

Sonderversuch, bei dem der Holzteer unter Wasserstoff-Druck, aber ohne Katalysatoren, erhitzt wurde, zeigte, daß im eisernen Rohr des Hochdruck-Apparates die besprochene pyrogenetische Dissoziation bei 460–480° auch ohne Katalysator-Zusatz stattfindet. Die Rolle der Katalysatoren beschränkt sich, wie wir schon wiederholt an den Beispielen der Zersetzung individueller Verbindungen erläutert haben, auf eine gewisse Herabsetzung der Temperatur-Schwelle der Dissoziation und auf eine damit zusammenhängende geringe Erhöhung der Ausbeute an Pyrolyse-Produkten.

Obgleich also der positive Einfluß der Katalysatoren bei den Reaktionen der pyrogenetischen Dissoziation unter Wasserstoff-Druck keinem Zweifel unterliegt, so ist er hier doch relativ wesentlich kleiner als bei den bei niedrigerer Temperatur (mit Nickel) verlaufenden Hydrierungs-Reaktionen oder Dehydratisierungen.

Die Versuchs-Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Beim Erhitzen des Holzteers unter Wasserstoff-Druck ist die Gesamtausbeute an flüssigen Pyrolyse-Produkten höher, als bei der Destillation mit Phosphorsäure. 2. Desgleichen ist in den Pyrolyse-Produkten der Prozentgehalt an Kohlenwasserstoffen und niedrigsiedenden Fraktionen höher. 3. Der Prozentgehalt an ungesättigten Verbindungen ist bedeutend niedriger als beim Cracking ohne Wasserstoff. 4. Kurzes Erhitzen mit Wasserstoff zerstört die Phenol-äther, die ungesättigten cyclischen Ketone und die Säuren unter vorwiegender Bildung von Benzin-Kohlenwasserstoffen und Phenolen; diese letzteren entstehen auf Kosten der Zersetzung der Phenol-äther und der ungesättigten cyclischen Ketone. 5. Langes Erhitzen mit Wasserstoff reduziert dann weiterhin die Phenole und die gesättigten cyclischen Ketone zu Kohlenwasserstoffen der aromatischen und der Polymethylen-Reihe. 6. Die günstigsten Bedingungen, um möglichst viel flüssige Pyrolysen-Produkte zu erhalten, sind: Erhitzen auf 440–460° mit überschüssigem Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren. 7. Die beim Erhitzen von Holzteer unter Wasserstoff-Druck neben niedrigsiedenden Fraktionen entstehenden hochsiedenden Fraktionen der Pyrolysen-Produkte besitzen zum Unterschied vom Ausgangs-Holzteer nicht dessen unangenehmen Geruch; sie werden beim Stehen nicht dunkler und können als Lösungsmittel, für Extraktionszwecke, als Schmieröle usw. Verwendung finden.

Leningrad. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften.

## 55. Hermann Leuchs: Die Spaltung des Oxims der Brucinonsäure durch Alkali. (Über Strychnos-Alkaloide, XXXXVIII.)

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

(Eingegangen am 7. Januar 1929.)

Während die Brucinolsäure,  $C_{23}H_{26}O_8N_2$ <sup>1)</sup>, bei 20° durch 1.25 Mol. Lauge glatt in isomere Brucinolone  $C_{21}H_{22}O_5N_2$  und Glykolsäure zerlegt wird, greift das gleiche Mittel die zugehörige Ketosäure  $C_{23}H_{24}O_8N_2$  nur schwer an. Mehr als 60% Brucinonsäure wurden zurückgewonnen<sup>2)</sup>, mindestens 10% waren in ein Hydrat der Säure verwandelt, und die analoge Spaltung gab sich nur durch die Bildung von etwas Glykolsäure und einem amorphen Produkt zu erkennen. Auch Methanol-Ammoniak<sup>3)</sup> ließ bei 100° die Ketosäure ganz unverändert und spaltete die Brucinolsäure ähnlich wie Lauge.

<sup>1)</sup> B. 42, 775 [1909], 45, 209 [1912].

<sup>2)</sup> B. 42, 3704, 3706 [1909].

<sup>3)</sup> B. 56, 2175 [1923].

Nun ist noch ein zweiter Abbau der Säuren dieser Reihe ausgearbeitet, der sich der Azide bedient, gleichfalls ein Carboxyl und ein weiteres ( $\alpha$ ) C-Atom entfernt, jedoch zu Körpern führt, die 1 Mol. Wasser mehr enthalten, als die mit Laugen gewonnenen.

Verschiedene solche Hydrate  $C_{21}H_{24}O_6N_2$  sind bei den Brucinolen bekannt, aber gerade bei der Brucinolsäure hat der Curtiussche Abbau versagt, so daß ein Vergleich und die Entscheidung der Frage, ob in beiden Fällen dasselbe Carboxyl mit dem benachbarten C-Atom entfernt wird, nicht möglich war.

Es wurde daher versucht, die Alkali-Spaltung auch in anderen Fällen, nämlich bei der Brucinonsäure und ihren Derivaten, durchzuführen, da hier Körper von der Formel eines Dehydro-brucinolon-Hydrats<sup>4)</sup>, des Oxims<sup>5)</sup> und Semicarbazons<sup>6)</sup> davon:  $C_{21}H_{22}O_6N_2$  —  $C_{21}H_{23}O_6N_3$  —  $C_{22}H_{25}O_6N_5$  über die Azide aus den beiden isomeren Hydrazonen der Brucinonsäure, aus dem Oxim und dem Semicarbazon davon gewonnen worden sind. Am wichtigsten wäre das Keton Dehydro-brucinolon,  $C_{21}H_{20}O_5N_2$ , gewesen, weil es durch Reduktion genetische Beziehungen zu den verschiedenen Brucinolen der  $\alpha$ -,  $\beta$ -, Iso-, Krypto-Form, die zum Teil als stereoisomer bezüglich der CH(OH)-Gruppe angesehen werden, vermitteln und als Keton für den weiteren Abbau dienen könnte.

Wegen der bisherigen schlechten Erfolge zu seiner Gewinnung versuchte man zuerst solche Spaltungen bei Derivaten der Brucinonsäure, auch um einen geeigneten Nachweis für das Abbauprodukt der Ketosäure selbst in die Hand zu bekommen.

In der Tat gelang nun die Zerlegung des Oxims der Brucinonsäure. Nach 12-tägigem Stehen bei 15° mit 2.5 Mol.  $n$ -Lauge wurden zwar noch gegen 50% Säure zurückgewonnen, aber es waren doch 30% neutraler bzw. schwach saurer Körper entstanden, was etwa 70% der Theorie entspricht. Davon ließen sich  $\frac{2}{3}$  in krystallisierte Form bringen.

Man gewann in der Hauptsache klare gelbliche Prismen vom Schmp. 295–300° und der erwarteten Zusammensetzung  $C_{21}H_{21}O_5N_3$ . Ihre schwach saure Natur ging durch Monacetylierung, wohl in der Oximgruppe, verloren. Als zweites Produkt entstand ein Isomeres vom Schmelzbereich 250–258°, das Polyeder und Tafeln bildete.

Demnach war die Spaltung ganz ähnlich wie die der Brucinolsäure verlaufen, sogar in der Hinsicht, daß auch hier isomere Produkte entstanden, für deren Deutung neben der verschiebbaren C: C-Bindung auch räumliche Verschiedenheit der Oximgruppe in Frage kommt.

### Beschreibung der Versuche.

Spaltung des Brucinonsäure-oxims zu Oximen von Dehydro-brucinolen.

7.05 g Oxim-säure blieben mit 37.5 ccm  $n$ -Lauge (2.5 Mol.) 12 Tage bei 10–15° oder 6 Tage bei 20–25° stehen. Man gab zur hellbraunen Lösung 1.5 Mol. 5-n. Salzsäure und 4 ccm  $n$ -KHCO<sub>3</sub> und schüttelte oft mit Chloroform aus. Die Auszüge wusch man noch mit 5 ccm  $n$ -KHCO<sub>3</sub>. Ihr Rückstand gab aus 50 ccm und weniger Methanol 0.98 g und 0.13 g grünliches, kry-

<sup>4)</sup> B. 57, 1802 [1924], 59, 282 [1926].

<sup>5)</sup> B. 56, 1782 [1923].

<sup>6)</sup> B. 59, 280 [1926].

stallinisches Pulver. Die letzte Mutterlauge enthielt noch 1 g Stoff, der aus wenig Methylalkohol bei 0° zum Teil langsam in Drusen derberer Krystalle fiel, von denen man wenig leichte Nadeln abschlämmt: Menge 0.3 g vom Schmelzbereich 250—258° (unt. Zers.). Aus 18 ccm heißem Methanol fielen über Nacht bei 0° klare grünlichgelbe Polyeder oder Tafeln.

Bei 100° und 15 mm 3.35 % und 3.6 % Verlust.

$C_{21}H_{21}O_3N_3$  (395). Ber. C 63.73, H 5.32, N 10.63. Gef. C 63.63, H 5.87, N 10.30.

Dieser Stoff II war in Bicarbonat nicht, in wäßrigem Ammoniak und *n*-Lauge leicht löslich, Säuren fallen amorph, später krystallin.

Den Stoff I behandelte man in 360 R.-Tln. heißem Methanol mit Tierkohle, dampfte auf  $\frac{1}{10}$  ein und löste die glänzenden, kleinen, gelblichen Prismen nochmals so um.

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_{21}H_{21}O_3N_3$  (395). Ber. C 63.73, H 5.32, N 10.63.

Gef. „ 63.42, 63.95, „ 5.79, 5.56, „ 10.48, 10.42.

Das Oxim verändert sich von 280° an und schmilzt um 295—300° dunkel unt. Zers. Es löst sich sehr schwer in warmem Aceton, heißem Wasser, schwer in warmem Chloroform, ziemlich schwer in Eisessig; *n*-Bicarbonat nimmt nicht auf, wohl aber Ammoniak oder *n*-Lauge. Salzsäure fällt zuerst amorph, bald aber Prismen und Lanzette mit 3.1 % Wasser.

Man behandelte 1 Stde. bei 100° mit Acetanhydrid und Acetat. Zersetzen mit Eiswasser gab  $\frac{3}{4}$  bräunliche Krystalle, die aus 70 R.-Tln. Alkohol mit Tierkohle farblose, sechseckige, flache Prismen bildeten.

Verlust bei 100° und 15 mm 3.6 %. Ber.  $H_2O$  3.96 %.

$C_{23}H_{23}O_4N_3$  (437). Ber. C 63.16, H 5.27, N 9.61. Gef. C 63.29, H 5.55, N 10.2, 9.53.

Das Derivat bräunt sich von 225°, sintert und schäumt gegen 240° auf. Es löst sich in *n*-Lauge nach und nach unter Verseifung. Säure fällte den Ausgangskörper.

Aus der ersten alkalischen Lösung der Spaltung ließen sich gegen 50 % Oximsäure zurückgewinnen.

Bei anderen Versuchen mit 3 Mol. und 4 Mol. Lauge war die Ausbeute kleiner und sehr klein, bei solchen mit 2 2 und 2 Mol. eher noch etwas besser, aber es wurde zu wenig Oximsäure gespalten.

## 56. Julius v. Braun und Albrecht Heymons: Imid- und Amidchloride nicht-aromatischer Säuren (III. Mitteilung).

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 5. Januar 1929.)

In den zwei ersten Mitteilungen<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß die Zersetlichkeit von Imidchloriden  $R.C(Cl):N.R'$ , die sich von nicht-aromatischen Säuren ableiten, im wesentlichen dadurch bedingt ist, daß der im Säurerest R benachbart zu  $-C(Cl)<$  enthaltene Wasserstoff sich nach dem Stickstoff hin verschiebt, wobei Moleküle mit der Gruppierung  $>C(Cl).NH.R'$  ge-

<sup>1)</sup> B. 60, 92 [1927]; A. 453, 113 [1927].