

409. Hermann Leuchs, Johannes Grüss und Harry Heering: Über Äther des Oxy-dihydro-brucinolons und die violette Farbreaktion von Nitro-chinonen daraus. (Über Strychnos-Alkaloide, XXXV.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1922.)

Die Einwirkung von äthylalkoholischem Kali auf Brucinolon-*b* oder dessen Acetyl derivat¹⁾ hatte ein leicht trennbares Gemenge von Krypto-brucinolon und Äthoxy-dihydrobrucinolon geliefert. Im Gegensatz dazu entstand mit Kali in Methylalkohol nur eine geringe Menge von isolierbarem Methyläther. Das Hauptprodukt bildete ein anscheinend einheitlicher Körper vom unveränderlichen Schmp. 200—202° und von konstanter optischer Drehung. Seine Analyse (auch die nach Zeisel) gab jedoch Werte, die zwischen denen für den Äther und für Krypto-brucinolon lagen und auf keine einfache Formel, die das zu etwa 400 bestimmte Molekulargewicht forderte, paßten.

Eine Zerlegung dieses Mischproduktes gelang nur durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid. Dabei erhielt man etwa gleiche Mengen (je 30%) an Acetyl-methoxy-dihydro- und Acetyl-krypto-brucinolon. Durch diese ja nicht quantitative Trennung wird die Anwesenheit eines dritten Körpers nicht ausgeschlossen und auch nicht die Möglichkeit, daß das Anhydrid die Körper, die es verestert, vorher erst aus anderen etwa durch Umlagerung hat bilden müssen.

Einen schlechteren Erfolg brachte der Versuch, das Mischprodukt durch Ammoniak in seine Bestandteile aufzulösen. Zuvor wurde festgestellt, daß sich Krypto-brucinolon mit Ammoniak in Methylalkohol bei 100° zu 30—40% zu einem Amin $C_{21}H_{25}O_5N_3$ verbindet, das früher in geringer Menge bei der gleichen Behandlung des rohen Acetyl-brucinolons-*b* erhalten worden war. Den Schluß, daß es auch dort aus Krypto-brucinolon als Beimengung entstanden sei, konnten wir bestätigen, indem wir aus dem in den Mutterlaugen gebliebenen Rest eines solchen Rohproduktes nach Erhitzen mit Ammoniak erhebliche Mengen des Amins und daneben eine merkliche noch unveränderten Krypto-brucinolons isolierten.

¹⁾ B. 54, 2180 [1921].

Der Mischkörper lieferte nun ebenfalls 50—60% dieses Amins, das als Hydrochlorid abgeschieden wurde, neben 23% unverändertem Produkt, während kein weiterer Stoff, besonders nicht der erwartete, gegen Ammoniak als beständig angesehene Methyläther beobachtet werden konnte.

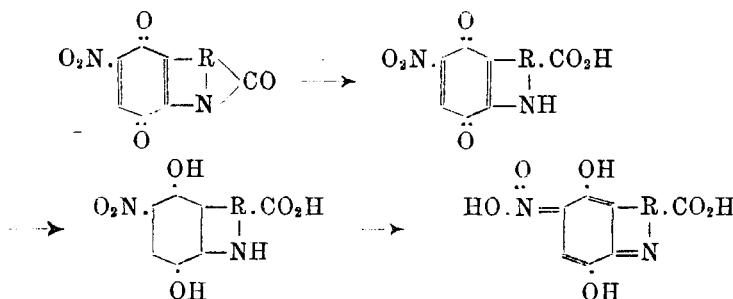
Bei den geringen Ausbeuten an diesem Äther beschränkten wir uns auf die Darstellung seines Acetyl-derivates und stellten nur qualitativ fest, daß er mit Salpetersäure in der Kälte ein rotes Chinon liefert, in der Wärme ein »Nitro-chinon«, das offenbar ein Hydrat ist, da es durch schweflige Säure zu einem violetten Körper, der nach Analogie zu den »Nitro-hydrochinon-hydraten« gehört, reduziert wird.

Eingehend verfolgten wir diese Reaktionen bei dem ähnlichen, aber leichter zugänglichen Äthoxy-dihydro-brucinolon. Mit kalter Salpetersäure entstand ein leicht lösliches, rotes Chinon, das durch Chloroform als gelbrotes Harz ausgezogen werden konnte. Schweflige Säure verwandelte es in gleichfalls amorphe, farblose Flocken. Hingegen bildeten sich mit salzaurem Semicarbazid orangefarbene Nadeln des Monosemicarbazons: $C_{21}H_{22}O_6N_2 \rightarrow C_{22}H_{25}O_6N_5$.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure ging das Chinon weiter in das Hydrat eines Nitro-chinons über: $C_{21}H_{22}O_6N_2 \rightarrow C_{21}H_{23}O_9N_3$, das sich krystallisiert und in guter Ausbeute gewinnen ließ. Dieser Körper unterscheidet sich von den in der gleichen Weise entstehenden und sonst analogen Nitro-chinonen, $C_{19}H_{15}O_7N_3$, aus Brucinolon¹⁾, Krypto-²⁾ und Isobrucinolon³⁾ nur durch die Mehraufnahme von einem Molekül Wasser. Diese Verschiedenheit bedingt aber ein wesentlich anderes Verhalten bei der Behandlung mit schwefliger Säure. Zwar werden in allen Fällen 2 H-Atome aufgenommen, aber nur bei den Nitro-chinonen $C_{19}H_{15}O_7N_3$ erhält man beständige, gelbe Hydrochinone, während im Gegensatze dazu das Nitrochinon-hydrat aus Äthoxy-dihydro-brucinolon ein dunkelviolettes Hydrochinon lieferte. Es besteht hierin durchaus Verwandtschaft mit den anderen violetten Produkten aus Nitro-chinonen der Brucin-Reihe, die sich stets aus Nitrokörpern gebildet haben, die unter Aufnahme von einem Molekül Wasser entstanden sind. Der vorliegende Fall, wo von ganz ähnlichen Körpern sowohl die Nitro-chinone ohne wie die mit Wasser bekannt sind, stützt die Annahme der Rolle, die dem angelagerten Wasser bei der violetten Farbreaktion zugeschrieben worden ist. Nach der

¹⁾ B. 45, 210 [1912]. ²⁾ B. 54, 2185 [1921]. ³⁾ B. 45, 3418 [1912]

Theorie darüber¹⁾ soll sich das zunächst entstehende gelbe Nitro-hydrochinon durch Umlagerung in ein neues Chinon verwandeln, wobei der wandernde Wasserstoff von der Imido-gruppe geliefert wird, die sich durch Hydrolyse der auch in den wasserfreien Chinonen noch vorhandenen Gruppe: :N.CO. zu: :NH HO₂C. bildet:



Zum Nachweis des Carboxyls in dem »Nitro-chinon-hydrat« wurde der (amorphe) Äthylester dargestellt; in den violetten Körper konnte gleichfalls nur ein Alkyl eingeführt werden. Die Isonitrogruppe hat sich also offenbar nicht verestert, während dies in anderen Beispielen²⁾ der Fall gewesen war. Es ist hier allerdings noch die Möglichkeit einer Lactonbildung mit dem vorhandenen alkoholischen Hydroxyl gegeben. Einige Analysen des Äthylesters sprechen dafür; doch möchten wir auf sie, bei der amorphen und unreinen Beschaffenheit des Produktes keinen großen Wert legen. Die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das violette Hydrochinon verlief hingegen normal. Es wurde unter Rückisomerisierung aus NH und CO₂H Wasser abgespalten, und damit verschwand die violette Farbe, indem die gelbe an ihre Stelle trat. Zugleich wurden drei Acetylreste aufgenommen: durch die beiden phenolischen und das alkoholische Hydroxyl.

Beschreibung der Versuche.

Brucinolon und methylalkoholisches Kali.

4 g Spaltungs-Brucinolon oder sein Acetyl-derivat nahm man in 140 ccm heißem Methylalkohol von 96% auf, mischte mit 4 g Kali in 60 ccm des gleichen Mittels und kochte $\frac{1}{4}$ Stde. Dann engte man im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ ein, verdünnte mit Wasser und zog mit Chloroform aus. Dessen Rückstand gab aus 30 ccm Methylalkohol

¹⁾ B. 55, 726 [1922].

²⁾ B. 55, 730, 1253 [1922].

2—3 g Krystalle in einigen Fraktionen und außerdem nur 0.3 g von dem in Benzol und Alkohol schwer löslichen Brucinolon-*b*.

Es wurden beobachtet: farblose, derbe Krystalle, die bei 80—84° schmolzen und, höher erhitzt, nicht wieder fest wurden. Ihre Menge war bei den ersten Versuchen etwa 1/3, bei den späteren nur noch gering. Weitere Büschel von Nadeln mit dem Schmp. gegen 200° und Büschel von Prismen, die bei etwa 70° stark sinterten oder schmolzen, bei 100° aufschäumten und wieder fest wurden. Besonders wenn vorher getrocknet, zeigten sie dann Sintern bei 130—140° und den Schmp. 200—202°, stellen also ein Hydrat dieses Körpers dar.

Methoxy-dihydro-brucinolon.

Den bei 80° schmelzenden Stoff löste man aus heißem Methylalkohol zu derben, klaren Prismen vom Schmp. 82—84° um.

Sie wurden unter 15 mm zuerst über siedendem Aceton, dann über Alkohol getrocknet.

$C_{22}H_{26}O_6N_2 + 3H_2O$ (468). Ber. H_2O 11.54. Gef. H_2O (?) 11.36.
 $C_{22}H_{26}O_6N_2$ (414). Ber. C 63.77, H 6.28, $(OCH_3)_3$ 22.46.
Gef. » 63.74, » 6.51, » 22.48.

Der Äther ist in Aceton, Chloroform, Eisessig leicht löslich, ziemlich leicht in Essigester, Benzol und warmem Äther. Aus heißem Wasser, worin er leicht löslich ist, erhält man kurze, derbe Prismen oder Tafeln vom Schmp. 82°. Die Lösung in Eisessig hatte:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-1.03^\circ \times 200}{3.86 \times 1.06} = -50.3^\circ.$$

Die Oxydation des Äthers mit Permanganat in Aceton lieferte nur undefinierbare Stoffe; ein großer Teil wurde unverändert zurückgewonnen (Schmp. 82—84°; $\alpha = -51.5^\circ$).

Acetyl-methoxy-dihydro-brucinolon.

1 g des Methyläthers wurde bei 100° 1 Stde. acetyliert. Die Verarbeitung ergab 0.95 g oder 86% d. Th. an Ester.

Durch Umlösen aus 35 R.-Tl. heißem Alkohol erhielt man 2/3 farblose lange Prismen, die von 258° an stark sinterten und bei 270° ganz geschmolzen waren. Bei 100° verloren sie nichts.

$C_{24}H_{28}O_7N_2$ (456). Ber. C 63.13, H 6.18.
Gef. » 63.03, » 6.31.

Der Körper ist in Chloroform leicht löslich, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Methylalkohol, Benzol, Essigester, sehr schwer in Äther und heißem Wasser.

In Eisessig zeigte er:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-1.2^0 \times 200}{2.473 \times 1.06} = -91.5^0.$$

Die freie getrocknete Methoxyverbindung gab, mit 5-n. Salpetersäure 1 Stde. auf 50—60° erwärmt, etwa 20% eines rotgelben krystallinischen Körpers. Er war offenbar das »Nitrochinon-hydrat«, $C_{20}H_{21}O_9N_2$. Mit schwefliger Säure ging er zuerst gelb in Lösung. Die Flüssigkeit nahm aber weiter eine tiefviolette Farbe an.

Mischprodukt, Schmp. 200—202°.

Dieses meist fast ausschließlich isolierte Produkt wurde für die Analyse aus 8—10 R.-Tln. absolut. heißem Alkohol umkristallisiert. Man erhielt glänzende Blättchen und Büschel von Nadeln, die von 190° an sinterten und bei 200—202° schmolzen. Sie waren in Aceton und Essigester ziemlich löslich, schwer in Benzol.

Bei 100° und 15 mm verloren sie nur 0.5—0.8%.

$C_{22}H_{26}O_6N_2$ (414). Ber. C 63.77, H 6.28, $(OCH_3)_3$ 22.46.

$C_{21}H_{22}O_5N_2$ (382). » » 65.97, » 5.76, $(OCH_3)_2$ 16.22.

Gef. C 64.36, 64.88, 64.82, 64.70, H 6.37, 6.32, 5.82, 6.02, OCH_3 19.22, 18.41, 17.51.

Der Stoff zeigte in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{-2.65^0 \times 200}{4.67 \times 1.06} = -107^0 \text{ (I.)}, -106.4^0 \text{ (II.)},$$

und das Molekulargewicht

$$= \frac{-39^0 \times 100 \times 0.0502}{0.05 \times 10.52} = 371 \text{ (I.)}, 432 \text{ (II.)}.$$

Durch wiederholtes Umlösen aus wenig heißem Wasser erhielt man glänzende, flache Nadeln oder Blättchen, die bei 70° schmolzen, bei 100—105° Dampf abgaben, erstarnten und bei 200—202° wieder flüssig wurden. Lufttrocken enthielten sie 9—19%. Wasser. Wasserfrei zeigten sie $[\alpha]_D^{18} = -107.5^0$. Ihr Gehalt an C war 64.43%, an H 6.14%. Dasselbe Hydrat krystallisiert auch aus Alkoholen, die Wasser enthalten.

Zerlegung des Mischproduktes durch Acetylierung.

Man erwärme 2 g mit 20 ccm Acetanhydrid und 0.4 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stde. auf 100°. Die wie sonst isolierten Produkte nahm man in ziemlich viel Essigester auf. Die bald erfolgende Abscheidung löste man aus 30 R.-Tln. Alkohol zu Prismen vom Schmelzbereich 258—270° um.

Ihre Analyse gab die Zahlen des acetylierten Methyläthers, der $\alpha = -91.5^0$ hat.

$C_{24}H_{28}O_7N_2$ (456). Ber. C 63.16, H 6.18.
Gef. » 63.07, » 6.28.

Auch die gleiche Drehung in Eisessig wurde gefunden.

$$[\alpha]_D^{15} = -92.5^\circ \text{ (I.), } -89.4^\circ \text{ (II.).}$$

Der Essigester gab beim Eindunsten eine starke Krystallisation vom Schmp. 231°. Aus 7 R.-Tln. Alkohol erhielt man sie in Prismen und Körnern, die man mechanisch trennte. Die durch Umlösen aus Alkohol nicht völlig gereinigten Prismen schmolzen um 250° und hatten $\alpha = -95.5^\circ$. Die Körner kamen aus Alkohol als kurze Prismen (Schmp. 271—273°) heraus. Sie hatten in Eisessig:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{-2.80^\circ \times 200}{2.65 \times 1.06} = -200^\circ.$$

Es lag also Acetyl-krypto-brucinolon ($\alpha = -199.5^\circ$) vor.

Die Ausbeute an beiden Stoffen war etwa je 30%. Es ist deshalb möglich, daß der Mischkörper noch einen weiteren Stoff enthält.

Die Mischung von Äther und Krypto-brucinolon scheint den Körper 202° nicht zu geben. $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen des Mischkörpers in der Weise, wie er mit Kali in Methylalkohol dargestellt war, ließ 60% davon unverändert, der Rest war zersetzt.

Krypto-brucinolon und Ammoniak.

0.5 g erhielt man mit 15 ccm Methylalkohol-Ammoniak im Rohr 3 Stdn. auf 100°. Dann verdampfte man im Vakuum, nahm den Rückstand in 500 ccm *n*. HCl völlig auf und entfernte durch Auschloroformen geringe Mengen dunkles Harz.

Die Salzsäure versetzte man mit Ammoniak, zog mit Chloroform aus und brachte dessen Rückstand durch Anreiben mit 5-*n*. Säure zur Krystallisation. Die erhaltenen farblosen Prismen (0.15—0.2 g) waren nach ihrem ganzen Verhalten identisch mit dem salzsauren Salz der Base $C_{21}H_{25}O_5N_3$ ¹⁾, die durch Ammoniak aus rohem Acetyl-brucinolon in weit geringerer Ausbeute entstanden war. Sie scheint auch dort aus einem Gehalt an Krypto-brucinolon bzw. dessen Ester zu stammen. Dies beweist folgender Versuch: Wäßrige alkoholische Mutterlaugen von der Krystallisation des rohen Acetyl-brucinolons dampfte man im Vakuum zur Trockene und erhielt 6 g des harzigen Rückstandes mit 180 ccm Methylalkohol-Ammoniak 3 Stdn. auf 100°. Nach dem Abfiltrieren von etwas Brucinolon trennte man in basische und neutrale Stoffe. Aus den ersten wurden 2 g Salz $C_{21}H_{25}O_5N_3$, HCl isoliert. Die neutralen 2.1 g kochte man mit Methylalkohol und Tierkohle auf. In der Kälte erhielt man 0.45 g Krystalle vom

¹⁾ B. 47, 379 [1914].

Schmp. 177—180°. Er wurde durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol auf 187—189° gebracht und die Drehung in Eisessig auf —142°. Krypto-brucinolon schmilzt bei 190—192° und zeigt $\alpha = -149^\circ$ bis -151° . Als Verunreinigung kommt das schwerer lösliche Brucinolon in Betracht, wovon mehr in Fraktion II und III (0.3 g) zu sein schien.

Verbindung der Base $C_{21}H_{25}O_5N_3$ mit Phenylisocyanat.

0.5 g der Base in Chloroform wurden mit einer Lösung von 2 Mol. Phenylisocyanat (0.3 g) in Chloroform vermischt. Die Lösung erwärme sich. Man ließ über Nacht stehen, dampfte ab und versetzte den zurückbleibenden Sirup mit etwas Äther. Beim Reiben bildet sich ein weißes Krystallmehl (0.6 g). Dieses wurde mehrere Male mit Äther ausgekocht, um Diphenyl-harnstoff zu entfernen. Der Rückstand wurde aus warmem Essigester zu kleinen Prismen umkristallisiert: 0.3 g, Schmp. 200°.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° und 15 mm über P_2O_5 6%.
 $C_{28}H_{30}O_6N_4$ (518). Ber. C 61.86, H 5.79.
 Gef. » 65.26, 65.19, » 6.32, 6.07.

Mischprodukt und Ammoniak.

2 g des bei 202° schmelzenden Stoffes wurden mit 60 ccm Ammoniak in Methylalkohol 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Eindampfen im Vakuum trennte man wieder mit *n*-HCl und Chloroform. Aus der Säure zog man die Base nach Zusatz von Ammoniak durch Chloroform aus, und führte dessen Rückstand mit 5-*n*. HCl in das Salz $C_{21}H_{25}O_5N_3$, HCl über: 1.15 g.

Das neutrale Harz, 0.75 g, gab aus Methylalkohol 0.46 g Büschel von Prismen, die bei 70° schmolzen. Nach einem Verlust von 10% (bei 100° im Vakuum) sinterten sie von 110° ab, schmolzen bei 130° und nach Erstarren wieder bei 195°. Die 2.56-proz. Lösung in Eisessig zeigte $[\alpha]_D^{18} = -107.4^\circ$.

Die zweite Fraktion, 0.27 g, Prismen vom Schmp. 70°, erhielt man nochmals 9 Stdn. mit Ammoniak. Man erhielt wieder 0.14 g Hydrochlorid und nicht krystallisierendes Harz. Auch sofortiges 9-stündigtes Erhitzen lieferte nur 60% Hydrochlorid und etwa 10% Ausgangskörper. Das Methoxy-dihydro-brucinolon, das unangegriffen zurückbleiben sollte, wurde in keinem Falle beobachtet. Nach $1/2$ -ständiger Einwirkung von konz. Salzsäure bei 100° auf den Mischkörper und Wegdampfen der Säure wurden ebenfalls 50% unverändert zurückgewonnen.

»Chinon« aus Äthoxy-dihydro-brucinolon und Monosemicarbazone davon.

0.4 g des Äthers gaben bei 0° mit 4 ccm 5-*n*. Salpetersäure eine dunkelrote Lösung, woraus sich jedoch, auch nach dem Ver-

dünnen, nichts abschied. Durch Ausschütteln mit Chloroform konnte jedoch das Chinon als gelbrotes Harz isoliert werden.

Da seine Krystallisation nicht gelang, wurde es mit 10 ccm Wasser und 0.3 g salzsaurem Semicarbazid digeriert, wobei es sich langsam in die orangefarbenen Flocken des Semicarbazons umsetzte. Man ließ über Nacht stehen, saugte ab und löste den Niederschlag in 160 ccm heißem Wasser unter Vermeidung des Kochens. Die klar filtrierte Lösung schied sehr langsam 0.2 g mikroskopisch feine, orangefarbene Nadelbüschel ab.

Man trocknete sie bei 100° und 15 min über P₂O₅. Der Verlust war 6.1%.

C₂₂H₂₅O₆N₅ (455). Ber. C 58.02, H 5.49.
Gef. » 57.81, » 5.68.

Der Körper verändert sich von 211° an und schmilzt bei 240° unter geringer Färbung.

Das freie Chinon wurde durch Schwefeldioxyd zu farblosen, amorphen Flocken reduziert, die ebenso wenig wie ihr Acetyl-derivat zum Krystallisieren zu bringen waren.

»Nitro-chinon-hydrat« aus Äthoxy-dihydro-brucinolon und Monosemicarazon davon.

Man löste 0.5 g Substanz, die bei 100° getrocknet sein muß, in 5 ccm 5-n. Salpetersäure und erwärmte 1/2 Stde. auf 50—60°. Das Chinon krystallisierte besonders auf Impfen schon nach 10 Min. in kurzen, spitzigen Blättchen aus. Man saugte in der Kälte nach Verdünnen mit 5 g Wasser ab. Die Ausbeute war etwa 0.3 g und stieg bei Verwendung von nur 2.5 ccm Säure auf 70—80%.

Für die Analyse löste man bei 0° in 3 ccm 14-n. Salpetersäure und fällte durch Zugabe von 12 ccm Eiswasser wieder goldgelbe Blättchen.

Sie verloren bei 100° im Vakuum 2.65 und 2.3%.

C₂₁H₂₃O₉N₃ (461). Ber. C 54.67, H 5.0.
Gef. » 54.48, » 5.34.

Bei gelindem Erwärmen von 0.15 g Chinon-hydrat mit 10 ccm Wasser und 0.15 g salzsaurem Semicarbazid erhielt man 0.12 g haarfeine, hellgelbe Nadeln des Semicarbazons.

Es verlor bei 100° 7.97%.

C₂₂H₂₆O₉N₆ (518). Ber. C 50.97, H 5.02.
Gef. » 50.99, » 5.40.

Die Veresterung des Chinon-hydats durch 1/4-stündiges Kochen mit 100 R.-Th. alkoholischer Salzsäure lieferte beim Eindampfen einen amorphen braunen Stoff, der in Chloroform durch Schütteln mit Wasser ausgewaschen wurde. Der Rückstand des Chloroforms verlor bei 60° und 100° im Vakuum

im ganzen 12 %. Nach der Zeiselschen Probe lag ein unreiner Mono-ester des Äthers vor.

$C_{23}H_{27}O_9N_3$ (483). $(OC_2H_5)_2$. Ber. 18.64. Gef. 16.69.

»Nitro-hydrochinon-hydrat.«

0.5 g Nitro-chinon-hydrat wurden in 50 ccm Wasser bei 15° mit Schwefeldioxyd behandelt. Nach 30 Min. kühlte man die gelbe Lösung in Eis und bewirkte durch Reiben die Abscheidung einer geringen Menge gelber, nicht deutlich krystallisierter Substanz¹⁾. Bei umkristallisiertem Chinon wurde sie jedoch nicht beobachtet. Sie behielt die gelbe Farbe auch beim Erwärmen mit schwefliger Säure. Das Filtrat wurde nach und nach braun und violett und hatte nach 3 Tagen 0.25 g eines dunkelvioletten, krystallinischen Körpers ausgeschieden, dessen Form wegen der Farbe und Dru- senbildung nicht zu erkennen war. Schneller geht die Reaktion beim Erhitzen auf 100°, wo der Körper aber zunächst als öliges Harz fällt. Aus dem violetten Filtrat lässt sich der Rest durch Ausziehen mit Chloroform gewinnen, das ihn als amorphes, dun- kelviolettes Pulver hinterlässt.

Das Produkt verlor bei 78° und 100° unter 15 mm 8.4 %.

$C_{21}H_{25}O_9N_3$ (463). Ber. C 54.40, H 5.40.

Gef. » 54.35, » 5.49.

Der Körper ist in organischen Mitteln wie Aceton, Essig-ester ziemlich löslich, leicht in Chloroform, in Wasser und Alko- hol nur schwer unter baldiger Farbänderung.

Er schmilzt um 185° schwankend, unter Gasentwicklung.

Als Zwischenprodukt bei der Darstellung und der Rückoxydation durch Luft wurden grüne Prismen beobachtet.

Veresterung des »Nitro-hydrochinon-hydrats.«

Die Behandlung mit starker methylalkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von etwas Schwefeldioxyd und die Verarbeitung wie beim Nitrochinon-hydrat gab 60% eines violetten, amorphen Stoffes. Er verlor bei 60° und 100° im Vakuum 18%.

0.0893 g Sbst.: 0.0810 g AgJ.

$C_{22}H_{27}O_9N_3$ (477). $OC_3 + OC_2H_5$. Ber. 15.93. Gef. 15.22.

¹⁾ Das gelbe Hydrochinon ließ sich aus 30 R.-Tin. gewöhnlichem Alkohol zu gelben Prismen umkristallisieren, die lufttrocken bei 100° im Vakuum 1.1% verloren und nach der Zeiselschen Probe frei von Alkoxyl waren. Es handelt sich demnach um das Nitrohydrochinon (B. 34, 2185 [1921]) aus Krypto-brucinolon, das von der Darstellung her das Athoxy-dihydrobrucinolon verunreinigen kann.

$\frac{1}{4}$ -stündig Kochen mit äthylalkoholischer Salzsäure (110 R.-Tln.) führte ebenfalls zu einem amorphen, violetten Stoff ($\frac{3}{4}$).

Er verlor bei 60° und 100° im Vakuum 8.6—14 %.

$C_{23}H_{29}O_9N_3$ (491). $(OC_2H_5)_2$. Ber. 18.32. Gef. 17.39.

Auch 1- oder 2-stündig Kochen mit halbgesättigtem Alkohol gab nur Produkte mit 19.7 und 16.9 % OC_2H_5 .

Triacetyl derivat des »Nitro-hydrochinon».«

0.5 g violetter Körper wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.2 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stde. im Wasserstoff-Strom auf 100° erhitzt. Die rotgelbe Lösung dunstete man im Exsiccator über Kali ein und verrieb mit kaltem Wasser. Es blieben 0.55 g darin unlösliche, orangefarbene Prismen. In Aceton und Chloroform waren sie leicht löslich.

Für die Analyse pulverte man und wusch nochmals gründlich mit Wasser aus.

Der Verlust bei 78° und 100° im Vakuum war 6 %.

$C_{27}H_{29}O_{11}N_3$ (571). Ber. C 56.74, H 5.08, N 7.36.

Gef. » 56.38, 57.08, » 5.60, 5.10, » 7.10, 7.55.

Der Körper sinterte und schmolz unter Braunfärbung bei 175 — 180° . Auf Zusatz von Kalilauge wurde er violett, auch Kochen mit bromwasserstoff-schwefliger Säure gab die gleiche Farbe.

410. Hermann Leuchs und Rudolf Nitschke: Über die Darstellung von Methoxy- und Äthoxy-dihydro-strychninolon, von Strychninolon-*c* und über dessen Oxydation. (Über Strychnos-Alkaloide, XXXVI.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1922.)

Das Strychninolon $C_{19}H_{18}O_3N_2$ (*a*-Form) setzt sich mit heißem methyl- oder äthylalkoholischem Kali in ähnlicher Weise um, wie das Brucinolon-*b* oder dessen gewöhnlich verwendeter Essigester¹⁾. Man kann dabei einen zunächst erfolgenden Übergang in die *b*-Form annehmen, den das Strychninolon-*a*, wie nachgewiesen²⁾, schon in der Kälte durch *n*-NaOH erleidet. Die dadurch verschobene C:C-Bindung lagert dann ein Molekül Alkohol an, zu den Körpern $C_{20}H_{22}O_4N_2$, dem Methoxy-dihydro-strychninolon, und $C_{21}H_{24}O_4N_2$, dem entsprechenden Äthyläther. Von diesen wurde das Methoxyderivat nur als Harz isoliert, das sich aber

1) B. 54, 2180 [1921].

2) B. 52, 1445 [1919].