

Salze mit noch unsicherer oder unbekannter Konstitution.

SO₃H-Aluminiumsalz aus der *p*-Sulfonierung.

Ziemlich lange, blättrige, oben zugespitzte Nadeln, welche sehr leicht krystallisieren. Sie geben mit Eisenchlorid eine verhältnismäßig schwache violette Färbung.

SO₃H-Bariumsalz aus der *o*-Sulfonierung.

Große, flache Tafeln von quadratischer Form, oder zusammenhängende Nadeln, welche gleichfalls eine verhältnismäßig schwache, violette Eisenchloridreaktion geben.

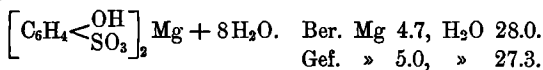
SO₃H-Magnesiumsalz aus der *o*-Sulfonierung.

Sehr dünne, durchsichtige Plättchen und Schüppchen, welche eine violette Eisenchloridreaktion geben etwa von derselben Intensität wie die *p*-Salze. Nur ist das Violett im Falle der *p*-Säure rotstichiger.

Die Krystalle scheinen, genau wie das entsprechende Salz der *p*-Säure, 8 Moleküle Krystallwasser zu enthalten, welche, gleich wie dort, glatt erst bei 160—170° weggehen. Bei 110—120° gehen jedoch in diesem Falle schon mehr als 6 Moleküle weg.

Das Salz war leider nicht ganz rein zu erhalten; es enthielt noch Spuren von Gips, von der Herstellungsweise herrührend. Es scheint das Salz einer Phenol-monosulfonsäure (*meta*-?) zu sein.

0.4254 g Sbst.: 0.0354 g MgO. — 1.5012 g Sbst. verloren bei 160—170° 0.4090 g H₂O.



OH-Magnesiumsalz aus der Disulfonierung.

Zu Krusten vereinigte, kleine, harte Körner, welche ähnlich aussehen, wie das entsprechende Salz der *o*-Säure. Sie geben jedoch im Gegensatz dazu eine rote Eisenchloridreaktion, welche aber etwas schwächer ist, als diese Reaktion im Falle der 2.4-Disulfonsäure.

518. Franz Feist: Hydroperbromide negativ substituierter γ -Pyrone.

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Bei der Darstellung der Bromsubstitutionsprodukte des γ -Pyrons und des 2.6-Dimethylpyrons durch Behandeln derselben mit unverdünntem Brom erhielten Baum und ich ¹⁾ als primäre Produkte gelbe Hydroperbromide, welche damals nicht eingehender studiert wurden. Das aus Dimethylpyron entstandene wurde zur Orientierung einmal

¹⁾ Feist und Baum, diese Berichte **38**, 3569 [1905].

analysiert und gab Werte, die der Formel $(C_7H_7BrO_2)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ annähernd entsprachen. Wir bemerkten dazu: »Die genaue Zusammensetzung des Produkts ist nicht scharf bestimmbar, da es wohl die Perbromide des Monobrom- und des Dibromdimethylpyrons enthält und an sich nicht stabil ist.« In der Tat wurde durch Zersetzung dieses Materials mit Wasser ein Gemisch des Mono- und Dibromdimethylpyrons neben unverändertem Dimethylpyron gewonnen, so daß also ein einheitliches Hydroperbromid nicht vorgelegen haben konnte. Nichtsdestoweniger war die Existenz von Hydroperbromiden bromierter Pyrone, welche letztere selbst nur sehr schwach basischer Natur sind, erwiesen. Da ich nun aber durch jene Zersetzung des Roh-Hydroperbromidgemisches im Besitz von reinem Monobrom- und Dibromdimethylpyron war, so empfand ich eine unlängst erschienene »Berichtigung zu F. Feists Mitteilung über Pyronhydroperbromide«¹⁾ als dankenswerte Anregung, jene sehr schwach basischen bromsubstituierten Pyrone einzeln in ihre Hydroperbromide umzuwandeln und derart konstatieren zu können, ob »Hydroperbromide von Sauerstoffverbindungen nur bei relativ noch ziemlich stark basenbildenden Oxyden auftreten; nimmt diese Fähigkeit ab, so können dafür unter Umständen einfache Haloid- und speziell Jodadditionsprodukte bestehen«²⁾, oder ob und in wie weit solche Hydroperhaloide negativ substituierter, schwach oder gar nicht basischer Pyrone existenzfähig sind.

Mein Hinweis³⁾ auf die Existenz der Hydroperbromide von Mono- und Dibromdimethylpyron — die einstweilen als Rohgemisch vorlagen — veranlaßte späterhin in der zitierten »Berichtigung« die Milderung jenes apodiktischen Satzes in der Fassung:

»Tatsächlich sind aber, wie eingangs entwickelt ist, auch die Hydrotribromide des Dimethylpyrons und dessen Bromderivate um so leichter zersetzlich, d. i. sie verlieren um so leichter ihren Perbromidwasserstoff, je mehr Bromatome in den Pyronring eingetreten sind. Es ist also in der Reihenfolge Dimethylpyron—Monobromdimethylpyron—Dibromdimethylpyron zunehmende Zersetzlichkeit dieser Hydrotribromide nur ein anderer Ausdruck, ja geradezu ein Maßstab dafür, daß mit Abnahme der positiven Natur der sauerstoffhaltigen Gruppe die Fähigkeit zur Bildung von Hydroperbromiden abnimmt, also deren Existenzgebiet sich verkleinert, ohne daß es natürlich völlig auf Null zu sinken braucht.«

Daß eine Abnahme der Beständigkeit der Hydroperbromide mit steigender negativer Substitution im Kern einhergehen werde, bezweifelte ich nicht gemäß meinen eignen, über das Rohhydroperbromid ge-

¹⁾ Hantzsch und Denstorff, diese Berichte **40**, 243 [1907].

²⁾ Dieselben, Ann. d. Chem. **349**, 1 [1906].

³⁾ Feist, diese Berichte **39**, 3659 [1906].

äußerten, zum Teil bereits angeführten Worten¹⁾. Indessen ergab sich nun, daß der Stabilitätsunterschied zwischen dem von Hantzsch und Denstorff beschriebenen Dimethylpyronhydrotribromid, welches »ein wohl definiertes, stabiles, umkrystallisierbares Salz ist« und den Hydroperbromiden des Mono- und Dibromdimethylpyrons weit geringer ist, als ich selbst dachte. Dafür sprach schon, daß eine größere Probe des 1905 dargestellten, in einfach verkorktem Röhrchen aufbewahrten Rohhydroperbromids (s. o.) aus Dimethylpyron sich in seinem Aussehen kaum geändert hatte und bei erneuter Analyse wenig veränderte Werte gab, die sich denen eines Dibromdimethylpyronhydrotribromids sogar noch enger anschlossen, als die früheren.

$(C_7H_7BrO_2)_2 \cdot HBr_3$	$(C_7H_5Br_2O_2)_2 \cdot HBr_3$	Gef. 1905	Gef. 1907
Ber. C 25.96	20.86	—	21.54
» H 2.16	1.61	—	2.04
Brom (total) 61.82	69.50	63.87	66.20
Perbrom 24.72	19.80	26.81	—
HBr 12.51	10.06	12.07	—

Die aus reinem Monobromdimethylpyron und reinem Dibromdimethylpyron jetzt dargestellten Hydroperbromide sind zwar nicht durch Zusatz ätherverdünnten Broms zur Ätherlösung des resp. Pyrons ausfällbar, wohl aber, wenn als Lösungsmittel beider Reagenzien bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure verwandt wird. Besser noch stellt man sie dar, indem man das gebromte Pyron in überschüssigem Brom löst, eventuell kurze Zeit Bromwasserstoffgas einleitet und dann einige Zeit stehen läßt. Man verjagt dann den Bromüberschuß auf dem Wasserbade oder besser durch Verdunstenlassen an der Luft, preßt die zurückbleibende Krystallmasse ab und wäscht vorsichtig mit trockenem Äther.

Monobromdimethylpyron-hydroperbromid ist ein gelbes Krystallpulver, das sich bei 150° lebhaft zersetzt.

0.2308 g Sbst.: 0.2209 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.0755 g Sbst.: 0.1084 g AgBr.

$(C_7H_7BrO_2)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. Ber. C 25.96, H 2.16, Br 61.82.
Gef. » 26.10, » 2.52, » 61.10.

Größere Mengen, als hiervon, standen mir vom

Dibromdimethylpyron-hydroperbromid

zu Gebote. Frisch dargestellt, zeigt es den Zersetzungspunkt 147—148° und ist einige Zeit unverändert haltbar (die beiden folgenden Analysenwerte für Perbrom und HBr sind an zwei aufeinander folgenden

¹⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 3660 [1906].

Tagen bestimmt). Bei längerem Aufbewahren tritt natürlich, wie bei allen diesen Verbindungen, stetiger aber nur langsam fortschreitender Verlust an Hydroperbrom ein, wie ich durch spezielle Wägungen verfolgt habe. Andererseits kann frischbereitete Substanz mehrfach aus Chloroform, dem eine Spur Brom zugesetzt ist, umgelöst werden, ohne daß wesentlicher Bromverlust (1 %) zu konstatieren ist. Das Hydroperbromid scheidet sich beim Eindunsten der Chloroformlösung in glänzenden, flächenreichen Krystallen von mehreren Millimetern Länge ab.

Frischbereitete Substanz: 0.2321 g Sbst.: 0.1808 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.1227 g Sbst.: 0.1981 g AgBr (Carius). — 0.6578 g Sbst. verbrauchten 15.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat, sodann 8.7 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. — 0.5651 g Sbst. (1 Tag später titriert): 13.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat und 7.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

Umkrystallisierte Substanz: 0.2367 g Sbst.: 0.2066 g CO₂, 0.0302 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 0.1605 g AgBr (Carius). — 0.4722 g Sbst.: 11.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat und 5.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. — 0.5342 g Sbst. (1 Tag später titriert): 12.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat und 6.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

(C ₇ H ₆ Br ₂ O ₂) ₂ · HBr · Br ₂	frisch bereitet	umkrystallisiert
Ber. C 20.86	Gef. 21.24, —	23.80, —
» H 1.61	» 1.85, —	1.41, —
Br (total) 69.50	» 68.70, —	67.63, —
Perbrom 19.80	» 18.73, 18.68,	18.64, 18.27.
HBr 10.06	» 10.71, 10.60,	9.95, 9.85.

Nachdem derart dargetan war, daß das Hydrottribromid eines im Kern zweifach bromierten, an sich kaum basischen (Dimethyl-) Pyrons ein wohl definiertes, noch recht stabiles, umkrystallisierbares Salz ist, schritt ich zur Untersuchung, ob auch von solch negativ substituierten Pyronen, wie z. B. Chelidonsäurediäthylester oder schließlich dem Dibromchelidonsäureester (mit vier negativen Substituenten), Hydroperbromide existenzfähig sind. Bekanntlich ist Chelidonsäureester direkt nicht bromierbar, vielmehr sind dessen Halogensubstitutionsprodukte durch Behandeln des Acetondioxalesters mit Brom resp. SO₂Cl₂ dargestellt worden¹⁾, trotzdem geben beide genannten Ester Hydroperbromide. Nach oben beschriebener Methode bereitet, hinterbleiben diese beim Verdunsten des (HBr-haltigen) Bromüberschusses in glänzenden, rotbraunen Krystallaggregaten, die sich, abgesehen von ihrer Farbe, auch in ihrem Habitus völlig von den Ausgangssubstanzen unterscheiden. Begreiflicherweise sind die Hydroperbromide viel zersetzlicher, als die bisher beschriebenen. Man kann sie nicht, ohne Hydroperbromverlust, durch Waschen mit Äther oder Petroläther von

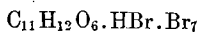
¹⁾ Feist und Baum, diese Berichte **38**, 3574 [1905]; Feist, diese Berichte **39**, 3662 [1906].

der Mutterlauge befreien, und sie zersetzen sich auch beim Liegen an der Luft sehr rasch vollständig (unter Ausstoßen dicker Brom- und Bromwasserstoffwolken), so daß die farblosen Ausgangspyrone zurückbleiben. Nur durch scharfes Zentrifugieren in geeigneten, geschlossenen Apparaten, worin die Substanzen unter ihrem eignen Brom-Bromwasserstoffdruck stehen, gelingt es, die Krystalle unzersetzt von Mutterlauge völlig zu befreien; dann aber halten sie sich in luftdicht verschlossenem Gefäße beliebig lange. Es ist naturgemäß fast unmöglich, diese Hydroperbromide ohne jeglichen Perbromverlust zur Analyse zu bringen. Ohne jeden Zweifel ergibt sich aber, daß die Zusammensetzung dieser Substanzen nicht, wie die der bisher beschriebenen Pyronhydroperbromide der allgemeinen Formel $(\text{Pyrone})_2 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$ entspricht, daß vielmehr eine bedeutend größere Zahl von Perbrommolekülen in diesen Verbindungen, trotz der fehlenden Basizität der zugrunde liegenden Pyrone, enthalten ist. Die Analysenwerte des Chelidonsäureester-hydroperbromids entsprechen am nächsten der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_7$, die des Dibromchelidonsäure-hydroperbromids der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_6 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_5$. Beide Formeln sind eventuell zu verdoppeln.

Die Bestimmung des Gesamtbroms erfolgte wieder nach der Methode von Carius, die des Perbroms und Bromwasserstoffs durch Eintragen der Substanz in überschüssiger Jodkaliumlösung, Titration mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat und nachfolgender Titration der bromwasserstoffsäuren, farblosen Lösung mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und Lackmus.

Chelidonsäureester-hydroperbromid krystallisiert in langen, rotbraunen Nadeln. Präparate verschiedener Darstellung ergaben:

0.2258 g Sbst.: 0.1234 g CO_2 , 0.0386 g H_2O . — 0.5724 g Sbst.: 0.2769 g CO_2 , 0.0830 g H_2O . — 0.0925 g Sbst.: 0.1564 g AgBr. — 1.4815 g Sbst.: 113.7 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat und 31.0 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge. — 0.3875 g Sbst.: 31.2 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat, 5.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge. — 1.1302 g Sbst. (1 Tag alt): 89.2 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat, 17.6 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

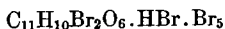


Ber. C	14.98	Gef.	14.90, — 13.19.
» H	1.47	»	1.90, — 1.61.
Br (total)	72.63	»	71.95, — —
Perbrom	63.56	»	61.40, 64.41, 63.14.
HBr	9.19	»	16.94, 11.49, 12.61.

Dibromchelidonsäureester-hydroperbromid ziemlich große, rotbraun glänzende Prismen, bis 6 mm lang.

0.2014 g Sbst.: 0.1089 g CO_2 , 0.0366 g H_2O . — 0.2300 g Sbst.: 0.1057 g CO_2 , 0.0340 g H_2O . — 0.0973 g Sbst.: 0.1540 g AgBr. — 0.6467 g Sbst.: 36.0 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat, 7.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge. — 0.3519 g Sbst.:

22.1 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat, 4.3 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge. — 0.2144 g Subst.:
 10.9 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat, 2.4 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.



Ber. C 15.01	Gef. 14.72, 12.53, —
» H 1.25	» 2.01, 1.64, —
Br (total) 72.81	» 67.35, — 68.52.
Perbrom 45.50	» 44.53, (50.24), 40.67.
HBr 9.21	» 9.39, 9.89, 9.07.

Kiel, Chemisches Institut der Universität.

519. R. Pschorr und H. Einbeck: Über die Einwirkung von Ozon auf Thebain.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Die Morphinalkaloide (Morphin, Kodein und Thebain), sowie mehrere ihrer Umwandlungsprodukte werden, wie wir feststellen konnten, durch Ozon rasch verändert. In glatter Weise läßt sich dabei aus Thebain eine gut krystallisierte Verbindung erhalten, deren Untersuchung zunächst in Angriff genommen wurde.

Während der bisher durchgeführte Abbau der Morphinbasen unter Sprengung des stickstoffhaltigen Seitenringes zu Derivaten des Phenanthrens führte, wird durch die Einwirkung von Ozon auf Thebain ein neuer, nach anderer Richtung verlaufender Weg für den Abbau eröffnet, indem hier offenbar einer der endständigen Benzolkerne des Phenanthrenmoleküls die Aufspaltung erleidet, während der Stickstoff im Seitenring tertiär gebunden bleibt. Die durch die Einwirkung von Ozon hervorgerufene Veränderung läßt sich leicht dadurch erkennen, daß aus der wäßrigen Lösung des Thebainchlorhydrates nach der Ozonisierung ein Niederschlag mit Soda gefällt wird, der im Gegensatz zum ursprünglichen Alkaloid in Natronlauge löslich ist. Diese amorphe Fällung nimmt man in Äther auf und erhält nach starkem Konzentrieren der über Pottasche getrockneten Lösung glänzende flache Nadeln oder Blättchen, die bei 125—126° (korr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 60 % der Theorie.

Die Analyse ergab, daß die neue Verbindung, die wir im folgenden als α -Thebaizon bezeichnen, sich vom Thebain durch einen Mehrgehalt von O_2 unterscheidet, ferner konnte durch die Zeiselsche