

40. Hans-Joachim Teuber: Über den Abbau des Kakothelins mit alkalischem Wasserstoffperoxyd, insbesondere über die Säure $C_{20}H_{23}O_8N_3$

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 20. August 1952)

Kakothelin wird durch alkalisches Wasserstoffperoxyd unter Öffnung des Chinonrings und Decarboxylierung zum Aminoxyd $C_{20}H_{23}O_8N_3$ abgebaut, das sich zu $C_{20}H_{23}O_8N_3$ reduzieren läßt. Die Struktur dieser sauren Aminosäure als Glycidsäure mit einer Nitromethylen-Gruppe wird unter anderem durch das Verhalten bei der Reduktion bewiesen. Mit verd. Jodwasserstoffsäure entsteht die Oxy-säure $C_{20}H_{25}O_8N_3$, mit Eisen(II)-hydroxyd das Oxim $C_{20}H_{23}O_7N_3$.

Als Nebenprodukte des Abbaus werden durch Phenol-Extraktion der mit Schwefeldioxyd¹ behandelten Mutterlauge die unbekanntenen Säuren $C_{19}H_{22}O_7N_2$ und die Sulfonsäure $C_{20}H_{24}O_9N_2S$ gewonnen. Die C_{19} -Verbindung dürfte ein Epoxyd der Hanssen-Säure sein. Ferner wurde eine Säure $C_{20}H_{24}O_7N_2$ isoliert. Unter geeigneten Bedingungen scheint der Abbau bis zur C_{18} -Stufe zu führen.

Läßt man auf Brucin (Dimethoxy-strychnin) kalte 5 n Salpetersäure einwirken, so werden die aromatisch gebundenen Methoxyle oxydativ verseift, und es entsteht das entsprechende, tiefrote *ortho*-Chinon. Erwärmt man die salpetersaure Lösung, so wird der chinoide Ring zusätzlich nitriert; außerdem wird die Lactamgruppe geöffnet. Die gebildete Aminosäure kristallisiert als schwer lösliches, rotgelbes salpetersaures Salz aus.

Dieses Nitrochinonhydrat-nitrat des Brucins, das sog. Kakothelin, $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot HNO_3$ (I)¹, ist für Abbaureaktionen des ursprünglich aromatischen Kerns besonders geeignet. Mit Brom-Bromwasserstoffsäure erhält man die erstmals von A. Hanssen²) isolierte, von H. Leuchs und Mitarbeitern³) eingehend untersuchte Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ (II) in 35–38-proz. Ausbeute.

Es lag nahe, auch andere Reaktionen, zumal solche in alkalischer Lösung zu versuchen, da die Unbeständigkeit des Kakothelins gegen überschüssige Lauge bekannt ist. In der Tat bleibt die normalerweise durch starkes Alkali hervorgerufene Grün- und Dunkelfärbung, die vielleicht auf Disproportionierungs-Vorgängen beruht, aus, wenn man der Lösung ein Oxydationsmittel zusetzt; es wurde Wasserstoffperoxyd verwendet. Unter Selbsterwärmung hellt sich das Reaktions-Gemisch hiermit auf, und beim Neutralisieren mit Schwefelsäure in der Kälte fällt ein zunächst amorpher, bald kristalliner, ferrocyanidgelber Stoff aus; dabei wird Kohlendioxyd frei. Es handelt sich

¹) H. Leuchs u. Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 3067 [1909], dort auch Literaturhinweise; ferner Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1042 [1910], **44**, 2136, 3040 [1911], **51**, 1375 [1918], **52**, 2204 [1919], **55**, 564, 724, 1244, 3729, 3936 [1922], **56**, 502, 1775 [1923], **57**, 1092 [1924] und spätere Mitteilungen.

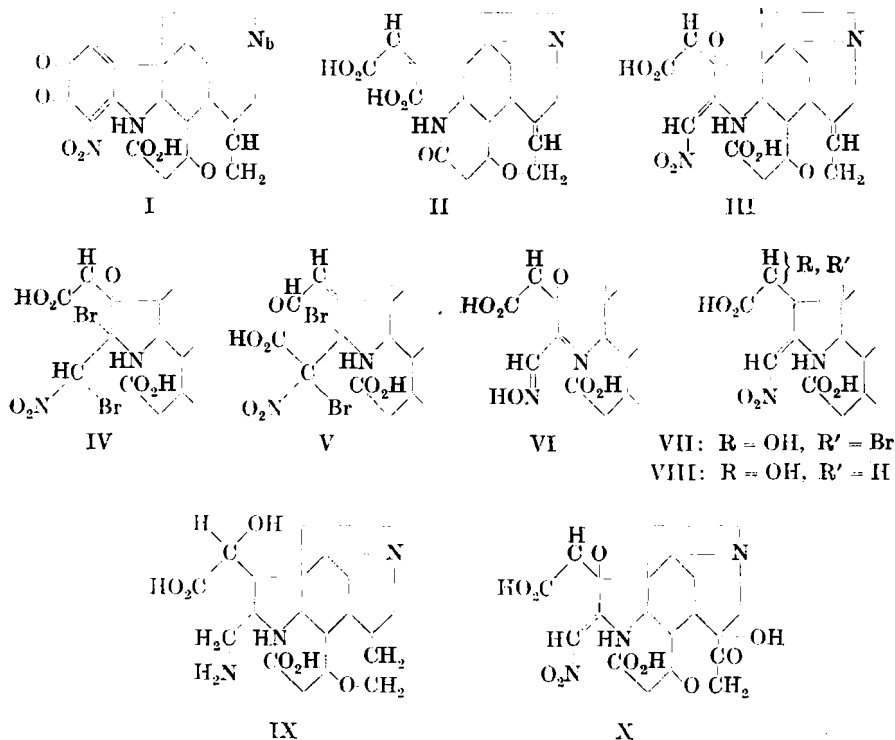
Der Stoff bedingt die Färbung beim Nitrat-Nachweis mittels Brucins. Da reduzierende Substanzen seine Farbe nach Violett umschlagen lassen, dient er in der Tüpfelanalyse zum Nachweis von Zinn(II)-Ionen, Ascorbinsäure (L. Rosenthaler, Z. Vitaminforsch. **7**, 126 [1938]) usw. In pharmakolog. Hinsicht vergl. H.-J. Teuber, Naturwissenschaften **33**, 345 [1946].

²) Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 451 [1887].

³) Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2403 [1922], **57**, 1092 [1924], **63**, 1047 [1930].

um eine neue Verbindung C₂₀H₂₃O₉N₃ + 4H₂O, die in einer Ausbeute von mehr als 70% d. Theorie gewonnen wird.

Die sauer reagierende Substanz gibt sich durch ihre glatte Reduzierbarkeit mit heißer Schwefliger Säure als Aminoxyd zu erkennen; der Sauerstoff haftet am N₀-Atom.



Durch rasches Umkristallisieren aus 38 Tln. Wasser von 100° erhält man ziemlich derbe, 3–5seitige oder polyedrische Formen des Tetrahydrats, Prismen dagegen, wenn man die wäßrige Lösung einige Minuten kocht. Letztere werden erst von 210–225 Tln. siedendem Wasser aufgenommen, und ihr bei 130°/12 Torr ermittelter Verlust entspricht höchstens 1/3 H₂O. Sonst sind Aminoxyde gewöhnlich hydratisiert und kristallisieren mit wenigstens 1 H₂O. Durch Umlösen erhält man wieder das Tetrahydrat.

Die wasserärmere Form des Aminoxyds ist somit entgegen der Regel noch schwerer löslich als das zugehörige Amin III, welches 160–170 Tle. siedendes Wasser benötigt.

Unter den Bedingungen der durch Chromat katalysierten Umlagerung des Strychnin-oxyds zum Pseudostrychnin⁴⁾ fiel nur ein amorphes Produkt an.

Die durch SO₂-Reduktion entstandene, sehr schwer lösliche Aminosäure C₂₀H₂₃O₈N₃ (III), die meist Oktaeder und derbe Prismen mit 2 Moll. Kristallwasser bildet, wird unmittelbar als solche isoliert, da ihr schwefelsaures Salz in der Wärme zerfällt. Erst mit einem Überschuß an Mineralsäuren erhält man die gut kristallisierten Salze. Dem daher wie im Kakothelin basischen

⁴⁾ A. S. Bailey u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1948, 703.

tert. N_b -Atom stehen 2 Carboxyle gegenüber, die durch die Titration mit Lauge und die Bildung eines Dimethylesters nachzuweisen sind. Auch ein Kalium- und Monosilbersalz wird gewonnen; dieses wurde mit Methyljodid in das N_b -Methyl-betain übergeführt. Die saure Aminosäure löst sich leicht in Alkalien, gegen die sie weitgehend beständig ist. Der Wert der positiven Drehung hängt sehr vom p_H ab.

Der mit Methanol-Salzsäure erhaltene, schwach basische Dimethylester ist chloroformlöslich, schmeckt stark bitter und zeigt im Tierversuch strychninähnliche Eigenschaften, die der freien Abbausäure fehlen. Auch Chlorhydrin-Ester wurden als Hydrochlorid oder Perchlorat isoliert; sie werden verhältnismäßig schwierig gebildet.

Mit heißer 8*n* Bromwasserstoffsäure wird 1 Mol. HBr aufgenommen, und es entsteht die Verbindung $C_{20}H_{24}O_8N_3Br$ (VII), deren Halogen nicht ionisiert ist und durch Alkali unter Rückbildung von III wieder abgespalten wird. Da die im Siebenring vorhandene Ätherbindung unter den gegebenen Umständen nicht reagiert, ist eine neue, leichter zu öffnende Äther-Sauerstoff-Funktion anzunehmen. Die Addition von Bromwasserstoff an eine Doppelbindung kommt nicht in Betracht. Die Bildung eines Bromhydrins leuchtet ein, wenn man in III die Teilstruktur einer Glycidsäure zugrunde legt. Deren Äthylenoxyd-Rest entspricht insofern der Erwartung, als die Doppelbindungen des Chinonrings konjugiert sind und daher mit alkalischem Wasserstoffperoxyd unter Epoxyd-Bildung⁵⁾ reagieren sollten, wobei der Doppelbindung ohne die Nitrogruppe der Vorzug zu geben ist. Die Öffnung des Oxido-Ringes zum Bromhydrin und seine Schließung mit Lauge führt sterisch zur Ausgangskonfiguration zurück⁶⁾.

Da aus dem Chinonring zweifellos dasjenige C-Atom entfernt wird, welches dem die Nitrogruppe tragenden benachbart ist — dies ergibt sich nicht nur in Analogie zur Nitroessigsäure⁷⁾, sondern auch daraus, daß das Chinon ein gleichsam vinylenhomologes α -Ketamid⁸⁾ darstellt —, tritt an Stelle der Acrylsäurestruktur der C_{19} -Hanssen-Säure die entsprechende Gruppierung einer Glycidsäure. III kann als 3-Carboxymethylen-2-nitromethylen-nucinhydrat-3-epoxyd bezeichnet werden und erinnert an das Beispiel der *o*-Nitro-phenylglycidsäure.

⁵⁾ Es verhalten sich so z. B. Durochinon und allgemein α, β -ungesättigte Ketone. Über Ketoxido-Verbindungen vergl. E. Weitz u. A. Scheffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2327 [1921]; F. Menzinger, Dissertat. Gießen, 1949. Über Carotinoid-epoxyde s. P. Karrer u. H. Stürzinger, Helv. chim. Acta **29**, 1829 [1946]; P. Karrer u. E. Rodmann, ebenda **31**, 1074 [1948]; vergl. a. R. C. Elderfield, Heterocyclic compounds, New York 1950, Bd. I S. 6. Zur Kinetik der Reaktion s. C. A. Bunton u. G. J. Minkoff, J. chem. Soc. [London] 1949, 665.

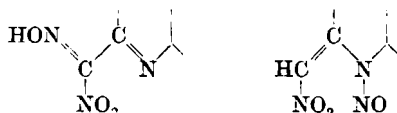
⁶⁾ Im Gegensatz etwa zur 2,3-Epoxy-stearinsäure (G. S. Myers, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1390 [1952]).

⁷⁾ Oder dem α -Nitro-dimethylacrylsäureester, der in Nitroisobutylen übergeht (L. Bouveault u. A. Wahl, Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 800, 808, 910 [1901]).

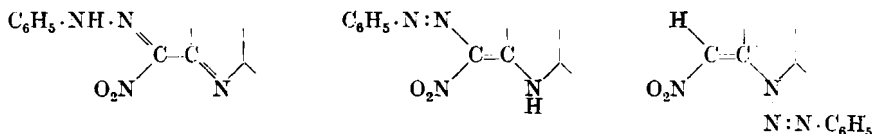
⁸⁾ Das nicht nitrierte *o*-Chinon aus Brucin reagiert mit alkal. Wasserstoffperoxyd wenig glatt, was im Sinne dieser Vorstellung mit daran liegen könnte, daß der Lactamring im Gegensatz zum Kakothelin noch geschlossen und N_a somit bereits säureamidartig neutralisiert ist. Dagegen wird z. B. das „Hallachrom“ mit freiem Indolenin-Stickstoff durch Wasserstoffperoxyd abgebaut; vergl. H.-G. Boit, Fortschritte der Alkaloidchemie, Berlin 1950, S. 28.

Die Gegenwart einer Nitromethylen-Seitenkette in III folgt u. a. aus der Addition von 2 Atomen Brom zu C₂₀H₂₃O₈N₃Br₂ (IV). Dieser Stoff, der zunächst als farbloses Perchlorat isoliert wurde, gibt sein Brom ähnlich leicht wieder ab wie die Verbindung C₂₁H₂₃O₈N₃Br₂ (V) von H. Leuchs und C. Taube⁹⁾, die als Vorstufe der Hanssen-Säure beim Bromabbau des Kakothelins entsteht. Sowohl mit Schwefliger Säure als auch mit 2*n* Natronlauge erhält man das bromfreie Ausgangsmaterial III zurück, desgleichen mit 9*n* Bromwasserstoffsäure¹⁰⁾, die die Reaktion bis zum Bromhydrin fortsetzt.

Wegen der Nachbarschaft der Nitromethylen-Gruppe ist N₂ nicht basisch, analog etwa der geringen Basizität des *o*-Nitranilins¹¹⁾. Die etwaige Einbeziehung in eine neue Lactamgruppe kommt wegen der alkalischen Reaktionsbedingungen nicht in Betracht. Der sek. Charakter des Stickstoffatoms ergibt sich aus der Bildung eines Nitroso-Derivats, das ähnlich wie aromatische Nitrosamine leicht wieder zerfällt, im vorliegenden Fall schon beim Erhitzen der essigsäuren Lösung oder beim Trocknen der festen Substanz in der Wärme. Vorzuziehen ist jedoch die Struktur einer Nitrolsäure, da alkohol. Kalilauge mit roter Farbe löst. Auch entspricht dies der Theorie (hetero-enoides System).



Ähnliche Überlegungen gelten für das Kuppelungs-Produkt von III mit Phenyldiazoniumsulfat, orangefarbene Prismen, deren Lösung durch Dithionit entfärbt wird. Die Kuppelungs-Komponente wird recht fest gehalten,



so daß an Stelle einer Diazoamino-Verbindung eher ein Azokörper oder ein Nitroaldehyd-phenylhydrazon¹²⁾ vorliegen dürfte.

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1092 [1924]; ferner H. Leuchs u. F. Kröhnke, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1045 [1930].

¹⁰⁾ Über die enthalogenierende Wirkung der Bromwasserstoffsäure s. F. Kröhnke u. H. Timmler, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 614, F. Kröhnke, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 921 [1936].

¹¹⁾ Auch als vinylenhomologes Nitramin kann der Stoff aufgefaßt werden (Diskussions-Bemerkung von S. Hünig, Marburg).

¹²⁾ Zur Bildung tautomerer Phenylhydrazone aus den Kuppelungs-Produkten gesättigter Nitroaliphaten vergl. die Literaturzusammenstellung in J. Houben, Methoden der organ. Chemie, 3. Aufl., Bd. IV, S. 283, Leipzig 1941. Über das ähnliche Verhalten von Oxyazo-Verbindungen s. R. Kuhn u. F. Bähr, Liebigs Ann. Chem. 516, 143 [1935].

Unter C- statt N-Substitution reagieren Vinylamine sonst vor allem bei der Alkylierung, was seit langem theoretisches Interesse besitzt; vergl. R. Robinson, Outline of an electrochemical theory of the course of organic reactions, London 1932, S. 24; Faraday Lecture, J. chem. Soc. [London] 1947, 1288; R. Robinson u. J. E. Saxton, J. chem. Soc. [London] 1952, 976; s. a. H. Henecka, Chemie der β -Dicarbonyl-Verbindungen, Berlin 1950, S. 197.

In beiden Substitutions-Produkten ist ähnlich wie in III und ebenso in VI (s. unten) die Möglichkeit der Ausbildung eines 6-gliedrigen Chelat-Ringes gegeben, der zwei konjugierte Doppelbindungen und eine koordinative Bindung enthält. Etwa dasselbe gilt für das Kakothelin und sein violettetes Reduktions-Produkt, das außerdem noch *o*-Nitro-phenol-Struktur besitzt.

Bezeichnend für die Amino-nitroäthylen-Gruppierung in III ist das Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln. Mit Eisen(II)-hydroxyd in alkalischer Lösung gewinnt man zu 70% d.Th. die gut kristallisierte, leichter lösliche, ebenfalls gelbe Säure $C_{20}H_{23}O_7N_3$ (VI) (Abbild. 2, 1), die ein Sauerstoffatom weniger enthält, und der die Struktur eines α -Ketimin-oxims oder Isonitroso-ketimins zugeschrieben werden muß. Charakteristisch für diesen Stoff ist die Grünfärbung mit starken Mineralsäuren, die offenbar auf einer Umwandlung in eine echte Nitroso-Verbindung beruht. Das Verhalten ähnelt dem der Nitrosopyrrole¹³⁾.

Die Grünfärbung ist nicht dauerhaft, auch tritt sie mit verd. Säuren erst nach einer gewissen Zeit auf, so daß die Isolierung z. B. eines Nitrats oder Perchlorats von VI gelingt; jedoch werden diese hellgelben Salze beim Aufbewahren grünstichig. Im übrigen verändern Mineralsäuren den Stoff durchgreifend.

Das Oxim VI und sein Perchlorat binden ähnlich wie gewisse 1,2-Dioxo-Verbindungen 1 Mol. Wasser. Dieses wurde durch Trocknen bei 100°/12 Torr noch nicht entfernt, wohl aber bei 100°/1 Torr oder 130°/12 Torr. Erst danach wurde die richtige Zusammensetzung ermittelt, so daß sich die Annahme einer etwaigen Hydrolyse des Imins zum Keton und prim. Amin erübrigt. Diese Spaltung tritt offenbar erst bei der Säurebehandlung ein, und da hierbei eine neue basische Gruppe entsteht, wird danach kein schwer lösliches Perchlorat gebildet.

Als Nebenprodukt der Eisen(II)-Reduktion wurden wenig hellgelbe Nadeln isoliert, die besonders schwer löslich waren. Ihre Analyse paßt auf die Formel $C_{40}H_{50}O_{13}N_6$, die im Vergleich zu VI mehr Wasserstoff und weniger Sauerstoff enthält. Die Molekül-Verdoppelung könnte die geringe Löslichkeit erklären. Die Substanz ließ sich später nicht reproduzieren.

Ferner wurde ein schwefelgelbes Perchlorat $C_{20}H_{25}O_7N_3 \cdot HClO_4$ gewonnen, das keine Grünfärbung mit Mineralsäuren zeigte. Seine alkalische Lösung ist tief gelb gefärbt; das Absorptionsspektrum (Abbild. 2, 2) weist auf eine neue chromophore Gruppe hin. Die Analyse spricht für H_{25} ; jedoch ist die Formel mit H_{23} eines Isomeren von VI nicht gänzlich ausgeschlossen. Die Substanz konnte wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht werden.

Es fällt auf, daß die Reduktion von III mit Eisen(II)-hydroxyd einen so ausgeprägten Haltepunkt auf der Oximstufe besitzt und nicht bis zum farblosen Amin fortgeführt werden kann. Abgesehen davon, daß das Oxim als Alkalisalz stabilisiert werden dürfte, ist diese Erscheinung gerade für Nitroolefine charakteristisch¹⁴⁾. Die gleichzeitige Reduktion der Aminoxydgruppe¹⁵⁾ gelang nicht.

Bei der katalytischen Hydrierung der Säure $C_{20}H_{23}O_7N_3$ (VI) mit Platin wurden annähernd 5.5 Moll. Wasserstoff aufgenommen. Man isolierte farblose Polyeder eines neutral reagierenden, leicht wasserlöslichen Stoffs.

¹³⁾ H. Fischer u. H. Orth, Chemie des Pyrrols, Bd. 1, S. 104, Leipzig 1934. Auch das 3-Isonitroso-2-methyl-indolenin zeigt dieselbe Erscheinung; vergl. V. Meyer-P. Jakobson, Lehrb. d. org. Chem., Berlin 1923, Bd. II, 3, S. 241.

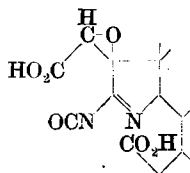
¹⁴⁾ L. Bouveault u. A. Wahl, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 134, 1145 [1902], 135, 41 [1902]; B. Reichert u. W. Koch, Arch. Pharmaz. 273, 265 [1935].

¹⁵⁾ Über das unterschiedliche Verhalten von Aminoxyden gegen Eisen(II)-hydroxyd vergl. P. Baumgarten u. H. Erbe, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2603 [1938].

Die Analysen stimmten in einem Fall auf die Formel C₂₀H₃₁O₆N₃, sonst eher auf die nicht ganzzahlige C₂₀H₃₀O_{5,5}N₃. Durch die Aufnahme von 5 H₂ sollten die Oxyssäuren C₂₀H₃₁O₆N₃ (z. B. IX) gebildet werden. Nimmt man an, daß die feste Substanz aus gleich viel α - und β -Verbindung besteht, ferner daß beim Trocknen in der Wärme nur die β -Oxyssäure Konstitutionswasser verliert und in die ungesättigte Säure übergeht, so wäre die Brutto-Zusammensetzung verständlich. Ob die Allyl-äther-Bindung unbeteiligt bleibt, ist nicht sicher. Die Reduktionsvorgänge im Bereich der stickstoffhaltigen Gruppen sind davon unabhängig.

Die van Slyke-Bestimmung und die positive Isonitril-Reaktion beweisen die Hydrierung des Oxims zum prim. Amin und damit die Endständigkeit der Nitrogruppe; auch kann die Aminogruppe nicht spontan unter Ringschluß mit dem Glycidsäure-Rest reagiert haben. Die wäßrige Lösung der γ , δ -Diamino-carbonsäure färbt sich mit Ninhydrin in der Wärme tiefblau¹⁶⁾. Auch Bindon reagiert, ferner geben Nitroprussidnatrium und Acetaldehyd eine Blaufärbung, die mit der Gegenwart einer sekundären¹⁷⁾ Aminogruppe vereinbar ist.

Durch Brom in saurer Lösung verliert VI 2 Wasserstoffe und geht in die tief gelbe Verbindung C₂₀H₂₁O₇N₃ über, die als schwer lösliches Perchlorat in wechselnder, oft nur geringer Ausbeute isoliert wurde. Da sie mit wäßrigem Alkali Kohlendioxyd abspaltet, liegt die Annahme eines Isocyanats (s. nebenstehende Formel) nahe, das nach Art einer Lossenschen Umlagerung etwa über die Vorstufe eines Hydroximsäure-bromids R·C(:NOH)Br¹⁸⁾ zustande kommt und im sauren Milieu verhältnismäßig beständig sein könnte. Vielleicht spielt auch eine Stabilisierung als ringförmiges Carbamin-carbonsäureanhydrid^{18a)}



$\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix}$ unter Beteiligung des Glycidsäure-Restes eine Rolle. Das Isocyanat (bzw. sein Hydrolysenprodukt) würde sich von einem cyclischen Amidin ableiten und wäre damit formal den sehr reaktionsfähigen Acyl-isocyanaten R·CO·NCO analog.

Der Einwand, daß unter den ziemlich heftigen Reaktionsbedingungen (die offenbar für die Lossensche Umlagerung erforderlich sind) der Glycidsäure-Rest angegriffen werden sollte, ist nicht unbedingt stichhaltig. Denn die Ausbeute ist nur gering; auch erfordert die Durchführung des Versuchs eine gewisse Vorsicht hinsichtlich der Säure- und Brommenge, Temperatur während der Bromzugabe, Reaktionsdauer usw., so daß wenigstens bei einem Teil der Substanz die Glycidsäure-Struktur intakt bleiben könnte. In III ist diese sogar auffallend stabil.

Tatsächlich wird aus einer angesäuerten Jodid-Lösung Jod ausgeschieden, schnell und intensiv besonders nach vorhergehender Alkali-Behandlung. Trotzdem schließt dieser Befund eine Stabilisierung des Isocyanats unter Mitwirkung des Epoxyd-Sauerstoffs (als

¹⁶⁾ Bekanntlich ist für den posit. Ausfall dieser Reaktion keine α -Stellung der funktionellen Gruppen erforderlich (z. B. C. E. Dent, *Biochem. J.* **43**, 169 [1948]).

¹⁷⁾ F. Feigl, *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 3. Aufl., Leipzig 1938, S. 412.

¹⁸⁾ Vergl. E. H. Rodd, *Chemistry of carbon compounds*, Amsterdam 1951, Bd. I Teil A, S. 612; H. Brintzinger u. R. Titzmann, *Chem. Ber.* **85**, 344 [1952].

^{18a)} C. Nägeli u. A. Tyabji, *Helv. chim. Acta* **17**, 947 [1934]; J. Houben, *Methoden der organ. Chemie*, 3. Aufl., Bd. IV S. 467, Leipzig 1941; O. Bayer, *Angew. Chem.* **A 59**, 257 [1947].

Ketosäure-enol) und Bildung eines cyclischen Urethans vielleicht noch nicht völlig aus. Dies wird jedoch dann der Fall sein, wenn z. B. nach der katalytischen Hydrierung noch Jod-Ionen oxydiert werden. Auch ist die Isolierung des Jodwasserstoff-Reduktions-Produkts anzustreben.

Die geringe Löslichkeit des Stoffs ist mit der obigen Annahme in Einklang. Alkali läßt das Absorptionsmaximum bei 430 $m\mu$ (Abbild. 2, 3) verschwinden, und man erhält eine monoton abfallende Spektralkurve (Abbild. 2, 4).

Auch in saurer Lösung wird die Nitrogruppe reduziert. Die mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure zu beobachtende Entwicklung von Cyanwasserstoff kann als Beckmannsche Umlagerung zweiter Art gedeutet werden unter der Annahme eines Iminoxims als Zwischenstufe.

Verd. Jodwasserstoffsäure reduziert ebenfalls. Dabei bleibt die Nitrogruppe intakt, während der Epoxyd-Ring 2 Wasserstoff-Atome aufnimmt, so daß die Oxysäure $C_{20}H_{25}O_8N_3$ (VIII) entsteht.

Ihre physikalischen Eigenschaften sind denen von III sehr ähnlich, so auch das Absorptionsspektrum (Abbild. 1, 3). Es erinnert an das Spektrum des 5-Nitro-pentadiens-(2,4)¹⁹⁾ (λ_{max} 298 $m\mu$, $\log \epsilon_{max}$ 4.1, vergl. Abbild. 1, 5). Dies ist einleuchtend, da N_8 bzw. in III auch der Glycidsäurerest optisch ähnlich wirksam sind wie die zweite Lückenbindung des Pentadiens. III und III-Aminoxyd sind spektral fast identisch (Abbild. 1, 1 bzw. 2). Beim Ansäuern oder Alkalischemachen tritt nur ein geringfügiger Farbumschlag ein.

Man erhält die Oxysäure zu 78 % d.Th. unmittelbar aus dem Aminoxyd $C_{20}H_{23}O_9N_3$ durch die gleichzeitige Reduktion der N_6 -Oxyd-Gruppe. Jene wird als Hydrojodid isoliert. Die freie Säure enthält 1 oder 5 Moleküle Kristallwasser.

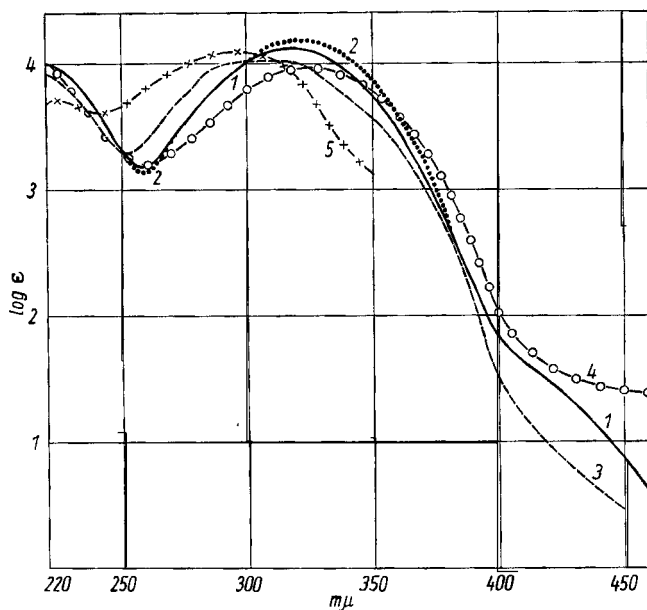
Mit Methanol + Salzsäure bildet sie einen Dimethylester, der beim Aufarbeiten mit Chloroform 2 Moll. des Lösungsmittels festhält, die beim Umkristallisieren aus Aceton durch 1 H_2O ersetzt werden. Trocknen bei 130°/12 Torr verändert den alkalisch reagierenden, stark bitter schmeckenden Stoff in der Weise, daß er wasserlöslich wird und nicht mehr in Chloroform geht. Gelegentlich scheint das alkohol. Hydroxyl bei der Veresterung durch Chlor ersetzt zu werden.

Die Oxysäure verbraucht bei der Titration mit Blei(IV)-acetat in Eisessig ein Sauerstoffatom mehr als die nicht reduzierte Glycidsäure III²⁰⁾, was den Schluß nahelegt, das Hydroxyl sei α -ständig. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß bisher keine Wasserabspaltung zur α,β -ungesättigten Säure beobachtet wurde. Über die Verbindung wird später berichtet.

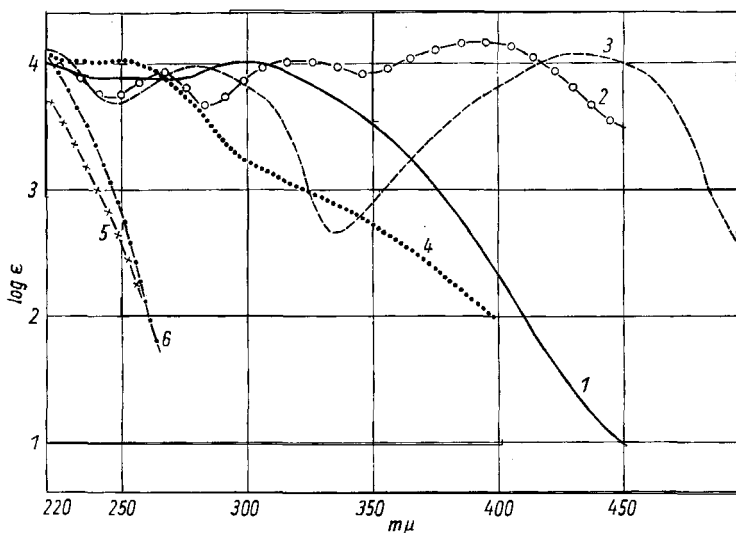
Die als Bariumsalz gelöste Säure $C_{20}H_{23}O_8N_3$ (III) verbraucht in der Kälte glatt 4 Äquiv. Bariumpermanganat. Durch Aufarbeiten mit Schwefelsäure werden blaßgelbe, watteartige Nadeln der oxydierten Säure $C_{20}H_{21}O_9N_3$ isoliert. Die Ausbeute beträgt zusammen mit dem aus der Mutterlauge gewonnenen Perchlorat 51.5–53 % d.Theorie. Im Gegensatz zu diesem Salz ist die freie Säure ziemlich empfindlich, z.B. gegen bloßes Erhitzen der wäßrigen Lösung. Die Titration mit Lauge zeigt zwei saure Gruppen an ebenso wie vor der Oxydation. Ein mit Methanol-Salzsäure erhaltener Ester schien die Monomethyl-Verbindung zu sein. Die oxydierte Säure bildet ein schwer lösliches

¹⁹⁾ E. A. Braude, E. R. H. Jones u. G. G. Rose, J. chem. Soc. [London] 1947, 1104.

²⁰⁾ Die Ursache dafür, daß bereits diese reagiert, dürfte in der Angreifbarkeit der sekundären, gleichsam aromatischen NH -Gruppe zu suchen sein.



Abbild. 1. Absorptionsspektren von Glycidssäure $C_{20}H_{23}O_8N_3$ (III) in $n/_{10}$ NaOH — (1), (III)-Aminoxyd $C_{20}H_{23}O_8N_3$ in $n/_{10}$ NaOH (2), Oxysäure $C_{20}H_{25}O_8N_3$ (VIII) in $n/_{10}$ NaOH - - - (3), C_{18} -Nebenprodukt in $n/_{10}$ NaOH o-o-o (4), 5-Nitro-pentadien in Äthanol x-x-x (5)



Abbild. 2. Absorptionsspektren von Eisen(II)-Reduktionsprodukt $C_{20}H_{23}O_7N_3$ (VI) in $n/_{10}$ NaOH — (1), Nebenprodukt von VI $C_{20}H_{25}O_7N_3 \cdot HClO_4$ in $n/_{10}$ NaOH o-o-o (2), Brom-dehydrierungsprodukt von VI $C_{20}H_{21}O_7N_3 \cdot HClO_4$ in 66-proz. Dioxan - - - (3), dasselbe in 66-proz. Dioxan + $n/_{10}$ NaOH (4); Säure $C_{20}H_{24}O_7N_2 \cdot HClO_4$ in $n/_{10}$ NaOH x-x-x (5), Säure $C_{19}H_{22}O_7N_2$ in $n/_{10}$ NaOH ····· (6)

Monosemicarbazon und ein Nitrophenylhydrazon. Sie reduziert ammoniakalische Silbersalz-Lösung und verbraucht bei der Perjodat-Titration 2 Oxydationsäquiv., so daß ein α -Oxy-keton vorliegen könnte.

Ein solches, das dem von V. Prelog und A. Kathriner²¹⁾ beobachteten analog wäre, sollte die Formel $C_{20}H_{23}O_{10}N_3$ (X) besitzen, d. h. 1 Mol. Wasser mehr enthalten, als die Analyse der getrockneten Substanz ergab. Deren Bruttoformel kommt durch die Reaktion + 2 O-H₂O zustande. Wie diese Wasser-Abspaltung erfolgt, ob unter Ausbildung eines 7-Ring-Lactons, das bei der Titration mit Lauge verseift würde, gegen verd. Überchlorsäure jedoch verhältnismäßig beständig wäre, ist nicht sicher. Immerhin tritt der Wasserverlust erst beim Trocknen der festen Substanz ein, und es ist denkbar, daß zunächst sehr wohl die Verbindung X und nicht ihr Anhydrid vorläge. Die lufttrocken analysierte Säure und ihr Perchlorat enthalten dieses zusätzliche Molekül Wasser, und auch das Semicarbazon und Nitrophenylhydrazon besitzen es sogar im getrockneten Zustand.

Der glatte Verlauf der Permanganat-Oxydation spricht zugleich gegen das Vorliegen einer ungesättigten Carboxymethylen-Seitenkette wie in der Hanssen-Säure, die mit Permanganat kein definiertes Produkt liefert.

Von 5 n Salpetersäure wird III unter Verlust eines Stickstoffatoms oxydiert. Es wurde ein gelber, kristalliner Stoff der ungefähren Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_9N_2$ erhalten, der noch der Untersuchung bedarf.

Die Aufarbeitung der Mutterlauge des III-Aminoxyds ergab vier weitere, bisher unbekannte Säuren. Besonders dann, wenn weniger schonend als nach der Vorschrift oxydiert wurde, kristallisierten aus der eingeeengten Lösung gelbliche Nadeln aus, die unter geeigneten Bedingungen auch als Hauptprodukt erhältlich sind.

Die Analysen des umgelösten Stoffs stimmen auf die Formel $C_{19}H_{23}O_9N_3 + 3H_2O$. Eine einheitliche Verbindung dieser Art kann jedoch nicht vorliegen, da die Substanz noch Aminoxyd $C_{20}H_{23}O_9N_3$ enthält. Der Schluß auf das Vorliegen eines Mischkristalls oder einer Molekül-Verbindung hiervon mit einer nitrierten C_{18} -Säure ließ sich durch die Abtrennung schwerer löslicher Nadeln stützen, die lufttrocken analysiert die Zusammensetzung $C_{18}H_{31}O_{14}N_3$ besitzen. Charakteristisch für diesen Stoff, der wesentlich schwächer als die C_{20} -Säure dreht, jedoch ein ähnliches Absorptionsspektrum aufweist (Abbild. 1, 4), ist der hohe Verlust von 29% nach Trocknen bei 100°/1 Torr. Dieser kann durch die Abgabe von Kristallwasser allein nicht erklärt werden. Tatsächlich ergibt die Analyse der getrockneten Substanz die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_{6,5}N_2$, so daß außer 5-6 H₂O vielleicht noch Nitromethan abgespalten wird.

Die rohen Nadeln, die somit hauptsächlich aus einer nitrierten C_{18} -Säure und III-Aminoxyd bestehen dürften, liefern nach der Einwirkung von Schwefeldioxyd in geringer Menge noch eine farblose Säure $C_{20}H_{24}O_7N_2$, die als Perchlorat isoliert wurde (vergl. Abbild. 2, 5²²⁾).

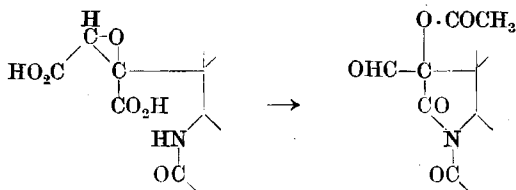
In den nach Vorschrift durchgeführten Ansätzen waren jene Nadeln nicht zu isolieren. Die Mutterlauge des III-Aminoxyds wurde daher wieder alkalisch gemacht, eingeeengt und kalt mit Schwefeldioxyd gesättigt. Dabei fiel ein gelbliches Harz aus, das bald fest wurde und sich analog wie die betainartige N-Sulfonsäure aus Strychninoxyd²³⁾ verhielt; man gewann III daraus.

²¹⁾ Helv. chim. Acta 31, 505 [1948].

²²⁾ Vergl. Angew. Chem. 62, 337 [1950]. Die dort als Nebenprodukt des alkal. Wasserstoffperoxyd-Abbaus genannte, alkaliempfindliche Säure $C_{20}H_{24}O_7N_2$ ist infolge der Aufarbeitung mit wäbr. Methanol entstanden und als Monomethylester der Säure $C_{19}H_{22}O_7N_2$ aufzufassen. Das mit Perameisensäure aus Brucin und Kakothelin erhältliche Produkt konnte im wesentlichen als C_{19} -Hanssen-Säure identifiziert werden (Versuche mit E. Fahrbach). ²³⁾ H. Leuchs, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 731 [1940].

Die von dem Harz befreite SO_2 -haltige Lösung wurde nach einer Woche oder später mit Phenol ausgezogen, und der Auszug wurde mit Äther + Aceton gefällt. Aus dem erhaltenen Produkt konnte mit Perchlorsäure das gut kristallisierte Salz der Abbausäure $C_{19}H_{22}O_7N_2$ gewonnen werden. Auch die freie Säure wurde dargestellt (Abbild. 2, 6). Sie ist zweibasisch und bildet einen Dimethylester. Auf Grund der katalytischen Hydrierung enthält sie nur eine Doppelbindung und nicht deren zwei wie die Hanssen-Säure, von der sie sich durch das siebente Sauerstoffatom unterscheidet. Eine Aldehyd- oder Keton-Funktion ist nicht vorhanden. N_3 ist offenbar nicht basisch. Der Stoff könnte wegen seiner leichten Reduzierbarkeit mit verd. Jodwasserstoffsäure zu $C_{19}H_{24}O_7N_2$ ein Epoxyd der Hanssen-Säure sein, sofern die substituierte Äthylenoxyd-dicarbonsäure gegen Platin-Wasserstoff beständig ist. Die katalytisch gewonnene, zur obigen isomere Dihydrosäure enthält noch den Oxido-Ring, da sie aus angesäuerter Jodid-Lösung Jod frei macht. Mit Essigsäureanhydrid geht sie in die Verbindung $C_{20}H_{24}O_8N_2$ über, die diese Reaktion nicht mehr zeigt und durch Acetylierung sowie Abspaltung von Ameisensäure (bzw. CO) entstanden sein wird.

Da die Acetyl-Bestimmung nur einen Bruchteil des berechneten Wertes ergab, scheint jene Gruppe besonders fest gebunden zu sein. Es wurde an die Möglichkeit einer Ring-erweiterung oder an folgende Reaktion gedacht:



Einige Erscheinungen (u. a. der nicht bittere Geschmack) deuten eher auf das Vorliegen eines Zwitter-Ions als einer reinen Base hin, so daß auch ein *N*- oder *C*-Acetyl-Derivat (etwa nach Art einer Perkin-Reaktion) nicht ausgeschlossen ist. Jedoch kann diese Frage erst mit mehr Substanz geprüft werden.

Als ein weiteres Nebenprodukt konnte die Sulfonsäure $C_{20}H_{24}O_9N_2S$ isoliert werden, farblose Prismen, die unmittelbar aus der Phenolschicht kristallisierten und infolge der Aufarbeitung mit Schwefliger Säure entstanden sind. Die recht beständige Substanz bildet kein schwer lösliches Perchlorat, wohl aber ein gut kristallisiertes Silber-, Blei- und Benzyl-thiuronium-Salz. Die Haftstelle des schwefelhaltigen Restes ist ebensowenig wie in den übrigen Sulfonsäuren der Strychnin-Reihe bekannt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hrn. Prof. Dr. K. Freudenberg sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich vielfach für die Unterstützung der Arbeit. Dank gebührt insbesondere Hrn. Dr. A. Götz für die Ausführung der Mikro-Analysen, Hrn. Dr. W. Stumpf und E. Fahrbach für die Aufnahme der Absorptionsspektren.

Beschreibung der Versuche

Die nicht korrigierten Schmelzpunkte der im folgenden beschriebenen Stoffe sind bisweilen wenig charakteristisch. Als Zwitter-Ionen oder innere Salze schmelzen die Substanzen hoch, oft schrumpfen oder verkohlen sie nur. Im Vergleich dazu zersetzen sich die entsprechenden Perchlorate meist in einem engeren Temperatur-Bereich.

Die gewöhnlich mit definiertem Kristallwasser anfallenden und nach dem Trocknen hygroskopischen Substanzen wurden zur Analyse im verschlossenen Gefäß eingewogen. Auch lufttrocken wurde ihre Zusammensetzung ermittelt, verschiedentlich nach Abdunsten im leeren Exsiccator bei 15 Torr.

Die freien Alkaloidsäuren verbrannten schwerer als die zersetzlicheren Perchlorate, die wohl aus diesem Grund gelegentlich die besseren Analysen gaben. Die Stickstoff-Bestimmung der die Nitrogruppe tragenden Verbindungen mußte mit besonders feinteiligem Kupferoxyd vorgenommen werden, da sonst zu niedrige Werte erhalten wurden.

Abbau des Kakothelins zum Aminoxyd der Säure $C_{20}H_{23}O_8N_3$ (III)

Kakothelin $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot HNO_3$ (I) + $1 H_2O$ wird nach Leuchs²⁴⁾ aus Brucin mittels Salpetersäure dargestellt. Es erweist sich als notwendig, das gelbrote Rohprodukt, welches heiß bekanntlich schlecht umzulösen ist, durch Umfällen zu reinigen. Denn selbst bei der Verwendung von 7–8 n statt der angegebenen 5 n HNO_3 enthält es stets etwas nicht nitriertes Chinon, das den roten Farbton bedingt und im vorliegenden Fall stört.

10.2 g (20 mMol) Kakothelin werden in 30 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 20 ccm 2 n NaOH kalt gelöst, klar filtriert und durch Einfließenlassen in 75 ccm 2 n HNO_3 von 60–70° unter Reiben sogleich wieder gefällt. Durch Kühlen in Eis und Zusatz von etwas konz. Säure wird die Kristallisation vermehrt: nahezu 10 g nach Waschen mit Aceton und Äther. Das so erhaltene Ausgangsmaterial ist nur mehr leicht rotstichig, jedenfalls heller als zuvor und ermöglicht beim folgenden Abbau die sofortige Kristallisation der C_{20} -Säure.

10 g Kakothelin (mit $1 H_2O$) suspendiert man in 10 ccm Wasser und löst kalt mit 25 ccm 2 n NaOH. Bei nahezu 0° werden 6 ccm 5 n NaOH und sogleich 6 ccm Wasserstoffperoxyd von 30% hinzugefügt. Die Reaktion setzt unverzüglich unter Selbsterwärmung und Aufhellung ein. Man läßt die Temperatur auf 40–50° gehen, nimmt dann aus dem Kältebad und fügt weitere 2 ccm Wasserstoffperoxyd hinzu. Nach Stehenlassen während $\frac{3}{4}$ Stdn. ist die Lösung rein gelb geworden, andernfalls kann nochmals kurz erwärmt werden. Dann wird auf 5° abgekühlt und mit 5 n H_2SO_4 bis zur bleibenden Fällung neutralisiert, die beim Reiben kristallin wird, dann weiter bis eben angedeutet kongo-sauer. Unter CO_2 -Entwicklung erfolgt so die Abscheidung ferrocyanidgelber Kristalle, die nach 1–2 Stdn. kalt abgesaugt und mehrfach mit Eiswasser gedeckt werden: 6.8–7.3 g (67–72% d.Th.), sulfatfrei. Bei längerem Stehenlassen kann sich etwas Natriumsulfat mit abscheiden.

Die zur Neutralisation verwendete Schwefelsäuremenge ist geringer als die der ursprünglichen Lauge. In einer Nebenreaktion wird die Nitrogruppe abgespalten und Salpetersäure gebildet.

Auf ausreichende Kühlung, zumal im Beginn, ist zu achten, da andernfalls die Ausbeute leidet und ein weniger gut kristallisierendes, tiefer gelb gefärbtes Produkt entsteht. Ansätze mit nur 5 g Kakothelin ergeben eher bessere Ausbeuten als solche mit der doppelten Menge.

Durch Eintragen in 36–40 Tle. Wasser von 100° und rasches Filtrieren wird zu 85% umgelöst: Drei- und fünfseitige, ziemlich derbe Formen, auch spitze Polyeder; längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Umfällen mit Hydrogencarbonat-Essigsäure hat keine Vorteile. Für die meisten Zwecke, so die Reduktion der Aminoxyd-Gruppe, genügt es, das Rohprodukt zu verwenden, welches weitgehend rein ist. Nochmaliges Umlösen lieferte das Analysenpräparat des III-Aminoxyds.

Verlust bei 100° und 130°/12 Torr 13.8, 14.0, 15.2%; ber. für $4 H_2O$ 13.8%.

$C_{20}H_{23}O_9N_3$ (449.2) Ber. C 53.43 H 5.16 N 9.36
Gef. C 53.36, 53.84 H 5.22, 5.15 N 9.43, 9.48

$[\alpha]_D^{20}$: +266.6°, +264° (1% bzw. 0.5% getr. Subst. in 85-proz. Essigsäure); λ_{min} 260 m μ , $\log \epsilon_{min}$ 3.14; λ_{max} 320 m μ , $\log \epsilon_{max}$ 4.17 (in n_{10} NaOH).

²⁴⁾ H. Leuchs, F. Osterburg u. H. Kachrn, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 564 [1922].

Der Stoff sintert wenig um 200°, ist gegen 240° braun und verpufft bei 251–252° (Vak.). Die Werte hängen von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab; bisweilen sieht man nur Verkohlen.

n Acetat, *n* Hydrogencarbonat, Ammoniak und *n* Lauge nehmen leicht auf, Abstumpfen mit Säure fällt wieder. *n* HCl löst spielend, organ. Lösungsmittel kaum. Selbst Eisessig, Pyridin, Methylglykol lösen unverdünnt nur schwer, mäßig 50-proz., leicht 80-proz. Essigsäure. Von Wasser sind 220–240 Raumteile erforderlich, bei 100° genügen 36–38. Mineralsäuren, doppelt normal oder stärker, liefern die entsprechenden Salze, die jedoch leicht hydrolysieren, so auch das Perchlorat (rechtwinklige Prismen).

Die Otto-Reaktion ist negativ (grün, Gas-Entwicklung). Der Stoff gibt keine Färbung mit Eisen(III)-chlorid oder Fuchsin-schwefeliger Säure und reduziert ammoniakal. Silber-salz-Lösung nicht, wohl dagegen Permanganat in nassem Aceton oder verd. Hydrogencarbonat-Lösung. Seine wäbr. Lösung (etwa pH 4.2) schmeckt säuerlich, nicht bitter und gibt mit Blei- oder Silber-Ionen keinen Niederschlag. Schweflige Säure liefert in der Kälte eine pulvrige Fällung.

Kochen der wäbr. Lösung führt zur Abscheidung schwerer löslicher Formen mit weniger Kristallwasser. 1 g (mit 4 H₂O) in 40 ccm Wasser 5 Min. auf 100° erhitzt ließ 0.65 g kanariengelbe Prismen und Säulen kristallisieren, die gegen 256° verpufften. Verlust bei 100° und 130°/12 Torr. 1.4% (davon wurden nach drei Tagen a. d. Luft 1.3% wieder aufgenommen), ferner 1.5, 1.0%, nach dreiwöchigem Liegen a. d. Luft 2.5%; ber. für $\frac{1}{3}$ H₂O 1.3%, für $\frac{2}{3}$ H₂O 2.6%. Die Mutterlauge der 0.65 g ergab 0.16 g mehrseitige Täfelchen, Polyeder und Prismen des Tetrahydrats.

Die wasserärmere Form wurde auf verschiedene Weise umgelöst, lieferte aber nur wieder das Tetrahydrat. Dieses kam aus nassem Pyridin nach Zugabe von Äthanol + Dioxan bis zur Trübung in Form von Würfeln und Rosetten rechtwinkliger Prismen, auch Quadern; Schmp. nach Bräunung 252° (Verpuffen). Umfällen mit Alkali und Salzsäure in der Kälte ergab chlorfreie, kaum gefärbte sechsseitige Täfelchen (Verlust 13.7%), die mit siedendem Wasser wieder in die schwer löslichen Formen übergingen. Umlösen aus 210–225 Teilen Wasser von 100° ließ nach Aufbewahren im Eisschrank derbe Rhomboider und gedrungene, abgeschrägte Prismen kristallisieren (110 aus 175 mg), die den Verlust und die Analysenwerte des Tetrahydrats zeigten.

Versuchte Chromat.-Umlagerung⁴⁾: Zu der Lösung von 0.64 g *N*-Oxyd in 26 ccm Wasser von 100° wurden, bisweilen nach Zusatz von 2 Äquivv. Lauge, 0.05 g Natriumbichromat in 1 ccm Wasser hinzugefügt. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen im siedenden Wasserbad begann die Abscheidung eines dunkel ockerfarbenen Pulvers, nach 2 Stdn. 140 mg. Der sehr schwer lösliche Stoff wurde nur von Alkalien leicht aufgenommen, Abstumpfen mit Säure fällte amorph. Verd. Mineralsäuren lösten erst nach längerem Erhitzen; es entstand kein schwer lösliches Perchlorat.

Reduktion mit Zinn(II)-chlorid: 0.2 g Aminoxyd C₂₀H₂₃O₈N₃ wurden mit 0.2 g krist. Zinn(II)-chlorid in 2 ccm 2 *n* HCl erwärmt. Dabei fielen rechteckige Tafeln des Zinn-Doppelsalzes von C₂₀H₂₃O₈N₃ aus. Sie enthielten vierwertiges Zinn, das durch H₂S entfernt wurde, und lieferten dann mit *n* Acetat die freie C₂₀-Säure.

In einem zweiten Versuch wurden 0.15 g *N*-Oxyd mit 1 g Zinn(II)-chlorid in 2 *n* HCl gekocht. Die tiefgelbe Lösung roch deutlich nach Cyanwasserstoff. Während des Erkalten der Reaktionsmischung wurde das Gefäß mit einem Schlifstopfen verschlossen, der einen Tropfen Jodstärke-Lösung trug²⁵⁾; diese wurde in wenigen Minuten entfärbt. Bei drei anschließend vorgenommenen Wiederholungen der Reaktion war entsprechend dem Nachlassen der Blausäure-Entwicklung zunehmend mehr Zeit erforderlich. Blindversuche ohne Alkaloid verliefen negativ.

Auch durch naszierenden Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure wurde die Nitrogruppe reduziert, ohne daß ein definierter Stoff isoliert werden konnte. Auch Dithionit entfärbte in der Wärme, nicht hingegen Natriumhydrogensulfit. Zink in 90-proz.

²⁵⁾ Vergl. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., Leipzig 1938, S. 299.

Essigsäure reagierte ebenfalls (vorübergehende Rotfärbung). Möglicherweise wurde die Nitrogruppe nur bis zur Oxim-Stufe reduziert, da nach der Entfernung des Metalls mit Schwefelwasserstoff oder durch Ausziehen mit Phenol ein gelbes statt farbloses Produkt entstand. Nach der Einwirkung von Natriumstannit in der Hitze während $1/4-1/2$ Stdn. erhielt man noch Ausgangsmaterial zurück.

Katalytische Hydrierung: Beim Schütteln mit Platin unter Wasserstoff verbrauchte das *N*-Oxyd in schwach salzsaurer Lösung bis zu 7.5 Moll. Wasserstoff. Es wurden farblose, mikrokristalline Stoffe isoliert, die noch nicht rein waren, nur ausnahmsweise Prismen. Die Produkte gaben eine positive Isonitril-Reaktion; sie wurden durch Stehenlassen mit Aceton verändert; Metaphosphorsäure fällte ein farbloses Pulver.

Bei der Hydrierung mit Raney-Nickel²⁶⁾ nahm das Aminoxyd in Wasser 5H₂ auf, in verd. Essigsäure etwa 6H₂. Die isolierten gelben bis rötlichen Stoffe enthielten Nickel-Ionen. Aus der verd. wäbr. Lösung konnte bisweilen ein krist. Reineckat gewonnen werden, das sich mit Äther + Salzsäure oder durch Chromatographieren seiner Aceton-Lösung an Aluminiumoxyd zerlegen ließ, ohne daß danach ein einheitlicher Stoff erhalten wurde.

Aminosäure C₂₀H₂₃O₈N₃ (III)

Perchlorat: 10 g Rohprodukt C₂₀H₂₃O₈N₃ + 4H₂O werden in 50 ccm Wasser und 30 ccm Schwefliger Säure warm gelöst, einige Min. bei 100° gehalten, heiß filtriert und abgekühlt. Mit 10 ccm 4 n HClO₄ kristallisieren beim Anreiben gleichseitige Dreiecke, auch keilförmige und fünfseitige gelbliche Blättchen: 9.4 g; aus der Mutterlauge bei 0° bis zu 0.5 g.

Die vereinigten Mutterlaugen mehrerer Reduktionsansätze können nach Abstumpfen eines Teils der Überchlorsäure durch Lauge und Einengen i. Vak. mit Phenol ausgezogen werden. Ätherfällung, Nachbehandeln mit Aceton und Säure liefert dann nochmals Perchlorat.

Die wäbr. Lösung des Salzes reagiert kongosauer. Zum Umkristallisieren ist verd. Überchlorsäure geeignet, Wasser allein hydrolysiert. 10 g in 250 ccm Wasser und 40 ccm 2 n HClO₄ heiß gelöst ergeben 8.8 g. Es kann auch kalt mit Alkali und Säure umgefällt werden. Das Salz verfärbt sich gegen 245°, wird zwischen 260 und 265° braun und verpufft bei 272° (Vak.-Röhrchen; schnelles Erhitzen). Verlust bei 100°/12 Torr (Pulvrigen werden) 6.5%; ber. für 2H₂O 6.3%.

(C₂₀H₂₃O₈N₃·HClO₄) (533.6) Ber. C 44.97 H 4.53 N 7.87 Gef. C 44.50 H 4.68 N 7.69

Bei der Reduktion des Aminoxyds ist längeres Erhitzen oder der Überschuß einer anderen Mineralsäure (etwa zwecks Verbesserung der Löslichkeit am Beginn) zu vermeiden. Die Lösung färbt sich sonst gelb und zeigt eine grüne, morinähnliche Fluoreszenz; man erhält nur ein unreines, gelbes, aus Lanzetten bestehendes Perchlorat.

Freie Säure: Das Umkristallisieren des nach Vorschrift gewonnenen Salzes ist meist entbehrlich. Man führt es unmittelbar in die freie Säure über. Zu diesem Zweck wird es in 3–5 Tln. Wasser aufgeschlämmt, in der Wärme wird das Äquiv. Lauge zugefügt und im Wasserbad digeriert. Die Kristalle wandeln sich hierbei unter Gelbfärbung in die schwerer löslichen der freien Säure um: Prismen und domatische Säulen, auch zu Okta- und Polyedern verkürzte. 28.5 g Perchlorat (50 mMol) in 80 ccm Wasser liefern so mit 25 ccm 2 n NaOH 22 g chlorfreie Säure. Diese kann umgefällt oder aus Wasser umkristallisiert werden, von dem 160–170 Tle. bei Siedehitze erforderlich sind: nach Verweilen über Nacht im Eisschrank $7/10$ der derben Kristalle. Gegen 260° braun, gehen sie bei 280–282° hoch (evak. Röhrchen, schnelles Erhitzen), auch 2° höher. Bei langsamem Erhitzen sieht man nur ein geringfügiges, ruckartiges Aufblähen um 275° oder bloß Verkohlen.

Auch unmittelbar ist der Stoff aus seinem *N*-Oxyd zu gewinnen. 10 g davon (mit 4H₂O) in 40 ccm $n/2$ NaOH werden mit 30 ccm Schwefliger Säure versetzt und allmäh-

²⁶⁾ Dieses ist auch sonst für die Hydrierung stickstoffhaltiger Verbindungen nicht besonders geeignet: P. Mastagli u. M. Metayer, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15, 1091 [1948]; C. 1950 II, 1339.

lich auf 100° erhitzt. Beim Verjagen des SO₂ durch Aufkochen und Durchleiten von Luft setzt die Kristallisation ein; nach Stehenlassen 6.8 g. Das Waschwasser fügt man zur Mutterlauge hinzu und engt i. Vak. auf 30 cm ein. Überchlorsäure fällt noch 1.5 g Salz. Die Säure verliert bei 100°/12 Torr 7.9, 7.7%; ber. für 2H₂O 7.7%. Sie wurde luft-trocken analysiert.

C₂₀H₂₃O₈N₃ + 2H₂O (469.2) Ber. C 51.15 H 5.80 N 8.96 Gef. C 51.25 H 5.75 N 8.97
 [α]_D²⁰: +42.1°, +40.5° (je 1.2% lufttr. Sbst. in n/10 NaOH). In weniger alkalischen Mitteln war die Drehung höher; [α]_D²⁰: +233°, +223.5° (scharf getr. Sbst., 0.9 bzw. 0.3% in n NaHCO₃), +274° (nach Trocknen; 1.1% in n CH₃·CO₂Na; die Lösung schied nach einigen Tagen Kristalle ab). λ_{min} 260 mμ, log ε_{min} 3.19; λ_{max} 316 mμ, log ε_{max} 4.13 (in n/10 NaOH).

In Alkalien ist der Stoff leicht löslich, in Mineralsäuren nur bei ausreichender Verdünnung, andernfalls fallen die Salze aus; in Wasser sehr schwer, in organ. Mitteln, auch nassem Aceton fast unlöslich, leicht löslich in wasserhaltigem Pyridin (1:1), sehr leicht in sirupöser Phosphorsäure.

Zur Titration wurden 469 mg (1 mMol) in 10 ccm n/3 NaOH gelöst und gegen Phenolphthalein mit 38 ccm n/25 HCl zurücktitriert, entsprechend einem Verbrauch von 1.82 ccm n NaOH pro Mol. der Alkaloidsäure.

Gegen Alkalien ist der Stoff beständig. Nach Kochen mit wäßr. oder alkohol. Lauge sowie mit Natriummethylat unter Rückfluß während 6 Stdn. wird reichlich Ausgangsmaterial isoliert. Die Substanz entfärbt Permanganat. Mit Dinitrophenylhydrazin in salzsaurer Lösung reagiert sie offenbar nicht. Beim Erwärmen der Lösung in 80-proz. Essigsäure mit Kaliumjodid wird Jod ausgeschieden.

Silbersalz: 2 g Säure wurden in 80 ccm Wasser auf 70° erwärmt, mit 1 g Silbercarbonat versetzt und bis zum Aufhören der Gas-Entwicklung im Wasserbad erhitzt. Die heiß filtrierte Lösung wurde unter Lichtausschluß aufbewahrt. Als bald felen derbe, spitze Polyeder, auch Spindeln und Keile aus, deren Mutterlauge später zu einer Gallerte erstarrte. Sofern diese nicht kristallisierte, wurde sie durch Erwärmen wieder gelöst; man goß die Lösung von den gelben Kristallen ab. Diese wurden mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet: 1.2 g. In einem zweiten Versuch erhitzte man länger mit Silbercarbonat. Die Gallerte kristallisierte dann durch: Ausb. 1.6 g. Verlust einer wieder lufttrockenen Probe bei 100°/12 Torr 8.2%; ber. für 3H₂O 9.1%.

C₂₀H₂₂O₈N₃Ag (540.1) Ber. C 44.44 H 4.10 Ag 19.98 Gef. C 44.28 H 4.09 Ag 19.80

Das Silbersalz diente zur Darstellung des Methylbetains.

Quecksilbersalz: Beim Digerieren in 100 Tln. heißem Wasser mit einem geringen Überschuß von basischem Quecksilberacetat kristallisierten seidige Nadeln.

Kaliumsalz: Die Substanz wurde in 25-proz. methylalkohol. Kalilauge gelöst. Mit trockenem Pyridin wurde ein Harz oder eine Gallerte gefällt. Nach der Zugabe von 1 Tropfen Wasser, der teilweise löste, ließ man über Nacht verschlossen stehen. Der Bodenkörper kristallisierte hierbei zu Rosetten feiner, blaßgelber Nadeln des Kaliumsalzes durch.

Sulfat: Die heiße Lösung in 25 Tln. n/2 H₂SO₄ lieferte beim Stehenlassen vorwiegend die derben Prismen und Säulen der freien Aminosäure, das Sulfat dagegen, als schnell abgekühlt und mit stärkerer Säure versetzt wurde. 0.16 g in 4 ccm heißer n/2 H₂SO₄ gelöst ergaben bei 10° mit 1/2 ccm 7 n Säure die Nadeln des sauren Sulfats. Sie wurden bei 90°/12 Torr getrocknet.

C₂₀H₂₃O₈N₃·H₂SO₄ (531.3) Ber. C 45.17 H 4.74 N 7.91 Gef. C 45.04 H 4.97 N 7.78

Hydrochlorid: Nadeln; in der Wärme entstehen in 12 n HCl schwer lösliche Polyeder. Um zu entscheiden, ob nur Salz vom Ausgangsmaterial oder eines Chlorhydrins vorlag, wurde analysiert (scharf getrocknet).

C₂₀H₂₃O₈N₃·HCl (469.7) Ber. Cl 7.55 Gef. Cl 7.73

Mit n Acetat wurde die Säure (Säulen und Polyeder) vom Schmp. 284° (Verpuffen) und der Drehung +41° (1% in n/10 NaOH) zurückgewonnen.

Lösen in viel heißer 12 n HCl (kaum Verfärbung, Gegensatz zu HBr) bzw. Rückflußkochen mit 20 Raumtln. bis zur Lösung und Einengen über freier Flamme ergaben einheitliche, längliche Blättchen. Sie gingen mit Perchlorsäure in flache Fünfecke über,

die zu ebensolchen umgelöst werden konnten. Durch Kochen des Perchlorats mit 70 Tln. Wasser wurde die Lösung kongosauer und schied rechtwinklige, kaum gefärbte Prismen ab (75 mg aus 115 mg), die noch chlorhaltig waren (Beilstein-Probe) und nach Sintern gegen 240° bei 253° dunkel hochgingen (Vak.); mit n NaHCO₃ gelöst und mit n H₂SO₄ abgestumpft kamen glänzende, flache Rechtecke, seltener Prismen; sie waren deutlich chlorhaltig; bei 240° braun veränderten sie sich bis 300° nicht mehr. Es dürfte Reaktion ähnlich wie mit 8 n HBr eingetreten sein.

Bromhydrin: Mit 10–15 Tln. 8 n HBr entstanden bei 15° Nadeln, nach gelindem Erwärmen derbe Prismen und Säulen des Hydrobromids. Sie lösten sich tiefgelb, als anschließend 2 Min. über freier Flamme gekocht wurde. Unter Evakuieren und Nachgeben von Wasser wurde bei 100° zur Trockne gedampft, dann mit Wasser aufgenommen und mit n Acetat abgestumpft. Alsbald kamen Sterne von Lanzetten und Nadeln (1.4 g aus 2.5 g), die mit Hydrogencarbonat-Lösung und Essigsäure umgefällt werden konnten; Besser ließ sich aus ziemlich viel 80-proz. Essigsäure mit Carboraffin umkristallisieren: fast farblose, rechtwinklige Prismen, auch Nadeln. Sie waren gegen 220° deutlich gesintert, verfärbten sich zunehmend und verkohlten oberhalb 280° oder 300°.

Zur Analyse wurde nochmals in 80–90-proz. Essigsäure gelöst, heiß filtriert und das doppelte Vol. Wasser zugesetzt. Zarte, farblose Prismen; Beilstein-Probe positiv, kein schwer lösliches Dinitrophenylhydrazon. Getrocknet wurde bei 80°/12 Torr.

C₂₀H₂₄O₈N₃Br (514.1) Ber. C 46.68 H 4.68 N 8.17 Br 15.54

Gef. C 46.60, 46.23 H 5.06, 5.14 N 8.02, 7.93 Br 14.39, 15.46

Mit Perchlorsäure entstanden ziemlich derbe Blättchen. Mit Lauge erhielt man die halogenfreie Ausgangssäure von der vorgeschriebenen Drehung zurück.

Dibrom-Derivat: 1.13 g Perchlorat der C₂₀-Säure (2 mMol) wurden in 8 ccm Wasser + 2 ccm 9 n HClO₄ aufgeschlämmt und mit 12 ccm 0.4 n Bromwasser versetzt. Beim Erhitzen auf 80° lösten sich das Salz und eine gelbe Zwischenverbindung. Nach weiteren 12 bis 16 ccm, in Anteilen zugegeben, blieb die Bromfarbe bestehen. Beim Reiben und Durchleiten von Luft kristallisierten 1.3 g glänzende, quadratische, völlig farblose Blättchen. Beim Versuch, das Salz aus heißem Wasser umzulösen, hydrolysierte es. Die Lösung in warmer n HN₃ gab mit Silber-Ionen keinen Niederschlag. Alkalien lösten spielend, auch 10–15 Tle. n HClO₄ von 100°; beim Umlösen hieraus trat erneut Geruch nach Brompikrin auf. Getrocknet wurde bei 90°/12 Torr.

C₂₀H₂₃O₈N₃Br₂·HClO₄ (693.5) Ber. C 34.61 H 3.49 N 6.06 Gef. C 34.80 H 3.62 N 6.05

1 g Perchlorat trug man in 400 ccm siedendes Wasser + 2 ccm n Acetat ein; die Lösung wurde rasch filtriert. Beim Kühlen fielen 0.7 g leichte, oft doppelt domatische, farblose Prismen aus; sie verpufften bei 200° oder 205°.

Verlust bei 100°/12 Torr (Vergilben) 8.4%; ber. für 3 H₂O 8.35%.

C₂₀H₂₃O₈N₃Br₂ (593.2) Ber. N 7.08 Br 26.95 Gef. N 6.52 Br 28.01, 27.15

$[\alpha]_D^{20}$: -51.3° (0.8% getr. Sbst. in 80-proz. Essigsäure).

Perchlorsäure bildete die quadratischen Formen des Salzes zurück.

Ähnlich wie bei der Verbindung C₂₁H₂₃O₈N₃Br₂ (V) von H. Leuchs und C. Taube⁹⁾ nahm Schweflige Säure das Brom wieder heraus. Zu dem Zweck wurde das Dibrom-Derivat in 10 Tln. n HClO₄ heiß fast gelöst, mit 5 Tln. SO₂-Lösung versetzt und 10 Min. auf 70° erhitzt. Danach kamen die dreiseitigen Formen des bromfreien Ausgangsmaterials. Sie gingen mit n Acetat in die Oktaeder und domatischen Säulen der freien C₂₀-Säure über; Schmp. gegen 274° (Zers.).

Beim Erhitzen und Einengen mit 9 n HBr wurde Brom frei. Der aus der tief gelben Lösung mit Perchlorsäure gefällte Stoff ging nach mehrfachem Umlösen in derbe, gelbe Kristalle eines (isomeren?) Bromhydrins (VII) über. Bei 215–220° dunkel werdend veränderte sich die Substanz bis 290° nicht mehr; sie wurde bei 90°/12 Torr getrocknet.

C₂₀H₂₄O₈N₃Br·HClO₄ (614.6) Ber. C 39.05 H 4.10 N 6.84 Gef. C 38.96 H 4.23 N 6.78

Summe der Silberhalogenide: 5.540 mg Sbst. lieferten 2.980 mg AgCl + AgBr; ber. 2.985 mg AgCl + AgBr.

Auch mit warmer 2 n NaOH wurde aus dem Dibromid Brom abgespalten, so daß teilweise die ursprüngliche Aminosäure isoliert werden konnte. Das gleichzeitig gebildete Hypobromit schien kaum gewirkt zu haben.

Nitroso-Derivat: Die Lösung von 1 g Perchlorat der C₂₀-Säure in 20 ccm Wasser und 4 ccm *n* NaHCO₃ wurde mit gelösten 0.2 g Natriumnitrit versetzt und bei 5° mit 2 ccm 2 *n* HCl eben angesäuert. Es entstand eine Gallerte, die während 2–3 Stdn. in der Kälte zu zarten Nadeln durchkristallisierte. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton, dann im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet: 0.7 g; sie waren fast farblos, in organ. Mitteln kaum, in Alkalien leicht löslich. Erwärmen mit *n* HCl entband Stickoxyde, ebenso Lösen in heißer konz. Essigsäure (Gelbfärbung). Durchreiben und gelindes Erwärmen mit 5 Tln. 70-proz. Essigsäure entfernten Reste einer amorphen Beimengung, und es entstanden 75% gedrungene Prismen, auch rechteckige Täfelchen. 0.13 g davon löste man in 0.5 ccm Pyridin + 5 Tropfen Wasser, filtrierte und fügte Methanol bis zur starken Trübung hinzu. Über Nacht waren Rosetten farbloser Nadeln, später derber Prismen entstanden, die mehrfach mit Methanol dekantiert und auf Ton getrocknet wurden. Sie sinterten ab 175° und schäumten gegen 230° auf, auch 10° tiefer, selten höher. Zur Analyse wurde nochmals ebenso umkristallisiert und bei 80°/1 Torr getrocknet (Vergilben); alkohol. Kalilauge löste rot.

C₂₀H₂₂O₈N₄ (462.2) Ber. C 51.94 H 4.77 N 12.10 Gef. C 52.43 H 5.01 N 11.23

Der Stoff dürfte bei 80° etwas Salpetrige Säure verloren haben. Nach 15 Stdn. bei 100° war er tief gelb und gab folgende Werte: Gef. C 59.47 H 4.89 N 9.87.

Kuppelungsprodukt mit Phenyl-diazoniumsulfat: Da ein Kuppelungsver-such mit diazotierter Sulfanilsäure nicht gelang, wurde die aus 0.05 ccm Anilin, 4 ccm *n*/₂ H₂SO₄ und 0.04 g Natriumnitrit bereitete Diazo-Lösung verwendet. Sie wurde in der Kälte zu 0.235 g C₂₀-Säure (1/2 mMol), gelöst in 3.5 ccm *n* NaOH, zugefügt, wobei die Farbe sofort nach Rot umschlug. Man spülte mit etwas Wasser nach und fällte durch Abstumpfen mit 2 ccm *n* H₂SO₄ amorphen gelben Stoff, der nach Trocknen auf Ton gepulvert wurde: 0.28 g. Davon löste man 0.2 g in 16 ccm heißem, verd. Methanol (75-proz.). Die filtrierte Lösung lieferte beim Erkalten einen pulvrigen Niederschlag, der über Nacht zu Rosetten von Nadeln durchkristallisierte: 0.13 g vom Schmp. 243–246° (Zers.). Zur Analyse wurde mehrfach aus 190–200 Tln. heißem, 60-proz. Methanol umgelöst, dabei jeweils 1 Tag bei 0° stehengelassen. Die orangefarbenen, kurzen Prismen schmolzen nach Sintern und Verfärbung braun schaumig bei 256–259° (evak. Röhren), auch einige Grade höher. Nach Abdunsten bei 12 Torr wurde die Substanz lufttrocken analysiert. Verlust bei 90°/12 Torr 10.35%; ber. für 3 H₂O 9.15%.

C₂₈H₂₇O₈N₅ + 3 H₂O (591.3) Ber. C 52.76 H 5.62 N 11.85 Gef. C 52.23 H 5.57 N 11.95

Alkalien sowie Säuren nahmen leicht auf, auch warmes Wasser löste ziemlich. Natrium-dithionit entfärbte. β-Naphthylamin-hydrochlorid gab bei verschiedenen p_H-Werten keine Färbung, ebensowenig Naphthol AS-Lösung. Kurzes Kochen mit 2 *n* HClO₄ zerlegte anscheinend nicht, lieferte jedenfalls kein Ausgangsmaterial.

Methylbetain: 1.7 g fein gepulvertes Silbersalz der C₂₀-Säure wurden in 250 ccm Methanol und 125 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 5 ccm Methyljodid versetzt und 1/2 Sde. geschüttelt. Nach Abfiltrieren vom Silberjodid wurde mit Carboraffin geklärt und i. Vak. auf 6 ccm eingeengt. Man fällte mit 80 ccm Aceton, vermehrte die Fällung durch Ätherzusatz, wusch nach Absaugen mit Äther nach und trocknete kurz im Vak.-Exsiccator: 1.3 g gelbliches Pulver. Nach Lösen in zwei Tln. Wasser und Aufkochen fielen in der Kälte 0.8 g Kristalle. Man löste sie aus heißem Wasser zu jodfreien, rechteckigen Prismen und Täfelchen um (Animpfen). Sie sinterten gegen 200° und verpufften bei 263° (Vak.-Röhren), auch 10° höher (exsiccatorrockenes Präparat). Verlust bei 100°/12 Torr 14.4%; ber. für 4 H₂O 13.9%.

C₂₁H₂₅O₈N₃ (447.2) Ber. C 56.35 H 5.63 N 9.41 O(CH₃) 0.00

Gef. C 56.18 H 5.67 N 9.22 OCH₃ 0.56

Dimethylester: 2.3 g getrocknete Säure C₂₀H₂₃O₈N₃ wurden mit 30 ccm Methanol + Salzsäure (20% HCl) im verschlossenen Gefäß warm gelöst und bei 20° aufbewahrt. Nach 6 Stdn. fielen die ersten Kristalle aus. Nach 15–20 Stdn. wurden 2.2–2.4 g Prismen isoliert, die man mit Methanol und Äther wusch. Sie verloren bei 100°/12 Torr 15.6%, wovon an der Luft 14.1, 14.0% wieder aufgenommen wurden: ber. für 5 H₂O 15.3%.

Nach Abdunsten bei 12 Torr wurde das so erhaltene Hydrochlorid des Dimethylesters unmittelbar analysiert.

$C_{22}H_{27}O_8N_3 \cdot HCl + 4 H_2O$ (569.8) Ber. C 46.33 H 6.37 N 7.38 Cl 6.25 OCH_3 10.90
Gef. C 46.26 H 6.28 N 7.47 Cl 7.40 OCH_3 11.10

$[\alpha]_D^{20}$: + 277.6°, + 288° (0.76% bzw. 2% getr. Stbst. in Wasser).

Das Salz wurde um 100° schaumig; scharf getrocknete blähte es sich um 220° auf oder wurde gegen 230° dunkel und verkohlte (evak. Röhren). Das Rohprodukt befreite man im Vak.-Exsiccator über Natriumhydroxyd von anhaftendem Chlorwasserstoff und löste es dann aus 3–4 Tln. warmem 60-proz. Methanol zu $\frac{3}{4}$ – $\frac{5}{6}$ un. Auch 10 Tle. absol. Methanol oder 6–10 Tle. Wasser waren geeignet. In organ. Mitteln, ausgenommen Äther und Benzol, ziemlich löslich. Aus Aceton kamen nach Einengen neutral reagierende, derbe Polyeder (Sintern und Verfärbung ab 195°, gegen 260° dunkel). Sie verloren bei 80°/1 Torr 7.0%; ber. für 2 H_2O 6.8%.

$C_{22}H_{27}O_8N_3 \cdot HCl$ (497.7) Ber. C 53.04 H 5.67 Gef. C 53.65 H 5.71

Das Perchlorat des Dimethylesters bildet Prismen und Nadeln, die bei 235–238° schaumig wurden, auch 10° tiefer; die scharf getrocknete Substanz ging nach Sintern und Bräunung gegen 275° hoch (evak. Röhren). Das Salz konnte aus 40 Tln. heißem Wasser zu $\frac{3}{4}$ umgelöst werden, desgleichen aus 10 Tln. heißem Methanol; es wurde lufttrocken analysiert.

$C_{22}H_{27}O_8N_3 \cdot HClO_4 + 2 H_2O$ (597.7) Ber. C 44.17 H 5.40 N 7.03 Cl 5.95 OCH_3 10.42
Gef. C 43.94 H 5.45 N 6.50 Cl 6.40 OCH_3 10.21

Da der Schmelzpunkt in späteren Versuchen als Kriterium, insbesondere zur Unterscheidung von Chlorhydrin- und Monomethylestern nicht ausreichte, wurde verschiedentlich analysiert.

Verlust bei 90°/1–12 Torr 5.3, 5.8, 6.3, 6.6%; ber. für 2 H_2O 6.0%.

$C_{22}H_{27}O_8N_3 \cdot HClO_4$ (561.7)

Ber. C 47.00 H 5.02 N 7.48 Cl 6.32 OCH_3 11.01

Gef. C 47.13, 46.95 H 5.24, 5.25 N 7.52, 7.74 Cl 6.55 OCH_3 10.42, 10.70

$[\alpha]_D^{20}$: + 246°, - 255°, + 258° (0.9, 1.1, 0.8% getr. Stbst. in Aceton-Wasser 1:1).

Durch Aufkochen des Perchlorats mit verd. Lauge und Übersättigen mit 2 $n HClO_4$ erhielt man die 3- und 5-seitigen Blättchen des nicht veresterten Ausgangsmaterials zurück, ebenso durch Verseifen mit 2 $n HClO_4$ während $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 100°.

Zur Darstellung des freien Esters wurde die Methanol- + HCl-Mutterlauge des Hydrochlorids in eine Aufschlammung von Bleicarbonat in Eiswasser gegossen. Vom Bleischlamm wurde abfiltriert und das neutrale, hellgelbe Filtrat i.Vak. eingengt. Nach dem Filtrieren ($PbCl_2$) wurde bei 0° mit $n NaHCO_3$ übersättigt und, ohne das Bleicarbonat zu entfernen, sofort mit viel Chloroform ausgezogen. Man erhielt so noch bis zu 20% des freien Esters als helles Harz von neutraler bis schwach alkalischer Reaktion. 0.5 g davon wurden in absol. Methanol gelöst, zur Trockne gedampft, in 3 cem Methanol aufgenommen und in Anteilen mit 22 cem heißem Wasser versetzt. Nach einigen Stunden bei 0° (Reiben) wurde das ausgefallene Pulver kristallin: 0.3 g vom Schmp. 185° (braun schaumig). 0.2 g löste man in 2 cem heißem 60-proz. Methanol und gab 10 cem warmes Wasser hinzu. Beim Erkalten fielen 0.14 g bitter schmeckende Nadeln aus. Sie wurden mit 7 Tln. warmem, verd. Methanol und nachträglich 40 Tln. Wasser zu Rosetten von Prismen und Nadeln umgelöst, die nach Sintern bei 194–196° dunkel schaumig wurden (evak. Röhren). Die scharf getrocknete Substanz wurde um 190° gelblich, gegen 235° braun: Analyse s. unten.

Um eine größere Menge des freien Esters zu gewinnen, wurde das Hydrochlorid in etwa 50 Tln. Wasser gelöst, mit 2 Äquiv. $n NaHCO_3$ versetzt und mit Chloroform ausgezogen. Dessen Harzrückstand kristallisierte aus 4 Tln. reinem Methanol nach Zugabe von 12 Tln. heißem Wasser allmählich durch (Animpfen). Man löste dann aus 3–4 Tln. Methanol mit nachträglich 50 Tln. Wasser zu $\frac{3}{4}$ un.

Der Ester wurde leicht aufgenommen von Chloroform, den Alkoholen, Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, weniger leicht von Benzol; in Wasser war er schwer löslich, sehr schwer

in Äther, Kohlenstofftetrachlorid und Petroläther. Verlust bei 90°/1 Torr 7.1%; ber. für 2 H₂O 7.2%.

C₂₂H₂₇O₈N₃ (461.2) Ber. C 57.24 H 5.90 OCH₃ 13.45
 Gef. C 57.28, 56.67 H 6.02, 5.94 OCH₃ 13.94, 12.62

[α]_D²⁰: + 194° (0.7% getr. Subst. in Chloroform).

Liess man alkohol. Salzsäure kräftiger einwirken, so schienen Chlorhydrinester gebildet zu werden. Die Lösung von 0.9 g trockener C₂₀-Säure in 23 ccm Methanol-HCl (25-proz.) wurde 3 Tage verschlossen stehengelassen. Die jeweils ausgefallenen Kristalle wurden täglich durch Erwärmen wieder gelöst. Am dritten Tag trat keine Abscheidung mehr ein. Bei mäßigem Vak. wurde völlig zur Trockne gedampft. Anreiben mit absol. Methanol lieferte 1.05 g Kristalle, die nach Sintern gegen 225° dunkel wurden, auch etwas hochgingen. Beim Versuch, sie aus 4 ccm 60-proz. Methanol umzulösen, kamen in Eis nur 35 mg fast farblose Nadeln, die bei 198–205° tief gelb schaumig wurden (evak. Röhren). Ihre Mutterlauge wurde mit Wasser auf 30 ccm verdünnt, worauf mit 2 n HClO₄ 0.4 g gelbliche Kristalle vom Schmp. 210–213° (dunkel schaumig) ausfielen. Deren Mutterlauge gab bei 0° mit etwas mehr Säure weitere 0.25 g vom Vak.-Schmp. 235–238°.

Diese letzte Fraktion löste man aus 40 Tln. Wasser zu einem überwiegend pulverigen Stoff, dann aus 33-proz. Methanol unter Entfernung einer gelben Verunreinigung zu rechtwinkligen Prismen um, die bei 236° stark gesintert waren, dann schaumig wurden und gegen 244° dunkel hochgingen (evak. Röhren). Sie waren leichter löslich als die 0.4 g der zweiten Fraktion. Da Umlösen aus Wasser von 100° zu verändern schien, kristallisierte man zur Analyse noch zweimal aus 33-proz. Methanol um. Auch Eindunsten der Lösung in Aceton + Wasser (1 : 1) schien brauchbar zu sein. Der Stoff, wohl das Perchlorat eines Chlorhydrin-monomethylesters, schmolz nach Sintern dunkel schaumig bei 242° (Vak.-Röhren). Die Beilstein-Probe war positiv. Verlust bei 90°/1 Torr 2.5, 1.0%; ber. für 1 H₂O 2.9%.

C₂₁H₂₆O₈N₃Cl·HClO₄ (584.2) Ber. C 43.14 H 4.48 N 7.19 Gef. C 43.47 H 4.54 N 7.32
 [α]_D²⁰: + 167° (0.7% getr. Subst. in 50-proz. Aceton).

Jene 0.4 g der zweiten Fraktion wurden wiederholt umkristallisiert und waren dann nach Schmp. (222–226°), Drehung ([α]_D²⁰: + 258°) und Analyse das normale Dimethylester-perchlorat.

Die 35 mg der ersten Fraktion löste man aus 2.5 ccm heißem Wasser zu Nadeln um. Die Analyse des chlorhaltigen Stoffs könnte auf das Vorliegen eines Chlorhydrin-monomethylester-hydrochlorids hindeuten. Verlust bei 90°/1 Torr 7.9% entspr. 2.5 H₂O.

C₂₁H₂₆O₈N₃Cl·HCl (520.1) Ber. C 48.45 H 5.23 N 8.08 Gef. C 48.10 H 5.10 N 7.51

Für die Bildung eines Chlorhydrin-dimethylesters spricht möglicherweise die Analyse zweier Präparate, die durch die Einwirkung von 35 Tln. Methanol + Salzsäure (25-proz.) während 2 Tagen erhalten wurden. Man destillierte ½ Stde. unter gewöhnlichem Druck ab und evakuierte erst zum Schluß. Der beim Anreiben mit Methanol kristalline Rückstand wurde aus 50 Tln. absol. Methylalkohol mehrfach umgelöst: hellgelbe Prismen, die bei 90°/12 Torr getrocknet wurden.

C₂₂H₂₈O₈N₃Cl·HCl (534.2) Ber. C 49.42 H 5.47 N 7.87
 Gef. C 49.37, 49.44 H 5.64, 5.51 N 8.30, 7.91

Permanganat-Oxydation: 2.82 g Säure C₂₀H₂₃O₈N₃ + 2 H₂O (6 mMol) wurden in 120 ccm n₂₀ Ba(OH)₂ gelöst und bei 0° mit 0.75 + 0.75 + 0.25 g gepulvertem Bariumpermanganat (2 + 2 + 0.66 Äquivv.) versetzt, die bald verbraucht waren. Der Manganschlamm wurde abfiltriert und mit 700 ccm lauwarmem Wasser ausgezogen. Die vereinigten hellgelben Lösungen wurden mit n H₂SO₄ vom Barium befreit und i. Vak. auf 50 ccm eingengt. Dabei fielen 0.12 g watteartige Nadeln, nach Aufbewahren über Nacht im Eisschrank weitere 0.8 g. Sie gingen nach Sintern um 224° hoch oder verkohlten (evak. Röhren). Sie konnten rasch aus 15 Tln. Wasser von 100° zu zarten Nadeln umgelöst werden, die ebenso schmolzen. Längeres Erhitzen der wäbr. Lösung vertrug der Stoff nicht, man erhielt ein zunehmend amorphes Produkt; auch das charakteristische Perchlorat kristallisierte danach nur spärlich. Deshalb wurde in mehr als 150 Tln. Wasser

von 30–40° gelöst, i. Vak. eingeengt und die aus watteartigen Nadeln bestehende, etwas schleimige, gelbliche oxydierte Säure nochmals ebenso umgeschieden. Verlust bei 100°/1 Torr 11.8%; ber. für 3 H₂O 10.8%.

C₂₀H₂₁O₉N₃ (447.2) Ber. C 53.67 H 4.73 N 9.40 Gef. C 53.15 H 5.04 N 9.00

Fuchsin-schweflige Säure reagierte nicht, Fehling-Lösung erst nach einigem Kochen. Ammoniakalische Silbersalz-Lösung wurde durch die 1-proz. Lösung der Alkaloidsäure bei 20° nach 1 Min. reduziert.

Die Mutterlauge der 0.8 g schied nach Einengen und Stehenlassen teils Nadeln, teils eine amorphe Substanz ab, die in das Perchlorat übergeführt wurden: 0.2 g. Dann wurde sie zur Trockne gedampft, wobei 1.3 g gelbes Harz zurückblieben. Hieraus gewann man noch 0.5 g Perchlorat, das ebenso wie die 0.2 g gegen 305° verpuffte.

Die HClO₄-Mutterlauge der 0.5 g wurde abgestumpft, mit Natriumchlorid gesättigt und mit Phenol ausgezogen. Der Auszug wurde gewaschen und mit Äther und Aceton gefällt: 0.55 g gelbliches Pulver. Es wurde in 3 Tln. Wasser gelöst und mit 20 Tln. warmem Methanol gefällt; das Umfällen wurde wiederholt: 0.25 g. Diese wurden durch Auskochen mit Methanol weiter gereinigt, dann mit Methanol + Salzsäure bei 20° verestert. Mit Bleicarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Chloroform wurde aufgearbeitet, und dessen Rückstand wurde aus Methanol mit Perchlorsäure gefällt. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhielt man bitter schmeckende Nadeln, die sich bei 210° bräunten und bei 219 bis 220° aufschäumten (Linström-Block). Wegen der geringen Menge kann nicht gesagt werden, ob ein Ester der Säure C₂₀H₂₁O₉N₃ oder einer anderen Säure vorlag.

Die Ausbeute an Oxydationsprodukt betrug im obigen Versuch 0.92 g freie Säure + 0.7 g Perchlorat, in einem zweiten Ansatz 1.1 bzw. 0.55 g, zusammen 51.5–53% d. Theorie. Nach der Einwirkung von 12 Äquiv. Permanganat, die bei 0–15° in 1/2–3/4 Stdn. verbraucht waren, wurde kein definierter Stoff isoliert.

Das schwer lösliche Perchlorat fiel in Form von Würfeln oder rautenförmigen Polyedern an, die sich nach Sintern gegen 290° zersetzten oder bei 305° verpufften (evak. Röhren). Das Salz konnte aus 100–150 Tln. heißer n/2 HClO₄ umgelöst werden. Meist wurde es in 20 Tln. Wasser von 100° gelöst und nachträglich mit Überchlorsäure versetzt, wobei es zu 2/3 wieder herauskam; es wurde lufttrocken analysiert.

C₂₀H₂₁O₉N₃·HClO₄ + H₂O (565.7) Ber. C 42.42 H 4.28 N 7.43
Gef. C 41.98 H 4.43 N 7.11

Der bei 100°/12 Torr getrocknete Stoff gab folgende Werte:

C₂₀H₂₁O₉N₃·HClO₄ (547.7) Ber. C 43.82 H 4.05 N 7.67 Gef. C 43.23 H 4.48 N 7.41

Auch H₂₃ wäre möglich. Jedoch dürfte die Substanz noch nicht ganz wasserfrei gewesen sein, was den niedrigen C-Wert und den hohen Wasserstoffgehalt erklärt. [α]_D²⁰: + 196° (0.76% scharf getr. Sbst. in Aceton-Wasser (1 : 1)); in n/10 Lauge war die Drehung negativ (etwa –20°).

Bei der Titration gegen Phenolphthalein verbrauchten 9.825 mg Sbst. 5.25 ccm n/100 NaOH. Für 3 saure Gruppen in C₂₀H₂₁O₉N₃·HClO₄ + H₂O (565.7) berechnen sich 5.19 ccm.

Zur Darstellung des Semicarbazons wurden 70 mg oxydierte Säure C₂₀H₂₁O₉N₃ in 12 ccm Wasser mit 0.2 g Semicarbazid-Salz über freier Flamme auf 3 ccm eingekocht. Beim Erkalten kristallisierten 70 mg gelbliche Prismen, die nach Waschen mit Aceton noch etwas Chlor enthielten. Sie wurden aus 100 Tln. siedendem Wasser mit 1/3 Äquiv. Acetat zu fast farblosen, chlorfreien Nadeln umgelöst, die nach Sintern und Bräunung oberhalb 300° verkohlen. Auch aus dem Perchlorat ließ sich das Semicarbazon gewinnen (Acetat-Zusatz). Verlust bei 100°/1 Torr 13.2%; ber. für 4 H₂O 12.5%.

C₂₁H₂₄O₉N₆ + H₂O (522.3) Ber. C 48.25 H 5.02 N 16.09
Gef. C 48.75 H 5.23 N 15.70

Offenbar wurde ein 5. Mol. Wasser festgehalten. Ein Teil davon dürfte beim Trocknen entfernt worden sein, was den über 4 H₂O hinausgehenden Verlust und zugleich den hohen C-Wert erklärt.

Zur Darstellung des *p*-Nitro-phenylhydrazons wurden 10 ccm einer 1-proz. Lösung der oxydierten Säure mit der Lösung von 0.15 g *p*-Nitro-phenylhydrazin in 5 ccm Essigsäure versetzt; nach ein paar Stdn. saugte man das ausgefallene, ockergelbe

Pulver ab. Es wurde gegen 255° dunkel ohne Veränderung bis 300° . Da es schlecht umkristallisiert werden konnte, wurde es unmittelbar analysiert. Verlust bei $90^\circ/1$ Torr 6.0%; ber. für $2 H_2O$ 5.8%.

$C_{26}H_{26}O_{10}N_6 + H_2O$ (600.3) Ber. C 51.98 H 4.70 N 14.00 Gef. C 52.56 H 4.79 N 13.92, 13.77
Ein schwer lösliches Oxim wurde nicht beobachtet.

Für die Perjodat-Titration wurden 21 mg Perchlorat der oxydierten Säure $C_{20}H_{21}O_9N_3$ in 50 ccm einer eingestellten, etwa $n/100$ Lösung von Natrium-meta-perjodat in 80-proz. Methanol gelöst. Der Methylalkohol war durch Kochen über Silbernitrat gereinigt worden. In Abständen wurden 10 ccm entnommen, mit Natriumhydrogencarbonat und Natriumjodid versetzt. Danach bestimmte man das ausgeschiedene Jod mit $n/100$ Arsenit-Lösung. Aus der Differenz gegen eine gleichzeitig vorgenommene Titration der leeren Perjodat-Lösung ergab sich der Verbrauch an Oxydationsmittel. Nach $1/2$ Stde. wurden 0.6, nach 2 und 4 Stdn. 1.1, nach 20 Stdn. 1.5, nach 48 Stdn. 1.6 ccm Arsenit-Lösung weniger verbraucht als im Blindversuch; für ein Sauerstoff-Atom berechnen sich 1.5 ccm.

Zur Darstellung des Monomethylesters wurden 0.5 g der scharf getrockneten oxydierten Säure in 7 ccm Methanol + Salzsäure (15-proz.) gelöst und 20 Stdn. verschlossen stehengelassen. Durch Aufarbeiten mit Bleicarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Chloroform wurden 0.2 g gelbes Harz isoliert, das aus verd. Methanol in das Perchlorat übergeführt wurde. Nach mehrfachem Umlösen aus Aceton + Wasser (1:2.5) erhielt man wenig gelbe Prismen eines Methylester-perchlorats, die bei schnellem Erhitzen gegen 230° braun schaumig wurden. Der bei 15 Torr abgedunstete Stoff gab folgende Werte:

$C_{21}H_{25}O_9N_3 \cdot 1/2 HClO_4 + 3 H_2O$ (565.5) Ber. C 44.39 H 5.33 N 7.40 Gef. C 44.31 H 5.62 N 7.29

Es könnte sich um ein Monomethylester-Salz der Säure $C_{20}H_{21-23}O_9N_3$ handeln, das beim wiederholten Umlösen ohne $HClO_4$ -Zusatz einen Teil der Überchlorsäure verloren hat.

Andere Formulierungen mit gleichem Mol.-Gewicht, etwa $C_{21}H_{25}O_7N_3 \cdot HClO_4 + 2 H_2O$, sind nicht brauchbar, da eine Wasser-Abspaltung, die den geringen Sauerstoffgehalt erklären würde, auch weniger Wasserstoff verlangt.

Da ein C_{21} -Stoff vorliegt (Verhältnis C : N), ist ein freies Carboxyl durch Veresterung nachgewiesen.

Oxydation mit $5 n HNO_3$: 0.5 g Perchlorat $C_{20}H_{23}O_8N_3 \cdot HClO_4 + 2 H_2O$ wurden mit 2 ccm $5 n HNO_3$ übergossen und mit sehr wenig Natriumnitrit versetzt. Man erwärmte 10 Min. auf 50° , wobei der Stoff unter Stickoxyd-Entwicklung tief gelb in Lösung ging; die Reaktion lief gleichmäßig ab. Nach weiteren 5–10 Min. bei 55 – 60° wurde i. Vak. eingeeengt und die Salpetersäure mit Äther entfernt²⁷⁾. Dann wurde in Wasser gelöst, zur Trockne gedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, die kongosaure Reaktion mit $n NaHCO_3$ eben beseitigt und mit Aceton reichliche Fällung erzielt, die beim Durcharbeiten fest wurde.

Zum Umkristallisieren wurden 0.2 g Rohprodukt in $1/2$ ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Methanol überschichtet und nach Stehenlassen 0.13 g mikrokrist. Pulver erhalten. Zur Analyse wurde es in der gleichen Weise wiederholt umgelöst. Wasser nahm den gelben Stoff leicht auf, die Alkohole, Aceton, Essigester, auch reiner Eisessig lösten schwer bis sehr schwer. Mit Mineralsäuren konnten keine beständigen Salze isoliert werden; ein Bleisalz kam amorph. Das Analysen-Präparat sinterte gegen 275° , war bis 330° jedoch nicht geschmolzen, nur dunkel geschrumpft; es wurde bei $90^\circ/12$ Torr getrocknet.

$C_{20}H_{22}O_9N_2$ (434.2) Ber. C 55.27 H 5.11 N 6.45 Gef. C 55.21 H 5.25 N 6.56

(nach Abzug von 0.6% Asche)

Außer durch Salpetersäure wurde die Nitrogruppe durch Wasserstoffperoxyd in Ameisensäure abgespalten.

Katalytische Hydrierung: Bei der wie bei dem Aminoxyd durchgeführten katalytischen Hydrierung wurden 5.6–6.5 Moll. H_2 aufgenommen. Die Reaktionsprodukte entsprachen den aus dem Aminoxyd erhaltenen.

²⁷⁾ Vergl. z. B. H. Kiliiani. Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2817 [1922].

Reduktion mit Eisen(II)-hydroxyd. Verbindung $C_{20}H_{23}O_7N_3$ (VI)

5 g Säure $C_{20}H_{23}O_8N_3 + 2 H_2O$ (III) wurden in 50 ccm Wasser und 20 cem *n* NaOH gelöst. Bei 70–80° fügte man in Anteilen mit Ammoniak frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Eisen(II)-hydroxyd hinzu. Beim Schütteln und Digerieren färbte sich der Eisenschlamm zunächst dunkel, dann hellbraun. Man verwendete einen geringen Überschuß an Reduktionsmittel, so daß nach etwa 15 Min. eine grünliche Mischfarbe bestehen blieb, und hielt dann nochmals 15 Min. bei 60°. Nach dem Erkalten wurde filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Die vereinigten, gelben Lösungen wurden mit *n* H_2SO_4 auf p_{H^+} 6 gebracht. Die Säure-Menge wechselte etwas, je nach der Menge des Eisenhydroxyds, welches Alkali adsorbiert; verschiedentlich färbte sich die Lösung beim Neutralisieren vorübergehend rot. In einem Fall fielen alsbald 140 mg sphärolithen- und morgenstern-ähnliche Kristalle aus, die bei 0° abgesaugt wurden (0.14 g aus 130 cem Lösung). Auch ein mehr amorpher oder schleimiger Stoff wurde beobachtet (bis zu 0.22 g), der aber z.Tl. aus sehr feinen Nadeln bestand. Die Bildung dieser Produkte wurde nicht regelmäßig beobachtet; wenn sie auftraten, ließ man den Ansatz zur Vervollständigung ihrer Abscheidung über Nacht im Eisschrank stehen.

70 mg des so erhaltenen, sehr schwer löslichen Stoffs kochte man mit mehr als 500 Tln. Wasser aus, behandelte das gelbe Filtrat mit Carboraffin und Frankonit KL und engte i.Vak. auf 3–4 ccm ein: Rosetten hellgelber Nadeln oder Spindeln. Der ungelöste Rückstand wurde von heißer, sehr verd. Überchlorsäure aufgenommen, mit Kohle und Frankonit behandelt und i.Vak. auf 8 ccm eingeeengt, wobei einheitliche, schlanke, rechtwinklige Prismen, oft Rosetten kristallisierten. Sie blieben bis 250° unverändert, sinterten ab 260° und wurden oberhalb 275° dunkel. Lauge löste mit sattgelber Farbe, die beim Ansäuern verschwand und mit Alkali wieder auftrat. λ_{max} 265, 320, 390 $m\mu$; $\log \epsilon_{max}$ 3.93, 4.07, 4.18 (in $n/_{10}$ NaOH). Nach dem Trocknen bei 100°/1 Torr nahm die Substanz a. d. Luft 0.65% wieder auf.

$C_{20}H_{25}O_7N_3 \cdot HClO_4$ (519.7) Ber. C 46.18 H 5.04 N 8.09 Cl 6.82
Gef. C 46.05, 45.70 H 5.00, 4.89 N 8.25 Cl 6.98

Auch H_{23} wäre möglich. Jedoch unterscheidet sich der Stoff von dem Hauptprodukt $C_{20}H_{23}O_7N_3$ (s.u.) außer durch den Farbumschlag mit Lauge dadurch, daß mit starken Mineralsäuren keine Grünfärbung auftrat und daß das Kristallwasser bei 90°/15 Torr vollständig abgegeben wurde. Nach monatelangem Aufbewahren war das Präparat unverändert schwefelgelb gefärbt und nicht grünstichig wie das Perchlorat des Hauptprodukts.

Die durch Auskochen mit Wasser gewonnenen Nadeln könnten ein dimeres Reduktionsprodukt sein; die Schwerlöslichkeit stünde damit in Übereinstimmung. Getrocknet wurde bei 90°/12 Torr.

$C_{40}H_{50}O_{13}N_6$ (822.5) Ber. C 58.36 H 6.13 N 10.22 Gef. C 58.73, 58.22 H 6.33, 6.39 N 9.94

Auch H_{48} wäre möglich (ber. C 58.51 H 5.90). Später konnten diese Stoffe nicht mehr reproduziert werden, auch nicht durch Steigerung der Reduktionstemperatur auf 100°.

Hauptsächlich wurde die Verbindung $C_{20}H_{23}O_7N_3 + 4 H_2O$ (VI) isoliert. Zu diesem Zweck wurde die bei p_{H^+} 6 gegebenenfalls von den schwer löslichen Begleitstoffen befreite Lösung i.Vak. auf 30 ccm eingeeengt und mit *n* H_2SO_4 auf etwa p_{H^+} 4 gebracht. Beim Reiben und Kühlen kristallisierten zusammen mit den aus der Mutterlauge durch Einengen gewonnenen Anteilen 3.7 g (70% d.Th.). Ausziehen der letzten Mutterlauge mit Phenol und Auarbeiten mit Äther und Aceton erhöhten die Ausbeute um weitere 0.4 g. 2.6 g löste man aus 25 Tln. Wasser von 100° zu 1.7 + 0.3 g flachen, rechteckigen Prismen um und wiederholte das Umlösen zur Analyse. Der ferrocyanidgelbe, säuerlich schmeckende Stoff verfärbte sich leicht um 220°, wurde gegen 285° dunkel und verkohlte. Man beobachtete auch Hochgehen zwischen 260 und 270° (weites evak. Röhren). Verlust bei 100°/1 Torr oder 130°/12 Torr (Verfärbung bei 130°) 15.8, 15.2%; ber. für 4 H_2O 14.8%.

$C_{20}H_{23}O_7N_3$ (417.4) Ber. C 57.55 H 5.55 N 10.07 Gef. C 57.89 H 5.94 N 9.98

Verlust bei 100°/12 Torr. 12.4, 12.7, 13.5%; ber. für 3 H_2O 11%.

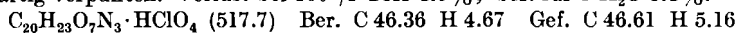
$C_{20}H_{23}O_7N_3 + 1 H_2O$ (435.4) Ber. C 55.17 H 5.79 N 9.66 Gef. C 55.24 H 5.87 N 9.78

$[\alpha]_D^{20}$: -32.4° (0.9% bei 130°/12 Torr getr. Sbst. in n_{10} NaOH); $[\alpha]_D^{15}$: -26.2° (1.1% lufttr. Sbst. in n_{10} NaOH).

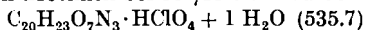
Bei der Titration gegen Phenolphthalein wurden 1.2 Äquivv. Lauge verbraucht. Wasser löste schwer, verd. Säuren oder Alkalien leicht, organ. Mittel schwer bis sehr schwer, wasserhaltige leichter; Chloroform oder Äther nahmen nicht auf, Fehling-Lösung wurde in der Hitze reduziert. Mit Eisen- oder Nickel-Ionen wurde keine Färbung beobachtet. Mit starken, z. B. halbkonz. Mineralsäuren entstand regelmäßig eine grüne Lösung. $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen mit 12 *n* HCl auf 100° färbte zunächst grün, dann sattgelb; ein definiertes Produkt wurde danach nicht isoliert. Salpetrige Säure färbte tiefgelb; unter den Bedingungen der van Slyke-Methode wurde Stickstoff oder Stickoxydul entbunden. Gegen Alkalien war die Substanz recht beständig, offenbar auch ziemlich gegen alkal. Wasserstoffperoxyd. Im UV-Licht fluorescierte ihre alkal. Lösung rot, ebenso wie die der nicht reduzierten Ausgangssäure.

Beim Versuch, mit Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung die Oxim-Gruppe gegen den Hydrason-Rest auszutauschen oder gar ein Osazon zu gewinnen, wurde nur violett angefärbtes Ausgangsmaterial isoliert.

Durch Lösen in 4–6 Tln. warmer 2*n* HClO₄ und Abkühlen kristallisierten prismatische Nadeln des Perchlorats, die bei 265°, auch 2° höher oder tiefer (evak. Röhren), explosionsartig verpufften. Verlust bei 100°/1 Torr 4.0%; ber. für 1 H₂O 3.4%.



Nach Trocknen bei 90°/15 Torr wurde 1 H₂O festgehalten:

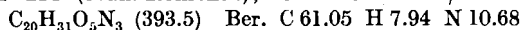


Ber. C 44.80 H 4.89 N 7.85 Cl 6.63
Gef. C 44.61, 44.87 H 4.84, 5.00 N 7.86, 7.90 Cl 6.81, 6.50

Nach längerem Aufbewahren nahm das Analysenpräparat grünlliche Farbe an.

Es gelang nicht, durch Fe(OH)₂ zugleich mit der Nitrogruppe auch die (*b*)*N*-Aminoxyd-Gruppe zu reduzieren. Ein entsprechender Versuch mit der Säure C₂₀H₂₃O₆N₃ verlief negativ.

Zur katalytischen Hydrierung wurden 0.5 g Säure C₂₀H₂₃O₇N₃ + 4 H₂O mit 50 mg Platinoxyd in 20 ccm Wasser aufgeschlämmt und bei 17° mit Wasserstoff geschüttelt; dabei ging die Substanz in Lösung. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. waren 4 H₂ verbraucht, nach weiteren $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. außerdem 1.5 H₂. Kam die Hydrierung vorher zum Stillstand, so wurde frischer Katalysator zugegeben. Nach Filtrieren, gegebenenfalls Klären mit Carboraffin wurde die farblose Lösung vom p_H -Wert 6.5 i. Vak. auf 3 ccm eingengt, mit 25 ccm reinem Äthanol überschichtet und 1 Tag stehengelassen; Animpfen war vorteilhaft. Es bildeten sich an der Wand fest haftende Drusen farbloser Kristalle, Warzen und Prismen: 0.28 bis 0.34 g; sie schmolzen nach Sintern bei 212–213° (Zers.). Zum Umkristallisieren löste man in 4–6 Tln. lauwarmem Wasser und fügte allmählich 12–24 Tle. Aceton unter Anreiben hinzu: Säulen und Prismen, auch domatische, oft Okta- und Polyeder. Längeres Stehenlassen vor dem Absaugen mußte vermieden werden, da wieder Lösung eintrat (Reaktion mit dem Aceton). Zur Analyse kristallisierte man noch zweimal in der gleichen Weise um. Die Verbindung (IX?) schmolz dann fast ohne Sintern gelb schaumig bei 212–214° (evak. Röhren); sie wurde bei 100°/12 Torr getrocknet.



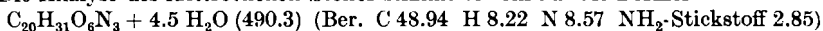
Gef. C 60.59 H 7.73 N 10.62 (nach Abzug von 0.5% Asche)

Ein anderes Präparat, das ebenso schmolz, gab Werte, die auf eine um $\frac{1}{2}$ O reichere Verbindung besser passen. Verlust bei 90°/1 Torr 17.1, 16.2%; ber. für 10 H₂O 18.6%, für 9 H₂O 17.1%.



Gef. C 59.74 H 7.94, 7.58 N 10.31

Die Analyse des lufttrockenen Stoffes stimmt sowohl auf die Formel



als auch auf C₂₀H₃₁O₅N₃ + C₂₀H₃₁O₆N₃ + 10 H₂O (982.6) (Ber. C 48.85 H 8.41).

Gef. C 48.60 H 8.33 N 8.41 NH₂-Stickstoff 2.86

$[\alpha]_D^{20}$: -14.7° , -14.1° (0.68 bzw. 0.60% lufttr. Sbst. in Wasser).

Die Bestimmung des NH_2 -Stickstoffs wurde nach van Slyke vorgenommen. Bei der Titration gegen Phenolphthalein verbrauchten 10.028 mg Sbst. 0.87 ccm $n_{/100}$ NaOH entspr. 3.92% CO_2H ; d.h. es wurde etwa $\frac{1}{2}$ CO_2H erfaßt. Im Papierchromatogramm (Whatman-1-Papier, aufsteigend mit 80-proz. Isobuttersäure) war der Stoff einheitlich; zur Kenntlichmachung diente die tiefblaue Ninhydrin-Reaktion.

Die Isolierung eines krist. Hydrierungsproduktes gelang nur nach der Aufnahme von mindestens 5 H_2 , nicht dagegen, wenn die Hydrierung nach 4 H_2 abgebrochen wurde.

Der Stoff, der eine positive Isonitril-Reaktion zeigte, war in Wasser und Eisessig gut löslich, schwer bis sehr schwer in den Alkoholen einschließlich Methylglykol, nahezu unlöslich in Aceton, Essigester, Dioxan, Chloroform und Äther; er besaß keine Geschmacks-Wirkung. Er lieferte ein mikrokristallines Pikrat, auch ein Reineckat, jedoch kein schwer lösliches Perchlorat. Während die Blaufärbung mit Ninhydrin erst in der Wärme auftrat, erhielt man mit einer alkohol. Bindon-Lösung schon bei 20° einen Farbumschlag nach Rotviolett. Nach der Einwirkung von Salpetriger Säure blieb die Ninhydrin-Reaktion aus. Auch nach mehrstündigem Kochen der wäbr. Lösung, die dabei braun wurde, fiel sie schwächer aus, auf Papier mehr gelblich, statt blau; der R_f -Wert war dann kleiner. Mit Nitroprussidnatrium und Acetaldehyd¹⁷⁾ entstand auf Soda-Zusatz eine tiefblaue Färbung, die beim nicht hydrierten Ausgangsmaterial fehlte. Eine Lösung von naphthochinon-(1.2)-sulfonsaurem-(4)Natrium²⁸⁾ färbte zunächst braun, dann dunkel, mißfarben.

Quecksilber(II)-chlorid fällte ein schwer lösliches, farbloses, krist. Pulver. Mit Kupfer-(II)-Ionen entstand kein Niederschlag, jedoch färbte sich die Lösung etwas tiefer blau.

Im Acetylierungsversuch (0.1 g Hydrierungsprodukt + 4 ccm Pyridin + 2 ccm Acetanhydrid 36 Stdn. bei 20° oder 40°) wurde durch Aufarbeiten mit Methanol oder Aceton und Fällen mit Äther ein farbloses Pulver erhalten, das stark bitter schmeckte. Es konnte aus Chloroform mit Äther umgefällt werden. Ein schwer lösliches Pikrat oder Perchlorat wurde nicht beobachtet.

Zur Brom-Dehydrierung wurden 0.9 g Fe^{II} -Reduktionsprodukt in 18 ccm Wasser und 4.5 ccm 2*n* HClO_4 bei 5–15° mit 0.4*n* Bromwasser versetzt, bis (nach etwa 15–20 ccm) ein bleibender Niederschlag entstand. Dann wurde Luft durchgeleitet, so daß das Perbromid wieder in Lösung ging. Anschließend wurde i.Vak. zur Trockne gedampft und dabei gegen Ende auf 100° erhitzt. Das zunächst braune Konzentrat verwandelte sich hierbei in einen grünen Lack. Beim Aufnehmen mit Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Aceton zum Lösen von Harz fielen 0.35 g braune Kristalle. Sie wurden wiederholt aus 120–140 Tln. 30-proz. Essigsäure von 100° mit nachträglich etwas Überchlorsäure zu $\frac{2}{3}$ umgelöst; tiefgelbe Tetra- und Oktaeder, Trapeze und Prismen. Sie verfärbten sich um 280° und waren gegen 300° dunkel. Zur Entfernung anhaftender Essigsäure wurden sie über Natriumhydroxyd getrocknet. Wieder lufttrocken betrug der Verlust bei 100°/12 Torr 1.6%.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{HClO}_4$ (515.7) Ber. C 46.54 H 4.30 N 8.15 Cl 6.87
Gef. C 46.36, 46.07 H 4.29, 4.33 N 7.95, 7.72 Cl 6.65

λ_{max} 280, 430 μm , $\log \epsilon_{\text{max}}$ 3.97, 4.07; λ_{min} 248, 335 μm , $\log \epsilon_{\text{min}}$ 3.69, 2.66 (in 66-proz. Dioxan).

Der Stoff ist alkaliempfindlich. Lauge färbt zunächst rot, dann gelb bis farblos, besonders in der Wärme; Perchlorsäure gibt danach keinen Niederschlag, entwickelt jedoch Kohlendioxyd. Schlämmt man das Perchlorat in heißem Wasser auf und setzt etwas Natriumacetat hinzu, so entstehen gelbe Prismen, die zwar noch nicht chlorfrei sind, aber dennoch überwiegend aus der entsprechenden freien Säure bestehen dürften.

Die im Reduktionsversuch mit Eisen(II)-hydroxyd zuletzt anfallende Mutterlauge wurde gewöhnlich mit Bromwasser versetzt und zum Dehydrierungsprodukt verarbeitet.

Es wurde versucht, diesen Stoff mit Methanol + Salzsäure zu verestern. 0.15 g scharf getrocknete Substanz wurden in 9 ccm 20-proz. Methanol + Salzsäure unter leichtem Erwärmen gelöst und 2 Tage verschlossen stehengelassen. Dann wurde i.Vak. zur

²⁸⁾ Z. B. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., Leipzig 1938, S. 426.

Trockne gedampft. Der Rückstand war in Methanol leicht löslich. Mit Hydrogencarbonat und Chloroform wurde der freie Ester als gelbes Harz isoliert, das nicht kristallisierte.

Beim Oxydations-Versuch mit Wasserstoffperoxyd + Ameisensäure verschwand die Gelbfärbung, da die Oximgruppe angegriffen wird. Man isolierte ein fast farbloses Pulver, das getrocknet bei der van Slyke-Bestimmung 6.54% Stickstoff ergab. Unter der Annahme einer prim. Aminogruppe berechnet sich hieraus ein Mol.-Gewicht von 214. Daher wurde wahrscheinlich noch Distickstoff-monoxyd entwickelt.

Reduktion mit Jodwasserstoffsäure. Oxysäure C₂₀H₂₅O₈N₃ (VIII)

0.4 g Säure C₂₀H₂₅O₈N₃ + 2 H₂O wurden in 12 ccm Wasser und 2 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) warm gelöst und auf 90–100° erhitzt. Das ausgeschiedene Jod wurde jeweils durch Zutropfen von Schwefliger Säure reduziert. In Abständen entnommene Proben wurden mit 2*n* HClO₄ versetzt. Als bald fielen statt der gleichseitigen Dreiecke des Ausgangsmaterials flache, domatische Prismen, nach etwa 10 Min. einheitlich flache, rechteckige Prismen und Täfelchen. Nun wurde abgekühlt und mit 4 ccm 2*n* HClO₄ versetzt, wodurch 0.45 g Perchlorat ausfielen. Man löste es aus 20 Tln. Wasser von 100° unter Nachgeben von 5 Tln. 2*n* HClO₄ zu annähernd 9/10 mehrfach um. Das Salz sinterte zwischen 195 und 200°, verfärbte sich zunehmend, war gegen 280° dunkel und ging zwischen 280 und 285° hoch (evak. Röhren). Verlust bei 100° und 130°/12 Torr. 6.3, 6.6, 7.6%; ber. für 2 H₂O 6.3%.

C₂₀H₂₅O₈N₃ · HClO₄ (535.7) Ber. C 44.80 H 4.89 N 7.85
Gef. C 44.90, 44.70 H 4.78, 5.24 N 7.56, 7.71

Die Analyse des lufttr. Stoffs lieferte entsprechende Werte:

C₂₀H₂₅O₈N₃ · HClO₄ + 2 H₂O (571.7) Ber. C 41.98 H 5.29 N 7.39 Gef. C 42.14 H 5.29 N 7.38

Im Papierchromatogramm (aufsteigend an Whatman-1-Papier mit 80-proz. Isobuttersäure; im UV-Licht dunkler Fleck) war der R_F-Wert anderthalb bis doppelt so groß als der des nicht reduzierten Ausgangsmaterials; u. U. vorhandene Verunreinigungen hiermit wurden auf diese Weise erkannt. Der R_F-Wert war auch etwas größer als der des Eisen-(II)-hydroxyd-Reduktionsproduktes.

Zur Umwandlung in die freie Säure wurde das Perchlorat in annähernd 10 Tln. heißem Wasser gelöst (kongosaure Reaktion) und mit dem Äquiv. *n* NaOH versetzt. Dabei fielen chlorfreie, hellgelbe, spitze Okta- und Polyeder sowie Säulen und Prismen aus (0.8 + 0.4 g aus 1.8 g). Die Formen ähnelten denen der nicht reduzierten Ausgangssäure. Sie verfärbten sich gegen 280°, wurden oberhalb 300° dunkel und verkohlten. Der Verlust bei 100° und 130°/12 Torr betrug 4.2, 4.5, 4.9%; ber. für 1 H₂O 4.0%. Nach Abdunsten bei 15 Torr wurde die Substanz lufttrocken analysiert.

C₂₀H₂₅O₈N₃ + H₂O (453.4) Ber. C 52.96 H 6.00 N 9.27 Gef. C 52.81 H 6.26 N 8.88
[α]_D²⁰: + 47.2° (1% getr. Subst. in *n*₁₀ NaOH). λ_{max} 310 mμ, log ε_{max} 4.09; λ_{min} 250 mμ, log ε_{min} 3.32 (in *n*₁₀ NaOH). Auch die Löslichkeit in 150 Tln. siedendem Wasser ähnelte derjenigen von III. Alkalien lösten spielend, ohne zu verändern. Über eine Modifikation mit 5 H₂O s. u.

In weiteren Ansätzen wurde statt des Perchlorats das Hydrojodid isoliert. 5 g III wurden in 90 ccm Wasser und 15 ccm Jodwasserstoff-Lösung (d 1.7) mit 0.5 g rotem Phosphor 2–3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren fielen beim Erkalten 6.0 bis 6.3 g gelbliche, rechteckige Prismen und Blättchen aus. Sie sinterten gegen 230°, wurden oberhalb 260° braun und waren gegen 300° fast schwarz. Das Salz konnte aus 10 Tln. heißer, verd. Jodwasserstoffsäure (1 Tl. Säure, d 1.7, + 20 Tle. Wasser) umgelöst werden. Verlust bei 130°/12 Torr 13.4, 13.7; ber. für 5 H₂O. 13.8%. Zur Analyse wurde bei 80°/1 Torr getrocknet.

C₂₀H₂₅O₈N₃ · HJ (563.1) Ber. C 42.62 H 4.65 N 7.46 Gef. C 42.58 H 4.56 N 7.14

Zweckmäßig reduziert man zugleich die Aminoxyd-Gruppe: 5 g C₂₀H₂₃O₈N₃ + 4 H₂O (Rohprodukt) wurden in 60 ccm Wasser + 12 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) b. Ggw. von 0.5 g rotem Phosphor 3 Stdn. rückfließend gekocht. Die Ausbeute an Hydrojodid betrug 4.9 g oder 78% d. Theorie. Falls die verwendete Jodwasserstoffsäure stark jodhaltig war, wurde sie nach dem Verdünnen mit Wasser zunächst durch Kochen mit Phosphor vom Jod befreit.

Die aus dem Hydrojodid mit dem Äquiv. Alkali in der Hitze abgeschiedene freie Säure enthielt gewöhnlich etwas Jod (violettstichige Lösung in konz. Schwefelsäure, nach dem Verdünnen und Zusatz von Stärke-Lösung blau). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser von 100° war der Stoff rein. Er kristallisierte hierbei auch in Form von Prismen und büschelförmig gruppierten Nadeln, während die Quader, Okta- und Polyeder seltener auftraten. Die Nadeln verloren bei 130°/12 Torr 17.6% (ber. für 5 H₂O 17.1%). Die lufttrockene Substanz zeigte $[\alpha]_D^{20}$: + 39.2° (1.4% in n_{10} NaOH), oder mit dem gefundenen Verlust auf die wasserfreie Substanz umgerechnet: + 47.5°. Die Drehung ist damit dieselbe wie die des getrockneten Monohydrats.

Dimethylester: 2.5 g rohe Säure C₂₀H₂₅O₈N₃ + 1 H₂O wurden bei 110°/12 Torr getrocknet, in 10–12 Tln. Methanol + Salzsäure (25-proz.) gelöst und 24 Stdn. stehengelassen. Da nichts auskristallisierte, wurde i. Vak. eingedampft, der helle, harzige Rückstand in wenigen cem Methanol gelöst und in eine Aufschlammung von Bleicarbonat in Eiswasser gegossen. Nach dem Filtrieren wurde i. Vak. auf 30 cem eingengt, in der Kälte mit überschüss. Natriumhydrogencarbonat versetzt und ungeachtet des Bleicarbonat-Niederschlags sofort mit viel kaltem Chloroform ausgezogen; durch Zentrifugieren wurden die Schichten getrennt. Die hellgelbe Chloroform-Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Einengen, gegen Ende unter Saugen, kristallisierte der gesamte Rückstand zu prismatischen Nadeln durch. Er wurde gepulvert und bei 12 Torr abgedunstet: 2.6 g; das Produkt roch noch nach Chloroform. Es wurde aus 10–12 Tln. heißem Aceton zu alkalisch reagierenden, stark bitter schmeckenden Prismen umgefällt, die frei von Kristall-Chloroform waren: 1.1 g aus 2 g. Sie wurden zwischen 130 und 135° hellgelb schaumig, auch 5° höher oder tiefer (evak. Röhren); dasselbe beobachtete man an getrockneten Präparaten. Bisweilen zersetzte sich die Substanz nach Sintern erst um 190°. Sie wurde mit und ohne Kristallwasser analysiert.

C₂₂H₂₉O₈N₃ + H₂O (481.5) Ber. C 54.88 H 6.49 N 8.73 OCH₃ 12.89
Gef. C 55.12 H 6.35 N 8.71 OCH₃ 12.93

$[\alpha]_D^{20}$: + 109° (1.8% in absol. Methanol). Verlust bei 90°/1 Torr 2.8, 3.2, 3.2%; ber. für 1 H₂O 3.7%.

C₂₂H₂₉O₈N₃ (463.5) Ber. C 57.05 H 6.31 N 9.07 Gef. C 57.85 H 6.43 N 8.83

Der abweichende C-Wert könnte durch die Veränderung bedingt sein, die die Substanz beim Trocknen in der Hitze erfährt (s. unten).

Der Stoff war leicht löslich in Chloroform (mit Äther kamen hieraus Prismen), Methanol, mäßig in Aceton, schwer bis sehr schwer in Wasser und Äther. Beim Umlösen aus Wasser erhielt man zarte Nadeln, die gegen 130° schaumig wurden.

Der Verlust des aus Chloroform statt Aceton unkristallisierten und bei 15 Torr abgedunsteten Stoffs betrug bei 90°/1 Torr 29.7%, bei 100°/1 Torr 32.4%; ber. für 2 CHCl₃ 34%.

Durch Trocknen bei 130°/12 Torr wurde das aus Aceton erhaltene Produkt in Chloroform nahezu unlöslich, löslich dagegen in Wasser. Die Lösung hinterließ nach Abdampfen i. Vak. ein gelbliches Harz, das neutral bis schwach alkalisch reagierte und wieder gelöst mit Perchlorsäure keine oder nur eine geringe harzige Fällung gab.

Das Perchlorat des Dimethylesters kristallisierte in Form von 6seitigen Täfelchen, die um 250° dunkelschaumig wurden (evak. Röhren). Verlust bei 90°/1 Torr 6.7, 6.9%; ber. für 2 H₂O 6.0%.

C₂₂H₂₉O₈N₃·HClO₄ (563.7) Ber. C 46.83 H 5.36 N 7.45 Gef. C 46.73 H 5.48 N 7.88

In einem anderen Versuch zur Darstellung des Dimethylesters ließ man ebenfalls Methanol + Salzsäure (25-proz.) einwirken und arbeitete mit Bleicarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Chloroform auf. Dessen Rückstand wurde in das Perchlorat übergeführt und dieses aus 50-proz. Methanol zu neutral reagierenden, schlanken Prismen umgelöst. Nach der Verlust-Bestimmung und Kristallform lag ein anderer Stoff als das bereits erwähnte Ester-perchlorat vor. Die Analyse könnte darauf hindeuten, daß außer der Vesteresterung noch Ersatz eines Hydroxyls durch Chlor erfolgt ist. Verlust bei 80°/1 Torr 3.3%; ber. für 1 H₂O 3.0%.

C₂₂H₂₈O₇N₃Cl·HClO₄ (582.2) Ber. C 45.35 H 5.02 N 7.22 OCH₃ 10.65
Gef. C 45.12 H 5.16 N 7.10, 7.20 OCH₃ 11.22

Aus der Mutterlauge dieses Stoffs wurde das normale Dimethylester-perchlorat isoliert.

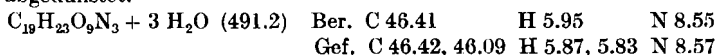
Titration mit Bleitetraacetat: Einwaagen von 70–100 mg der Säure C₂₀H₂₃O₃N₃ wurden in 4 ccm durch Kochen mit Chromsäure gereinigtem Eisessig + 1 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm einer eingestellten, etwa $n/_{10}$ Lösung von (CH₃CO₂)₄Pb in Eisessig versetzt. In verschiedenen Zeitabständen wurden 10 ccm einer Lösung zugegeben, die 20 g Kaliumjodid und 500 g krist. Natriumacetat/l enthielt. Danach wurde das ausgeschiedene Jod mit $n/_{10}$ Na₂S₂O₃ bestimmt. Es ergab sich, daß von 1 Mol. C₂₀H₂₃O₃N₃ folgende Oxydationsäquivv. verbraucht wurden: Nach 1 Stde. 0.7, nach 4 Stdn. 2.6, nach 5 1/2 Stdn. 3.14, 3.16, nach 6 Stdn. 3.4, nach 16 Stdn. 3.9, nach 20 Stdn. 4.5, nach 40 Stdn. 4.9.

Zum Vergleich wurde die mit Jodwasserstoff nicht reduzierte Glycidsäure C₂₀H₂₃O₃N₃ (III) geprüft. Sie verbrauchte in 4 Stdn. 0.93, in 26 Stdn. 2.7 Oxydationsäquivalente. Es ergibt sich, daß nach 4–5 Stdn. der Verbrauch an Oxydationsmittel gegenüber dem des HJ-Reduktionsprodukts um rund 2 Oxydationsäquivv. zurückbleibt; d. h. von diesem wird 1 Atom Sauerstoffatom mehr verbraucht. Versuche mit verschiedenen Blei(IV)-acetat-Konzentrationen deuten darauf hin, daß die Oxydationsgeschwindigkeit dem Quadrat der Bleitetraacetat-Konzentration proportional ist.

Stoffe aus der Mutterlauge des alkalischen Wasserstoffperoxyd-Abbaus

a) Säure C₂₀H₂₁O₇N₂ und C₁₈-Säure: Nach der Isolierung des Hauptprodukts, des Aminoxyds C₂₀H₂₃O₃N₃, schied die Mutterlauge in der Kälte, gegebenenfalls nach Einengen und Vervollständigung des Säure-Äquiv. neben auskristallisierendem Natriumsulfat bisweilen eine Gallerte ab, die aus Wasser zu Nadeln umgelöst werden konnte. Bereits die Kristallform ließ einen weiteren Stoff vermuten. Er verfärbte sich oberhalb 170°, war um 250° braun, bis 360° nur wenig dunkler.

Die Gallerte wurde gewöhnlich dann beobachtet, wenn mit höheren als der Vorschrift entsprechenden Wasserstoffperoxyd- und Alkali-Konzentrationen gearbeitet und mangelhaft gekühlt worden war. Z. B. isolierte man 1.8 g III-Aminoxyd und vom Nebenprodukt durch Umlösen des gallertigen Stoffs 0.3 + 0.06 g gelbliche, prismatische Nadeln, die sauer reagierten. Zur Analyse wurden sie aus 60 Tln. Wasser von 100° umgelöst und bei 15 Torr abgedunstet.



Die Nadeln, die frei von Schwefel waren, verloren bei 100°/12 Torr 24.5%. Mit Schwefeliger Säure und Perchlorsäure konnte aus ihnen noch etwas III isoliert werden, so daß kein einheitlicher C₁₉-Stoff vorlag.

Als Hauptprodukt erhielt man die Nadeln zugleich mit einer unbekanntnen C₂₀-Säure nach folgender Vorschrift: 5 g reines Kakothelin (I) werden in einem geräumigen Becherglas mit 7 ccm Wasser und 6 ccm Wasserstoffperoxyd (30-proz.) aufgeschlämmt. Durch die Zugabe von 12 ccm 5 n NaOH geht I in Lösung, und zugleich setzt die heftige Reaktion unter Aufschäumen und Temperatur-Anstieg bis 80° ein. Man läßt dann erkalten, zerstört nach 1/2–1 Stde. mit Mangandioxyd das überschüss. Wasserstoffperoxyd, verdünnt mit 5 ccm Wasser, filtriert und neutralisiert mit 5 n H₂SO₄ (CO₂-Entwicklung und Geruch nach Salpetriger Säure). Die ausgefallenen Kristalle, Rosetten von Nadeln und Prismen, nach Waschen mit Aceton 3.2 g, werden aus 60 Tln. Wasser von 100° zu 50% umgelöst. Watteartige, gelbliche Nadeln; durch Einengen ihrer Mutterlauge auf 1/10 erhält man weitere 10–20% eines mehr rosafarbenen, schleimigen Produkts. Dessen Mutterlauge wird mit Schwefeliger Säure aufgeköcht und mit 2 n HClO₄ versetzt. Die ausgefallenen Kristalle (0.55 g aus 7.4 g Rohprodukt) werden aus 40 Tln. heißem Wasser unter nachträglichem Zusatz von 10 Tln. 2 n HClO₄ zu Spindel-Blättchen umkristallisiert. Diese liefern, nochmals umgelöst, eine Spitzenfraktion doppelt domatischer Prismen (0.2 g), die oberhalb 300° verpuffen, während aus der Mutterlauge beim Stehenlassen Rauten und sechseckige Blättchen kommen, welche zu den drei- und fünfseitigen Formen des Perchlorats von III (Schmp.) umgelöst werden können. Jene domatischen Prismen gehen

beim Umkristallisieren vorübergehend in quadratische Blättchen, dann aber in schlanke, rechtwinklige Prismen über, die sich gegen 275° bräunen und bei 302° verpuffen (Linström-Block). Der farblose Stoff scheidet aus angesäuertem Jodid-Lösung kein Jod aus, auch nicht in der Wärme. Verlust bei 90°/1 Torr 0.63, 0.65%.

$C_{20}H_{24}O_7N_2 \cdot HClO_4$ (504.9) Ber. C 47.58 H 4.99 N 5.55
Gef. C 47.35, 47.60 H 4.91, 4.87 N 5.56

Auch die Formel mit H_{22} wäre möglich (ber. C 47.76 H 4.61).

$[\alpha]_D^{20}$: -96° (0.7% in n_{10} NaOH).

Die oben erwähnten watteartigen Nadeln wurden nochmals umgelöst und zeigten dann $[\alpha]_D^{20}$: + 52.6° (0.5% in 85-proz. Essigsäure). Zur Analyse wurden sie ein drittes Mal umkristallisiert, schienen aber noch etwas III-Aminoxyd zu enthalten (hoher C-Wert).

$C_{15}H_{31}O_{14}N_3$ (513.3) Ber. C 42.08 H 6.09 N 8.19
Gef. C 42.50, 42.71 H 6.15, 6.56 N 8.40 (Halbnukro-Anal.)

Auch H_{33} wäre möglich (ber. C 41.92 H 6.45). λ_{min} 260 μ , λ_{max} 328 μ ; $\log \epsilon_{min}$ 3.20, $\log \epsilon_{max}$ 3.96 (in n_{10} NaOH). Verlust bei 90°/1 Torr (12 Stdn.) 22.8%, bei 105°/1 Torr (16 Stdn.) 29.4% (Verfärbung); ber. für Nitromethan + 5 H_2O = 29.4%.

$C_{17}H_{19}O_{6.5}N_2$ (355.2) Ber. C 57.44 H 5.39 N 7.89 Gef. C 57.60 H 5.62 N 7.88

Nach Trocknen über Nacht bei 120°/1 Torr gef. N 9.26. Der getrocknete Stoff löste sich bereits in 15 Tln. Wasser von 100°.

Die Gegenwart des III-Aminoxyds in den rohen sowie einmal umgelösten Nadeln ging daraus hervor, daß beim Einkochen ihrer wäbr. Lösung jenes unmittelbar auskristallisierte (gegebenenfalls in seiner wasserärmeren, prismat. Form) oder daß mittels Schwefliger Säure und Überchlorsäure das Perchlorat von III erhalten wurde.

b) Säure $C_{19}H_{22}O_7N_2$. Perchlorat: In den nach Vorschrift durchgeführten Ansätzen waren die unter a) genannten Säuren gewöhnlich nicht zu isolieren. Die Mutterlauge wurde daher wieder alkalisch gemacht, i.Vak. eingengt, bisweilen zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyds auch zur Trockene eingedampft und anschließend wieder gelöst, dann unter Eiskühlung mit Schwefliger Säure behandelt. Dabei fiel ein gelbliches Harz aus, das beim Durcharbeiten mit Wasser fest wurde. Man isolierte es möglichst vollständig, noch ehe Natriumsulfat auskristallisierte. Man löste den Stoff mit viel Wasser + Methanol (2 : 1) bei 20° durch Einengen i.Vak. mehrfach um, erhielt aber nur ein krist. Pulver, auch mit Schwefliger Säure. Die Substanz wurde in Analogie zum Strychninnoxid²³⁾ für das betainartige (b)N-SO₃-Addukt gehalten, schien nach der Analyse jedoch eher das Schwefligsaure Salz von $C_{20}H_{23}O_8N_3$ oder ein Isomeres zu sein. Nach Abdunsten bei 15 Torr wurde die Verbindung lufttrocken analysiert.

$C_{20}H_{23}O_8N_3 \cdot H_2SO_3 + 2 H_2O$ (551.3) Ber. C 43.53 H 5.30 N 7.62 Gef. C 43.64 H 5.62 N 7.60

Auch der scharf getrocknete Stoff wurde analysiert. Verlust bei 100°/1 Torr 15.9, 12.1%; ber. für 4 $H_2O + H_2SO_3$ 14.0%.

$(C_{20}H_{23}O_8N_3)_2 \cdot H_2SO_3$ (948.5) Ber. C 50.61 H 5.10 N 8.86 Gef. C 50.67 H 5.28 N 8.62

Gegen das Vorliegen des Schwefligsauren Salzes von III ist einzuwenden, daß, abgesehen von der verhältnismäßigen Ungenauigkeit der H-Analyse, durch doppelte Umsetzung mit Überchlorsäure kein schwer lösliches Perchlorat erhalten wurde. Dieses entstand erst nach dem Erhitzen mit SO₂-Lösung auf 100°; der Stoff verhielt sich hier wie das Aminoxyd. Auch wurde mit Acetat keine freie Säure $C_{20}H_{23}O_8N_3$ isoliert.

Gegen das Vorliegen eines Sulfit spricht ferner, daß nach der Einwirkung von überschüss. Brom in verd. Perchlorsäure ein Pulver isoliert wurde, das außer viel Halogen noch etwa 4% Schwefel enthielt. Ein H_2SO_3 -Salz sollte ein schwefelfreies Produkt liefern.

Die nach Entfernung des Harzes und festen Natriumsulfats vorhandene hellgelbe Lösung wurde eine Woche oder länger stehengelassen, dann i.Vak. eingengt und mit Phenol ausgezogen. Falls sie viel freie Schwefelsäure enthielt, wurde diese vorher mit Natronlauge abgestumpft. Man wusch die Phenolschicht wiederholt mit wenig Wasser und fällte dann mit Äther. Beim Durchreiben mit Aceton wurde der harzige Niederschlag fest. Seine Menge betrug 1–1.4 g, bezogen auf 10 g Kakothelin. Durch Auskochen mit Alkohol und Aceton wurde er gereinigt, dann in 2n HClO₄ eben gelöst. Die Lösung wurde mit Aceton überschichtet. Beim Stehenlassen (Animpfen), oft erst nach Tagen, kristallisierten

rautenförmige Polyeder und Blättchen, bisweilen 0.6 g. Die beim Ätherzusatz zum Phenol verschiedentlich gebildete wäſr. Schicht wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand nach Reinigung mit Alkohol und Aceton ebenfalls in das Perchlorat übergeführt (bis zu 1.25 g aus 2.1 g Rückstand). Der in den Mutterlaugen der HClO₄-Rauten noch reichlich vorhandene gelbe Stoff konnte nicht identifiziert werden.

Zur Analyse wurde das Salz wiederholt aus 6 Tln. Wasser von 100° mit Carboraffin und nachträglich 1 Tl. 2*n* HClO₄ zu ⁴/₅ umkristallisiert (farblose Rauten). Es löste sich auch in 21 Tln. Wasser von 40°. Oberhalb 280° wurde es dunkel und verpuffte zwischen 310 und 315°. Verlust bei 100°/12 Torr 8.1, 9.3%; davon wurden an der Luft 6.1% wieder aufgenommen; ber. für 2 H₂O 6.8%, für 2.5 H₂O 8.4%.

C₁₉H₂₂O₇N₂·HClO₄ (490.7) Ber. C 46.47 H 4.72 N 5.71 Cl 7.23
Gef. C 46.41, 45.93 H 4.71, 4.88 N 5.59, 5.92 Cl 7.27

Pikrat: Vierseitige Blättchen, die gegen 250° sinterten, dann dunkel wurden und bei 257° verpufften (evak. Röhren).

C₁₉H₂₂O₇N₂·C₆H₃O₇N₃ (619.3) Ber. N 11.31 Gef. N 11.08

Freie Säure: Das in 6 Tln. heißem Wasser zusammen mit dem Äquiv. Lauge gelöste Perchlorat ließ beim Animpfen oder Reiben farblose, chlorfrei Nadeln und Prismen kristallisieren (0.9 g aus 1.3 g). Sie wurden aus 70 Tln. Wasser von 100° zu ³/₄ umgelöst. Bis 300° erhitzt waren sie nur gesintert und gelblich verfärbt; sie schmeckten leicht adstringierend. Verd. Alkalien und Säuren lösten gut, Wasser schwer; Alkohol, Aceton und Dioxan nahmen nicht auf, kaum besser nach Wasserzusatz. Die Jodoform-Reaktion war negativ; Dinitrophenylhydrazin in 2*n* HCl gab keinen Niederschlag. Aus angesäuerter Jodid-Lösung wurde Jod freigemacht. Beim Erhitzen mit 60-proz. Schwefelsäure färbte sich die Lösung bald dunkel. Verlust bei 100°/1 Torr 3.7, 4.9, 5.8%; ber. für 1 H₂O 4.4%.

C₁₉H₂₂O₇N₂ (390.2) Ber. C 58.43 H 5.68 N 7.13
Gef. C 58.82 H 5.34, 5.95, 6.04 N 7.17, 7.11

[α]_D²⁰: + 11.9° (1.4% scharf getr. Sbst. in *n*/₁₀ HCl). Bei der Titration der luft-trockenen Substanz gegen Phenolphthalein wurden 13.6% CO₂H gefunden; ber. für 1 CO₂H 11.0%.

Dimethylester: Durch Verestern der Säure C₁₉H₂₂O₇N₂ mit Methanol + Salzsäure bei 20°, Abdampfen i.Vak., Aufarbeiten mit Hydrogencarbonat und Chloroform, Überführung des Chloroform-Rückstands in das Perchlorat wurden fast farblose Rauten und Polyeder isoliert, die umkristallisiert nach Sintern um 260° dunkel schaumig wurden, auch 15° höher; gelegentlich wurden 236–238° beobachtet, die Werte hingen von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab (evak. Röhren). Der Stoff verlor bei 90°/15 Torr 6.7, 7.8%; ber. für 2 H₂O 6.5%. Ein im Exsiccator vorgetrocknetes Präparat (Verlust danach bei 90°/15 Torr 3.7%) war folgendermaßen zusammengesetzt:

C₂₁H₂₆O₇N₂·HClO₄ + H₂O (536.7) Ber. C 46.95 H 5.45 N 5.22 OCH₃ 11.55
Gef. C 47.03, 47.00 H 5.49, 5.56 N 5.28 OCH₃ 11.16

Reduktion mit Jodwasserstoffsäure: 0.2 g Perchlorat wurden mit 3.8 ccm Jodwasserstoffsäure (0.8 ccm der Dichte 1.7 + 3 ccm Wasser) und 0.1 g rotem Phosphor ¹/₂ Sde. rückfließend gekocht und nach Verdünnen auf 10 ccm weitere 4 Std. Aus der filtrierten, eingeeengten Lösung kristallisierten mehr als 0.1 g Rauten und Prismen, nach Umlösen mit Überchlorsäure einheitlich rauteförmige Blättchen und Polyeder, die eine positive Bromoform-Reaktion zeigten. Sie verfärbten sich gegen 250°, wurden um 280° braun und waren bei 300° dunkel ohne weitere Veränderung bis 350°. Kein Verlust bei 80°/1 Torr.

C₁₉H₂₄O₇N₂·HClO₄ (492.7) Ber. C 46.28 H 5.11 Gef. C 45.81 H 5.10

Katalytische Hydrierung: 0.41 g freie Säure C₁₉H₂₂O₇N₂ wurden mit 50 mg Platinoxid in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit Wasserstoff geschüttelt. In 10 bis 15 Min. war 1 Mol. H₂ verbraucht. Nach Abfiltrieren vom Platin wurde die farblose, schwach saure Lösung auf 1–1.5 ccm eingeeengt und über Nacht — zweckmäßig angeimpft — stehengelassen. Danach waren 0.37 g gedrungene, zu Rosetten vereinigte Prismen auskristallisiert. Sie wurden nach Sintern bei 258–261° gelbbraun schaumig (evak. Röhren). Nach Umlösen aus 5–10 Tln. heißem Wasser kamen klare, derbe, doppelt doma-

tische Prismen sowie Okta- und Polyeder. Nach Vergilben und Sintern bei 250° oder 280° schäumten sie zwischen 305 und 315° auf.

Konz. Schwefelsäure löste farblos; auch nach Zusatz von etwas konz. Salpetersäure; Ninhydrin, Bindon, Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) reagierten nicht. Permanganat wurde von der wäbr. Lösung der hydrierten Säure ziemlich schnell entfärbt. Jodid wurde zu Jod oxydiert. Verlust bei 110°/1 Torr 22.5%, ber. für 6 H₂O 21.6%; an der Luft wurden 4.4, 3.8% wieder aufgenommen entspr. 1 H₂O.

C₁₉H₂₄O₇N₂ (392.2) Ber. C 58.13 H 6.17 N 7.14

Gef. C 57.97, 57.49 H 6.23, 6.24, 6.47 N 7.00

Das zugehörige Perchlorat erhielt man beim Aufnehmen der Säure mit wenig 2*n* HClO₄ in Form von doppelt domatischen Säulen und schlanken Prismen. Nach Sintern wurde es gegen 270° dunkel schaumig (evak. Röhren). Es war in Wasser ziemlich löslich. Verlust bei 100°/1 Torr 4.3%; ber. für 1 H₂O 3.5%.

C₁₉H₂₄O₇N₂·HClO₄ (492.7) Ber. C 46.28 H 5.11 Gef. C 46.35 H 5.08

Das Pikrat kristallisierte allmählich in Form von vierseitigen, meist rechteckigen Blättchen; Schmp. nach Sintern gelb schaumig bei 221–222° (Vak.-Röhren).

Acetylierungsversuch: 0.3 g Dihydro-Säure (katalytisch gewonnen) wurden mit 1.5 ccm Pyridin und 3 ccm Essigsäureanhydrid über freier Flamme erwärmt, wobei die Lösung schnell zu einem Brei von Nadeln erstarrte. Man sah auch wenig dreiseitige Formen und Keile, die Jodid noch oxydierten. Die Kristalle, nach Waschen mit Methanol und Aceton 0.24 g, wurden aus 15 Tln. heißem Wasser umgelöst, wobei man nachträglich das gleiche Vol. Methanol zugab. Nach Anreiben und Stehenlassen in Eis rechtwinklige Prismen, die nicht bitter schmeckten (0.12 g aus 0.2 g). Sie oxydierten Jod-Ionen nicht mehr. Aus der Mutterlauge der 0.12 g erhielt man noch 0.06 g, die aus angesäuertem Jodid-Lösung Jod frei machten. Zur Analyse wurden die Prismen nochmals umgelöst; sie sinterten gegen 250° und wurden bei 280–283° braun schaumig oder gingen etwas hoch (Vak.-Röhren). Verlust bei 80°/1 Torr 5.1%; ber. für 1 H₂O 4.4%.

C₂₀H₂₄O₆N₂ (388.2) Ber. C 61.82 H 6.23 N 7.22 CH₃CO 11.08

Gef. C 61.75, 61.61* H 6.10, 6.29* N 7.08, 7.32* CH₃CO 12.33

* lufttrocken; mit dem gef. Verlust auf wasserfreie Sbst. umgerechnet.

In einem anderen Versuch war das Rohprodukt (Nadeln) nur mit Methanol gewaschen und unmittelbar analysiert worden. Verlust bei 100°/1 Torr 12.2%; ber. für 3 H₂O 12.6% (gef. C 62.61 H 6.38 N 7.26).

c) Sulfonsäure C₂₀H₂₄O₉N₂S: Nachdem die stark saure, SO₂-haltige Mutterlauge des III-Aminoxyds mehrere Wochen stehengelassen, dann eingengt und mit Phenol ausgezogen worden war, kristallisierten aus der Phenolschicht alsbald Prismen, die durch eine Glasritze abgetrennt und mit Aceton und Äther fast farblos gewaschen wurden: in einem Fall 1.7 g bez. auf insgesamt 70 g verarbeitetes Kakothelin (Vol. der Mutterlauge bei der Extraktion 100 ccm, Vol. des Phenols 80 ccm). Der Stoff, der bis 300° erhitzt nur sinterte, bei 290° noch farblos war, löste sich leicht in Alkalien und Mineralsäuren, schwer in Wasser, sehr schwer in den Alkoholen. Die Lösung der 1.7 g in 100 ccm lauwarmem Wasser wurde durch Ausschütteln mit Äther gereinigt, nach Entfernung des Äthers über Kohle filtriert und i. Vak. auf 25 ccm, dann 4 ccm eingengt. Dabei kristallisierten 0.6 + 0.4 g farblose Prismen neben wenig Polyedern. Zur Analyse wurde noch zweimal umgeschieden, wobei jedesmal zuerst Quader, Polyeder und rautenförmige Täfelchen kamen und erst später die Prismen. Diese wurden abgeschlämmt und ebenso wie die Polyeder für sich getrennt analysiert; beide Formen gaben dieselben Werte. Auch im Kristallwassergehalt schien kein wesentlicher Unterschied zu bestehen. Verlust bei 100°/12 Torr 14.8, 12.5%; ber. für 4 H₂O 13.3%.

C₂₀H₂₄O₉N₂S (468.3) Ber. C 51.25 H 5.16 N 5.98 S 6.84

Gef. C 50.94, 50.74, 50.93 H 5.14, 4.93, 5.37 N 6.06, 5.94 S 6.14

[α]_D²⁰: + 99.7° (0.3% scharf getr. Sbst. in Wasser).

Die Säure löste sich in 15 Tln. siedendem Wasser oder in etwa 150 Tln. von 22°. Sie reagierte lackmus-, nicht kongosauer. Bei der Titration gegen Phenolphthalein verbrauchten 11.750 mg getr. Sbst. 3.86 ccm *n*/₁₀₀ NaOH entspr. 1.5 sauren Äquivalenten.

Gegen Alkalien war der Stoff beständig, ebenfalls gegen 12 *n* HCl (15 Min. bei 100°). Beim Umlösen aus verd. Perchlorsäure erhielt man nur chlorfreies Ausgangsmaterial (Analyse), in der Kälte 6seitige Tafeln und Polyeder. Sie verloren bei 100°/12 Torr 16.4%; davon wurden an der Luft 15.2% wieder aufgenommen; ber. für 5 H₂O 16.1%. Konz. Schwefelsäure löste farblos. SO₂-Abspaltung wurde nicht beobachtet, Jodstärke-Lösung wurde nicht entfärbt.

Silbersalz: Mit Silbercarbonat aus der Sulfonsäure in Wasser; nach Eindunsten im Exsiccator Rosetten farbloser, schlanker Prismen, die sich am Licht rötlich färben.

C₂₀H₂₃O₉N₂SAg (575.2) Ber. Ag 18.75 Gef. Ag 18.78

Bleisalz: Aus der warmen, wäßr. Lösung der Sulfonsäure mit Bleiacetat; schwerlösliche farblose Prismen. Ein als Mutterlauge-Stoff gefälltes Produkt enthielt offenbar etwas weniger als die ber. Menge Blei. Verlust bei 100°/1 Torr 15.1%; ber. für 12 H₂O 15.9%.

(C₂₀H₂₃O₉N₂S)₂Pb (1141.8) Ber. C 42.04 H 4.06 PbSO₄ 26.56

Gef. C 43.03 H 4.01 PbSO₄ 23.67 (Asche)

Benzylthiuroniumsalz: Aus der Sulfonsäure mit Benzylthiuroniumchlorid; sehr schwer lösliche, chlorfreie Prismen. Der Stoff war so unlöslich, daß er aus siedendem Wasser nicht umkristallisiert werden konnte. Bei 270° nahezu unverändert, wurde er ab 295° braun, bei 310° dunkel. Die scharf getrocknete Substanz enthielt nach der Analyse 1 H₂O weniger als erwartet. Verlust bei 100°/1 Torr 4.0%; ber. für 1 H₂O 2.8%.

C₂₈H₃₂O₈N₄S₂ (616.5) Ber. C 54.50 H 5.23 N 9.09 Gef. C 54.11 H 5.27 N 8.86

41. Hans Brockmann und Ilse Borchers: Rhodomycin, II. Mittel.*) (Antibiotica aus Actinomyceten, X. Mittel.**)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 25. August 1952)

Die beiden durch Gegenstromverteilung von Rhodomycin-Konzentraten erhaltenen Fraktionen A und B wurden durch nochmalige Gegenstromverteilung weitergereinigt. Aus der Fraktion A wurde kristallisiertes Rhodomycin-hydrochlorid gewonnen.

Aus *Streptomyces purpurascens*¹⁾ haben wir kürzlich das rote, amphotere Antibioticum Rhodomycin isoliert*), das in vitro bis zur Verdünnung 1:3×10⁷ das Wachstum von *Staphylococcus aureus* und *Corynebacterium diphtheriae* hemmt. Es bildet mit Säuren Salze, von denen bisher nur das Perchlorat kristallisierte. Daß bei unseren ersten Versuchen die Ausbeute an kristallisiertem Perchlorat zu wünschen übrig ließ, und seine Kristallisation mitunter Schwierigkeiten machte, wurde verständlich, als sich herausstellte, daß die zur Darstellung des Salzes verwendeten Rhodomycin-Präparate noch nicht einheitlich waren. Sie ließen sich durch fraktionierte Gegenstromver-

*) I. Mittel.: H. Brockmann, K. Bauer u. I. Borchers, Chem. Ber. 84, 700 [1951]. Ein von G. Shockman u. S. A. Waksman (Antibiotics and Chemotherapy 1, 68 [1951]) isoliertes amorphes, rotes Antibioticum, das mit unserem Rhodomycin sicher nicht identisch ist, erhielt zunächst den Namen Rhodomycin, wurde von den amerikanischen Autoren aber in dankenswerter Weise in Rhodomycetin umbenannt, als sie von unserer ersten Veröffentlichung Kenntnis erhielten.

***) IX. Mittel.: H. Brockmann, H. Genth u. R. Strufe, Chem. Ber. 85, 426 [1952].

1) Nähere Beschreibung des von W. Lindenbein u. I. Olfemann in unserem Institut isolierten Stammes bei W. Lindenbein, Arch. f. Mikrobiol. 17, 361 [1952].