

hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 14.7 ccm (752 mm u. 17°). Normalvolumen: 13.69 ccm (ber. 13.7). Die nach dem Verdampfen des Methanols zurückgebliebene farblose Krystallmasse wurde bei 0.01 mm und 70° (im Bade) destilliert und zeigte dann den Schmp. 65.5° des Perinaphthindans¹⁴⁾¹⁶⁾.

Oxydation zu Perinaphthindenon-(1): 0.016 g Perinaphthinden wurden mit 0.004 g Chromtrioxyd in Essigsäure bei Raumtemperatur 10 Min. stehen gelassen. Nach Aufnehmen in Äther, mehrmaligem Waschen mit Sodalösung und Abdampfen des Äthers verblieben gelbe Krystalle, die nach Destillation im Hochvak. bei 155° schmolzen. Ein Mischschmp. zeigte keine Erniedrigung. Dieselbe Umsetzung geht auch durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf den Kohlenwasserstoff vor sich.

84. Hermann Leuchs und Elisabeth Tuschen: Kondensationen in der Reihe des Pseudobrucins. (Über Strychnos-Alkaloide, 121. Mitteil.)

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

(Eingegangen am 2. Juni 1944.)

Der Übergang von *ps*-Brucin mit Malonsäure in Brucin-essigsäure und der mit Blausäure in Brucin-nitril sind schon früher beschrieben¹⁾. Auch mit Cyanessigsäure erfolgt nun glatte Umsetzung nach der Teilformel: $C(OH) \cdot N : + CH_2(CN) \cdot CO_2H \rightarrow : N \cdot C \cdot CH(CN) \cdot CO_2H \rightarrow : N \cdot C \cdot CH_2 \cdot CN + CO_2$. Das Produkt, das schwach basische Brucin-acetonitril $C_{25}H_{27}O_4N_3$, gab ein gelbes Benzal-Derivat $C_{32}H_{31}O_4N_3$, mit Salpetersäure Chinon und Nitrochinon, krystallisiert aber nur deren Reduktionsprodukte mit Schwefliger Säure.

Die katalytische Reduktion des Acetonitrils führte unter Aufnahme von 6 H-Atomen zu dem stark basischen β -Aminoäthyl-Derivat des Dihydrobrucins, das als Tetrahydroverbindung des Dihydrobrucin-acetonitrils erscheint. Dieser Grundstoff entstand leicht aus Dihydro-*ps*-brucin und Cyanessigsäure. Seine Kondensation mit Benzaldehyd lieferte ein gelbes Derivat $C_{32}H_{33}O_4N_3$. Das gleichzeitige Auftreten des farblosen Iso-benzal-Derivats (als Perchlorat abgeschieden) ist wahrscheinlich, konnte aber nicht gesichert werden.

Gelbes Benzal-brucin-nitril wurde sowohl aus Brucin-nitril als auch aus Benzal-*ps*-brucin mit Blausäure erhalten.

Beim Dihydrobrucin-nitril wurden ein gelbes Benzal-Derivat $C_{31}H_{31}O_4N_3$ und eine farblose Iso-Verbindung, diese als Salz $C_{31}H_{31}O_4N_3 \cdot H_2O, HClO_4$ isoliert.

Die versuchte Kondensation des *ps*-Brucins mit Ameisensäure zur Brucin-carbonsäure trat nicht ein, vielmehr wurde Kohlendioxyd entwickelt und die *ps*-Base zum Brucin reduziert. Ebenso verlief der Versuch mit Dihydro-*ps*-brucin.

¹⁴⁾ E. Clar, B. 76, 462 [1943].

¹⁾ B. 75, 920 u. 921 [1942].

Die früher dargestellte Dihydrobrucin-essigsäure²⁾ verlor beim Schmelzen (270°) Kohlendioxyd und lieferte einen stark basischen Stoff, der, als Salz $C_{24}H_{30}O_4N_2$, $HClO_4$ abgeschieden, das nach der Teilformel $:N.C.CH_2.CO_2H \rightarrow :N.C.CH_3 + CO_2$ entstandene C-Methyl-dihydrobrucin sein muß.

Beschreibung der Versuche.

Brucin-acetonitril.

0.5 g *ps*-Brucin in 3 ccm Eisessig erhitzte man mit 2×0.1 g Cyanessigsäure je 1.5 Stdn. auf 100°. Dann erfolgte keine CO_2 -Abgabe mehr. Beim Verdünnen mit Wasser fiel das Produkt zur Hälfte, zur anderen beim Abstumpfen mit 3-*n*. NH_3 : 0.52 g. Es löste sich beim Kochen in 600 R. Tln. Methanol oder in 120 R. Tln. Aceton. Lange Nadeln vom Vak.-Schmp. 255°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform. Umlösen daraus durch Fällen mit Methanol, ziemlich löslich in warmem Benzol. *n*-NaOH nimmt nicht auf, aber *n*-HCl, mit $HClO_4$ kurze Prismen vom Vak.-Schmp. 242—244°.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak.: 2.4%.

$C_{25}H_{27}O_4N_3$ (433). Ber. C 69.28, H 6.23. Gef. C 68.72, H 6.58 (M.).
 $[\alpha]_D^{20}$: — 84.4°/d (1.5% in $CHCl_3$).

Benzal-Derivat: Man kochte 1 M.M. Nitril in 20 ccm Benzol mit 1 g Benzaldehyd und 5 ccm Methylat-Lösung (aus 0.3 g Na) $\frac{1}{4}$ Stde. Das Nitril löste sich bald gelb, und bei Zugabe von Methanol kamen 0.3 g derbe gelbe Prismen, mit wenig Wasser weitere 0.14 g. Man löste aus Benzol-Methanol um. Vak.-Schmp. 285°.

Kein Verlust bei 100°/Hoch-Vak.

$C_{32}H_{31}O_4N_3$ (521). Ber. C 73.7, H 5.95. Gef. C 73.8, H 5.9.
 $[\alpha]_D^{20}$: — 406°/d (2% in $CHCl_3$).

Chinon und Hydrochinon: Aus 0.1 g Nitril entstand mit 1 ccm 5-*n*. HNO_3 bei —10° eine tiefrote Lösung, die aber mit $n/2$ - $HClO_4$ nur eine amorphe Fällung gab. Schwefeldioxyd bewirkte Entfärbung und Abscheidung von Krystallen. Man löste sie aus stark verd. $HClO_4$ (etwas SO_2) zu farblosen dünnen Nadeln, wohl der Formel $C_{23}H_{23}O_4N_3$, $HClO_4$ um.

Nitrochinon- und Nitrohydrochinon-hydrat: Man erwärmte die rote Chinon-Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50°. Farbumschlag nach Orange. Mit $HClO_4$ Krystalle erst nach Behandeln mit Schwefeldioxyd bei 50—80°: Tiefviolette Prismen. Umlösbar aus heißem angesäuerten Wasser (SO_2): $C_{23}H_{24}O_7N_4$, $HClO_4$.

[β -Amino-äthyl]-dihydrobrucin: 1 M.M. Nitril in 2.5 ccm *n*-HCl und 15 ccm Wasser nahm mit 90 mg PtO_2 in 5 Stdn. 6 H-Atome auf. Auf Zusatz von 3 ccm *n*-Acetat fiel kein Nitril mehr aus, auch *n*- NH_3 fällte nichts. Erst mit Natroulauge kamen 0.37 g farblose Nadeln. Aus viel heißem Wasser — Reaktion stark basisch — kamen sie lang und verfilzt. Sintern bei 120—125°, Vak.-Schmp. 160—162°.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak.: 2.6, 5.1%.

$C_{23}H_{33}O_4N_3$ (439). Ber. C 68.33, H 7.52. Gef. C 67.9, H 7.4 (M.).
 $[\alpha]_D^{20}$ + 39.3°/d (1.3% in $CHCl_3$).

²⁾ B. 75, 171 u. 173 [1942].

Das Diperchlorat fiel aus stark saurer Lösung allmählich in langen Nadeln oder Blättchen, die nach Verfärbung von 270° an bei 300° schmolzen (Zers.). Das Monoperchlorat kam aus der neutralisierten Aufschlammung der Base in Prismen. Schmp. 275—278° ohne vorherige Verfärbung.

Dihydrobrucin-acetonitril.

Kondensation mit Dihydro-*ps*-brucin wie zuvor. Durch Versetzen mit 3-*n*.NH₃ erhielt man aus der noch sauren Lösung 0.43 g kristallines Pulver (aus 1 M.M.). Man löste es in Chloroform und gab Methanol zu. Derbe Prismen vom Schmp. 314—315° (Zers.)

Kaum Verlust bei 100°/Hoch-Vak.

C₂₅H₂₉O₄N₃ (435). Ber. C 68.96, H 6.67. Gef. C 68.2, H 6.72 (M.).
[α]_D²⁰: + 19.4° (1.5% in CHCl₃).

Das Perchlorat aus essigsaurer Lösung gefällt: Nadeln vom Vak.-Schmp. 255°.

Die beiden Acetonitrile wurden weder durch 4-stdg. Erhitzen mit 30 Tln. 12-*n*.HCl im Wasserbad noch mit 50-proz. Schwefelsäure verändert.

Salpetersäure: Das Chinon-perchlorat fiel amorph, das Hydrochinon-Salz zunächst ebenfalls, kristallisierte aber dann. Farblose Nadeln aus verd. HClO₄ mit SO₂: C₂₃H₂₅O₄N₃, HClO₄.

Das orangefarbene Nitrochinon und das violette Nitrohydrochinon schieden sich aus ihren Lösungen durch HClO₄ nicht ab.

Benzal-Derivate: Zu 0.2 g Nitril in 8 ccm Benzol gab man 0.5 g Benzaldehyd und 3 ccm Methylat-Lösung (aus 0.2 g Na). Nach 15 Min. Kochen fällte man aus der gelben Lösung mit Methanol und wenig Wasser 0.23 g gelbes kristallines Pulver. Man löste es in Chloroform, engte etwas ein und gab wäbr. Methanol zu. Es kamen 0.14 g feine gelbe Nadeln. Verfärbung von 275° an und Schmp. 291° (Zers.).

Verlust bei 100°/15 mm: 3.85%.

C₃₂H₃₃O₄N₃ (523). Ber. C 73.4, H 6.3. Gef. C 72.6, H 6.5.
[α]_D²⁰: — 256°/d (1% in CHCl₃).

Aus dem Filtrat der 0.14 g destillierte man nach Zugabe von etwas Essigsäure (5 ccm, 10-proz.) Chloroform und Methanol ab und fügte wenig 2-*n*.HClO₄ zu. Das abgeschiedene Salz wurde wiederholt ebenso umgelöst (Tierkohle!) und farblos vom Schmp. 120° erhalten. In ihm könnte das Isobenzal-Derivat vorliegen.

Benzal-brucin-nitril.

1.6 g Nitril in 30 ccm Methanol kochte man 15 Min. mit 4 g Benzaldehyd und 15 ccm Methylat-Lösung (aus 0.8 g Na). Der entstandene gelbe Niederschlag von 1.56 g (80% d. Th.) vom Schmp. 210° wurde durch Umlösen aus Aceton in dünne gelbe Prismen vom Schmp. 268° (Vak., Zers.) verwandelt, während Methanol kaum reinigte. Leicht lös-

lich in Eisessig, Chloroform, Benzol, mäßig in Aceton, sehr schwer in Methanol. Schwer lösliche Salze in Nadeln.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak.: 3.8%. Ber. für 1 H₂O 3.4%.
 C₃₁H₂₈O₄N₃ (507). Ber. C 73.37, H 5.72. Gef. C 73.0, H 5.75.
 $[\alpha]_D^{20}$: — 380.5°/d (2% in CHCl₃).

Der gleiche Stoff wurde auch aus Benzal-*ps*-brucin mit Kaliumcyanid in Eisessig erhalten.

Benzal- und Isobenzal-dihydrobrucin-nitril.

Ansatz wie zuvor. Mit wenig Wasser fielen 13% gelbe Nadeln, die aus Methanol mit dem Vak.-Schmp. 269° kamen und $[\alpha]_D^{20}$: — 90.7°/d (2% in CHCl₃) zeigten.

Kein Verlust bei 100°/15 mm.
 C₃₁H₃₁O₄N₃ (509). Ber. C 73.1, H 6.1. Gef. C 72.7, H 6.3.

Das angesäuerte Filtrat wurde mit Dampf behandelt, wonach *n*-NH₃ ein gelbes Pulver fällte (0.73 g aus 0.92 g). Nach Umfällen aus Essigsäure zeigte es $[\alpha]_D^{20}$: — 511.5°/d (2% in CHCl₃). Man verwandelte es durch Fällen aus 50-proz. Essigsäure mit wenig *n*-HClO₄ in ein Perchlorat, das ebenso umgelöst (Tierkohle!) farblose glänzende, bis 8-seitige Blättchen, auch flache Nadeln bildete. Vak.-Schmp. 240—242°. Aus 1 M.M. 0,24 g.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 3.5%.
 C₃₁H₃₁O₄N₃ · H₂O, HClO₄ (627.5). Ber. C 59.3, H 5.4. Gef. C 58.7, H 5.3.

Isobenzal-dihydro-*ps*-brucin.

1 M.M. Base kochte man mit 15 ccm Methylat-Lösung aus 0.25 g Na und mit 1 g Benzaldehyd 15 Min., filtrierte eine Gallerte ab, machte die gelbe Flüssigkeit kongosauer, leitete Dampf hindurch und fällte mit 3-*n*.NH₃ 0.31 g gelbliches Pulver. Aus Essigsäure mit Tierkohle kamen auf Zugabe von *n*-HClO₄ gelbliche Nadeln vom Zers.-Schmp. 236—238°. Man löste sie aus 50-proz. Essigsäure und wenig HClO₄ zu feinen farblosen Nadeln um.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak.: 8.5%. Ber. für 3 H₂O 8.1%.
 C₃₀H₃₂O₅N₂ · H₂O, HClO₄ (618.5) Ber. C 58.2, H 5.65. Gef. C 58.1, H 5.6.

Reduktion von *ps*-Brucin und Dihydro-*ps*-brucin durch Ameisensäure.

1 M.M. *ps*-Brucin hielt man mit 2 ccm 95-proz. Ameisensäure 4 Stdn. bei 100°. Die braun gewordene Lösung entwickelte Kohlendioxyd. Man brachte sie zur Trockne und nahm in 10 ccm *n*-H₂SO₄ und Chloroform auf. Dieses enthielt nur 4 cg Nadeln — Brucin-Sulfat oder Formyl-Derivat(?) —, während die wäbr. Schicht mit HClO₄ > 0.4 g flache Prismen lieferte, die aus Wasser zu Täfelchen umgelöst wurden: Schmp. 220—256°.

C₂₃H₂₆O₄N₂, HClO₄ (494.5). Ber. C 55.8, H 5.44. Gef. C 55.2, H 5.54.

Mit *n*-NaOH lieferte das Salz die Nadeln des Brucins, entwässert vom Schmp. 176°. Dihydro-*ps*-brucin verhielt sich ebenso. Man isolierte das Reduktionsprodukt C₂₃H₂₆O₄N₂ als Perchlorat vom Schmp. um 204°.

9-Methyl-dihydrobrucin.

0.2 g Dihydrobrucin-essigsäure-(9) erhitzte man kurz im evakuierten Saugröhrchen mit freier Flamme zum Schmelzen, nahm das Harz in Chloroform auf und schüttelte mit 5-n. NaOH durch. Den Chloroform-Rückstand löste man in 10 ccm n_{10} -HClO₄, kochte mit Tierkohle, engte auf dem Wasserbad ein und erhielt durch langsames Abkühlen 35—65 mg Quader, Säulen und Prismen, die man ebenso umlöste. Allmähliche Zersetzung von 240—280°.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak.: 3.4, 3.0%.

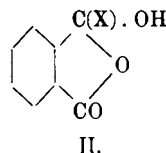
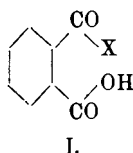
C₂₄H₃₀O₄N₂, HClO₄ (510.5). Ber. C 56.4, H 6.1. Gef. C 56.2, H 6.2.

85. K. W. F. Kohlrausch und R. Seka: Raman-Effekt und Konstitutionsprobleme, XXII. Mittel.: Über die Struktur aromatischer *o*-Ketocarbonsäuren und ihrer Derivate.

[Aus d. Physikal. Institut und d. Institut für Organ. Chemie und Organ.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 19. Juni 1944.)

Aromatische *o*-Ketocarbonsäuren können grundsätzlich in zwei verschiedenen Formen auftreten, in der monocyclischen Form I der echten Ketosäure oder in der bicyclischen Oxylactonform II:



Da die Ester einzelner Vertreter solcher Säuren tatsächlich in zwei isomeren Formen gewonnen werden konnten, so haben sich verschiedene Forscher bemüht, die Zuordnung zu den Konstitutionsformeln I und II sicherzustellen. Dies ist in mehrfacher Weise gelungen. So haben z. B. H. Meyer und seine Mitarbeiter¹⁾ diese Zuordnung auf Grund des chemischen Verhaltens durchgeführt und dabei vor allem die Halochromieerscheinung beim Lösen in konz. Schwefelsäure, die Verseifungsgeschwindigkeit und die Tatsache der einseitigen Umlagerungsrichtung der Oxylactonform in die offene Ketoform als Kriterium herangezogen.

Hantzsch und Schwiete²⁾ zeigten, daß *o*-Benzoyl-benzoesäure sowie deren Salze und ketoiden Ester, die entsprechend Struktur I mit X = C₆H₅ als Abkömmlinge des Benzophenons aufgefaßt werden können, durch die große Ähnlichkeit der Ultraviolett-Absorptionskurven mit jener des Benzophenons charakterisiert sind, während die lactoiden Ester viel schwächer und einfacher absorbieren.

Auch die Ergebnisse spektrochemischer Untersuchungen³⁾ stehen mit dieser Zuordnung in Übereinstimmung. Die isomeren Ester unterscheiden

¹⁾ H. Meyer, *Monatsh. Chem.* 25, 475, 491 [1904]; G. Egerer und H. Meyer, *ebenda* 34, 69 [1913]; St. Jaroschy, *ebenda* 34, 1 [1913].

²⁾ A. Hantzsch und A. Schwiete, *B.* 49, 213 [1916].

³⁾ K. v. Auwers und A. Heinze, *B.* 52, 584 [1919].