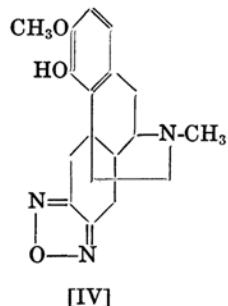
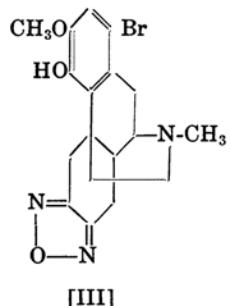
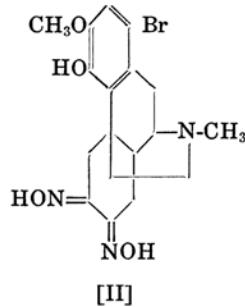
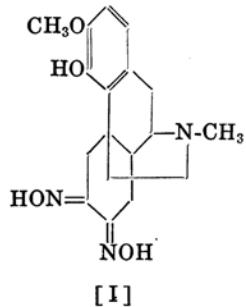


SINOMENIN UND DISINOMENIN XXXII.⁽¹⁾ ÜBER DEN HOFMANNSCHEN ABBAU VON 1-BROM SINOME- NINON-DIOXIM UND DIE BROMIERUNG VON DEN SINOMENINON-FURAZAN-DERIVATEN.

Von Kakuji GOTO und Shingo MITSUI.

Eingegangen am 21. Mai 1932. Ausgegeben am 28. Juli 1932.

In der XXVII Mitteilung⁽²⁾ dieser Untersuchung haben wir über den Hofmannschen Abbau von Sinomeninon-dioxim⁽³⁾ [I] berichtet. Wir wollen jetzt Versuche angestellt um zu sehen ob 1-Brom-sinomeninon-dioxim [II] auch zu demselben Abbau zugänglich ist.



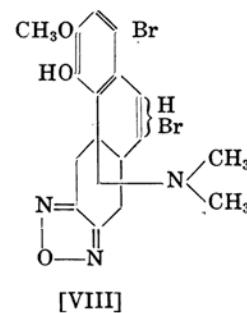
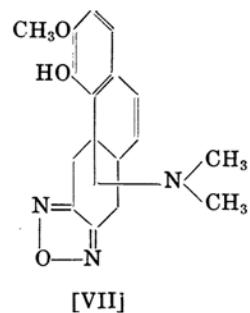
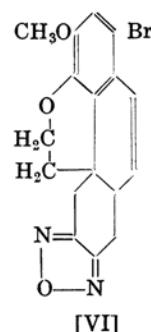
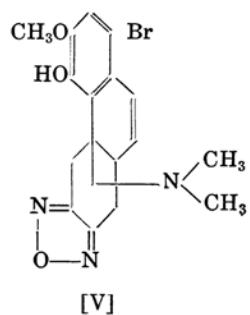
(1) *XXIX* Mitteilung, *Ann.*, **489** (1931), 86; *XXX* Mitteilung, *Ann.*, **494** (1932), 1; *XXXI* Mitteilung, *Ann.*, **495** (1932), 122.

(2) *Diese Bulletin*, **6** (1931), 197.

(3) Der dort angegebene Name Sinomeninhydrat-dioxim darf mit dieser neuen Bezeichnung ersetzt werden, da bei der weiteren Untersuchung sich ergeben hat dass das Sinomeninhydrat nichts anders als das Sinomeninon-methylalkoholat ist.

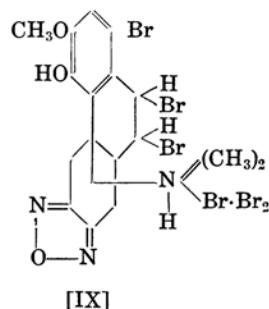
Wenn man 1-Brom-sinomeninon-dioxim mit 16.5 proc. Kalilauge einstundenlang kocht, so krystallisiert sich 1-Brom-sinomeninon-furazan [III] in schönen Prismen noch in der heissen Flüssigkeit. Die Tatsache dass in dieser Substanz wirklich ein Furazankern geschlossen ist, wird dadurch bewiesen dass Sinomeninon-furazan [IV] durch Bromierung mit ein Mol. Brom dieselbe Substanz gibt.

Das Jodmethylat von 1-Brom-sinomeninon-dioxim gibt beim Kochen mit 16.5 proc. Kalilauge des-N-Methyl-1-brom-sinomeninon-furazan [V]. Das Jodmethylat der letzteren Substanz ist nicht krystallisierend, aber wird es wieder durch Kochen mit 16.5 proc. Kalilauge ins 1-Brom-dehydro-*l*-thebenon-7-keton-furazan [VI] abgebaut.

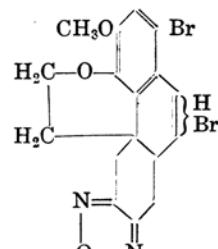


Wie oben angeführt, gibt Sinomeninon-furazan [IV] bei der Bromierung 1-Brom-sinomeninon-furazan [III]. Aber die Bromierung von des-N-Methyl-sinomeninon-furazan [VII] gibt des-N-Methyl-1-brom-sinomeninon-furazan [V] in einer sehr schlechten Ausbeute. Hier scheint die Bromierung an der Doppelbindung C₉-C₁₀ nebeneinander sich vorzugehen. Durch Bromierung mit 2 Mol. Brom gibt dieselbe Substanz des-N-Methyl-dibrom-sinomeninon-furazan [VIII]. Von den zwei Bromatomen, muss der eine an C₁ sich befinden, sowohl aus der

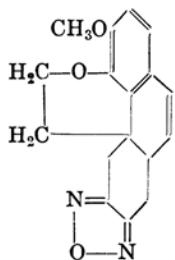
Analogie mit Sinomenin auch aus der starken Abnahme von Diazo-reaktion. Für den anderen Bromatom müssen wir die Stellung C₉ oder C₁₀ zuerteilen aus den Gründen, zu den wir später zurückkehren wollen.



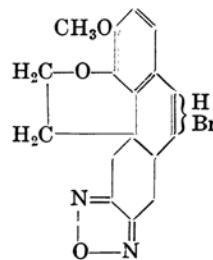
[IX]



[X]



[XI]

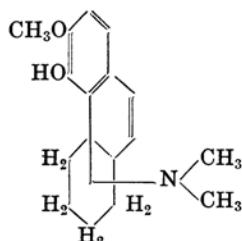


[XII]

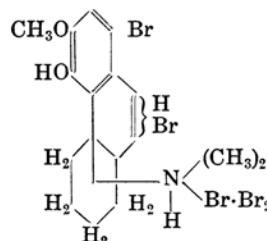
Bromierung von der des-N-Methyl-substanz [VII] mit drei Mol. Brom gestaltet sich etwas anders und man gewinnt dabei ein schön krystallisierendes Perbromid [IX]. Dieser Perbromid ist beständig gegen Eisessig, aber wird er sehr leicht durch Aceton zersetzt und dabei nimmt man die Entwicklung eines zum Tränen reizenden Gases (Monobromacetone?) wahr. Dieser Perbromid enthält sechs Atome Brom und wird durch Aceton und nachfolgende Behandlung mit Ammoniak in die Dibromsubstanz [VIII] umwandelt, aber die Rückumwandlung, d.h. die Darstellung dieses Perbromides durch die Anlagerung von 1 Mol. Brom an die Substanz [VIII] ist unmöglich. Daraus folgt dass in diesem Perbromid ein Bromatom an C₁ ersetzt und zwei Bromatome sich an der Doppelbindung C₉-C₁₀ addiert haben müssen. Die äusserst grosse Krystallisationsfähigkeit dieses Perbromid scheint das Fortreissen eines Bromwasserstoffs aus C₉-C₁₀ zu verhindern. Bromierung an C₅ oder C₈ ist auch hier aus den später zu erläuternden Gründen ausgeschlossen.

Hofmannscher Abbau von dieser des-N-Methyl-dibrom-substanz [VIII] gibt einen 1,9?-Dibrom-dehydro-thebenon-7-keton-furazan [X],

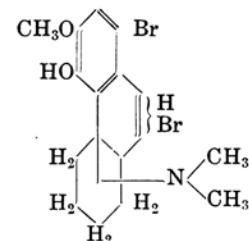
welches seinerseits auch durch Bromierung von Dehydro-thebenon-7-keto-furazan [XI] mit 2 Mol. Brom sich entstehen lässt. Aber bei der Bromierung von der letzteren Substanz [XI] mit 1 Mol. Brom tritt der Brom-atom zuerst in C₉ oder C₁₀ ein, weil die resultierende Substanz [XII] ganz verschieden von dem 1-Brom-dehydro-thebenon-7-keto-furazan [VI] ist. Durch Bromierung von diesen



[XIII]



[XIV]



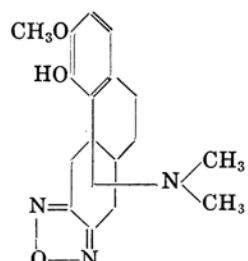
[XV]

zwei verschiedene Monobrom-derivate wieder mit 1 Mol. Brom wird ein und dasselbe Dibrom-dehydro-thebenon-7-keto-furazan [X] gebildet.

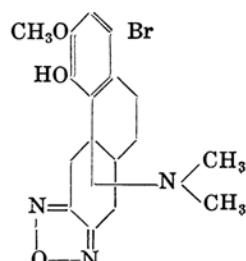
In der obigen Auseinandersetzungen, ist es schwer zu bestimmen ob der zweite Bromatom an C₉ oder C₁₀ sich befindet. Das Verhältnis scheint ganz ähnlich mit dem Fall von Monobrom-phenanthren zu sein. Die Tatsache dass der zweite Bromatom sich nicht in dem hydrierten Kern des Phenanthrens befinden kann, wurde dadurch bewiesen dass das Dibrom-dehydro-*l*-thebenon-7-keto-furazan gegen Kochen mit methylalkoholischen Kali oder mit Silberacetat in Eisessig ganz beständig ist. Es ist klar dass die Bromierung an C₉ oder C₁₀ dadurch zustande kommt, indem zuerst 1 Mol. Brom sich an der Doppelbindung C₉-C₁₀ addiert und dann ein Molekül Bromwasserstoff abgespaltet wird. Nur scheint in dem Perbromid von des-N-Methyl-1-brom-sinomeninon-furazan-dibromid [9, 10] diese Abspaltung von Bromwasserstoff verhindert werden zu sein, so lange er als solches in Krystallform sich befindet. Aber welcher von diesen zwei Brom-atomen abgespalt wird und welcher zurückbleibt, können wir zurzeit nicht bestimmen. Nur aus der Analogie mit Zimtsäuredibromid, welches bei der Behandlung mit Alkali ω -Brom-styrol gibt, sind wir geneigt anzunehmen dass der Bromatom an C₁₀ fortgerissen werden und der an C₉ zurückbleiben muss.

Um diesen Punkt und sowohl auch die Annahme genauer bestätigen dass die Furazan-gruppe, im Gegensatz zu der freien Ketongruppe, keine merkliche dirigierende Wirkung auf dem Bromatom ausübt, haben wir in der zweierlei Richtungen die Versuche angestellt. Zuerst haben wir

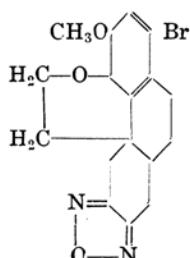
des-N-Methyl-demethoxy-desoxo-dihydro-sinomenin [XIII] mit 3 Mol. Brom bromiert. Dann haben wir das Perbromid von Dibrom-demethoxy-desoxo-dihydro-sinomenin [XIV] bekommen, welches merklicherweise nur fünf Atome Brom enthält. Die daraus befreite Base enthält auch nur zwei Brom-atome. So ist es klar dass das Perbromid von dieser Substanz [XIV] als solches schon ein Mol. Bromwasserstoff aus C_9-C_{10} abgespalten haben muss. Dieser merkwürdige Unterschied zwischen den beiden Perbromiden [IX] und [XIV] muss wahrscheinlich seine Ursache in der Furazangruppe in [IX] haben. Zweitens haben wir Dihydro-des-N-methyl-sinomeninon-furazan [XVI] mit 1, 2, 3 Mol. Brom bromiert und nur ein einziges Produkt als Krystalle bekommen d.h. Dihydro-des-N-methyl-1-brom-sinomeninon-furazan [XVII]. Nur vermindert die Ausbeute nach der Menge des angewandten Broms. Daraus folgt dass das Brom hier einiger massen oxydative Wirkung ausüben kann, aber als ein einheitliches Produkt nur das 1-bromierte Substanz gibt. Die Stellung-1 wurde aus der Analogie mit 1-Brom-sinomenin und aus der sehr verminderten Diazoreaktion angenommen. Das Jodmethylat von diesem Dihydro-des-N-Methyl-1-brom-sinomeninon-furazan [XVII] schliesst sehr leicht seinen Oxydring und gibt 1-Brom-*l*-thebenon-7-keto-furazan [XVIII].



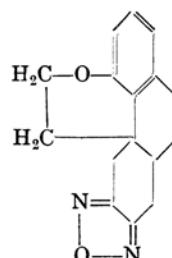
[XVI]



[XVII]



[XVIII]



[XIX]

Die letzte Substanz wird auch durch Bromierung von *l*-Thebenon-7-keto-furazan [XIX] mit 1 Mol. Brom sehr leicht dargestellt.

Zusammenfassung.

Aus diesen Versehen ergeben sich

1. 1-Brom-sinomeninon-dioxim bildet ein Furazan ebenso leicht wie Sinomeninon-dioxim.
2. Ein schwerer Atom wie Brom in der Para-stellung zu der freien Phenolgruppe verhindert nicht den Thebenon-ringschluss.
3. In Thebenon kann die Para-stellung zu der Oxido-O ebenso leicht bromiert werden, wie diejenige zur freien Phenolgruppe.⁽¹⁾
4. In Dehydro-thebenon (= 7-keto-furazan), indessen, wird zuerst die Doppelbindung bromiert und dann die Para-stellung zur Oxido-O.
5. Perbromide von zwei des-N-Methyl-basen wurden in wohl kry-stallisierender Form isoliert und beschrieben.

Beschreibung der Versuche.

1. **1-Brom-sinomeninon-furazan (III).** Durch Furazan-ringschluss. 1.0 gr. Brom-sinomeninon-dioxim (II) wird mit 10 ccm. 16.5 proc. Kalilauge einstundenlang gelinde gekocht. Schon nach fünf Minuten scheidet das Furazan in sandigen Krystallen aus. Ausbeute etwa 50 Proc. Zum Umkristallisieren wird es in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, dann mit konzentrierter Natronlauge kochend ausgefällt. Farblose dicke Prismen von Zers. 262°C.

Durch Bromierung. 0.5 gr. Sinomeninon-furazan (IV) wird in 10 ccm. Eisessig mit 1.5 gr. Brom (in 5 ccm. Eisessig gelöst) bei 16°C. bromiert. Nach eintägigem Stehenlassen bei der Zimmertemperatur wird die Reaktionsprodukt auf 70° ~ 90°C. bis zum vollständigen Auf-lösen des ausgeschiedenen Perbromids erwärmt. Man entfernt den Über-schuss von Brom mit Natriumsulfit. Die daraus befreite Base wird mit Chloroform extrahiert und in der oben beschriebenen Weise gereinigt.

Mischschmelzp. zeigt keine Depression.

Subst. = 4.186 mg.; AgBr = 1.894 mg. Gef.: Br = 19.26%.
Ber. für C₁₈H₂₀O₃N₃Br (406): Br = 19.68%.

2. **des-N-Methyl-1-brom-sinomeninon-furazan (V).** Aus 1-Brom-sino-meninon-dioxim-jodmethylat. Das Jodmethylat wird in üblicher Weise dargestellt. Zers. 254°C. (sintern 220°C.).

(1) Hierzu vergleiche auch C. Schöpf u. T. Pfeifer, *Ann.* **483** (1930), 167.

Subst. = 0.0688 : AgJ = 0.0284 gr. Gef.: J = 22.31%.
 Ber. für $C_{18}H_{22}O_3N_3Br$ JCH₃ (566) : J = 22.44%.

Dieses Jodmethylat wird in ganz analoger Weise wie bei der Furazan-Bildung mit 16.5 Proc. Kalilauge zur des-N-Methyl-Base abgebaut. Mit Wasser und Methanol gut nachgewaschen. Ausbeute etwa 65 Proc. d. Th. Prismen vom Zers. 225°C. Halochromie mit konz. Schwefelsäure orangefarben.

Durch Bromierung. Zum 0.5 gr. des-N-Methyl-sinomeninon-furazan (VII), gelöst in 10 ccm. Eisessig, setzt man 0.24 gr. Brom (1 Mol. mit 2.4 ccm. Eisessig verdünnt) bei 15°C. tropfenweise zu. Nach üblicher Behandlung erhält man Krystalle in einer sehr schlechten Ausbeute, die sich aus dem Mischschmelzp. nichts anders als (V) erweist.

Anal.: Subst. = 6.759 : CO_2 = 13.320 ; H_2O = 3.346 mg.
 Subst. = 9.196 ; AgBr = 2.839 mg. Subst. = 4.584 mg. ; N₂ = 0.393 ccm., 18.5°C., 755 mm.
 Gef.: C = 53.74 ; H = 5.50 ; Br = 19.52 ; N = 9.88%.
 Ber. für $C_{19}H_{22}O_3N_3Br$ (420) : C = 54.03 ; H = 5.24 ; Br = 19.03 ; N = 10.00%.

3. des-N-Methyl-1,9-dibrom-sinomeninon-furazan (VIII). Durch *Bromierung.* 2.0 gr. des-N-Methyl-sinomeninon-furazan VII werden in 30 ccm. Eisessig gelöst, mit 1.8 gr. Brom (etwa 2 Mol. gelöst in 18 ccm. Eisessig) bei 15°C. bromiert und übernacht stehen gelassen. Nach dem kurzen Erwärmen (10 Minuten) auf 100°C. wird der Eisessig unter verminderter Druck abdestilliert, der ölige Rückstand in 15 ccm. Aceton aufgenommen, mit verdünntem Ammoniak (1:3) tropfenweise versetzt und kurz erwärmt. Dabei krystallisiert das dibromierte Produkt in einer etwa theoretischen Ausbeute.

Aus Methanol gereinigt, stellt es schöne Prismen vom Zers. 212°C. (sintern 194°C.) dar. In konz. Schwefelsäure setzt, zeigt es eine orangefarbene → gelblichbraune → braune Halochromie.

Durch Abbau des Perbromids. Die Abspaltung der perbromidartig gebundenen Brom-Atome erfolgt sich sehr leicht sowohl durch Aceton als auch durch schwefelige Säure.

(1) 2.0 gr. Perbromid (IX) werden mit 10 ccm. Aceton entweder mehrere Tage bei der Zimmertemperatur oder halbstundenlang auf 100°C. digeriert. Dabei nimmt man eine heftige Entwicklung eines lachrymatorischen Gases (Monobromaceton?) wahr. Ausbeute: 0.7 gr.

(2) 0.5 gr. Perbromid (IX) wird in 10 ccm. Wasser suspendiert, und in dieser Suspension wird ein langsamer Strom von SO_2 10 Minutenlang eingeleitet. Da das dabei entstehende Bromhydrat von (VIII) keine Neigung zur Krystallisation zeigt, wird es in Methanol durch Ammoniak befreit und als die freie Base (VIII) erkannt. Ausbeute gut.

Anal.: Subst. = 4.117; CO_2 = 6.923; H_2O = 1.573 mg.
 Subst. = 4.421; AgBr = 3.367 mg. Subst. = 3.595 mg.; N_2 = 0.261 ccm. 17°C.,
 767 mm.
 Gef.: C = 45.86; H = 4.25; Br = 32.41; N = 8.47%.
 Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}_2$ (490): C = 45.69; H = 4.21; Br = 32.03; N = 8.42%.

4. Perbromid von des-N-Methyl-1-brom-sinomeninon-furazan-dibromid (9, 10) (IX). Man löst 1.0 gr. des-N-Methyl-sinomeninon-furazan (VII) in 20 ccm. Eisessig und tropft 1.5 gr. Brom (3 Mol.) in 15 ccm. Eisessig bei 15°C. etwas schnell und mit konstantem Turbinieren zu. Dann wird die Reaktionsprodukt auf 40°C. halbstundenlang erwärmt, zuletzt kurz auf 90°C. Dabei scheidet das Perbromid in prachtvollen goldgelben Säulen vom Zers. 146°C. aus. Ausbeute 70 Proc. d. Th. (1.7 gr.). Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich blutrot→violetrot.

Anal.: Subst. = 4.778; AgBr = 6.603 mg. Subst. = 6.504 mg.; N_2 = 0.275 ccm.,
 15.5°C., 758 mm.
 Gef.: Br = 58.81; N 4.90%. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}_6$ (819): Br = 58.55; N = 5.16%.

5. 1-Brom-dehydro-*l*-thebenon-7-keto-furazan (VI). 0.6 gr. des-N-Methyl-1-brom-sinomeninon-furazan (V) wird durch einstündiges Kochen mit Jodmethyl in 20 ccm. Methanol in das Jodmethylat übergeführt. Da das Jodmethylat nicht krystallisierend ist, wird der ölige Rückstand wieder mit 6 ccm. 16.5 Proc. Kalilauge halbstundenlang gelinde gekocht. Allmählig geht das Öl unter Trimethylamin-Abspaltung in Krystallmassen über. Nach dem Kühlen wird es von der Kalilauge abgetrennt, mit Wasser und Methanol gut nachgewaschen.

Durch zweimaliges Lösen in heißen Eisessig und Ausfällen mit Wasser wird das Produkt analysenrein, und schmilzt bei 191°C.

Anal.: Subst. = 4.952; CO_2 = 9.903; H_2O = 1.916 mg.
 Subst. = 4.372; AgBr = 2.240 mg. Subst. = 5.517 mg.; N_2 = 0.360 ccm.,
 18.5°C., 754 mm.
 Gef.: C = 54.54; H = 4.30; Br = 21.80; N = 7.43%.
 Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ (375): C = 54.40; H = 4.03; Br = 21.31; N = 7.47%.

6. 9?-Brom-dehydro-*l*-thebenon-7-keto-furazan (XII). 1.0 gr. Dehydro-*l*-thebenon-7-keto-furazan (XI) wird in 40 ccm. Eisessig heiß gelöst und bei 15°C. mit 1 Mol. Brom (0.54 gr. Brom in 5.4 ccm. Eisessig) vorsichtig bromiert.

Nach 2 stündigem Stehenlassen bei der Zimmertemperatur wird es mit viel Wasser verdünnt. Der dabei amorph ausfallende Niederschlag wird gesammelt und durch Rühren mit Aceton in Krystallen übergeführt. Farblose Tafeln. Schmelzp. 152° ~ 153°C. Halochromie in konz. Schwefelsäure gelb→gelblich grün.

Anal.: Subst. = 5.185; CO_2 = 10.326; H_2O = 1.986 mg.

Subst. = 5.125; AgBr = 2.545 mg. Sust. = 4883 mg.; N_2 = 0.326 ccm. 19°C., 760 mm.

Gef.: C = 54.31; H = 4.26; Br = 21.13; N = 7.64%.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ (375): C = 54.40; H = 4.03; Br = 21.31; N = 7.47%.

7. 1, 9?-Dibrom-dehydro-*l*-thebenon-7-keto-furazan (X). Diese Substanz wird in vier verschiedenen Wegen dargestellt.

a. Durch Bromierung von Dehydro-*l*-thebenon-7-keto-furazan (XI) mit 2 Mol. Brom. 1.0 gr. Substanz wird in 30 ccm. Eisessig heiss gelöst und bei der Zimmertemperatur dreistundenlang stehen gelassen. Man verdünnt dann mit wenig Wasser, wobei 1.0 gr. von (X) in schönen Prismen auskrystallisiert. Schmelzp. $210^\circ \sim 211^\circ\text{C}$.

b. Durch Bromierung von 9?-Brom-dehydro-*l*-thebenon-7-keto-furazan (XII) mit 1 Mol. Brom. 0.4 gr. Substanz wird in 10 ccm. Eisessig mit 0.17 gr. Brom (zehnfach verdünnt mit Eisessig) in üblicher Weise bromiert. Schon beim halbstündigen Stehenlassen bildet schöne Kry stallen von (X). Ausbeute 0.4 gr.

c. Durch Bromierung von 1-Brom-dehydro-*l*-thebenon-7-keto-furazan (VI) mit 1 Mol. Brom. 0.9 gr. Substanz, gelöst in 30 ccm. Eisessig, wird mit 0.4 gr. Brom bei 15°C . vorsichtig bromiert. Nach zwei Stunden wird auf 100°C . zehn Minuten erhitzt. Beim Verdünnen mit wenig Wasser erhält man 1.0 gr. schön krystallisierte Substanz (X).

d. Durch Ether-Ringschluss von des-N-Methyl-1, 9? dibrom-sinomeninon-furazan (VIII). 0.3 gr. Substanz (VIII) wird durch einstundiges Kochen mit Methyljodid und Methanol ins Jodmethylat über geführt. Das Jodmethylat ist aber nicht krystallisiert, deshalb hat man den ölige Rückstand direkt mit zehnfachen Menge von 16.5 Proc. Kalilauge abgebaut. Die Krystalle werden gesammelt, aus Eisessig und Wasser umkrystallisiert und identifiziert.

Anal.: Subst. = 5.490; CO_2 = 9.059; H_2O = 1.751 mg.

Subst. = 3.804; AgBr = 3.189 mg. Subst. = 5.841 mg.; N_2 = 0.318 ccm., 18.5°C , 757 mm.

Gef.: C = 45.02; H = 3.54; Br = 35.68; N = 6.21%.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ (454): C = 44.93; H = 3.11; Br = 35.21; N = 6.17%.

Beim Kochen dieser Substanz mit Silberacetat in Eisessig oder methylalkoholischem Kali erhält man die unveränderte Substanz quantitativ zurück.

8. Dihydro-des-N-methyl-1-Brom-sinomeninon-furazan (XVI). 1.5 gr. Dihydro-des-N-methyl-sinomeninon-furazan werden in 15 ccm. Eisessig mit der berechneten Menge Brom (1 Mol., zehnfach verdünnt mit

Eisessig) bei 16°C. bromiert. Beim Abdestillieren von Eisessig krystallisiert das Hydrobromid schon aus. Es wird mit Aceton gewaschen und aus heissem Wasser umkristallisiert. Lange Nadeln. Schmp. 259°C. (u. Z.). Ausbeute sehr gut.

Subst. = 3.822; AgBr = 2.813 mg. Gef.: Br = 31.06%.
Ber. für $C_{19}H_{25}O_3N_3Br_2$ (503): Br = 31.87%.

Die freie Base wird daraus mit Soda oder Ammoniak angefällt und aus Aceton umkristallisiert. Prismen vom Zers. 221°~223°C. (sintern 207°C.).

Anal.: Subst. = 4.408; CO_2 = 8.759; H_2O = 2.258 mg.
Subst. = 3.606; AgBr = 1.664 mg. Subst. = 4.994 mg.; N = 0.410 ccm., 16°C., 760 mm.
Gef.: C = 54.19; H = 5.69; Br = 19.64; N = 9.53%.
Ber. für $C_{19}H_{24}O_3N_3Br$ (422): C = 54.03; H = 5.69; Br = 18.96; N = 9.95%.

9. 1-Brom-*l*-thebenon-7-keto-furazan (XVIII). (a) Durch Ringschluss.
0.7 gr. Dihydro-des-N-Methyl-1-brom-sinomeninon-furazan-jodmethyletat wird mit 9 ccm. 16.5 Proc. Kalilauge gelinde gekocht. Unter Entwicklung von Trimethyl-amin-geruch umwendelt sich das schwimmende Oel in Krystall in fünf Minuten. Nach halber Stunde werden die Krystalle gesammelt, in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Beim schwachen Erwärmen geht der flockige Niederschlag schnell in Krystallen. Ausbeute sehr gut. Schmp. 202°~203°C.

(b) Durch Bromierung. 0.7 gr. *l*-Thebenon-7-keto-furazan in 7 ccm. Eisessig gelöst, wird mit 0.37 gr. Br. (1 Mol.; in 3.7 ccm. Eisessig) bei Zimmertemperatur bromiert. Beim Stehenlassen krystallisiert das Produkt in Prismen aus. Ausbeute etwa 70 Proc. Schmp. 202°~203°C. (auch die Mischprobe).

Die Substanz ist schwerer löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig als das nicht bromierte Substanz. Es gibt keine Halochromie in Schwefelsäure.

Anal.: Subst. = 6.116; CO_2 = 12.173; H_2O = 2.476 mg.
Subst. = 5.518; AgBr = 2.755 mg. Subst. = 3.663 mg.; N = 0.235 ccm., 13°C., 760 mm.
Gef.: C = 54.28; H = 4.50; Br = 21.25; N = 7.55%.
Ber. für $C_{17}H_{17}O_3N_2Br$ (377): C = 54.09; H = 4.51; Br = 21.22; N = 7.43%.

10. Perbromid von des-N-Methyl-1, 9?-dibrom-demethoxy-desoxo-dihydro-sinomenin (XIV). 0.4 gr. Substanz (XIII) wird mit 3 Mol. Brom in ganz analoger Weise wie bei der Darstellung von Furazan-Perbromid (IX) bromiert. Ausbeute 0.7 gr. Aus heissem Eisessig umkristall-

lisiert, stellt die Substanz schöne goldgelbe Säulen dar. Zers. 112° ~113°C.

Halochromie in konz. Schwefelsäure blutrot→violetrot→dunkelbraun→schmutzig grün→violet.

Subst. = 4.116; AgBr = 5.507 mg. Subst. = 7.785 mg.; N₂ = 0.132 ccm., 19°C., 760 mm.

Gef.: Br = 56.94; N = 1.94%.

Ber. für C₁₉H₂₆O₂NBr₅ (700): Br = 57.06; N = 2.00%.

11. des-N-Methyl-1, 9?-dibrom-demethoxy-desoxo-dihydro-sinomenin (XV). 0:4 gr. Perbromid (XIV) wird mit 10 ccm. Aceton halbstundenlang auf 100°C. erhitzt und dann mit verdünntem Ammoniak ausgefällt. Ausbeute 0.2 gr. Aus heissem Methanol umkristallisiert. Prachtvolle Säuren von Zers. 205°C.

Anal.: Subst. = 3.731; CO₂ = 6.858; H₂O = 1.817 mg.

Subst. = 3.573; AgBr = 2.909 mg. Subst. = 2.826 mg.; N₂ = 0.072 ccm., 15°C., 760 mm.

Gef.: C = 50.13; H = 5.41; Br = 34.68; N = 2.97%.

Ber. für C₁₉H₂₅O₂NBr₂ (459): C = 49.45; H = 5.45; Br = 34.86; N = 3.05%.

Das Chemische Laboratorium des Kitasato-Institutes,
Shiba-ku, Shirokane, Tokyo.