

Azomethine mit Stickstofflost-Gruppen. VI¹⁾

**Anile und Nitrone aus Pyridyl-essigsäureäthylestern
und deren Jodmethylenen durch Reaktion
mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin
bzw. p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin**

VON WERNER SCHULZE UND HORST WILLITZER

Inhaltsübersicht

Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester reagiert mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin zu einem Gemisch von 4,4'-Bis-[bis-(β -chloräthyl)-amino]-azoxybenzol und Pyridyl-(2)-glyoxylsäureäthylester-[p-bis-(β -chloräthyl)-aminophenyl-nitron]. Dieses Nitron entsteht auch aus dem Pyridinio-pyridyl-(2)-essigsäureäthylesterbromid, das aus Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester mit Brom/Pyridin erhalten wurde. Pyridyl-(4)-essigsäureäthylester reagiert mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin zu einem Gemisch von Pyridyl-(4)-glyoxylsäureäthylester-[p-bis-(β -chloräthyl)-amino-anil] und Pyridyl-(4)-glyoxylsäureäthylester-[p-bis-(β -chloräthyl)-aminophenyl-nitron]. Die Jodmethylen der beiden Pyridylessigsäureäthylester reagieren sowohl mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin wie mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin zu den entsprechenden Anilen.

Die Methylgruppen im 2-Picolin und 4-Picolin sind nicht genügend reaktionsfähig, um mit p-Nitroso-anilinen zu kondensieren. Es ist jedoch zu erwarten, daß in den analogen Pyridylessigsäureäthylestern durch den zusätzlichen Elektronensog der Carbonester-Gruppe die Methylengruppe so stark aktiviert wird, daß die Reaktion mit den p-Nitroso-anilinen einsetzt. Das ist auch tatsächlich der Fall, doch verläuft die Reaktion nur langsam und nur unter Katalyse mit einer starken Base wie KOH. Das bedingt andererseits die beobachteten starken Nebenreaktionen.

Bei der Umsetzung von Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, das einen wesentlich zu hohen Cl-Gehalt aufwies. Beim Behandeln mit halbkonzentrierter Salzsäure blieb eine Verbindung ungelöst zurück (etwa 60% des Reaktionsprodukts), die identisch war mit dem bei ähnlichen Reaktionen

¹⁾ V. Mittel.: W. SCHULZE u. H. WILLITZER, J. prakt. Chem. [4] **21**, 168 (1963).

mit schwach aktivierten Methylgruppen (Chinaldin-1-oxid, Lepidin-1-oxid) isolierten 4,4'-Bis-[bis-(β -chloräthyl)-amino]-azoxybenzol (IV). Die Struktur dieser Verbindung wurde durch Elementaranalyse und UV-Spektrum, das in der Form der Absorptionskurve und der Lage und Höhe der Maxima sehr gut mit dem von KORTÜM²⁾ gemessenen Spektrum des 4,4'-Bis-(dimethylamino)-azoxybenzols übereinstimmt, bewiesen. Durch Extraktion des Reaktionsprodukts von Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester und p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin mit verd. Salzsäure konnte noch eine zweite Verbindung isoliert werden. Beim Neutralisieren der von der Azoxyverbindung abfiltrierten sauren Extraktionslösung fiel eine gelbe Verbindung aus (etwa 10% des eingesetzten Reaktionsprodukts), deren Elementaranalyse auf Pyridyl-(2)-glyoxylsäureäthylester-[p-bis-(β -chloräthyl)-aminophenyl-nitron] (V) deutete. Der Beweis konnte durch das UV-Spektrum und durch Synthese auf anderem Wege erbracht werden. Wie schon in einer früheren Arbeit mitgeteilt wurde³⁾, unterscheiden sich Anile und Nitrone im allgemeinen im UV-Spektrum dadurch, daß die Nitrone im Bereich von etwa 250—500 m μ 3 Maxima, die Anile aber nur 2 Maxima aufweisen. Die beiden Absorptionsbanden der Anile entsprechen der langwelligsten und kurzwelligsten Bande der Nitrone, während die mittlere Bande der Nitrone bei etwa 300—350 m μ bei den Anilen fehlt oder nur schwach angedeutet ist. Die fragliche Verbindung zeigte 3 starke Banden in dem genannten Bereich und erwies sich somit als ein Nitron. Dieses Nitron sollte auch aus einer Pyridinio-pyridyl-(2)-essigsäureäthylester-Verbindung und p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin entstehen. Die ORTOLEVA-KING-Reaktion⁴⁾ von Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester mit Jod/Pyridin führte nicht zum gewünschten Pyridiniumsalz, doch wurde bei Verwendung von Brom/Pyridin das Pyridiniumbromid I in erstaunlich glatter Reaktion erhalten (Brom ist sonst im allgemeinen wesentlich weniger geeignet als Jod⁴⁾). Die Reaktion von I mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin führte in nunmehr eindeutiger Weise zum Nitron V, das mit dem Produkt aus Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester identisch war.

Bei der Umsetzung von Pyridyl-(4)-essigsäureäthylester mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin wurde keine Azoxyverbindung erhalten. Es entstand dagegen in geringer Ausbeute ein Gemisch des Anils (VI) und des Nitrons (VII). Die Werte der Elementaranalyse lagen zwischen den berechneten Werten für Anil und Nitron, und das UV-Spektrum im Bereich von 250—500 m μ zeigte zwischen einer langwelligigen und einer kurzwelligen Bande bei etwa 300 m μ . Das reine Nitron konnte nicht hergestellt werden, da sich

²⁾ G. KORTÜM, Z. physik. Chem. **50** (B), 372 (1941).

³⁾ W. SCHULZE, J. prakt. Chem. **17**, 28 (1962).

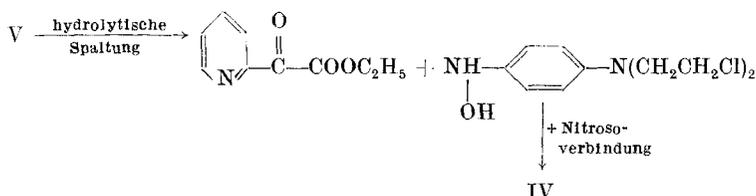
⁴⁾ F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **75**, 189 (1963).

Pyridyl-(4)-essigsäureäthylester weder mit Jod/Pyridin noch mit Brom/Pyridin in ein I-analoges Pyridiniumsalz überführen ließ.

Die Nitronbildung bei den Reaktionen von p-Nitrosodimethylanilin mit aktiven Methylengruppen ist schon von KRÖHNKE⁵⁾ eingehend diskutiert worden. Wir hatten ein solches Beispiel ebenfalls bei der Reaktion von 4-Picolin-jodmethylat mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin gefunden³⁾.

Die Entstehung des 4,4'-Bis-[bis-(β -chloräthyl)-amino]-azoxybenzols wäre auf folgendem Wege denkbar:

Durch Spaltung des Nitrons V könnte p-Bis-(β -chloräthyl)-aminophenylhydroxylamin entstehen, das in dem vorhandenen alkalischen Milieu mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin zur Azoxyverbindung IV reagieren würde



Wir konnten jedoch feststellen, daß V und p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin unter den üblichen Reaktionsbedingungen keine Azoxyverbindung bilden; das Nitron bleibt unverändert erhalten. Die IV-bildende Reaktion muß also bereits an einer Zwischenstufe der Nitronbildung einsetzen.

Bei den Reaktionen von p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin mit den Pyridylessigestern wurden im Gegensatz zur Chloräthylverbindung keine Reaktionsprodukte erhalten. Mit den Jodmethylaten der Pyridylessigsäureäthylester reagieren beide Nitrosokomponenten eindeutig zu den entsprechenden Anilen.

Eine Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen gibt die folgende Tabelle.

Experimenteller Teil

Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester

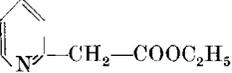
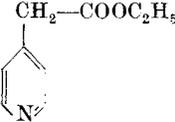
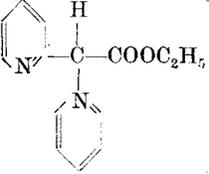
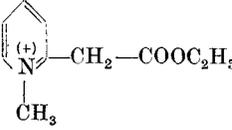
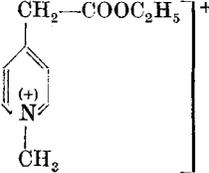
Nach Organic Syntheses Vol. 29 (1949), 44 aus Picolyl-(2)-Li und CO₂ und Veresterung der Säure mit Äthanol.

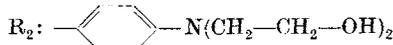
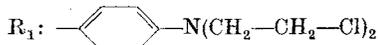
Pyridyl-(4)-essigsäureäthylester

Analog der 2-Verbindung, Ausbeute 20% d. Th., Kp.₁₂ 125—130°.

⁵⁾ F. KRÖHNKE, H. LEISTER u. I. VOGT, Chem. Ber. 90, 2792 (1957).

Tabelle 1

Komponente mit aktiver Methylengruppe	Reaktionsprodukt mit p-Nitroso-N,N-bis-(β-chloräthyl)-anilin	
	p-Nitroso-N,N-bis-(β-chloräthyl)-anilin	p-Nitroso-N,N-bis-(β-hydroxyäthyl)-anilin
	$R_1-N=N-R_1 \quad \text{IV} + \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}-R_1 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \text{V}$	—
	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{N}-R_1 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \text{VI} + \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{N}-R_1 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \text{VII}$	—
	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}-R_1 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \text{V}$	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}-R_2 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \text{VIII}$
	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}-R_1 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \text{IX}$	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}-R_2 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \text{X}$
	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{N}-R_1 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \text{XI}$	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{N}-R_2 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \text{XII}$



Pyridinio-pyridyl-(2)-essigsäureäthylester-bromid (I)

Zu einer Lösung von 12 g Pyridyl-essigsäureäthylester in 30 ml Pyridin wurde unter Rühren bei 20—25° eine Lösung von 12 g Brom in 35 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Anschließend wurde 1 Stunde auf 50—60° erwärmt. Der bräunlichgelbe Kristallbrei wurde abgesaugt und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Das hygroskopische Produkt (27 g) besteht aus einem Gemisch von I und Pyridinhydrobromid. Zur Isolierung von I wurden 3 g des Gemischs in 20 ml abs. Äthanol gelöst. Dann wurde so viel K₂CO₃ in kleinen

Anteilen zugegeben, bis sich die Lösung schwach rot zu färben begann (Pyridin · HBr ist an diesem Punkt in Pyridin + KBr zerlegt, die eintretende Rotfärbung ist ein Zeichen dafür, daß nun I vom K_2CO_3 angegriffen wird). Es wurde filtriert und I durch Zusatz von Äther ausgefällt. Ausbeute 1 g (38% d. Th., bezogen auf eingesetzten Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester). Durch Umfällen aus Äthanol/Äther unter Zusatz von Aktivkohle wurde I in Form schwach bräunlichgelb gefärbter Kristalle vom Schmp. 149—150° (Zers.) erhalten.

$C_{14}H_{15}BrN_2O_2$ (323,2) ber.: C 52,03; H 4,68; N 8,67; Br 24,73;
gef.: C 52,41; H 4,70; N 8,78; Br 24,72.

Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester-jodmethylat (II)

20 g Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester und 20 g Methyljodid wurden vermischt und 2 Stunden am Rückfluß erwärmt. Die gelbe Kristallmasse (Ausbeute praktisch quantitativ) wurde aus Äthanol/Essigester umgefällt. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 89°.

$C_{10}H_{14}JNO_2$ (307,1) ber.: N 4,56; J 41,30;
gef.: N 4,80; J 41,77.

Pyridyl-(4)-essigsäureäthylester-jodmethylat (III)

Analog II, das Jodmethylat konnte nicht kristallin erhalten werden. Durch Verreiben mit Äther wurde es von restlichen Ausgangskomponenten gereinigt.

Reaktion von Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin

5 g p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin (im folgenden mit A bezeichnet) und 3,3 g Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester wurden in 60 ml Äthanol gelöst und in Abständen von 2—3 Minuten $5 \times$ mit je 1 Tropfen 40proz. Kalilauge versetzt. Beim längeren Stehen und Reiben tritt allmählich Kristallisation ein. Nach 3 Stunden wurden 2 g eines bräunlichgelben Produkts erhalten, das auch nach dem Umkristallisieren aus Äthanol einen typischen Misch-Schmelzpunkt aufweist.

4,4'-Bis-[bis-(β -chloräthyl)-amino]-azoxybenzol (IV)

a) 1 g des obigen Reaktionsgemisches wurde mit 20 ml halbkonzentrierter Salzsäure einige Stunden stehengelassen, um eventuell vorhandenes Anil und Nitron zu lösen bzw. zu spalten. Beim Absaugen wurden 0,62 g rohes IV erhalten (25% d. Th., berechnet auf eingesetztes A). Aus Äthanol tiefgelbe derbe Nadeln vom Schmp. 142—143°.

$C_{20}H_{24}Cl_4N_4O$ (478,3) ber.: C 50,22; H 5,06; N 11,72; Cl 29,66;
gef.: C 50,35; H 5,25; N 11,93; Cl 29,58.

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} (m μ) log ϵ

241	4,11
320	3,76
415	4,61

b) 10 g A und 6,4 g Chinaldin-1-oxid wurden in 80 ml Äthanol gelöst und mit 4 ml 40proz. Kalilauge versetzt. Allmählich schied sich ein dunkles Öl ab, das beim längeren Stehen kristallisierte. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol + Dioxan wurden 4 g (40% d. Th.) IV erhalten. Die Substanz wurde mit wenig kaltem Dioxan aufgenommen,

wobei etwa 0,1 g eines chlorfreien, nicht näher untersuchten Nebenprodukts zurückblieben. Die Dioxanlösung wurde eingedunstet und das erhaltene Produkt aus Äthanol umkristallisiert oder aus wenig Dimethylformamid/Äthanol umgefällt. Tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 141—142°, nach Misch-Schmp. und UV-Spektrum identisch mit dem Produkt aus a).

c) Aus A und Lepidin-1-oxid analog b). Ausbeute 3,5 g (35% d. Th.), identisch mit den Produkten aus a) und b).

Pyridyl-(2)-glyoxylsäureäthylester-[p-bis-(β -chloräthyl)-aminophenyl-nitron] (V)

a) 1 g des Reaktionsprodukts von Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester und A wurde mit verd. Salzsäure (3 ml konz. HCl + 10 ml Wasser) versetzt und verrührt. Nach 2 Minuten wurde filtriert, wobei wieder etwa 0,6 g IV zurückblieben. Das rote Filtrat wurde mit verd. Kalilauge neutralisiert, wobei die Farbe nach gelb umschlug und 0,1 g V (0,25% d. Th., bezogen auf eingesetzten Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester) ausfielen.

Aus Äthanol zitronengelbe Blättchen, die im Lichtkegel des Heiztischmikroskops bei 135—139°, außerhalb des Lichtkegels bei 139—140° schmelzen.

$C_{19}H_{21}Cl_2N_3O_3$ (410,3) ber.: C 55,62; H 5,16; N 10,24; Cl 17,29;
gef.: C 55,49; H 5,17; N 10,42; Cl 17,09.

UV-Spektrum (in Äthanol)	λ_{\max} (m μ)	log ϵ
	261	4,11
	308	4,22
	383	3,97

b) 4,8 g des Gemisches von Pyridinio-pyridyl-(2)-essigsäureäthylester-bromid (I) und Pyridinhydrobromid, das bei der Reaktion von Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester mit Brom/Pyridin anfällt, wurden in 20 ml Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 2,5 g A in 30 ml Äthanol vereinigt. Unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser wurde eine Lösung von 1,1 g KOH in 5 ml Wasser zugegeben. Es trat sofort Farbumschlag nach rot und nach kurzer Zeit Kristallisation ein. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde abgesaugt und mit Wasser (zur Entfernung von KBr) und Äthanol gewaschen. Ausbeute 1,9 g (36% d. Th., bezogen auf eingesetzten Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester). Identisch mit dem Produkt aus a).

Pyridyl-(2)-glyoxylsäureäthylester-[p-bis-(β -hydroxyäthylaminophenyl-nitron] (VIII)

4,8 g des Gemischs von I und Pyridinhydrobromid (s. o.) und 2,1 g p-Nitroso-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin (im folgenden als B bezeichnet) wurden in 60 ml Äthanol gelöst. In die Lösung wurden unter Umrühren 10 g fein gepulvertes K_2CO_3 eingetragen. Es trat Rotfärbung ein, und nach etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde begann beim Reiben die Kristallisation. Die Mischung wurde noch einige Zeit gut gekühlt, dann wurde abgesaugt und das K_2CO_3 durch Waschen mit möglichst wenig kaltem Wasser entfernt. Ausbeute 2 g (41% d. Th., bezogen auf eingesetzten Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester). Aus Äthanol grünlichgelbe bis olivgrüne Rhomben, Schmp. 150—153° (Zers., hängt stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab).

$C_{19}H_{23}N_3O_5$ (373,4) ber.: C 61,11; H 6,22; N 11,26;
gef.: C 61,52; H 6,33; N 11,41.

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{\max} (m μ) log ϵ

	267	4,11
	309	4,22
	400	4,00

Reaktion von Pyridyl-(4)-essigsäureäthylester mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chlor- α thyl)-anilin

1,7 g Pyridyl-(4)-essigsäureäthylester und 2,5 g A wurden in 30 ml Äthanol gelöst und mit 2 Tropfen 40proz. Kalilauge versetzt. Beim längeren Stehen, mitunter erst nach 2 Tagen, kristallisierten 0,5 g eines Gemischs von VI und VII aus. Aus Äthanol orangebraune Kristalle, Schmp. 120—122° (sintert vorher, da Misch-Schmp.).

Ber. für VI

$C_{19}H_{21}Cl_2N_3O_2$ (394,3) C 57,88; H 5,37; N 10,66; Cl 17,99;

ber. für VII

$C_{19}H_{21}Cl_2N_3O_3$ (410,3) C 55,62; H 5,16; N 10,24; Cl 17,29;

gef.: C 57,04; H 5,44; N 10,58; Cl 17,80;

C 56,79; H 5,30; N 10,80; Cl 17,48.

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{\max} (m μ) gemessene Ext.

257 0,424

303 0,209

417 0,268

[p-Bis-(β -chlor α thyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(2)]-essigsäureäthylester-jodmethylat (IX)

Die vereinigten Lösungen von 3,1 g Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester-jodmethylat in 10 ml Äthanol und 2,5 g A in 50 ml Äthanol wurden mit 2 Tropfen Piperidin versetzt. Nach 1 Stunde wurden allmählich 50 ml Äther zugegeben, wobei ein teeriges Produkt ausfiel, das langsam kristallisierte. Ausbeute 2,5 g (47% d. Th.), nach Umfällen aus Äthanol/Äther bräunlichorangenes Kristallpulver vom Schmp. 151—152° (Zers.).

$C_{20}H_{24}Cl_2JN_3O_2$ (536,2) ber.: C 44,80; H 4,51; N 7,84; J 23,68;

gef.: C 44,93; H 4,43; N 8,11; J 23,23.

UV-Spektrum (in Äthanol) λ_{\max} (m μ) log ϵ

269 4,10

Schulter bei etwa 320

440 4,22

[p-Bis-(β -hydroxy α thyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(2)]-essigsäureäthylester-jodmethylat (X)

Die vereinigten Lösungen von 3,1 g Pyridyl-(2)-essigsäureäthylester-jodmethylat in 10 ml Äthanol und 2,1 g B in 70 ml Äthanol wurden mit 2 Tropfen Piperidin versetzt. Nach 1 Stunde wurden 100 ml Äther zugegeben, wobei ein teeriges Produkt ausfiel, das allmählich kristallisierte. Ausbeute 2,5 g (50% d. Th.), nach Umfällen aus Äthanol/Äther rotbraune Kristalle vom Schmp. 161—163° (Zers.).

$C_{20}H_{26}JN_3O_4$ (499,3) ber.: C 48,11; H 5,25; N 8,41; J 25,42;

gef.: C 47,95; H 5,38; N 8,96; J 25,47.

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{\max} (m μ)	log ϵ
	270 4,10
Schulter bei etwa	320
	461 4,27.

[p-Bis-(β -chloräthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(4)]-essigsäureäthyl-ester-jodmethylat (XI)

Analog IX aus Pyridyl-(4)-essigsäureäthylester-jodmethylat. Die Reaktion verläuft schneller als mit der 2-Verbindung, und beim vorsichtigen Versetzen der Reaktionsmischung mit Äther wurde XI sofort kristallin erhalten. Ausbeute 1,5 g (28% d. Th.). Das Rohprodukt wurde durch Lösen in wenig Dimethylformamid, Zugabe von Äthanol, Filtrieren und Ausfällen mit Äther gereinigt. Rotbraune, metallisch dunkelgrün glänzende Kristalle, Schmp. 172—174° (Zers., hängt stark von Erhitzungsgeschwindigkeit ab).

$C_{20}H_{24}Cl_2JN_3O_2$ (536,2)	ber.: C 44,80; H 4,51; N 7,84; J 23,68;
	gef.: C 44,79; H 4,66; N 8,24; J 23,12.

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{\max} (m μ)	log ϵ
	271 4,21
	507 4,26

[p-Bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(4)]-essigsäureäthyl-ester-jodmethylat (XII)

Analog X aus Pyridyl-(4)-essigsäureäthylester-jodmethylat. Beim vorsichtigen Versetzen der Reaktionsmischung mit etwa 50 ml Äther wurde 1 g XII (20% d. Th.) erhalten. Die Reinigung erfolgte wie bei XI. Schwarzgrüne Kristalle mit metallischem Glanz, Schmp. 147—148° (Zers.).

$C_{20}H_{26}JN_3O_4$ (499,3)	ber.: C 48,11; H 5,25; N 8,41; J 25,42;
	gef.: C 48,27; H 5,55; N 8,08; J 24,51.

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{\max} (m μ)	log ϵ
	278 4,17
	543 4,38

Der Abt. Organische Analyse unseres Instituts danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen. Herrn K. WEHRBERGER sei für die Aufnahme der UV-Spektren gedankt.

Jena, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1963.