

sion oder durch Kochen mit verd. Salpetersäure (d 1.083) werden Arsin(V)-säuren erhalten, welche in bezug auf die Bichromat-Reaktion*) und Schwermetall-Komplexverbindungen mit den Produkten aus der im allgemeinen Teil erwähnten Umsetzung von Arsen(III)-oxyd mit Essigsäureanhydrid allein weitgehend übereinstimmen. Über die Trennung in mehr oder weniger stark sekundär veränderte Fraktionen wird gesondert berichtet. Man erhält die Polymerisate bei der Säurehalogenid-Reaktion in gutem Zustand, wenn man zu ihrer Herstellung nach Entfernung der niedrig siedenden Flüssigkeiten die hohen Temperaturen bei der Vak.-Destillation vermeidet und auf die Isolierung der Arsen(III)-halogenide verzichtet, die ohne Aluminiumchlorid nur in geringer Menge gebildet werden.

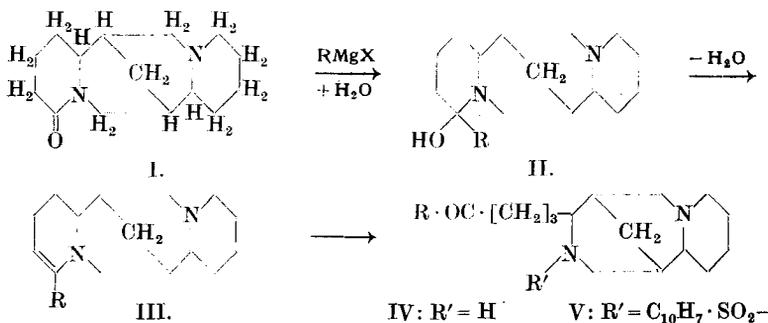
Bei Einwirkung von Acetylchlorid auf sorgfältig getrocknete primäre Arsen(V)-säuren werden diese zum großen Teil reduziert und ohne Substitution in das Chlorid übergeführt, jedoch auch substituiert. Z.B. ist in dem Umsetzungsprodukt von Phenylarsin(V)-säure mit Acetylchlorid neben sehr viel Phenyldichlorarsin, $C_6H_5AsCl_2$, das Methylene-bisphenylechlorarsin, $H_2C[As(Cl) \cdot C_6H_5]_2$, in der Fraktion vom Sdp.₁₂ 179–181° enthalten. In analoger Weise wird auch aus Methylarsin(V)-säure neben sehr viel Monomethyldichlorarsin, CH_3AsCl_2 , das sekundäre Methylene-bis-methylchlorarsin $H_2C[As(Cl) \cdot CH_3]_2$ erhalten.

28. Karl Winterfeld und Penko Petkow: Die Umsetzung von *d,l*-Lupanin mit Grignard-Lösungen*).

[Aus den Pharmazeutischen Instituten der Universitäten Freiburg/Breisg. und Bonn.]
(Eingegangen am 8. November 1948.)

Es wird die Umsetzung von Alkylmagnesiumhalogeniden mit *d,l*-Lupanin beschrieben. Es gelang, entgegen früheren Befunden, sämtliche Zwischenstufen zu fassen und als Ursache der Schmelzpunktanomalien schwer zu entfernendes *d,l*-Lupanin nachzuweisen. Die Trennung des Carbinols vom Anhydroprodukt und vom begleitenden Lupanin gelang durch Tiefkühlung. Es werden verschiedene Alkylsparteine beschrieben.

Die Umsetzung von *d,l*-Lupanin (I) mit Grignard-Lösungen stellt ein brauchbares Verfahren dar, um Alkyl- und Arylreste in das Ringgerüst dieses Alkaloids einzuführen, wie die Umsetzung von Phenyl- und Anisoylmagnesiumbromid mit *d,l*-Lupanin beweist¹⁾.



Die gemäß der angegebenen Reaktionsfolge (R = Phenyl bzw. Anisoylrest) gebildeten Aryldehydrosparteine beanspruchen dadurch ein besonderes Inter-

*) Das Manuskript der vorliegenden Arbeit, die auf meine Anregung hin und unter meiner Leitung von P. Petkow durchgeführt und der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingereicht worden war (eingegangen am 27. 3. 1944) ging durch die Kriegereignisse verloren und wurde von mir als Neuschrift der Redaktion der Chemischen Berichte eingereicht.
K. Winterfeld.

1) K. Winterfeld u. E. Hoffmann, Arch. Pharmaz. 275, 5 [1937].

esse, daß sie, wie am Beispiel des Phenyldehydrosparteins (III, $R = C_6H_5$) gezeigt wurde¹⁾, in wäßriger Lösung unter Aufnahme von Wasser über ein ringoffenes Enol sich in das entsprechende Keton IV umlagern. Es war von Interesse festzustellen, inwieweit die Leichtigkeit der Ringöffnung von dem eingeführten Substituenten abhängt. Diese Überlegung veranlaßte uns, den bisher noch nicht näher erforschten Einfluß normaler und verzweigter Alkylreste zu untersuchen. Zu diesem Zweck brachten wir Äthylmagnesiumbromid nach Grignard mit *d,l*-Lupanin zur Umsetzung. Das Hydrolysat des Grignard-Adduktes II ($R = C_2H_5$), ein rötliches Öl, erwies sich jedoch nicht als einheitlich, sondern stellte ein Gemisch von Äthyllupanol und Äthylanhydroprodukt dar, wie der positive Ausfall der Zerevitinoffschen Reaktion einerseits und der stark ungesättigte Charakter andererseits bewiesen. Wir hatten uns bisher vergeblich bemüht, diese Carbinolzwischenstufe, die erst den bündigen Beweis für den angenommenen Reaktionsverlauf erbringt, zu fassen. Nunmehr ist dies durch fraktionierte Extraktion des auf -80° abgekühlten Reaktionsgemisches mit ebenso tiefgekühltem Äther gelungen. Auf diese Weise konnte Äthyllupanol in fast reinem Zustand von dem in Äther leichter löslichen Äthyldehydrospartein getrennt werden. Das reine Äthyllupanol besaß den Schmp. 87° .

Gleichzeitig ermöglichte diese Art der Trennung auch den Nachweis, daß das Reaktionsgemisch außer Carbinol und dem daraus durch Wasserabspaltung entstandenen Alkyldehydrospartein wechselnde Mengen von noch nicht umgesetztem Lupanin enthält, das infolge seines ähnlichen Lösungsverhaltens eine glatte Trennung verhindert und dadurch die Reindarstellung des Carbinols erschwert. Dieses Verhalten ist auch die Ursache, warum es uns bei einem früheren Versuch¹⁾ nicht gelang, reines Äthyldehydrospartein zu erhalten und es erklärt auch die schwankenden und unscharfen Schmelzpunkte ($34-40^\circ$), die wir für Äthylspartein angegeben hatten. Das nach dem obigen Verfahren angereicherte Äthyldehydrospartein war immer noch von hartnäckig anhaftenden Spuren von Lupanin begleitet. Ihre restlose Entfernung gelang uns erst durch Schütteln der in Chloroform gelösten Dehydrobase mit wenig Wasser.

Da die Schwierigkeiten der Darstellung nunmehr behoben waren, stand der Synthese weiterer Alkylsparteine mit längeren und verzweigten Seitenketten, die wegen des hemmenden bzw. verlangsamenden Einflusses auf die Stellen der Reizbildung und -leitung im Herzen²⁾ auch ein therapeutisches Interesse beanspruchen, nichts mehr im Wege. Wie im Versuchsteil näher ausgeführt wird, konnten wir in glatter Reaktion *d,l*-Lupanin mit *n*-Butylmagnesiumbromid zur Umsetzung bringen. Das *n*-Butyl-lupanol stellt blaßgelbliche Krystalle vom Schmp. $92,5^\circ$ dar; i.Vak. spaltet es leicht Wasser ab unter Übergang in *n*-Butyl-dehydrospartein vom Schmp. 78° . Bei der katalytischen Hydrierung lagert dies glatt die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff an und geht dabei in *n*-Butylspartein vom Schmp. 84° über.

Im Gegensatz zum *n*-Butylbromid verläuft die Umsetzung mit *tert.* Butylbromid nicht glatt. Schon die Darstellung der Grignard-Lösung gelingt nur mit bescheidener Ausbeute, ebenso die Isolierung des *tert.* Butyl-lupanol, so daß auf die Reindarstellung des *tert.* Butylsparteins verzichtet wurde.

Daß diese Schwierigkeit in dem Verhalten des *tert.* Butylbromids begründet ist, zeigt die anschließend durchgeführte Umsetzung von *d,l*-Lupanin mit *n*-

¹⁾ H. F. Zipf, Naunyn-Schmiedebergs Arch. **200**, 551 [1943]; H. F. Zipf u. G. Triller, ebenda **200**, 536 [1943].

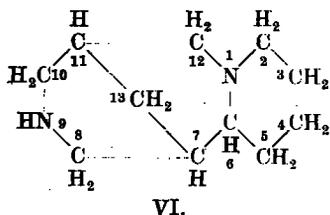
Heptylmagnesiumbromid. Sie erfolgt trotz der längeren Kohlenstoffseitenkette der Alkylgruppe ebenfalls mit befriedigender Ausbeute. Die Aufarbeitung des Hydrolysates zeigt, daß mit steigender Kohlenstoffzahl des eingeführten Restes Dehydrospartein mengenmäßig das Carbinol überwiegt. Das Heptyllupanol, eine rötliche Base von pulveriger Beschaffenheit, liefert eine Reihe gut kristallisierter Salze. Das Dehydroheptylspartein erstarrte nach längerem Stehen im Exsiccator zu einem fein kristallinen Pulver vom Schmp. 81° . Die Anlagerung von Wasserstoff führte zum *n*-Heptylspartein, das im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Alkylsparteinen ein dickflüssiges Öl darstellt.

Aus früheren Mitteilungen geht hervor, daß Phenyldehydrospartein (III., $R = C_6H_5$) sich in wäßriger Lösung über das ringoffene Enol in das Keton umlagert. Dagegen lagen noch keine sicheren Unterlagen darüber vor, ob auch die auf dem beschriebenen Wege nunmehr leicht erhältlichen Alkyldehydrosparteine unter Anlagerung von Wasser den α,β -ungesättigten Ring öffnen.

Ein diesbezüglicher Versuch mit reinem Äthyldehydrospartein (Schmp. 32°) ergab, daß dieses in ganz analoger Weise wie die Aryldehydrosparteine beim Schütteln in wäßrig-alkalischer Lösung unter Anlagerung von Wasser den Ring öffnet, wie durch die Umsetzung des nunmehr sekundären Stickstoffes mit β -Naphthylsulfochlorid zu V ($R = C_2H_5$) bewiesen wurde.

Ganz analog verhalten sich *n*-Butyl- und *n*-Heptyl-dehydrospartein. Dieses liefert beim Schütteln mit β -Naphthylsulfochlorid ein hellgelbes Öl von betäubendem Geruch, das nach längerem Stehen zu feinen Nadelchen vom Schmp. 79° erstarrt.

Die Unklarheiten, die über den Verlauf der Einwirkung von Grignard-Lösung auf Lupanin bestanden, sind dadurch, daß wir alle Zwischenstufen vom Carbinol bis zum Alkylspartein gefaßt und charakterisiert haben, beseitigt. Die in einer früheren Mitteilung beschriebenen Schmelzpunktsanomalien sind durch Begleitstoffe, in erster Linie unangegriffenes Lupanin, bedingt. Die zur Klärung dieser Frage herangezogenen Hypothesen¹⁾ sind damit hinfällig.



VI.

Zusatz bei der Korrektur am 1. 2. 1949: Die auf die beschriebene Weise eindeutig nachgewiesene Ringöffnung führt zu einem tricyclischen, stickstoffhaltigen Ringgebilde, das man nach einer Mitteilung von F. Richter, Frankfurt-Höchst (Beilstein-Institut) zweckmäßig vom Tetrahydrodesoxycytisin²⁾ (VI) ableitet.

Seinem Vorschlag entsprechend bezeichnen wir dieses als „Cytisan“ mit obenstehender Bezifferung.

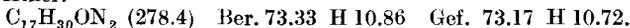
Beschreibung der Versuche.

Äthyllupanol (II; $R = C_2H_5$): Die Umsetzung von *d,l*-Lupanin mit Äthylmagnesiumbromid nach Grignard erfolgte in der gleichen Weise, wie von K. Winterfeld und E. Hoffmann¹⁾ beschrieben wurde. Das Grignard-Addukt wurde unter Eis-

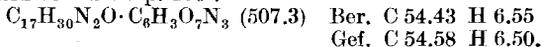
¹⁾ E. Späth u. E. Galinovsky, B. **66**, 1339 [1933].

kühlung mit Alkali versetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Äthers hinterblieb ein rotbraunes, äußerst zähflüssiges Öl (91,8% d.Th.) von eigentümlichem Geruch, das sich gegen Permanganat ungesättigt erwies.

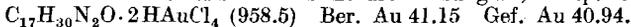
Zur Trennung der Komponenten wurde das Reaktionsgemisch unter -80° gekühlt und mit ebenso tief gekühltem Äther fraktioniert extrahiert. Hierbei ging ein leicht löslicher Teil unter Braunfärbung des Äthers in Lösung, während ein sandiger Teil ungelöst zurückblieb. Der braune Äther-Rückstand war hygroskopisch und stark ungesättigt; er bestand in der Hauptsache aus Äthyldehydrospartein. Nach weiterer Extraktion mit tief gekühltem Äther gingen nunmehr die sandigen Anteile in die Ätherphase und hinterblieben nach dem Abdunsten des Äthers als weißliches Pulver (Äthyllupanol); Schmp. 87° nach Umlösen aus Äther.



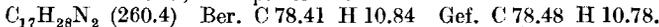
Das Pikrat wurde durch fraktionierte Fällung mit wäbr. Pikrinsäure-Lösung erhalten; feine Krystallnadeln vom Schmp. 170° .



Goldsalz: Schied sich aus der schwach salzsauren Lösung ab; Zersp. 186° .



Äthyldehydrospartein (III; $R=C_2H_5$): 3.62 g des Hydrolysegemisches wurden i.Vak. destilliert. Hierbei ging bei $260^{\circ}/0.025$ Torr Äthyldehydrospartein als farbloses Öl über; Ausb. 2.3 g. Im Exsiccator über Phosphorpentoxyd erstarrte dieses nach etwa 15 Stdn. zu einer butterweichen Masse, die blaß gelblich war, und sich gegen Kaliumpermanganat stark ungesättigt erwies. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, praktisch unlöslich in Wasser; Schmp. bei 32° .



Pikrat: Die schwach salzsaure Lösung wurde mit wäbr. Pikrinsäure-Lösung gefällt; Zersp. 148° .



Goldsalz: Schied sich aus der angesäuerten Lösung in fein krystalliner Form ab; Zersp. $177-179^{\circ}$.

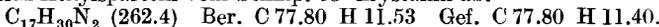


Platinsalz: Fein krystalline Nadeln vom Zersp. 243° .



Äthylspartein: Äthyldehydrospartein wurde in Chloroform gelöst und durch Schütteln mit wenig Wasser von anhaftendem Lupanin, das sich der Grignardierung entzogen hatte, befreit.

1.20 g so gereinigtes, frisch dest. Äthyldehydrospartein wurde in Eisessiglösung mit Platinoxyd als Katalysator hydriert. Nach vollständiger Absättigung und Anlagerung der ber. Menge Wasserstoff (103.4 ccm) wurde vom Katalysator abgesaugt und der Eisessig bei gewöhnl. Temperatur abgedampft. Es hinterblieb ein hellgelbes Öl, das bei $135^{\circ} 0.012$ Torr farblos überging und erstarrte. Die feste Masse wurde in wenig warmem Aceton gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach wenigen Minuten schied sich Äthylspartein vom Schmp. 53° krystallin ab.



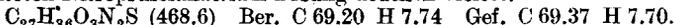
Quecksilbersalz: Zersp. 245° .

Goldsalz: Feine goldgelbe Krystalle vom Zersp. (lufttrocken) 199° .

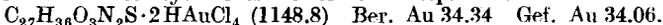


10^4 -Oxo-10-n-hexyl-9-[β -naphthyl-sulfo]-cytisan (V; $R=C_2H_5$): 0.2 g frisch destill. Äthyldehydrospartein wurden mit 10 ccm 8-proz. Kalilauge und unter Eiskühlung mit 0.3 g β -Naphthyl-sulfochlorid versetzt und zur Beendigung der Umsetzung schließlich 24 Stdn. geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt ausgeäthert und die durch Ausschütteln mit 8-proz. Kalilauge von überschüss. Sulfochlorid befreite Ätherlösung über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein durchsichtiges, gelbes Öl; schwer löslich in Wasser, leicht dagegen in Chloroform und Aceton.

Eine Probe im Glühröhrchen mit Natrium geschmolzen, färbte sich auf Zugabe einer frisch bereiteten Nitroprussidnatrium-Lösung deutlich violett.



Goldsalz: Gelbliches krystallines Pulver vom Zersp. 174° .



n-Butyl-lupanol (II; R = C₄H₉): 1.84 g Magnesiumspäne wurden mit 9.26 g über Schwefelsäure getrocknetem und unter Luftabschluß zweimal destilliertem Butylbromid umgesetzt. Die Reaktion verlief anfangs ziemlich träge, ging dann aber binnen 1 Stde. glatt zu Ende.

4 g Lupanin in 100 ccm absol. Äther wurden mit dem Butylmagnesiumbromid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde 3 Tage sich selbst überlassen, alsdann mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung vorsichtig hydrolysiert und in gleicher Weise wie bei Äthylupanol beschrieben weiter verarbeitet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein hellbraunes Öl, das nach 7 Tagen teilweise erstarrte; Ausb. 91.4% der Theorie.

Das halberstarrte Öl bestand aus einem Gemisch von Butylupanol und Butyldehydrospartein. In analoger Weise wie Äthylupanol konnten auch die blaßgelblichen Krystalle des *n*-Butyl-lupanol in dem tief gekühlten Gemisch vom Dehydroprodukt getrennt werden. Zur Entfernung von Lupanin wurden die Krystalle mit wenig Wasser verrieben, wobei ein Teil in Lösung ging, ein anderer aber ungelöst blieb. Die wäbr. Phase wurde stark alkalisch mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterließ einen zähen Rückstand, der Neigung zur Krystallisation zeigte. Nach 10-tägig. Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure bildeten sich gelb-bräunliche Krystalle; Schmp. aus Aceton 92.5°.

C₁₉H₃₄ON₂ (306.5) Ber. C 74.46 H 11.18 Gef. C 74.82 H 11.30.
Pikrat: Schmp. 201°.

C₁₉H₃₄ON₂·C₆H₅O₇N₃ (535.6) Ber. C 56.06 H 6.96 Gef. C 56.42 H 6.81.
Goldsalz: Zersp. 192°.

C₁₉H₃₄ON₂·2HAuCl₄ (986.6) Ber. C 39.98 Gef. C 39.52.

n-Butyl-dehydrospartein (III; R = C₄H₉): 2.3 g Grignard-Rohprodukt wurden i. Hochvak. destilliert. Bei 148°/0.012 Torr ging ein fast farbloses Öl über, das nach 2 Tagen krystallin erstarrte; Schmp. 78°.

C₁₉H₃₂N₂ (288.5) Ber. C 79.11 H 11.18 Gef. C 79.38 H 11.37.
Goldsalz: Feine Krystallnadeln vom Zersp. 186°.

C₁₉H₃₂N₂·2HAuCl₄ (968.6) Ber. Au 40.72 Gef. Au 40.43.
Quecksilbersalz: Zersp. 252°.

n-Butyl-spartein: Zur Entfernung von noch anhaftendem Lupanin wurde das Butyldehydrospartein in Chloroform gelöst und mit wenig Wasser geschüttelt. 0.2 g frisch dest. *n*-Butyl-dehydrospartein wurden in Eisessig mit Platinoxid als Katalysator hydriert. Die Hydrierung verlief langsam; Ausb. 0.2 g vom Schmp. 84°.

C₁₉H₃₄N₂ (290.5) Ber. C 78.56 H 11.80 Gef. C 78.95 H 11.72.
Goldsalz: Zersp. 198°.

C₁₉H₃₄N₂·2HAuCl₄ (970.6) Ber. Au 40.64 Gef. Au 40.52.

10⁴-Oxo-10-*n*-octyl-9-[β-naphthyl-sulfo]-cytisan (V; R = C₄H₉): 0.2 g *n*-Butyl-dehydrospartein wurden mit 0.4 g β-Naphthyl-sulfochlorid unter Eiskühlung in alkal. Medium geschüttelt. Das Umsetzungsprodukt bildete ein gelbes Öl von betäubendem Geruch. Auch hier konnte die erfolgte Ringöffnung am Stickstoff durch den positiven Ausfall der Nitroprussidnatriumprobe bewiesen werden.

C₂₉H₄₀O₃N₂S (496.7) Ber. C 70.12 H 8.12 Gef. C 70.14 H 8.15.
Goldsalz: Zersp. 185°.

C₂₉H₄₀O₃N₂S·2HAuCl₄ (1176.8) Ber. Au 33.52 Gef. Au 33.24.

Umsetzung von Lupanin mit *tert.* Butylmagnesiumbromid: 9.36 g frisch dest. *tert.* Butylbromid wurden mit 1.84 g Magnesiumspänen in absol. Äther umgesetzt. Da *tert.* Butylbromid nur schwer zur Reaktion zu bringen ist, wurde es im Überschuß angewandt. Zur titrimetrischen Gehaltsbestimmung wurden 10 ccm der Grignard-Lösung mit 30 ccm *n* H₂SO₄ versetzt und die nicht gebundene Schwefelsäure mit *n* NaOH (Phenolphthalein) zurücktitriert; Ausb. knapp 21%. Ein neuer Versuch unter Verwendung der 5fachen Menge von *tert.* Butylbromid ergab ebenfalls nur eine Ausbeute von 21%. Bei der Umsetzung der Grignard-Lösung mit Lupanin verlief die Reaktion sehr stürmisch und mußte durch Kühlung gemäßigt werden. Wie die Aufarbeitung ergab, war nur ein kleiner Teil des Lupanins in Reaktion getreten.

Die Trennung des Butylupanol bzw. Butyldehydrosparteins von dem unveränderten Lupanin bereitete große Schwierigkeiten. Es gelang wohl, einen öligen Anteil, der in der Hauptsache aus den beiden Umsetzungsprodukten bestand, anzureichern; jedoch war die Ausbeute so gering, daß von einer weiteren Bearbeitung Abstand genommen wurde.

n-Heptyl-lupanol (II; R = C₇H₁₅): 9.17 g frisch dest. *n*-Heptyl-bromid wurden mit 1.37 g Magnesiumspänen in absol. Äther zur Umsetzung gebracht. Die Reaktion verlief wie üblich; Ausb. 87% der Theorie.

Die erhaltene Grignard-Lösung wurde mit 4 g Lupanin in absol. Äther umgesetzt. Die blaß gelbliche Lösung hinterließ nach der üblichen Aufarbeitung ein rötliches Öl von charakteristischem, aber vom Äthyl- und Butyllupanol abweichendem Geruch, der auf Nebenprodukte, die bei der Umsetzung entstanden sind, zurückzuführen ist. Der positive Ausfall der Zerewitinoffschon Reaktion und das ungesättigte Verhalten des Reaktionsgemisches lieferten den Beweis, daß auch in diesem Falle ein Gemisch von Heptyl-lupanol und Heptyldehydrospartein vorlag, in dem jedoch bei weitem das letztgenannte überwog. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte *n*-Heptyl-lupanol als blaß rötliches Pulver isoliert werden.

Quecksilbersalz: Zersp. 208°.

Goldsalz: Zersp. 158°.

$C_{22}H_{40}O \cdot N_2 \cdot 2HAuCl_4$ (1028.7) Ber. Au 38.34 Gef. Au 38.11.

n-Heptyl-dehydrospartein (III; R: C_7H_{15}): Das in Chloroform gelöste und durch Schütteln mit wenig Wasser von Lupanin befreite Gemisch von *n*-Heptyl-lupanol und *n*-Heptyl-dehydrospartein wurde i. Hochvak. destilliert. Bei 50°/10 Torr ging ein blaß gelblicher, leicht beweglicher Anteil über, der nach Geraniumöl roch und anscheinend aus Heptylalkohol bestand. Bei 100°/10 Torr destillierte ein farbloser Anteil von unspezifischem Geruch, anscheinend ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{30}$.

Bei 170–178°/0.014 Torr destillierte schließlich *n*-Heptyl-dehydrospartein als blaß gelbliches Öl. Zur Reinigung wurde dieses nochmals i. Hochvak. destilliert und ging bei 155–158°/0.014 Torr als klares, dickflüssiges, farbloses Öl über. Das *n*-Heptyl-dehydrospartein besaß einen betäubenden Geruch, der an *n*-Butyl-dehydrospartein erinnerte. Es erstarrte im Exsiccator zu einer krystallinen Masse vom Schmp. 81°.

$C_{22}H_{38}N_2$ (330.6) Ber. C 79.94 H 11.60 Gef. C 80.01 H 11.54.

Pikrat: Schmp. 167°.

$C_{22}H_{38}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (559.7) Ber. C 60.09 H 7.38 Gef. C 60.22 H 7.40.

Goldsalz: Zersp. 186°.

$C_{22}H_{38}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ (1010.7) Ber. Au 39.03 Gef. Au 39.01.

n-Heptylspartein: 0.6 g frisch dest. *n*-Heptyl-dehydrospartein wurden in Eisessig mit Platinoxid hydriert. Nach 3 Tagen war die ber. Menge Wasserstoff angelagert. Das *n*-Heptylspartein stellt ein zähflüssiges Öl dar.

Pikrat: Gelbe Krystalle vom Schmp. 168°.

$C_{22}H_{40}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (561.7) Ber. C 59.87 H 7.71 Gef. C 59.98 H 7.78.

Goldsalz: Zersp. bei 214°.

$C_{22}H_{40}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ (1012.7) Ber. Au 38.95 Gef. Au 38.85.

10⁴-Oxo-10-*n*-undecyl-9-[β -naphthyl-sulfo]-cytisan (V; R: C_7H_{15}): 0.2 g frisch dest. *n*-Heptyl-dehydrospartein wurden mit 0.35 g β -Naphthyl-sulfochlorid unter Eiskühlung im alkal. Medium geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterließ ein hellgelbes, klares Öl von betäubendem Geruch, das allmählich zu feinen Nadeln vom Schmp. 79° erstarrte; Nitroprussidnatriumprobe positiv.

$C_{32}H_{46}O_2N_2S$ (538.8) Ber. C 71.33 H 8.60 Gef. C 71.31 H 8.65.

Goldsalz: Zersp. 193°.

$C_{32}H_{46}O_2N_2S \cdot 2HAuCl_4$ (1218.9) Ber. Au 32.36 Gef. Au 32.61.

29. Horst Luther u. Gerda Wächter: Darstellung und physikalische Meßwerte alkyl-substituierter Naphthaline.

[Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig und dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Juli 1948.)

Es werden die Siedepunkte, Schmelzpunkte, Dichten, Brechungen, Dispersionen, Oberflächenspannungen und Viscositäten alkyl-substituierter Naphthaline mit 1–16 C-Atomen in der Seitenkette angegeben; ferner wird über die Reinheitsprüfung der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte der Synthese mit Hilfe des Ramaneffekts berichtet.

Über Untersuchungen physikalischer Eigenschaften homologer Kohlenwasserstoffreihen im allgemeinen und in bezug auf ihre Viscosität im besonderen sind zahlreiche Ver-