

fast bis zur Trockne eingedampft, wobei die Dicarbonsäure auskristallisierte; durch Zusatz von Petroläther (Sdp. 30—50°) wurde die Abscheidung vervollständigt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Petroläther wurden 0.4 g der fast reinen Roh-Säure vom Schmp. 195—196° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther ließ sich leicht die reine Säure vom Schmp. 196° gewinnen. Der Mischschmp. mit einem nach der Vorschrift von Windaus und Uibrig<sup>4)</sup> (aus Cholestanon) bereiteten Vergleichspräparat vom gleichen Schmp. ergab keine Depression.

4.740 mg Sbst.: 12.905 mg CO<sub>2</sub>, 4.500 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.59, H 10.67. Gef. C 74.30, H 10.63.

Zur weiteren Identifizierung wurde mittels Diazomethans der von Windaus beschriebene Dimethylester bereitet. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol wurden Blättchen erhalten, die bei 61—61.5° schmolzen (Windaus, 66—67°). Die Dicarbonsäure aus Cholestanon lieferte ebenfalls einen bei 61—61.5° schmelzenden Ester, und das Gemisch beider Produkte schmolz bei der gleichen Temperatur.

4.627 mg Sbst.: 12.715 mg CO<sub>2</sub>, 4.420 mg H<sub>2</sub>O. — 3.096 mg Sbst.: 3.050 mg AgJ.

C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.26, H 10.90, OCH<sub>3</sub> 13.40.

Gef. „ 75.00, „ 10.69, „ 13.02.

## 294. Hermann Leuchs, Hubert Grunow und Klaus Tessmar: Umwandlungen des Pseudo-strychnins (Über Strychnos-Alkaloide, XCV. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 20. Juli 1937.)

Die vor kurzem<sup>1)</sup> beschriebene neuartige Oxydation des Strychnins durch Sauerstoffgas bei Gegenwart des Cupritetrammin-Komplexes macht das sog. Pseudo-strychnin, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, leicht zugänglich. Wir haben deshalb die früheren Versuche mit ihm nachgearbeitet und einige neue hinzugefügt.

Über die Salze der Base ist zu sagen, daß das Hydrochlorid stets der Formel C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, HCl + 2H<sub>2</sub>O entsprechend anfiel, gleichgültig ob es aus kalter oder heißer Lösung krystallisierte. Anders verhielt sich das Perchlorat. In der Wärme abgeschieden, war es fast wasserfrei und verlor auch bei 130° im Vakuum nichts weiter; es hatte die analoge Zusammensetzung wie das Hydrochlorid. Bei Krystallisation in der Kälte dagegen wurden glänzende Blättchen erhalten, die bei 100° 7% verloren und bei 125°/15 mm noch 1.55%. Ihre 3-malige Analyse ergab dann die Formel C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub> des Anhydrosalzes, das auch Robinson und Blount<sup>2)</sup> als möglich erwartet, aber nicht beobachtet hatten.

Die Reduktion des Pseudo-strychnins durch Zinkstaub in 2-n. HCl verlief glatt wie angegeben<sup>2)</sup>. Es wurde das Strychnin mit dem Schmp. 282° (luftl. Röhren) isoliert.

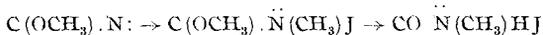
<sup>1)</sup> H. Leuchs, B. **70**, 1543 [1937].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 2305.

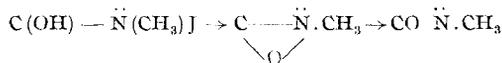
Hingegen waren unsere Ergebnisse bei der Darstellung des Jodmethylats vom *ps*-Strychnin-methyläther etwas andere. Beim Arbeiten genau nach Vorschrift<sup>2)</sup> wurden zwar die wolligen Nadeln vom Schmp. 216<sup>0</sup> (Angabe 213<sup>0</sup>) erhalten, aber ihre Analyse zeigte, daß sie kein Methoxyl enthielten, also der Formel  $C_{22}H_{25}O_3N_2J$  statt  $C_{23}H_{27}O_3N_2J$  entsprechen müssen, falls nicht das *b*-N-Atom 2 Methylene aufgenommen hat. Die Gesamtausbeute an Jodiden erreichte zwar die angegebene, aber sie bestanden zu 40% aus einem anders krystallisierenden, leichter löslichen Salz vom unscharfen Schmp. gegen 244<sup>0</sup>. Dieses war ein Hydrojodid, wenigstens fiel mit Ammoniak sofort die freie Base  $C_{22}H_{24}O_3N_2$ , die sich nach dem Schmp. 273<sup>0</sup> mit einer anderen als identisch erwies, die R. und B. aus dem Jodmethylat mit methanol. Kali und anschließendem Kochen der Zwischenstufe mit 2-n. HCl erhalten hatten.

Das Hydrojodid wurde übrigens bei einem anderen Versuch, bei dem das Methyljodid nicht zuerst völlig verdampft, sondern die ganze Reaktionsmischung sofort in Methanol aufgenommen wurde, als Hauptprodukt (50 bis 60%) erhalten, während nur 12–15% Jodmethylat isoliert wurden. Die Umsetzung zu diesem scheint also durch besondere Umstände einzutreten, und vielleicht kann es auch wirklich dann das einzige Produkt sein. Indes weist eine Angabe von R. und B. über wechselnde Schmelzpunkte darauf hin, daß das Hydrojodid auch bei ihren Versuchen entstanden ist.

Seine Bildung kann man sich durch Umlagerung des Methyläthers nach  $C(OCH_3)-N: \rightarrow C:O \cdot CH_3 \cdot N:$  erklären, worauf HJ aus hydrolysiertem  $CH_3J$  angelagert wird; oder es müßte sich zuerst ein Jodmethylat bilden, an dessen *b*-N-Atom nach Verseifung des Methoxyls Wasserstoff wandert:



Es ist ferner an stereoisomere Jodmethylate zu denken, von denen nur das eine mit Ammoniak HJ abspaltet, etwa so:



Die Entstehung des Hydrojodids in kaum basischem Medium spricht dagegen, daß eine Wanderung der Doppelbindung stattgefunden hat, wie dies R. und B. für die anders gewonnene zugrunde liegende Base annehmen.

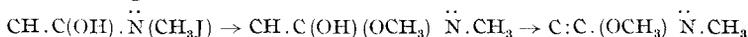
In der Tat reagiert dieser Stoff auch nicht sofort mit Benzaldehyd unter den angegebenen Bedingungen<sup>2)</sup> zu einem Dibenzal-Derivat, wir erhielten vielmehr so eine Monobenzal-Verbindung vom Schmp. 246–248<sup>0</sup>; erst als wir nicht rückfließend kochten, sondern einengten und so die Temperatur und die Alkali-Konzentration erhöhten, gewannen wir das beschriebene schwer lösliche Dibenzal-Derivat vom Schmp. 285<sup>0</sup>. Offenbar haben auch R. und B. so gearbeitet, und findet, die Richtigkeit ihrer Theorie für diese Kondensation vorausgesetzt, erst dann die Verschiebung der C:C-Bindung in die Gruppe  $CO \cdot CH: \dot{C} \cdot CH_2 \cdot \ddot{N}(CH_3)$  statt.

Bei der katalytischen Hydrierung der Base  $C_{22}H_{24}O_3N_2$  als salzsaures Salz mit Platinoxyd wurden sehr schnell 2H-Atome aufgenommen, aber darüber hinaus langsam noch mehr als 2 weitere; die Erwartung der Hydrierung der Ketogruppe, die auch mit Semicarbazid nicht nachzuweisen war, hat sich jedoch nicht erfüllt. Das Hauptprodukt bildete wieder die

Base  $C_{22}H_{26}O_3N_2^3$ ), und der nicht definierte Rest (etwa  $1/3$ ) wird wohl ein Gemisch aromatisch hydrierter Basen gewesen sein.

Die Dihydrobase lieferte nur in geringer Ausbeute ein Monobenzal-Derivat vom Schmp. 255—261°. Jedoch stimmte unsere Analyse, während R. und B. nur durch Annahme eines  $H_2O$ -Gehaltes von 0.8 Mol. auf die richtigen Werte kamen.

Bei der mit methylalkohol. Kali durchgeführten Spaltung des quartären Jodmethylats zu einer tertiären Base  $C_{23}H_{26}O_3N_2$  mit einem Methoxyl, das, wie gezeigt, im Jodid nicht vorhanden gewesen ist, muß dieses durch die Reaktion hineingebracht worden sein:



Im Einklang mit diesen Formeln nahm der Methyläther 4H-Atome auf, 2 mehr als *ps*-Strychnin, und man erhielt eine kristallisierte Base  $C_{23}H_{30}O_3N_2$  mit einem Methoxyl. Die Verwandlung des Äthers  $C_{23}H_{26}O_3N_2$  durch 2-n. HCl in die gleiche Base  $C_{22}H_{24}O_3N_2$  vom Schmp. 273°, die das Hydrojodid (Schmp. 244°) unmittelbar gegeben hat, kann nach der Drehungsänderung von +241°/d in —15°/d (in Chloroform) keine einfache Hydrolyse von  $OCH_3$  sein, eher der Übergang eines Enoläthers in ein Keton.

Nach dem oben erwähnten Verfahren ist die Ausbeute an Methyläther ziemlich gering und das Produkt wenig einheitlich. Eine wesentliche Verbesserung hinsichtlich Ausbeute und Reinheit brachte die Spaltung des Jodmethylats durch gelöstes Natriummethylat. Man gewann so etwa 70% bei 188—190° (im Vak.) schmelzenden Äther, während der Schmp. zu 174—175° (ohne Vak.) angegeben<sup>2)</sup> war. Von den 2 Benzal-Derivaten des Äthers wurde erst das eine, die Ottosche Reaktion gebende, gefaßt. Trotzdem der C-Wert nicht ganz befriedigte, liegt in ihm sicher eine einfache Monobenzal-Verbindung vor.

An neuen Umsetzungen des *ps*-Strychnins ist anzuführen seine Kondensation mit Benzaldehyd, die glatt das Monoderivat (isoliert als Äthyläther) lieferte; ferner die katalytische Hydrierung des Hydrochlorids. Sie verlief mit stark verschiedener Geschwindigkeit: langsam bei der 233°-Probe, schnell bei der vom Schmp. 263°. In beiden Fällen aber entstand das Dihydro-*ps*-strychnin. Es verhielt sich analog der Ausgangsbasis: mit Methanol bildete es den Methyläther, mit salpetriger Säure ein nicht basisches, also wohl *N*-Nitroso-Derivat. Ferner wurde sein Verhalten gegen starke Oxydationsmittel geprüft: von Permanganat in Aceton und von Chromsäure wurde es nicht angegriffen; dies bestätigt die auf die Passivität des *ps*-Strychnins gegen Ferricyankalium gestützte Annahme von Robinson und Blount, daß in ihm eine Gruppe  $C_2:C(OH).N$ : vorhanden ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Pseudo-strychnin.

Salze: Das Hydrochlorid kam aus kaltem oder heißem Wasser (Abdampfen!) stets in Okta- oder Polyedern. Auch die Darstellung aus 233°- oder 263°-Base war ohne Einfluß. Beim Erhitzen auf 120° im Vak. färbte es sich nach 100° ohne weiteren Verlust gelblich.

Verlust bei 100°, 15 mm: 9.9, 9.4, 9.0, 9.9%.

$C_{21}H_{22}O_3N_2$ , HCl (386.5). Ber. C 65.20,

H 5.98,

Gef. „, 65.00, 64.82, 65.69, 65.35, „, 6.02, 6.02, 5.94, 6.06.

<sup>2)</sup> R. Robinson u. B. K. Blount, Journ. chem. Soc. London 1934, 595.

Das Perchlorat aus warmer perchlorsaurer Lösung abfiltriert, sinterte von 250° an und schmolz von 260—270° (unt. Zers.). Verschiedene Proben verloren bei 100°, 15 mm, 1.3, 0.8, 0.9%; bei 130° völlige Konstanz.

$C_{21}H_{22}O_3N_2$ ,  $HClO_4$  (450.5). Ber. C 55.92, H 5.1. Gef. C 56.01, 56.06, H 5.26, 5.22.

Das Salz (aus 263°-Base) kam in der Kälte in glänzenden 4- und 5-seitigen farblosen Prismen: Sintern von 240° an, Schmelzen (unt. Zers.) gegen 260°.

Verlust bei 100°, 15 mm: 7%; bis 125° noch 1.55%. Farbe dann schwach gelblich.  
 $C_{21}H_{20}O_2N_2$ ,  $HClO_4$  (432.5). Ber. C 58.24, H 4.85, N 6.47.  
 Gef. ,, 57.86, 57.73, 57.91, ,, 4.66, 5.18, 4.68, ,, 6.39.

Auf die gleichen Werte würde man unter der Annahme einer Abspaltung von  $\frac{1}{7}$  Mol.  $HClO_4$  kommen.

Benzal-Derivat: 1 M.M.-Base kochte man in 10 ccm absol. Alkohol mit 0.4 ccm Benzaldehyd und 0.2 ccm 33-proz. Kalilauge unter schnellem Einengen auf 5 ccm. In 2 Fraktionen erhielt man 0.35 g gelbe Krystalle. Man löste sie aus absol. Alkohol zu flachen rechtwinkligen Prismen um; Schmp. 202°, in luftl. Röhrchen 208—209°.

$C_{30}H_{30}O_3N_2$  (466). Ber. C 77.26, H 6.44,  $OC_2H_5$  9.66. Gef. C 76.96, H 6.53 (M.),  $OC_2H_5$  9.74.

Hydrierung: 1 M.M.-Base (Schmp. 233°) nahm in 15 ccm Wasser und 1 Mol.  $HCl$  bei Zufügung von 50 mg  $PtO_2$  in 7 Stdn. 25 ccm  $H_2$  auf, dann mit weiteren 30 mg in 3 Stdn. nur noch 1.5 ccm.

Bei 1 M.M. Base (Schmp. 263°) erfolgte in gleicher Weise die Aufnahme schon in 1 Stde. Durch Fällen mit Ammoniak erhielt man 90 bzw. 100% Nadeln, die man ebenso oder durch Lösen in wenig Aceton und Zusatz von Wasser in der Wärme bis zur Trübung umfällte. Beide Proben schmolzen bei 130—135° (unt. Aufschäumen).

Verlust bei 20—75°/15 mm: 13.7%.

$C_{21}H_{24}O_3N_2$  (352). Ber. C 71.60, H 6.82. Gef. C 71.26, H 7.00.  
 $[\alpha]_D^{20}$ : +34.5°/d (1% in Chloroform).

### Dihydro-*ps*-strychnin.

Der Methyläther wurde durch Auflösen der Base in wenig siedendem Methanol dargestellt; 90% Nadeln vom Schmp. gegen 209° (unt. Zers.).

Bei 60°, 15 mm kein Verlust.

$C_{22}H_{26}O_3N_2$  (366). Ber. C 72.09, H 7.11,  $(OCH_3)$  8.47. Gef. C 72.36, H 7.25,  $(OCH_3)$  8.48.  
 $[\alpha]_D^{20}$ : +75.7°/d (0.4% in Chloroform).

Nitroso-Derivat: 0.4 g Base (mit 13% Wasser) in 21 ccm  $n/8$ - $HCl$  versetzte man bei 20° mit 0.2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser. Nach 1 Stde. waren 0.32 g Krystalle abgeschieden. Durch Lösen in viel Aceton und Einengen auf  $\frac{1}{3}$  erhielt man Prismen vom Schmp. 228° (unt. Zers.).

Verlust bei 100°, 15 mm: 1.8%.

$C_{21}H_{23}O_4N_3$  (381). Ber. C 66.14, H 6.04, N 11.02. Gef. C 65.80, H 6.35, N 10.64.  
 $[\alpha]_D^{20}$ : +2.88° × 200/1.3 × d = +443°/d ( $CHCl_3$ ).

Bei der katalytischen Hydrierung (0.275 g in 30 ccm 50-proz. Essigsäure, 150 mg  $PtO_2$ ) wurden gleichmäßig 3 Mol.  $H_2$  aufgenommen. Man erhielt 80% Nadeln vom Schmp. 130—135° des Dihydro-*ps*-strychnins: Mischprobe. Eine Reaktion:  $CO$   $H_2$  N. N: → C: N. N: war also nicht zu erzielen.

Wenig 12-*n*.  $HCl$  bei 20° entwickelte Stickoxyde und lieferte gleichfalls die Base vom Schmp. 135° zurück.

Oxydationen mit Chromsäure (3—4 Äquival.) in 3-*n*.  $H_2SO_4$  oder mit Permanganat (2—4 Äquival.) in Aceton führten nur zu geringem Verbrauch. Das Ausgangsmaterial wurde wieder isoliert.

*ps*-Strychnin-methyläther und Methyljodid.

3.6 g reiner Äther wurden mit 18 ccm Methyljodid 3 Tage verschlossen bei 35° aufbewahrt. Dann verdampfte man das Jodid aus der Gallerte (40 bis 90°), letzte Reste durch Evakuieren. Den Rückstand krystallisierte man aus Methanol unter Einengen. Die Fraktion I von 2.4 g waren wollige Nadeln vom Schmp. 215—216° (unt. Zers.). Angabe<sup>2)</sup> 213°. Aus 20 R.-Tln. Methanol kamen sie ebenso.

Verlust bei 100° (und 120°), 15 mm: 6.4%.

$C_{21}H_{22}O_3N_2 \cdot CH_3J$  (492). Ber. C 53.66, H 5.08,  $(OCH_3)$  0.  
Gef. „ 54.00, „ 5.60, „ 0, 0.4, 0.

Das Salz fällt aus heißem Wasser in Prismen vom Schmp. 220—225°; mit Ammoniak entsteht keine Fällung. Nach Kochen mit *n*-HBr läßt sich durch Chloroform noch das Jodid isolieren. Die gesättigte wäßrige Lösung gibt beim Einleiten von Schwefeldioxyd reichlich gelbe Prismen, die an der Luft unter Abgabe von Schwefeldioxyd farblos werden.

Bei anderen, anscheinend gleichen Ansätzen wurde das Jodmethylat nur zu etwa 16% erhalten, während von dem anschließend beschriebenen Hydrojodid mehr als 50% entstanden waren.

Die Fraktion II — 1.5 g — bildete derbe Trapeze und Dreiecke vom Schmp. 224—244° (unt. Zers.). Sie kamen aus kalter verdünnter Methanol-Lösung wieder so, aus konzentrierter warmer in Drusen feiner Nadeln; Schmp. 226—245°.

Verlust bei 100° (und 120°), 15 mm: 10.63, 11.4%.

Gef.  $(OCH_3)$  0%.

Aus heißem Wasser fielen lange, schief abgeschnittene Prismen vom Schmp. um 225° mit 8.15% Wasser. Ammoniak fällte aus der wäßrigen Lösung Nadeln, die, aus heißem Methanol zu schmalen Prismen umgelöst, bei 272—273° (unt. Zers.) schmolzen.

Kein Verlust bei 130°, 15 mm.

$C_{22}H_{24}O_3N_2$  (364). Ber. C 72.50, H 6.60,  $(OCH_3)$  0. Gef. C 72.44, H 6.57 (M.),  $(OCH_3)$  0.  
 $[\alpha]_D^{20}$ : —16°/d (2% in Chloroform).

Das Perchlorat bildete Täfelchen, die sich von 250° an dunkel färbten und dann bisweilen (bei 285°) verpufften. Eindampfen mit Semicarbazid-Salz ließ die Base unverändert.

Benzal-Derivate: 1 M.M. Base kochte man unter Rückfluß mit 0.4 ccm Benzaldehyd und 0.2 ccm 33-proz. Kalilauge in 8 ccm absol. Alkohol  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{5}{4}$  Stdn. Beim Abkühlen kamen bis zu 50% Krystalle. Aus Alkohol Drusen flacher Nadeln: Schmp. 246—248° (luftl. Röhrchen).

Kein Verlust bei 125°, 15 mm.

$C_{28}H_{28}O_3N_2$  (452). Ber. C 76.99, H 6.20,  $(OCH_3)$  0. Gef. C 76.75, H 6.30 (M.),  $(OCH_3)$  0.

Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in  $n/2$ -HCl und Äther schied sich im Äther das salzsaure Salz in sehr feinen Nadeln ab.

Der gleiche Ansatz lieferte beim starken Einengen auf dem Wasserbade schwer lösliche, gelbliche Krystalle (etwa 50%), die man aus viel absol. Alkohol zu leichten Nadeln umlöste: Schmp. 284—286° (wie angegeben<sup>2)</sup>).

Kaum Verlust bei 120°, Hoch-Vak.

$C_{36}H_{32}O_3N_2$  (540). Ber. C 80.00, H 5.90. Gef. C 79.80, H 5.96 (M.).

Hydrierung der Base  $C_{22}H_{24}O_3N_2$ .

1 M.M. in 10 ccm  $n_{10}$ -HCl nahm mit 50 mg Platinoxid in  $\frac{1}{2}$  Stde. 25 ccm  $H_2$  auf. Die Hydrierung ging dann langsam weiter.

Durch Ammoniak fällte man 0.32 g Nadeln, die, aus absol. Alkohol zu langen Prismen umgelöst, bei 293° (luftl. Röhrchen) schmolzen (Angabe<sup>3)</sup>: 296—297°).

Kaum Verlust bei 120°, 15 mm.

$C_{22}H_{26}O_3N_2$  (366). Ber. C 72.1, H 7.10. Gef. C 71.4, H 7.05 (M.).

Das Perchlorat fiel zuerst harzig, bildete aber allmählich kleine Blättchen.

Das Benzal-Derivat wurde nach Vorschrift<sup>3)</sup> dargestellt: gelbe, 6-seitige, flache Prismen oder Nadeln aus Methanol vom Schmp. 255—261° (luftl. Röhrchen). Ausbente gering; besser bei Kondensation mittels Natrium-methylats.

Bei 120°, Hoch-Vak: kein Verlust.

$C_{29}H_{30}O_3N_2$  (454). Ber. C 76.66, H 6.62. Gef. C 76.15, H 6.56 (M.).

Es liegt also kein Hydrat vor, wie Robinson und Blount auf Grund ihrer Analyse annehmen. Vermutlich hat ihr Präparat zum Teil aus Ausgangsbase bestanden. Deshalb scheint uns der von ihnen gefundene Schmp. 264° bis 266° unbeachtlich.

Ringspaltung des *ps*-Strychnin-Jodmethylats.

Wenn genau nach der Vorschrift<sup>2)</sup> verfahren wurde, erhielt man zunächst 40% jodfreien Stoff (ber. 74%) vom Schmp. 148° und durch Ausziehen des alkalischen Filtrats mit viel Chloroform noch 5—15% Ausgangssalz. Die 40% gaben aus Methanol 20% Prismen: Schmp. 172—175° und nochmals umgelöst 15%: Schmp. 176—182° (unt. Zers.) bzw. 188—190° (ohne Zers. im Vak.).

Kein Verlust bei 120°, 15 mm.

$C_{23}H_{26}O_3N_2$  (378). Ber. C 73.00, H 6.70,  $(CH_3O)$  8.2. Gef. C 72.87, H 6.95 (M.),  $(CH_3O)$  7.4.  $[\alpha]_D^{25}$ : +241°/d (1.4% in Chloroform).

Neue Vorschrift: 2.4 g Salz kochte man in 18 ccm Methanol und gab weitere 12 ccm mit 0.6 g gelöstem Natrium zu. Man erhitzte weiter, bis reichlich derbe Prismen abgeschieden waren. Man saugte sie in der Kälte ab: 1.2 g vom Schmp. 186° (Vak.). Das etwas verwässerte Filtrat gab noch 0.15 g weniger reinen Stoff. Aus Methanol kamen kurze, derbe Prismen oder auch Polyeder: i. g. 1.2—1.3 g (ber. 1.72 g). Schmp. 188—190° (luftl. Röhrchen).

Hydrierung: 1 M.M. Base nahm in 0.8 ccm *n*-HCl, 1 ccm *n*-Essigsäure und 10 ccm Wasser mit 50 mg Platinoxid in 15 Min. 2 M.M. Wasserstoff auf, wonach die Reaktion beendet war. Die neue Base fällte man durch langsame Absorption von  $NH_3$ -Gas in sehr feinen Nadeln. Aus viel heißem Wasser kam sie ebenso. Schmp. 123—125°.

Verlust bei 70°, 15 mm: 6—10%.

$C_{23}H_{30}O_3N_2$  (382). Ber. C 72.25, H 7.86,  $OCH_3$  8.1. Gef. C 71.75, H 7.93,  $OCH_3$  8.04.

Sie ist in den Alkoholen sehr leicht löslich, auch in Äther leicht; aus Ligroin Prismen.

Hydrolyse: Man hielt 1 g des Äthers  $C_{23}H_{26}O_3N_2$  mit 20 ccm 2-*n*. HCl 2 Stdn. bei 100°, saugte das in der Kälte auskrystallisierte Hydrochlorid ab

und zerlegte es mit 2-n.  $\text{NH}_3$ : 0.8 g, die aus Methanol in derben Prismen vom Schmp.  $273^\circ$  kamen. Mischprobe mit der Base aus dem Hydrojodid.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-14^\circ/\text{d}$  (2% in Chloroform).

Benzal-Derivat: 0.2 g Äther kochte man mit 0.2 g Benzaldehyd und 3 ccm Methanol, in denen 0.1 g Natrium aufgelöst war, 10 Min. unter Rückfluß, wobei gelbe Krystalle ausfielen: 0.15 g. Man löste sie aus ziemlich viel Methanol zu Nadeln um. Schmp.  $198-200^\circ$  (luftl. Röhrchen). Angabe<sup>2)</sup>  $189-193^\circ$  (ohne Vak.). Otto-Reaktion positiv.

0.5% Verlust bei  $100^\circ$ , Hoch-Vak.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$  (466). Ber. C 77.26, H 6.44,  $\text{OCH}_3$  6.64.  
Gef. „ 76.50, „ 6.38 (M.), „ 5.90 (M.).

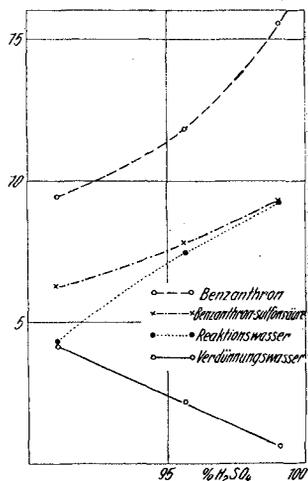
## 295. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, XIII. Mitteil.: Lösungswärme und Aktivierungsenergie bei Umsetzungen, deren einer Teilnehmer als Lösungsmittel dient.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl.-Japan. Universität in Kyoto.]  
(Eingegangen am 17. April 1937.)

In der XII. Mitteilung dieser Reihe konnten wir am Beispiel der Sulfurierung des Anthrachinons zeigen, daß zwischen der Lösungswärme aller Umsetzungsteilnehmer und der Aktivierungsenergie die Beziehung besteht, daß man durch Subtraktion der Lösungswärmen der Ausgangsstoffe von der gefundenen Aktivierungsenergie und Zuzählen der Lösungswärmen der Endprodukte für alle Lösungen zu einer übereinstimmenden theoretischen Aktivierungsenergie gelangt. Diese entspricht, wie sich durch ihre Brauchbarkeit für die Berechnung der theoretischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergibt, der eigentlichen Aktivierungswärme der Umsetzung, bezogen auf den Gaszustand<sup>1)</sup>.

Wir haben nun zur Bestätigung unserer Befunde die Sulfurierung des 1.9-Benzanthrons, die wir schon früher reaktionskinetisch untersucht hatten<sup>2)</sup>, in gleicher Weise durch Bestimmung der Lösungswärmen aller Umsetzungsteilnehmer zur Berechnung der theoretischen Aktivierungsenergie herangezogen. Um das Ergebnis vorwegzunehmen, sei gesagt, daß sich auch hier wieder die bei der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) festgestellten Regelmäßigkeiten ergaben.

Tafel 1 gibt die von uns ermittelten Lösungswärmen wieder. In Abbild. 1 sind diese bildlich wiedergegeben. Man erkennt den ganz



Abbild. 1.  
Lösungswärmen Kcal/Mol.

<sup>1)</sup> B. 70, 333 [1937].

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 145, 281 [1936].