die entsprechenden Umsetzungen in Schwefeldioxyd und in Wasser sind also folgendermaßen zu formulieren:

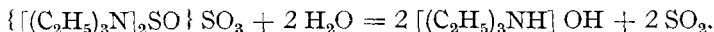


In beiden Fällen findet Anlagerung der positiv geladenen Bestandteile der Lösungsmittelmoleküle an die eingetragenen Verbindungen statt. Man erhält, wie gesagt, in beiden Fällen Stoffe, welche, in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst, die negativen Bestandteile der Lösungsmittelmoleküle abdissoziieren, also Basen sind.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind darüber hinaus ein weiterer Beweis für die Berechtigung der Annahme des bereits eingangs diskutierten Dissoziationsschemas für das zwar außerordentlich wenig, aber immerhin etwas leitende, reine Lösungsmittel „verflüssigtes Schwefeldioxyd“:



Die Umsetzung zwischen Thionyl-di-triäthylammonium-sulfit und Kaliumbromid in flüssigem Schwefeldioxyd wurde auch noch konduktometrisch verfolgt. Bekannte Mengen des Thionyl-di-triäthylammonium-sulfits wurden im Leitfähigkeitsgefäß in Schwefeldioxyd bei -18° gelöst und unter dauerndem Rühren mit abgewogenen Mengen Kaliumbromid versetzt. Auch die graphische Darstellung der Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit von der zugesetzten Kaliumbromidmenge ergab einen deutlichen Knickpunkt bei der der Formel $\{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}Br_2$ entsprechenden Verbindung. Läßt man das Thionyl-di-triäthylammonium-sulfit längere Zeit über Kaliumhydroxyd stehen, so genügt bereits die geringe Wasserdampftension des Kaliumhydroxyds und sein Vermögen, Schwefeldioxyd zu absorbieren, um diesen Stoff zu zersetzen. Mit allem Vorbehalt sei eine mögliche Umsetzungs-gleichung gegeben:

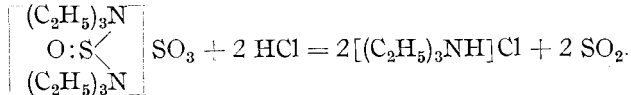


Das Zersetzungsprodukt, das bisher nicht weiter untersucht worden ist, ist jedenfalls frei von Schwefel bzw. Schwefeldioxyd.

Wird trockner Chlorwasserstoff in flüssiges Schwefeldioxyd eingeleitet, so erfolgt keine deutlich sichtbare Auflösung des durchperlenden Gases. Es läßt sich aber eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung feststellen, so daß eine gewisse Löslichkeit und Dissoziation des Chlorwasserstoffs vorhanden sein muß. Die spezif. Leitfähigkeit einer gesättigten Auflösung von Chlorwasserstoff in flüssigem Schwefeldioxyd beträgt $L = 5.2 \times 10^{-5}$, gegenüber der spezif. Leitfähigkeit des von uns verwendeten flüssigen Schwefeldioxyds von $L = 4.5 \times 10^{-7}$ bei -18° ⁶⁾. Leitet man aber trocknen Chlorwasserstoff in eine Auflösung von Triäthylamin in flüssigem Schwefeldioxyd,

⁶⁾ Die Art der Darstellung des von uns bisher immer benutzten, flüssigen Schwefeldioxyds ist in Ztschr. physik. Chem. (A) 178, 60, 61 [1936], beschrieben.

also in eine Lösung des Thionyl-di-triäthylammonium-sulfits, so entfärbt sich die bräunliche Lösung nach einiger Zeit. Beim Eindunsten der nun farblosen Lösung krystallisiert salzsaures Triäthylamin, $[(C_2H_5)_3NH]Cl$, aus. Demnach hat folgende Umsetzung stattgefunden:



Trockner Bromwasserstoff perlt durch flüssiges Schwefeldioxyd hindurch und löst sich dabei nicht sichtbar auf. Im Gegensatz aber zum entsprechenden Versuch mit Chlorwasserstoff erfolgt hier keine Leitfähigkeitsänderung. Im Einklang hiermit steht die zunächst überraschende Tatsache, daß trockener Bromwasserstoff, in eine Lösung des Thionyl-di-triäthylammonium-sulfits in verflüssigtem Schwefeldioxyd eingeleitet, die bräunliche Lösung nicht entfärbt, und daß beim Eindunsten einer so behandelten Lösung wieder Thionyl-di-triäthylammonium-sulfit und nicht bromwasserstoffsaures Triäthylamin $[(C_2H_5)_3NH]Br$ hinterbleibt. Die eben behandelte Reaktion zwischen Chlorwasserstoff und Thionyl-di-triäthylammonium-sulfit in flüssigem Schwefeldioxyd ist also keine einfach verlaufende Molekülreaktion, sondern eine komplizierter vor sich gehende Ionenreaktion, bei der Dissoziationsvorgänge, „neutralisationen-analoge“ Reaktionen und Hydrolyse-Erscheinungen gleichzeitig wirksam sind. Folgende drei Formulierungen könnten ein Bild der Teilvorgänge geben:

- 1) $2 HCl + 2 SO_2 \rightleftharpoons H_2SO_3 + SOCl_2 \rightleftharpoons H_2O + SO_2 + SOCl_2,$
- 2) $\{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}SO_3 + H_2O = [(C_2H_5)_3NH]_2SO_3 + SO_2,$
- 3) $[(C_2H_5)_3NH]_2SO_3 + SOCl_2 = 2 [(C_2H_5)_3NH]Cl + 2 SO_2.$

Ähnlich wie beim Triäthylamin liegen die Verhältnisse beim Diäthylamin. Beim Auflösen von Diäthylamin in flüssigem Schwefeldioxyd entsteht ebenfalls eine bräunliche Lösung. Es bildet sich das Thionyl-di-diäthylammonium-sulfit $\{[(C_2H_5)_2NH]_2SO\}SO_3$. Bei der Umsetzung mit Kaliumbromid entsteht das Thionyl-di-diäthylammonium-bromid $\{[(C_2H_5)_2NH]_2SO\}Br_2$. Bei weiterem Zugeben von Kaliumbromid bildet sich schließlich noch eine Anlagerungsverbindung $\{[(C_2H_5)_2NH]_2SO\}Br_2 \cdot 4 KBr^7)$ in der Lösung.

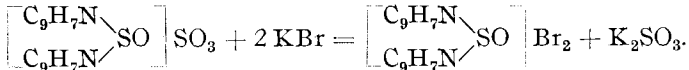
3) Die Thionyl-dichinolinium-Verbindungen.

Ähnlich wie beim Triäthylamin und beim Diäthylamin liegen die Verhältnisse, wenn Chinolin in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst wird. Die Reaktion bei der Auflösung von Chinolin ist allerdings weniger heftig. Die Lösung leitet den elektrischen Strom verhältnismäßig gut. Beim Eindunsten unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit krystallisiert ein weißes Produkt aus von der Zusammensetzung $[(C_9H_7N)SO_2]_n$. Eine abgewogene Menge ergab bei der Analyse einen Schwefelgehalt von 15.6 mg (ber. 15.2 mg). Wir untersuchten die Konstitution dieses Körpers in der Schwefeldioxyd-Lösung und fanden, wie bei den Untersuchungen über Thionyl-di-triäthylammonium-sulfit und Thionyl-di-diäthylammonium-sulfit, daß auch hier

⁷⁾ Hierüber ist bereits, Ztschr. physik. Chem. (A) **178**, 70 [1936], kurz berichtet worden.

ein Sulfit, nämlich das Thionyl-dichinolinium-sulfit, $[(C_9H_7N)_2SO]SO_3$, vorliegt.

Auch das Thionyl-dichinolinium-sulfit ist, in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelöst, eine „basen-analoge“ Substanz, da es die negativ geladenen Bestandteile des Lösungsmittels abzu-dissoziieren vermag. Versetzt man seine Lösung mit Kaliumbromid, so erhält man eine Fällung von schwerlöslichem Kaliumdisulfit. In der Lösung verbleibt das Thionyl-dichinolinium-bromid, $[(C_9H_7N)_2SO]Br_2$, gemäß der Umsetzung:



Das Kaliumdisulfit kann abfiltriert und die Lösung unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd eingedunstet werden. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe lassen sich immer unter Vorschaltung von Trockentürmen mit Phosphorpentoxyd die letzten Spuren von Schwefeldioxyd entfernen. So erhielten wir ein schlecht zur Krystallisation zu bringendes, gelbliches Produkt von der Zusammensetzung eines Thionyl-dichinolinium-bromids: Brom ber. 45.3 mg, gef. 45.9 mg, Schwefel ber. 9.08 mg, gef. 9.18 mg.

Das Thionyl-dichinolinium-sulfit ist, im Vergleich mit dem Thionyl-di-triäthylammonium-sulfit in flüssigem Schwefeldioxyd nicht so reichlich löslich.

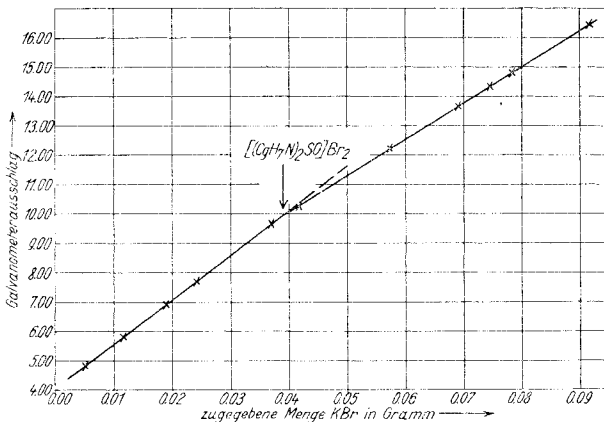


Fig. 1.

Die Umsetzungsreaktion von Thionyl-dichinolinium-sulfit mit Kaliumbromid wurde auch konduktometrisch verfolgt⁸⁾. Der Knickpunkt der Kurve

⁸⁾ Für die Versuche bedienen wir uns einer von der Fa. Gebr. Ruhstrat in Göttingen hergestellten Apparatur für Leitfähigkeitsmessungen und Leitfähigkeitstitrations mit visueller Beobachtung. Diese Versuchsanordnungen und Apparaturen für Leitfähigkeitsmessungen und -titrationen sind bedeutend empfindlicher und bequemer zu handhaben als die älteren Verfahren, die mit dem Telefon arbeiten. Näheres vergl. G. Jander u. O. Pfundt: Leitfähigkeitsmessungen und Leitfähigkeitstitrations, 2. Aufl., Stuttgart 1934; G. Jander u. I. Harms, Angew. Chem. **48**, 267 [1935]; G. Jander u. A. Ebert, Ztschr. Elektrochem. **41**, 790 [1935]; G. Jander u. H. Immig, B. **69**, 1282 [1936].

liegt, wie Fig. 1 erkennen läßt, bei dem Reaktionsprodukt Thionyl-dichinolinium-dibromid.

Ähnlich wie bei den hier angeführten tertiären Basen liegen die Verhältnisse beim Auflösen von Pyridin in flüssigem Schwefeldioxyd. Es liegen bisher nur qualitative Beobachtungen vor, die aber auf dieselben Verhältnisse hinweisen.

Greifswald, den 18. Dezember 1936.

52. Hermann Leuchs und Hubert Grunow: Über die Umlagerung der Säure $C_{16}H_{22}O_4N_2$ und die Oxydation des Dihydro-brucins. (Über Strychnos-Alkaloide, XCII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 11. Januar 1937.)

Da es möglich gewesen ist, das Dihydro-brucin und das Dihydro-strychnin sowie dessen Derivate¹⁾ in verschiedene Isomere umzulagern, schien es uns von Wert, festzustellen, ob auch Abbau-Säuren der Alkaloide das gleiche Verhalten gegen Natriummethylat zeigen. Vielleicht konnten so ein weiterer Einblick in die Vorgänge und für weitere Oxydationen geeignetes Ausgangsmaterial gewonnen werden. Neben manchen negativ verlaufenen Versuchen haben wir einen gewissen Erfolg bei der sog. Hanssen-Säure, $C_{16}H_{20}O_4N_2$, gehabt, die durch CrO_3 -Oxydation aus Brucin und Strychnin entsteht. Ihr Dihydro-Derivat²⁾ konnten wir in freier Form und als Salz durch Eindampfen mit Natriummethylat-Lösung in ein Isomeres verwandeln, das als Perchlorat α : -46° zeigte gegenüber -11.5° zuvor. Die Isomerisierung besteht offenbar in dem Übergang der Anordnung $.CO.CH_2.\dot{C}H.O.CH_2$ in $.CO.CH:\dot{C}H(O)CH_2$. Denn der Stoff gab ein Acetyl-Derivat und nahm 1 Mol. angeregten Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt krystallisierte allerdings nicht, auch nicht auf Impfen mit dem isomeren zweiten Reduktionsprodukt $C_{16}H_{24}O_4N_2, HClO_4$ ³⁾ der Hanssen-Säure, dessen Bildung zu 6 bzw. 16% neben der Dihydro-Verbindung auf die gleichzeitige Spaltung an der Äthergruppe zurückgeführt wurde. Es müßten also strukturgleiche Körper vorliegen, aber es sind wohl noch sterische Umlagerungen im Spiele.

Das Isomere $C_{16}H_{22}O_4N_2$ wurde auch im Gegensatz zum Ausgangsstoff von Bariumpermanganat bei 0° angegriffen. 6 Äquivalente wurden schnell verbraucht, und in einer Menge von 22--28% war ein Perchlorat zu gewinnen, das $+75.8^\circ$ bzw. $+80.4^\circ$ drehte. Das niedriger drehende Präparat stimmte auf die Formel $C_{16}H_{20}O_6N_2, HClO_4$. Eine strukturelle Deutung ergibt sich durch den Übergang von $CH:C$ in $CH(OH).C(OH)$ und von $CH_2(OH)$ in CO_2H und folgende Lactonisierung. Dafür muß aber wohl eine Verschiebung der Doppelbindung von α - β -Stellung zur (a) N.CO-Gruppe nach β - γ erfolgt sein, und wahrscheinlich entspricht das lufttrockne Salz wie das in Lösung der

1) B. **68**, 2234 [1935]; **69**, 1838, 2525 [1936].

2) A. **480**, 44 [1930]; B. **65**, 226 [1932].

3) B. **65**, 226 [1932]; **66**, 745 [1933].