

## 422. Ernst Späth und Georg Koller: Die Synthese des Ricinins.

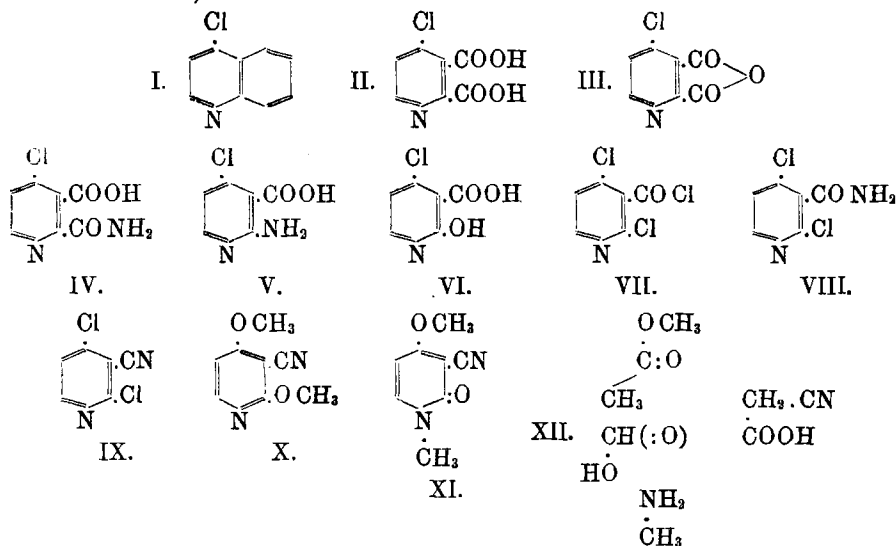
[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1923.)

Durch eine Reihe eindeutiger Abbaureaktionen konnten vor kurzem E. Späth und G. Koller<sup>1)</sup> zeigen, daß dem Ricinin, dem Alkaloid der Ricinuspflanze, die Konstitution XI zukommt. Dieses Ergebnis wurde durch die Synthese des Ricinidins, eines einfachen Abkömmlings des Ricinins, weiter gefestigt. Um aber eine abschließende Klärung der Konstitution des Ricinins zu erzielen, haben wir versucht, die Synthese dieses Pflanzenstoffes durchzuführen.

Erfolglos war zunächst, das leicht zugängliche 1-Methyl-4-methoxy-2-pyridon über eine Monobromverbindung in ein Cyanid überzuführen, das unter der Annahme, daß das Bromatom an der Stelle 3 eingetreten war, mit dem Ricinin identisch sein konnte. Ebenso wenig gelang es, aus 1-Methyl-3-cyan-2-pyridon, das wir in einer früheren Arbeiten synthetisch gewonnen hatten, durch Bromierung und durch Ersatz des Bromatoms gegen eine Hydroxylgruppe die sogenannte Ricininsäure zu erhalten. Schließlich war es nicht möglich, Formyl-essigester, Ammoniak und Malonester derart zu kondensieren, daß hierbei der 2,4-Dioxy-pyridin-3-carbonsäure-ester entstanden wäre. Die mittels Amino-crotonsäure-ester und Malonsäure-ester zu erzielende Umsetzung verläuft wie bekannt<sup>2)</sup> ziemlich glatt und ergibt den 2,4-Dioxy-6-methyl-pyridin-3-carbonsäure-ester, dessen Methylgruppe aber nicht gegen Wasserstoff ersetzt werden konnte.

Erfolgreich war der durch folgende Formelreihe skizzierte Weg (I → II → .... → XI):



Das Ausgangsmaterial, 4-Chlor-chinolin (I), war aus Cinchoninsäure, die man entweder aus Cinchonin durch Oxydation oder durch die neue ausgezeichnete Synthese nach Kaufmann<sup>3)</sup> aus Chinolin darstellen

<sup>1)</sup> B. 56, 880 [1923]. Siehe auch E. Späth und E. Tschelnitz, M. 42, 251 [1921].

<sup>2)</sup> E. Knoevenagel und A. Fries, B. 31, 768 [1898].

<sup>3)</sup> B. 51, 116 [1918].

kann, nach den von Wenzel<sup>4)</sup> vorgenommenen Umwandlungen gut erhältlich. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde das 4-Chlor-chinolin genau so wie Chinolin oder Lepidin am Benzolkern angegriffen, und es entstand mit ungefähr 35% Ausbeute die 4-Chlor-pyridin-2.3-dicarbonsäure (II). Im Gegensatz zu diesem Oxydationsergebnis wird bekanntlich 3-Methyl-chinolin durch Kaliumpermanganat zerstört, während das 2-Methyl-chinolin Derivate des Benzols liefert. Aus der erhaltenen 4-Chlor-pyridin-2.3-dicarbonsäure entstand beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid das 4-Chlor-pyridin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid (III), das durch Einwirken von trockenem Ammoniakgas in das Ammoniumsalz der an der Stelle 2 amidierten 4-Chlor-pyridin-2.3-dicarbonsäure (IV) überging. Wenn man diese Verbindung dem Hofmannschen Säure-amid-Abbau unterwirft, erhält man die 2-Amino-4-chlor-pyridin-3-carbonsäure (V), die durch Diazotieren in verdünnt-schwefelsaurer Lösung in die 2-Oxy-4-chlor-pyridin-3-carbonsäure (VI) übergeht. Die Konstitution dieser Verbindung, die möglicherweise als 3-Oxy-4-chlor-pyridin-2-carbonsäure vorliegen konnte, wurde dadurch bewiesen, daß aus dieser Säure durch Ersatz des Cl-Atoms gegen Wasserstoff die schon bekannte 2-Oxy-pyridin-3-carbonsäure und daraus durch trockne Destillation unter Abspaltung von Kohlendioxyd 2-Oxy-pyridin erhalten wurde. Die Methylierungsversuche mit der 2-Oxy-4-chlor-pyridin-3-carbonsäure verliefen nicht sehr glatt. Weder Diazomethan noch Einwirkung von Jodmethyl auf das Disilbersalz der Säure führten zum erwünschten Ziele. Wir wollen jedoch diese Versuche nicht als abschließend bezeichnen. Indessen konnten die Schwierigkeiten überwunden werden, als wir die genannte Chlor-oxy-säure mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid erhitzen, hierdurch die Hydroxylgruppe gegen ein Cl-Atom austauschten und dann durch Einwirken von trockenem Ammoniakgas auf das gleichzeitig gebildete Säurechlorid (VII) das Amid der 2.4-Dichlor-pyridin-3-carbonsäure (VIII) darstellten. Diese Verbindung gab mit Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung in guter Ausbeute ein Nitril, dem sicher die Konstitution eines 2.4-Dichlor-3-cyan-pyridins (IX) zukommen mußte. Die beiden Cl-Atome dieser Verbindung lassen sich durch Erhitzen mit Natrium-methylat leicht gegen Methoxylgruppen austauschen, und zwar so, daß der Cyanrest in der Hauptsache unangegriffen bleibt. Das nun gewonnene 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin (X) gibt beim Erhitzen mit Jodmethyl wahrscheinlich nach intermediärer Bildung eines unbeständigen Jodmethylates eine Verbindung, die in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Ricinin identisch war. Auf Grund dieser Synthese kommt dem Ricinin je nach der Art der Abspaltung von Jodmethyl aus dem als Zwischenprodukt gebildeten Jodmethylat entweder die Konstitution eines 3-Cyan-4-methoxy-1-methyl-2-pyridons oder eines 2-Methoxy-3-cyan-1-methyl-4-pyridons zu. Da wir aber in einer der früheren Arbeiten ein Abbauprodukt des Ricinins als 4-Methoxy-1-methyl-2-pyridon sicher erkannt haben, ist die erstere Formel (XI) als verlässliche Konstitution des Ricinins anzusehen.

Die durch Abbau und Synthese festgestellte Formel des Ricinins ist aus mehrfachen Gründen von einigem Interesse. Einmal weil in ihr ähnlich wie im letzthin aufgeklärten Echinopsin<sup>5)</sup> und wie im Cytisin<sup>6)</sup> ein Pyridon-

4) M. 15, 457 [1894].

5) E. Späth und A. Kolbe, M. 44, 469 [1923].

6) E. Späth, M. 40, 15 [1919].

Komplex vorkommt, der bisher in Alkaloiden noch nicht aufgefunden worden ist. Die von mehreren Seiten ausgesprochene Ansicht, daß im Strychnin ein Pyridon-Kern vorhanden sei, halten wir nicht für wahrscheinlich, weil Strychnin die Farbenreaktionen der Pyridone nicht zeigt, und weil die Pyridone nicht so wie Strychnin beim Erhitzen mit alkohol. Natronlauge eine Überführung in Amino-säuren geben. Jedenfalls dürfte im Strychnin ein partiell oder vollständig hydriertes Pyridon oder Pyrrolidon vorhanden sein. Bemerkenswert ist auch das Vorkommen des Cyanrestes im Ricinin, der bekanntlich bisher fast nur bei glucosidischen Verbindungen in der Natur beobachtet worden ist.

Man könnte auch die Vermutung aussprechen, daß die Entstehung des Ricinins in der Pflanze im Sinne des Schemas XII  $\rightarrow$  XI verläuft, wobei Stoffe zur Verwendung gelangen, die bereits in der Pflanze aufgefunden worden sind oder möglicherweise darin vorkommen. Wir legen aber diesen Überlegungen, so plausibel sie auch scheinen, keine besondere Bedeutung bei. Denn es ist klar, daß solche Schlüsse erst dann auf ihre Richtigkeit geprüft werden können, wenn die Physiologen die chemischen Vorgänge in der Pflanze schärfer erfaßt haben werden, oder wenn man wenigstens die Zwischenprodukte, welche voraussichtlich zum Aufbau eines Naturkörpers führen, eindeutig festgestellt haben wird.

### Beschreibung der Versuche.

#### Aufbauversuche des Ricinins aus Pyridonen.

Um einen Körper von der Konstitution des Ricinins synthetisch aufzubauen, wäre es denkbar gewesen, das Ricinidin, also das 1-Methyl-3-cyan-2-pyridon mit 1 Mol. Brom zu behandeln und das Gemisch der entstandenen Monobrom-Derivate durch Kochen mit Sodalösung zu zersetzen. Dasjenige Monobromprodukt, welches das Bromatom in Stellung 4 besaß, mußte hierbei nach unseren Erfahrungen beim 3-Cyan-4-chlor-1-methyl-2-pyridon leicht in Ricininsäure übergeführt werden.

Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Menge Ricinidin in wäßriger Lösung mit genau 1 Mol. Brom, das in reichlich Wasser gelöst war, versetzt, worauf rasch Entfärbung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeeengt, wobei sich eine krystallinische Masse ausschied, die bei 165–177° schmolz. Dieses Gemenge der Bromverbindungen haben wir nun 1½ Stdn. mit einer 5-proz. Pottasche-Lösung gekocht. Der aus dem Reaktionsgemisch erhaltene Körper vom Schmp. 287° war aber mit Ricininsäure nicht identisch.

Auch die Bromierung des 4-Oxy-1-methyl-2-pyridons und die darauf folgende Umsetzung mit Cyaniden führte nicht zum Ziele. 0,228 g des 4-Oxy-1-methyl-2-pyridons wurden in der notwendigen Menge Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Bromlösung versetzt, bis gerade 1 Mol. Brom aufgenommen war. Nachdem Entfärbung der Lösung eingetreten war, wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur eingeeengt. Hierbei schied sich eine krystallisierte Verbindung aus, die durch Umlösen aus wäßrigem Alkohol gereinigt wurde. Wir erhielten so 0,17 g einer einheitlichen Substanz mit dem Schmp. 219–219,5°. Die Verbindung gab weder beim Erhitzen mit Cyankalium in absol. Alkohol noch in benzolischer Lösung mit Silbercyanid bei 150–160° Ricininsäure.

#### Synthese des Ricinins aus 4-Chlor-chinolin (I).

Zunächst wurde 4-Chlor-chinolin mit Kaliumpermanganat zu 4-Chlor-pyridin-2,3-dicarbonsäure (II) oxydiert: 5 g 4-Chlor-chinolin wurden mit 100 ccm Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und portionsweise mit einer wäßrigen Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser in dem Maße versetzt, als Entfärbung eintrat. Während der Oxydation wurde ein Kohlendioxyd-Strom eingeleitet, um das freigewordene Ätzkali zu binden. Nach ungefähr 2 Stdn. war die Oxydation beendet. Nun wurde heiß abgeseugt, der Braunstein mit heißem Wasser ausgewaschen und das im Filtrat

noch vorhandene 4-Chlor-chinolin mit Wasserdampf übergetrieben. Darauf wurde mit Salzsäure sauer gemacht und im Vakuum bei 40—45° zur völligen Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde nun wiederholt mit absol. Alkohol heiß ausgezogen und der Alkohol hierauf im Vakuum entfernt. Es hinterblieb ein sirupöser Rückstand, der das Chlorhydrat der gesuchten Säure enthielt und der beim Versetzen mit Wasser allmählich die reine Säure krystallisiert abschied. Durch Eindampfen der Mutterlauge und neuerliches Versetzen mit wenig Wasser erhielten wir weitere Mengen der Säure. Die Ausbeute an der rohen Säure war 1.92 g. Sie läßt sich aus heißem Wasser umlösen und bildet dann schwach gelblich gefärbte, derbe Krystalle, welche im evakuierten Röhrchen beim raschen Erhitzen bei 173° unter Gasentwicklung schmolzen. Bei langsamem Erhitzen lag der Schmelzpunkt tiefer. Auf diese Weise wurden 70 g 4-Chlor-chinolin oxydiert.

0.1106 g Sbst.: 0.1703 g CO<sub>2</sub>, 0.0156 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. C 41.69, H 2.00. Gef. C 41.99, H 1.57.

Die 4-Chlor-pyridin-2,3-dicarbonsäure gibt beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid ziemlich glatt das entsprechende Anhydrid (III): 12.5 g der rohen 4-Chlor-pyridin-2,3-dicarbonsäure wurden mit 50 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid im Laufe einer Stunde auf 120° erhitzt. Hierauf wurde das Essigsäure-anhydrid im Vakuum abdestilliert und der krystallinische, leicht bräunliche Rückstand aus Benzol umgelöst. Es schieden sich hierbei weiße Nadeln aus, die 5.7 g wogen und bei 200—202° im evakuierten Röhrchen unter geringer Bräunung schmolzen. In der Mutterlauge waren noch größere Mengen des Anhydrids in etwas unreinerer Form enthalten. Im evakuierten Röhrchen sublimierte die Substanz schon langsam bei 100° in weißen Nadeln. Ähnlich wie das Chinolinsäure-anhydrid gibt auch diese Substanz beim Erhitzen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure ein Reaktionsprodukt, das beim Eintragen in Wasser und Versetzen mit Alkali eine deutlich gelbgrüne Fluorescenz gibt. Das Anhydrid zeigt die erwartete Zusammensetzung.

0.1261 g Sbst.: 0.2121 g CO<sub>2</sub>, 0.0153 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 45.79, H 1.09. Gef. C 45.87, H 1.35.

5.7 g des 4-Chlor-pyridin-2,3-dicarbonsäure-anhydrids wurden in heißem Benzol gelöst, rasch abgekühlt und sogleich trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Die Flüssigkeit trübte sich sofort und schied das Ammoniumsalz der Amidsäure (IV) als weiße Krystallmasse ab. Das Benzol wurde nun abgesaugt und die letzten Reste desselben im Vakuum entfernt. Die Substanz wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und vorsichtig tropfenweise mit Salzsäure versetzt, bis die Menge des Niederschlages sich nicht mehr vermehrte. Es fielen langsam seidenglänzende Nadelchen aus, die nach dem Reinigen über das Ammoniumsalz bei raschem Erhitzen bei 148—150° unter Gasentwicklung schmolzen. Die Ausbeute war 2.4 g.

0.1235 g Sbst.: 0.1894 g CO<sub>2</sub>, 0.0279 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 41.85, H 2.51. Gef. C 41.82, H 2.63.

Durch Einwirkung von Bromlauge erhielt man aus dieser Verbindung die 2-Amino-4-chlor-pyridin-3-carbonsäure (V): 1 g der erhaltenen 4-Chlor-chinolinamidsäure wurde in 10 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst, mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit einer Bromlauge, die aus 25 ccm Wasser, 2 g Brom und 1 g Natronlauge bereitet worden war, versetzt. Die hierbei auftretende Gasentwicklung rührt wahrscheinlich von Stickstoff her,

der infolge teilweiser Verseifung des Säure-amides zu Ammoniak durch die Einwirkung von Bromlauge entstanden war. Nun wurde eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde in das Reaktionsprodukt Schwefeldioxyd eingeleitet, bis ein deutlicher Geruch bestehen blieb. Hierbei schied sich die 2-Amino-4-chlor-nicotinsäure in feinen weißen Krystallen aus. Die Ausbeute betrug 0.5 g. Die einmal über das Ammoniumsalz gereinigte Substanz zersetzte sich unter Aufblähen bei 173°. Die Analyse stimmte auf die angenommene Verbindung.

0.1324 g Sbst.: 0.2029 g CO<sub>2</sub>, 0.0353 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 41.74, H 2.92. Gef. C 41.79, H 2.98.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung wird die Aminogruppe in der erhaltenen Säure glatt gegen eine Hydroxylgruppe ausgetauscht: 1 g der Amino-säure wurde mit 20 ccm Wasser und 0.8 g konz. Schwefelsäure erwärmt, bis Lösung eingetreten war, und mit 30 ccm Wasser verdünnt. Dann wurde sogleich eine Lösung von 0.5 g Natriumnitrit in 12 ccm Wasser hinzugefügt. Es trat sofort Gasentwicklung ein, die beim Erwärmen lebhafter wurde. Bald schieden sich weiße Nadelchen aus, die sich beim Abkühlen noch vermehrten. Die Ausbeute an Oxy-säure war 0.7 g. Die Verbindung schmolz roh bei 217° unter Zersetzung und nach dem Umlösen aus Wasser bei 220°. Die Konstitution dieser Verbindung haben wir einerseits durch Überführung in die bekannte 2-Oxy-pyridin-3-carbonsäure, andererseits durch Bildung von 2-Oxy-pyridin durch Kohlendioxyd-Abspaltung bewiesen.

0.05 g der Chlor-oxy-säure wurden in 20 ccm Äthylalkohol in einer Hydrier-Ente mit Palladium-Bariumsulfat im Wasserstoff-Strome 3 Stdn. geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde klar filtriert. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels und Versetzen mit wenig Wasser erhielt man Krystalle, die im evakuierten Röhrchen bei 247—249° unter Zersetzung schmolzen und mit 2-Oxy-pyridin-3-carbonsäure vom Schmp. 253° keine Änderung des Schmelzpunktes zeigten. Ein Teil der durch katalytische Reduktion erhaltenen Säure wurde im Röhrchen destilliert und das weiße krystallinisch erstarrende Produkt 2-mal im Vakuum sublimiert. Wir lösten diese Verbindung in Äther und versetzten mit einer ätherischen Sublimatlösung. Sogleich fielen glänzende, weiße Nadelchen aus, die bei 191—192° schmolzen und somit denselben Schmelzpunkt zeigten wie das Quecksilberdoppelsalz des 2-Oxy-pyridins.

Wir haben nun versucht, die Methylierung der 2-Oxy-4-chlor-nicotinsäure durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Disilbersalz oder durch Umsetzung der freien Säure mit Diazo-methan vorzunehmen, ohne aber gute Erfolge zu erzielen. Daher haben wir die freie Hydroxylgruppe durch ein Chloratom ersetzt, und nun konnten wir in glatter Reaktionsfolge zum Ricinin gelangen.

3 g der 2-Oxy-4-chlor-pyridin-3-carbonsäure wurden mit 20 ccm Phosphoroxychlorid und 3.6 g Phosphorpentachlorid 3 Stdn. im kochenden Wasserbad erhitzt und nach neuerlichem Eintragen von 3.6 g Phosphorpentachlorid weitere 3 Stdn. erwärmt. Die Phosphorchloride wurden im Vakuum bei gelinder Temperatur abgetrieben, und der Rückstand wurde nach dem Übersichten mit wasserfreiem Benzol unter Kühlung mit trockenem Ammoniakgas behandelt. Schließlich wurde noch konz. wäßriges Ammoniak hinzugefügt, um die Reste des Chlorids in das Amid überzuführen. Nun

wurde durch gelindes Erwärmen im Vakuum vom Benzol und vom überschüssigen Ammoniak befreit und hierauf wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Amid (VIII), das nur schwer in das Chloroform hineinging, wurde in einer Ausbeute von 3 g erhalten. Das Rohprodukt schmolz bei 182° unter Gasentwicklung und nach einmaligem Sublimieren im Vakuum bei 181—182°. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich und bildet farblose Krystalle.

0.0655 g Sbst.: 0.0994 g AgCl.

$C_6H_4ON_2Cl_2$ . Ber. Cl 37.13. Gef. Cl 37.40.

Die Umwandlung dieses Amids in das entsprechende Nitril (IX) gelang ziemlich leicht. 3 g des Amids wurden mit 25 ccm Phosphoroxychlorid 6 Stdn. im Rohre auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde langsam unter Kühlung in Wasser eingetragen und nach dem Alkalisieren mit Kaliumcarbonat wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Man erhielt so 2.3 g einer blätterig krystallinischen in Chloroform leicht löslichen Substanz, die nach einmaligem Sublimieren im Vakuum bei 112—113° schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Amid vom Schmp. 181—182° lag bei 105—109°.

0.0875 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 759 mm).

$C_6H_2N_2Cl_2$ . Ber. N 16.18. Gef. N 16.03.

Beim Erhitzen mit Natrium-methylat ließen sich die beiden Chloratome gegen Methoxylgruppen austauschen. 2.3 g des 2.4-Dichlor-3-cyan-pyridins wurden in 140 ccm absol. Methylalkohol gelöst und mit einer Auflösung von 1.26 g metallischem Natrium (3 Mole) in 30 ccm absol. Methylalkohol 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierbei schieden sich weiße Krusten aus, die wahrscheinlich Kochsalz waren. Nun wurde der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach dem Versetzen mit Wasser und nach dem Neutralisieren mit Kohlendioxyd wiederholt mit Chloroform ausgezogen. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein unscharf bei 130° schmelzendes Gemisch von 2 Substanzen zurück, welches durch fraktionierte Sublimation im Vakuum getrennt werden konnte. Der eine Teil sublimierte bei 100° (10 mm) und bildete derbe, weiße Krystalle vom Schmp. 145—146°. Eine zweite Fraktion sublimierte bei höherer Temperatur und schmolz bei 221—222°. Die Verbindung vom Schmp. 145—146° ist das gesuchte 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin (X). Diese Verbindung entstand in der Hauptsache, als wir auf 0.3105 g des 2.4-Dichlor-3-cyan-pyridins eine Auflösung von 0.136 g ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) metallisches Natrium in 22 ccm absol. Methylalkohol einwirken ließen, die Dauer des Versuches jedoch auf 5 Stdn. abkürzten. Die Ausbeute war dann 0.29 g der Verbindung vom Schmp. 145—146°.

0.0147 g Sbst.: 0.0419 g AgI (nach Zeisel).

$C_8H_8O_2N_2$ . Ber.  $OCH_3$  37.81. Gef.  $OCH_3$  37.62.

Die Fraktion vom Schmp. 220—221° haben wir nicht näher untersucht. Es ist möglich, daß in dieser Verbindung das dem Nitril entsprechende Amid vorliegt.

Die Umwandlung des 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridins in das 3-Cyan-4-methoxyl-1-methyl-2-pyridon (XI), das gemäß unserer früheren Untersuchung Ricinin vorstellen sollte, gelang nicht, als wir die Dimethoxyverbindung kurze Zeit im evakuierten Röhrchen auf 300° erhitzen, in der Hoffnung, daß hierbei die oftmals beobachtete Umlagerung der *O*-Methyl- in die *N*-Methylverbindung eintreten werde. Die Überführung des 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridins in Ricinin verlief aber glatt durch Erhitzen mit Jodmethyl. 0.5 g dieser Verbindung wurden mit 5 ccm Jodmethyl im eva-

kuierten Rohr 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Gegen Ende der Einwirkung wurde die Temperatur noch 1/2 Stde. auf 130° gesteigert. Aus dem Jodmethyl hatten sich kompakte Krystalle abgeschieden, welche scharf bei 197° schmolzen. Der Misch-Schmelzpunkt mit natürlichem Ricinin vom Schmp. 197° gab keine Änderung des Schmelzpunkts beider Verbindungen. Auch die sowohl aus natürlichem wie aus synthetischem Ricinin erhaltenen Quecksilber-Doppelsalze schmolzen bei 203—204° und gaben nach dem Vermischen keine Depression des Schmelzpunkts. Es lag also tatsächlich synthetisches Ricinin vor.

Als wir bei einem neuen Versuch 0.5 g 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin 10 Stdn. im Einschlußrohr auf 120° erhitzten, erhielten wir 0.47 g Ricinin vom Schmp. 194—196°. Die Analysen stimmen auf die erwartete Verbindung.

0.0904 g Sbst.: 0.1946 g CO<sub>2</sub>, 0.0398 g H<sub>2</sub>O. — 0.0310 g Sbst.: 0.0449 g AgI (nach Zeisel).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.50, H 4.91, OCH<sub>3</sub> 18.90. Gef. C 58.62, H 4.86, OCH<sub>3</sub> 19.12.

#### 428. Karl Schaum: Über die Darstellung von Cyanursäure und Allophansäure-estern aus Formamid auf elektrochemischem Wege. Nach Versuchen von H. Schneider.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1923.)

Die grundlegenden Untersuchungen von P. Walden<sup>1)</sup> über die Leitfähigkeit reiner organischer Stoffe ließen es als nicht ganz ausgeschlossen erscheinen, daß man durch Elektrolyse solcher Stoffe Produkte abscheiden könne, die uns Aufschluß über die vorhandenen Ionen, vielleicht auch über etwaige Gleichgewichts-isomerie (Tautomerie) an der betreffenden Verbindung, zu geben vermöchten. Freilich war die Aussicht auf Erfolg angesichts des geringen Dissoziationsgrades und der Schwierigkeit, die Stoffe völlig rein, besonders wasserfrei herzustellen, keine große. (Von der Elektrolyse geschmolzener organischer Salze, wie sie besonders K. Schall<sup>2)</sup> durchführte, soll hier abgesehen werden.) Bis jetzt sind uns auch eindeutige derartige Elektrolysen noch nicht gelungen. Wegen der ungeheuren Schwierigkeit, die letzten Reste von Wasser zu entfernen, verfuhrn wir zur Feststellung der Wirkung des Wassers in der Weise, daß wir nach der Elektrolyse der möglichst wasserfreien Verbindung den Stoff mit wechselnden Mengen von Wasser versetzten und an diesen Gemischen die Ergebnisse der Elektrolyse untersuchten. Das Studium des Verhaltens der Stoffe in rein wäßrigen Mischungen bietet gegenüber der Elektrolyse in saurer oder alkalischer Lösung insofern noch ein gewisses Interesse, als die Eigendissoziation der Versuchssubstanz durch keine höhere Konzentration von H<sup>+</sup>- oder OH<sup>-</sup>-Ionen beeinflusst wird. (Untersuchungen in anderen stark dissoziierenden Lösungsmitteln sind im Gange.)

Die in einem Stoff vorhandene Wassermenge kann durch Elektrolyse als O<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub> völlig beseitigt werden, wenn die Natur des Stoffes bzw. die Versuchsbedingungen Oxydation sowie Reduktion ausschließen; in diesem Falle — aber auch nur in diesem — erfolgt sog. »elektrische Reinigung«

<sup>1)</sup> s. bes. Ph. Ch. 75, 555 [1911].

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 21, 69 [1915].