

WALTER RUSKE und EDITH RUSKE

Nitromalonsäure-dinitril

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 12. Mai 1958)

Nitro-cyanacetaldoxim wurde in der in der Literatur beschriebenen und nicht dehydratisierbaren α -Form sowie in der bisher unbekanntenen β -Form erhalten. Letztere ist mit Thionylchlorid zum Nitromalonsäure-dinitril dehydratisierbar, dessen Hydrierung jedoch nicht zum erwarteten Aminomalonsäure-dinitril führt. Es entsteht vielmehr unter Aufnahme nur eines Mol. Wasserstoff Iso-nitroso-cyanacetamid.

Zur Synthese des Aminomalonsäure-dinitrils hatten wir die Umsetzung von Brommalonsäure-dinitril mit zwei Moll. Ammoniak untersucht, aber gefunden, daß dabei braunschwarze Polymere entstehen, deren IR-Spektrum dem der polymeren Blausäure sehr ähnlich ist¹⁾.

Spaltungsversuche des Benzolazolmalonsäure-dinitrils (Mesoxalsäure-dinitril-phenylhydrazons) mit Dithionit lieferten ebenfalls nur polymere Substanzen, in die, wie das IR-Spektrogramm zeigte, das bei der Spaltung gebildete Anilin eingebaut ist. Aminomalonsäure-diamid läßt sich mit Thionylchlorid nicht dehydratisieren, da die Verbindung unter den untersuchten Bedingungen nicht verändert wird. Amino-cyanacetamid hingegen verharzt und bildet keine definierten Verbindungen.

Da die Ergebnisse der früheren Versuche nahelegten, daß Aminomalonsäure-dinitril nur innerhalb eines engen p_H -Bereichs stabil ist, erhofften wir als wahrscheinlich günstigste Synthesemöglichkeit die Hydrierung des Nitromalonsäure-dinitrils zu erzielen, da diese im neutralen Milieu durchgeführt werden konnte.

Wir versuchten anfangs, diese bisher nicht beschriebene Verbindung durch Dehydratisierung von Nitromalonsäure-diamid zu gewinnen. Die Umsetzung mit Diphosphorpentoxyd im Wasserstrahlvakuum führte jedoch selbst bei vorsichtiger Einstellung der Heizbadtemperatur bei ca. 90° zu einer stürmischen Zersetzung der Reaktionsmischung unter Bildung gelbbrauner Gase, in denen HCN nachweisbar war. Kochen in SOCl_2 gab ebenfalls nur gelbliche, an der Luft sofort verharzende Substanzen, während das Nitromalonsäure-diamid durch eine benzolische oder ätherische Lösung von SOCl_2 beim Kochen nicht verändert wird. Ergebnisse waren auch Versuche, das Malonsäure-dinitril direkt zu nitrieren.

Die Dehydrierung des Nitromalondialdehyd-dioxims war nicht verwendbar, da die Verbindung nur als Salz stabil ist, in freier Form jedoch unter Wasserabspaltung und Umlagerung in Fulminursäure (Nitro-cyanacetamid) sowie unter Abspaltung von Hydroxylamin in 4-Nitro-isoxazol übergeht^{2,3)}.

Wir setzten daher das nur sehr unbequem über mehrere Stufen zugängliche Nitro-cyanacetaldoxim von H. B. HILL und J. W. HALE²⁾ in absol. Äther mit einem geringen Überschuß SOCl_2 bei Siedetemperatur um und erhielten nach der Aufarbei-

¹⁾ W. RUSKE und E. RUSKE, Chem. Ber. 91, 2496 [1958], vorstehend.

²⁾ Amer. chem. J. 29, 253 [1903].

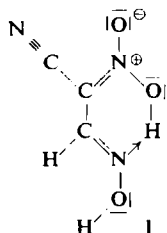
³⁾ H. B. HILL und J. TORREY, Amer. chem. J. 22, 89 [1899].

tung eine klare Flüssigkeit, die sich quantitativ in das Ammoniumsalz des Nitromalonsäure-dinitrils überführen ließ. Dieses Ergebnis stand zuerst im Widerspruch zu einem Hinweis in der zitierten Arbeit²⁾, nach dem das Oxim nicht in das Nitromalonsäure-dinitril überführbar sei.

Die weiteren Versuche zur Darstellung größerer Mengen des Oxims klärten diesen Widerspruch. HILL und HALE gaben für ihr Präparat den Schmp. 143–144° an. Beim ersten Versuch erhielten wir ein Produkt, das nach einmaligem Umkristallisieren bei 136–138° schmolz und, ohne weitergehende Reinigung dehydratisiert, nur eine geringe Ausbeute an freiem Nitromalonsäure-dinitril gab. Beim Umkristallisieren größerer Mengen des bei 138° schmelzenden Rohprodukts beobachteten wir jedoch, daß sich dabei zuerst ein hochschmelzendes, mit der von HILL und HALE beschriebenen Verbindung identisches Produkt vom Schmp. 143° in gedrunghenen dicken Prismen abschied, während aus der Mutterlauge nach längerem Stehenlassen feine lange Nadelchen vom Schmp. 76–77° ausfielen, deren Analyse ebenfalls die für das Nitrocyanacetaldoxim zu erwartenden Werte lieferte.

Die beiden so isolierten Verbindungen sind daher als Isomere des Oxims zu betrachten. Hierbei ist zu erwähnen, daß die ursprüngliche Auffassung von HANTZSCH und WERNER⁴⁾ dahingehend berichtigt worden ist⁵⁾, daß nicht das *cis*- (*syn*- oder α -Form), sondern das *trans*-Isomere des Oxims (*anti*- oder β -Form) zum Nitril führt. Unser hochschmelzendes Isomeres ist daher als α -Form, das tiefschmelzende als β -Form zu betrachten. Die Dehydratisierungsversuche führten entsprechend den allgemein beobachteten Ergebnissen mit anderen isomeren Aldoximen nur mit der β -Form zum Erfolg. Je „schlechter“ der Schmp. unseres Ausgangsmaterials war, um so höher lag die Ausbeute an Nitromalonsäure-dinitril. Das höchstschmelzende Produkt vom Schmp. 143°, das reine α -Form darstellen dürfte, wurde beim Kochen mit ätherischer SOCl_2 -Lösung überhaupt nicht verändert.

Wir nehmen an, daß im α -Oxim intermolekulare Wasserstoffbrücken vorliegen, die zur Erhöhung des Schmp. führen. Hier wäre primär an eine intermolekulare Verknüpfung der Chelatstruktur I zu denken. Derartige Chelatringe wurden nämlich auch für die strukturell ähnlichen Verbindungen Brommalondialdehyd und Hydroxymalondialdehyd (Reduktion)⁶⁾ sowie Nitromalondialdehyd⁷⁾ formuliert.



Da sich ähnliche Strukturen mit Wasserstoffbrücken jedoch auch für das β -Isomere formulieren lassen, wäre eine endgültige Entscheidung über die Struktur beider Oxime nur über eine Analyse des Röntgendiagramms möglich.

Beim Nitromalonsäure-dinitril bestand die Möglichkeit, daß es auch in freier Form bereits als Gleichgewichtsmischung aus normaler Nitro- (IIa) und *aci*-Nitrostruktur (IIb) vorliegt, da in IIa durch die gleichsinnig wirkenden I- und E-Effekte der Nitril-

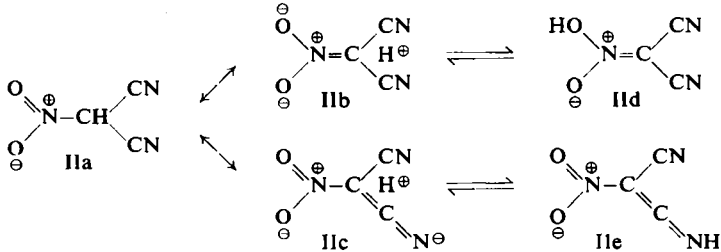
4) A. HANTZSCH und A. WERNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 11 [1890]; A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3479 [1891]; Z. physik. Chem. 13, 509 [1894]; H. LEY, Z. physik. Chem. 18, 376 [1895].

5) O. L. BRADY und G. BISHOP, J. chem. Soc. [London] 127, 1357 [1925]; T. W. J. TAYLOR, D. H. G. WINCKLES und M. S. MARKS, ebenda 1931, 2778.

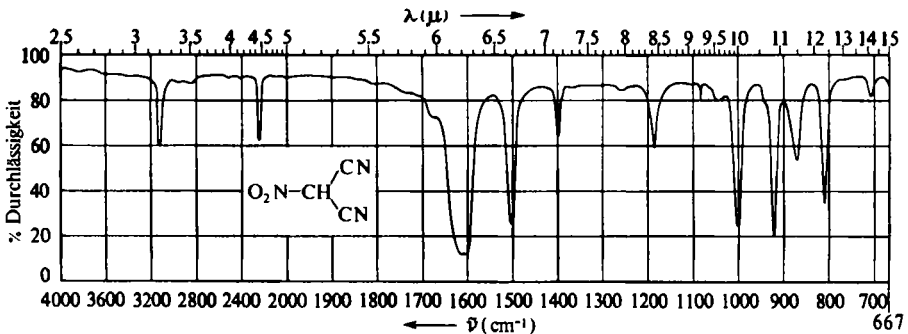
6) B. EISTERT, Ark. Kemi 2, 129 [1950].

7) T. L. V. ULBRICHT und C. C. PRICE, J. org. Chemistry 22, 235 [1957].

gruppen die Acidität der CH-Gruppierung erhöht wird. Die Nitrogruppe übt ihrerseits ebenfalls einen Elektronenzug auf das mittelständige Kohlenstoffatom aus, so daß eine tautomere Umlagerung zu IId möglich erschien. Auf jeden Fall aber war mit einer weitgehenden Beteiligung der Strukturen I Ib bzw. I Ic am Zustand des Moleküls zu rechnen, auf die auch die ramanspektroskopischen Untersuchungen am Nitroform deuteten⁸⁾.



Das IR-Spektrum (s. Abbild. 1) kann jedoch nicht im Sinne einer Gleichgewichtsmischung I Ia \rightleftharpoons I Id interpretiert werden, da es zu bandenarm ist. Als neunatomiges Molekül sollte II 21 Normalschwingungen aufweisen, von denen auf Grund der geringen Symmetrie wohl alle IR-aktiv wären. Da zu erwarten ist, daß die CN-Valenzfrequenzen und eventuell die CCN-Knickfrequenzen zusammenfallen, würden noch 19 Banden resultieren, von denen das Spektrum unter Berücksichtigung auch schwacher Banden rund 15 zeigt. Da die restlichen bei geringeren, mit dem NaCl-Prisma nicht mehr erfaßbaren Wellenzahlen zu erwarten wären, kann nur eine Molekülart vorhanden sein.



Abbild. 1. IR-Spektrum des Nitromalonsäure-dinitrils (II); als Flüssigkeit

Dabei scheidet die Keten-imin-Struktur I Ie sicher aus, da das Spektrum keine diesem Strukturelement entsprechende Bande bei 2012 cm^{-1} ⁹⁾ sowie keine NH-Valenzschwingung enthält.

Das IR-Spektrum von 9-Nitro-fluoren, das bereits 1930 als reine *aci*-Nitroverbindung erkannt wurde¹⁰⁾, enthält nur eine scharfe, der C=N-Schwingung ent-

⁸⁾ H. WITTEK, Acta physica austriaca 1, 303 [1948]; C. 1948, E 720.

⁹⁾ N. GRASSIE und I. C. MCNEILL, Angew. Chem. 70, 85 [1958].

¹⁰⁾ C. D. NENITZESCU und D. A. ISACESCU, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2484 [1930].

sprechende Bande bei 1652 cm^{-1} , während die Schwingungen der Nitrogruppe sowie auch eine OH-Bande fehlen¹¹⁾. Die Voraussetzung, daß ein ähnliches Spektrum auch für IId zu erwarten wäre, die auch die ramanpektroskopische Untersuchung¹²⁾ des Na-Salzes des *aci*-Nitropropans bestätigte¹²⁾, ist jedoch bei unserem Spektrum nicht erfüllt. Die Bande bei 3155 cm^{-1} ist sicher als CH-Valenzschwingung zu betrachten, da sie für eine OH-Valenzschwingung der reinen Substanz zu scharf ist. Der gegenüber dem normalen Wert einer tert. CH-Gruppierung (ca. 2890 cm^{-1}) erhöhte Wert läßt sich mit der acidifizierenden Wirkung der Nitrogruppe und der beiden Nitrilgruppen erklären, da bereits im Nitromethan die Schwingungen der CH_3 -Gruppe bei 3048 und 2965 cm^{-1} , im Malonsäure-dinitril die entsprechenden Werte für die CH_2 -Gruppe bei 2960 und 2929 cm^{-1} liegen¹³⁾.

Die Intensität und die Lage der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei 2262 cm^{-1} deuten darauf, daß wohl keine Konjugation mit einer $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung, wie sie in IId bestehen würde, vorliegen kann, da sonst eine Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen und eine höhere Intensität zu erwarten wären.

Die Bande bei 1621 cm^{-1} würde sich danach der asymm. NO_2 -Valenzschwingung zuordnen lassen, deren Wert wie in den Halogenpikrinen gegenüber dem des Nitromethans erhöht ist¹⁴⁾, während ihre Breite sich durch in diesen Bereich fallende Kombinationsfrequenzen erklären läßt. Während aber bei den Halogenpikrinen die symm. NO_2 -Valenzschwingung ($1305\text{--}1307\text{ cm}^{-1}$) gegenüber ihrer Lage im Nitromethan (1379 cm^{-1}) nach kleineren Frequenzen verschoben ist und die gleiche Tendenz auch im Tetranitromethan (1266 cm^{-1})¹⁴⁾ sowie bei ungesättigten Nitroverbindungen des Typs $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{NO}_2$ ($1340\text{--}1355\text{ cm}^{-1}$) besteht¹⁵⁾, muß in unserem Fall eine Anomalie vorliegen, die zu einem Zusammenrücken der beiden Valenzschwingungen der Nitrogruppe führt. Es ist nämlich zu erwarten, daß von den beiden Banden bei 1511 und 1408 cm^{-1} die letztere der CH-Deformationsschwingung entspricht, da sie ungefähr die gleiche Intensität wie die CH-Valenzschwingung besitzt und ihre Lage mit einer acidifizierten CH-Gruppierung vereinbar ist. Damit aber würde nur die Bande bei 1511 cm^{-1} für die symm. NO_2 -Valenzschwingung übrigbleiben, deren Wert ungewöhnlich ist. Die Bande bei 663 cm^{-1} dürfte der Deformationsschwingung der Nitrogruppe entsprechen.

Für unsere Hydrierungsversuche verwandten wir sowohl das rohe Nitril, wie es nach dem Abziehen des Äthers und des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum, Verdünnen mit Äther und erneutem Einengen erhalten wurde und gute Analysendaten lieferte, sowie ein durch Hochvakuumdestillation gereinigtes Präparat.

Die Hydrierung des Rohprodukts mit Pd/Kohle als Katalysator gelang nicht, da es wohl noch den Kontakt vergiftende Schwefelspuren enthielt. Die Hydrierung mit dem weniger empfindlichen Raney-Nickel hingegen verlief rasch, jedoch nur bis zur Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff. Das durch Destillation gereinigte Präparat hingegen ließ sich in Gegenwart von Pd-Kohle hydrieren; auch hierbei wurde jedoch

11) J. P. FREEMAN und K. S. MCCALLUM, J. org. Chemistry **21**, 472 [1956].

12) J. P. MATHIEU und D. MASSIGNON, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **211**, 783 [1940].

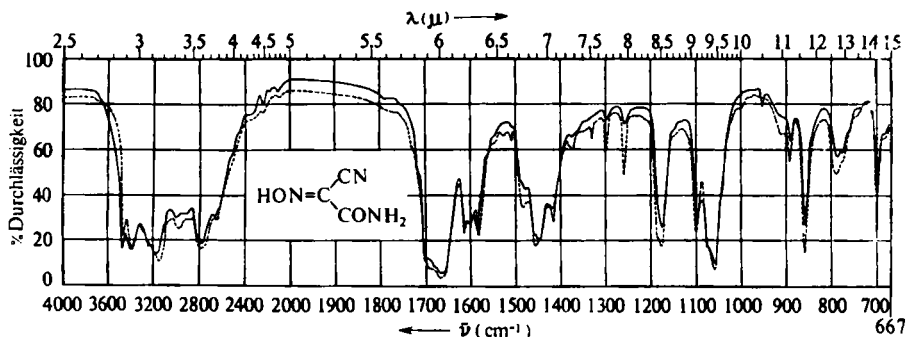
13) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Band I/2, S. 261 und 269; Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951.

14) R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2525.

15) J. F. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6341 [1955].

nur ein Mol. Wasserstoff aufgenommen. Die Lösungen waren in allen Fällen braun gefärbt, rochen nach Blausäure und enthielten Zersetzungsprodukte. Die Zersetzung war bei Verwendung des destillierten Präparats geringer als bei Verwendung des Rohproduktes.

Die Aufarbeitung der Hydrierungslösungen führte in allen Fällen zu einer nach mehrmaligem Umkristallisieren farblosen Verbindung der Zusammensetzung $C_3H_3N_3O_2$, die nach ihrem Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt dem Isonitroso-cyanacetamid (V) entspricht. Der Vergleich ihrer IR-Spektren (s. Abbild. 2) zeigte, daß in beiden Ver-

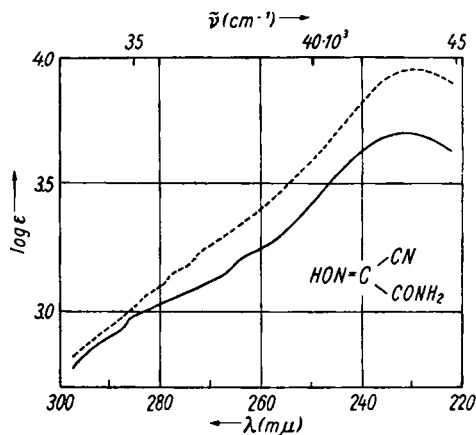


Abbild. 2. IR-Spektren des Isonitroso-cyanacetamids (V) (—) und des Hydrierungsprodukts aus Nitromalonsäure-dinitril (---); in KBr

bindungen die gleichen funktionellen Gruppen enthalten sind, aber kleinere Unterschiede im Bereich der Gerüstschwingungen bestehen. Beispielsweise zeigt das Spektrum des Hydrierungsprodukts eine Bande bei 1330 cm^{-1} , die im Spektrum des nach den Angaben der Literatur dargestellten Isonitroso-cyanacetamids höchstens andeutungsweise auftritt, ferner sind die Banden bei 1298 und 1259 cm^{-1} gegenüber den entsprechenden Banden in V wesentlich intensiver. Umgekehrt findet sich bei V eine Bande (955 cm^{-1}), die beim Hydrierungsprodukt nicht auftritt.

Für einen Unterschied in der Kristallstruktur sind derartige Differenzen wohl zu gering, da sonst auch intensivere Banden Frequenzunterschiede aufweisen sollten. Leider ermöglichte die Unlöslichkeit der Präparate in CS_2 oder CCl_4 durch Aufnahme der Lösungsspektren keine Entscheidung in dieser

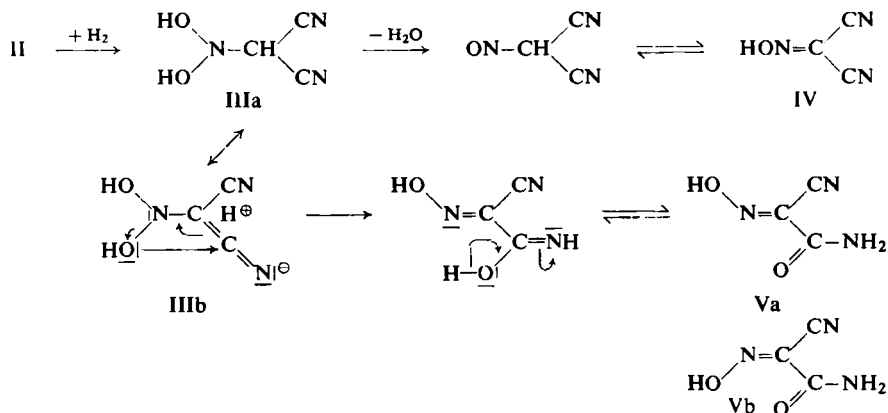
Richtung. Es ist wohl vielmehr anzunehmen, daß das Hydrierungsprodukt hartnäckig anhaftende Verunreinigungen enthielt. Auch die Unterschiede der UV-Spektren (s. Ab-



Abbild. 3. UV-Spektren des Isonitroso-cyanacetamids (V) (—) und des Hydrierungsprodukts aus Nitromalonsäure-dinitril (---); in Methanol

bild. 3) sind nur gering. Das Hydrierungsprodukt zeigt ein Absorptionsmaximum bei 230 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.96), während V das Maximum bei 232 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.70) aufwies.

Wir möchten die Bildung dieser Verbindung nach folgendem Chemismus deuten: Im Verlauf der Hydrierung wird ein Mol. Wasserstoff unter Bildung des instabilen *N,N*-Dihydroxyamino-malonsäure-dinitrils (IIIa) angelagert, das überwiegend ein Mol. Wasser verlieren dürfte unter Übergang in das Mesoxalsäure-dinitril-oxim (IV). Von dieser Verbindung ist aber bekannt, daß sie zwar ein stabiles Silbersalz liefert, in freier Form jedoch nur als hellgelbes, selbst im Vakuum instabiles Öl erhältlich ist¹⁶⁾.



Die Zersetzung dieser Verbindung während der Hydrierung dürfte zu den in allen Fällen beobachteten, mehr oder minder starken Verfärbungen der Reaktionslösungen führen. Die Bildung des Isonitroso-cyanacetamids (V) kann nun aber nicht durch eine Wiederanlagerung des primär abgespaltenen Wassers an die Nitrilgruppe erfolgen, da V auch bei Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat in der Hydrierungslösung gebildet wird, d. h. unter Bedingungen, unter denen einmal abgespaltenes Wasser vom Natriumsulfat aufgenommen werden sollte. Die Bildung von V muß daher auf dem Wege einer intramolekularen Wanderung einer Hydroxylgruppe erfolgen, die man sich ausgehend von der zu IIIa in Hyperkonjugation stehenden Form IIIb des Dihydroxyamino-malonsäure-dinitrils denken kann.

Ob eventuell die Unterschiede der IR- und UV-Spektren auf eine *cis-trans*-Isomerie in der Hydroxy-imino-Gruppierung zurückgeführt werden können (Hydrierungsprodukt = Va, „normales“ Isonitroso-cyanacetamid = Vb), ist schwer zu entscheiden, jedoch könnte die unterschiedliche Intensität der Nitrilschwingung bei 2232 cm^{-1} , die im Hydrierungsprodukt geringer als im Literaturpräparat ist, in dieser Richtung gedeutet werden, da der Nitrilgruppe benachbarte Sauerstoffatome die Intensität der Nitrilschwingung vermindern („quenching effect“)¹⁷⁾.

Wir danken der SCHERING AG. (West-Berlin) für die Aufnahme des IR-Spektrums der Abbild. 1, Herrn Dr. G. KRESZE (Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg) für die Aufnahme der Vergleichsspektren der Abbild. 2. Für die Diskussion der Spektren sind wir den Herren Dr. KRESZE und Dr. W. LÜTKE (Freiburg i. Br.) herzlich zu Dank verpflichtet.

16) G. LONGO, Gazz. chim. ital. 61, 575 [1931].

17) R. E. KITSON und N. E. GRIFFITH, Analytic. Chem. 24, 334 [1952].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Nitro-cyanacetaldoxim: *Furfurol* wurde in siedender wäbr. Lösung mit Brom zu *Mucobromsäure* oxydiert¹⁸⁾ und diese in wäßrig-äthanol. Lösung mit NaNO_2 in das Na-Salz des *Nitromalondialdehyds* übergeführt. Dessen Umsetzung mit einer wäbr. Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid, die mit einem geringen Überschuß an Na_2CO_3 versetzt war, gab das Na-Salz des *Nitromalondialdehyd-dioxims*, das in alkalischer Lösung mit Acetanhydrid in das Na-Salz des Diacetylderivats übergeführt wurde. Schwaches Erwärmen dieses Salzes in Wasser lieferte das Acetylderivat des Nitro-cyanacetaldoxims, das durch Erhitzen in wenig, etwas HCl enthaltendem Wasser *Nitro-cyanacetaldoxim* lieferte²⁾. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus Wasser schied sich zuerst das α -Isomere in dicken, gedrunghenen Prismen ab, die bei 143° schmolzen.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ (129.1) Ber. C 27.91 H 2.34 N 32.56 Gef. C 28.12 H 2.40 N 32.37

Längeres Stehenlassen der vom α -Isomeren befreiten Mutterlauge führte zur Abscheidung feiner, verfilzter Nadelchen des β -Isomeren vom Schmp. $76-77^\circ$.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ (129.1) Gef. C 28.01 H 2.56 N 32.43

Nitromalonsäure-dinitril (II): Die Dehydratisierung wurde durch Aufnehmen des β -Isomeren in Äther, Zugabe von 1.2 Moll. SOCl_2 und 4–5 stdg. Kochen vorgenommen. Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bei Zimmertemperatur, Verdünnen des Rückstands mit Äther, Durchschütteln mit wenig Wasser, Trocknen des äther. Extrakts über CaCl_2 und erneutes Abdampfen des Lösungsmittels lieferte das rohe *Nitromalonsäure-dinitril (II)* als wasserklare Flüssigkeit, die je nach dem Reinheitsgrad des eingesetzten β -Isomeren eventuell wenige Kristalle des unter diesen Bedingungen nicht dehydratisierbaren α -Isomeren (isoliert mit einem Schmp. um 140°) enthielt. Die Reinigung von II erfolgte durch Hochvakuumdestillation aus einem Wasserbade von rund 50° , wobei es bei ca. 30° übergang und beim Auffangen in der mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage eisartig erstarrte. IR-Spektrum vgl. Abbild. 1. Die Ausbeuten an rohem II betragen bei Verwendung eines bei $99-115^\circ$ schmelzenden Ausgangsmaterials 73–84% d. Th., sie lagen bei Verwendung eines reineren β -Isomeren höher.

$\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_2$ (111.1) Ber. C 32.44 H 0.91 N 37.84 Gef. C 32.38 H 0.99 N 37.49

Das *Ammoniumsalz* wurde durch Aufnehmen des Nitrils in absol. Äther und Einleiten von trockenem NH_3 unter Kühlung dargestellt und schmolz nach dem Umfällen aus Äthanol/Äther bei $221.5-223.0^\circ$ (Zers.). Die N-Bestimmung lieferte stets etwas zu niedrig liegende Werte.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (128.1) Ber. C 28.13 H 3.15 N 43.74 Gef. C 28.14 H 3.15 N 42.87

Isonitroso-cyanacetamid (V): Die Hydrierung des vorstehenden Nitrils wurde sowohl mit dem Rohprodukt als auch mit der durch Hochvakuumdestillation gereinigten Verbindung durchgeführt. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen absol. Äthanol.

In Gegenwart von 20-proz. Pd/Kohle nahm das Rohprodukt nur sehr wenig Wasserstoff auf, da es wohl noch Schwefelspuren enthielt. Wurde in einem derartigen Ansatz nach der Anhydrierung der Edelmetallkatalysator entfernt und danach mit einem normalen Raney-Nickel-Kontakt¹⁹⁾ weiterhydriert, so verlief die Wasserstoffaufnahme sehr rasch bis zu der für ein Mol. Wasserstoff berechneten Menge (Aufnahme 98.0% d. Th.). Erfolgte die Hydrierung des Rohprodukts sofort mit Raney-Nickel, so trat eine Ermüdung des Kontakts ein, obwohl hierbei der sehr aktive, nach H. ADKINS und H. R. BILICA²⁰⁾ dargestellte W6-

¹⁸⁾ H. SIMONIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2085 [1899].

¹⁹⁾ R. PAUL und G. HILLY, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 2330 [1936].

²⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 695 [1948]; Org. Syntheses **29**, 24 [1949].

Katalysator verwandt wurde. Absaugen des Kontakts und Zugabe frischen Raney-Nickels führte schließlich auch dann zur Aufnahme von knapp einem Mol. Wasserstoff (Aufnahme 80.3% d. Th.).

Das durch Hochvakuumdestillation gereinigte Präparat ließ sich sowohl mit Raney-Nickel W6 (Aufnahme 78.8% d. Th.) als auch mit Pd/Kohle hydrieren (Aufnahme 108.1% d. Th.). Wurde mit Pd/Kohle bis zur Aufnahme eines Mol. Wasserstoff hydriert und anschließend das vom Kontakt befreite Filtrat mit Raney-Nickel W6 erneut hydriert, erfolgte darüber hinaus eine rasch abklingende weitere Wasserstoffaufnahme von rund 0.4 Mol., die aber wohl auf eine Crackhydrierung zurückzuführen sein dürfte.

Die Lösungen waren braun gefärbt und rochen nach Blausäure. Isolierbar war in allen Fällen *Isonitroso-cyanacetamid* (V), das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan auf dem KOFLER-Block bei 185° (Zers.) schmolz. Den gleichen Schmp. zeigte ein nach Angaben der Literatur²¹⁾ dargestelltes Präparat. Die Mischung beider ließ unter dem Schmelzpunkts-Mikroskop keine Unterschiede im Schmp. erkennen. Aus Essigester umkristallisiert, schmolz das Hydrierungsprodukt im Kupferblock unter Zers. bei 177.5°, das Literaturpräparat bei 180.5°, der Misch-Schmp. lag bei 179°. Die Literatur²¹⁾ gibt den Schmp. mit 184° (Zers.) an. Beide Verbindungen gaben die von M. CONRAD und A. SCHULZE²¹⁾ beschriebene Farbreaktion mit FeSO₄-Lösung.

C₃H₃N₃O₂ (113.1) Ber. C 31.86 H 2.67 N 37.16 Gef. C 31.90 H 2.69 N 36.66

²¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 735 [1909].

RUDOLF TSCHESCHE und ULRICH DÖLBERG

Über pflanzliche Herzgifte, XXXV¹⁾

Die Isolierung von zwei neuen Bufadienolid-Glykosiden aus *Bowiea volubilis* Harvey

Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg
(Eingegangen am 29. Juli 1958)

Aus in Deutschland gewachsenen Zwiebeln von *Bowiea volubilis* Harvey wurden außer dem schon beschriebenen Gluco-bovosid A und Bovosid B noch 2 neue Thevetose-Glykoside, Bovorubosid C₃₁H₄₂O₁₁ und Bovokryptosid C₃₁H₄₂₋₄₄O₁₁, isoliert. Bovosid B wurde als das Monoacetylderivat eines Glykosides der Zusammensetzung C₃₁H₄₂O₁₂ erkannt. Es werden Konstitutionsformeln für Bovorubosid und Bovokryptosid vorgeschlagen.

Im vergangenen Jahr haben wir die Isolierung von Gluco-bovosid A aus Zwiebeln von *Bowiea volubilis* Harvey mitgeteilt, die in der Gegend von Ludwigshafen gezogen worden waren²⁾. Damals war schon darauf hingewiesen worden, daß noch einige weitere Glykoside in dem Material vorkommen; über deren Reindarstellung und

¹⁾ XXXIV. Mitteil.: R. TSCHESCHE, D. FORSTMANN und V. K. M. RAO, Chem. Ber. 91, 1204 [1958].

²⁾ R. TSCHESCHE und U. DÖLBERG, Chem. Ber. 90, 2378 [1957].