

Zur Prüfung ihres Verhaltens gegen fuchsin-schweflige Säure wurden 0,3528 g der sirupösen 6-*p*-Tolnolsulfo-glucose (ca. $\frac{1}{1000}$ Mol.) in 5 ccm Alkohol und 2 ccm Wasser gelöst und dazu 5 ccm einer frisch bereiteten, 0,5-proz., mit SO₂ gesättigten Fuchsin-Lösung gegeben. Schon nach 2 Min. hat sich eine violettrote Färbung entwickelt, die im Laufe der nächsten 10 Min. noch erheblich an Intensität zunimmt und in geschlossenem Rohr tagelang in unveränderter Stärke erhalten bleibt. Ein Vergleichs-Versuch mit $\frac{1}{1000}$ Mol. Glucose gab keine merkliche Färbung.

91. Joseph Loevenich, Johannes Koch und Udo Pucknat: Verhalten von 1.1-Brom-nitro-kohlenwasserstoffen, I.: Verhalten von 1-Brom-1-nitro-1-butylen und 1-Brom-1-nitro-1-amylen.

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

(Eingegangen am 20. Januar 1930.)

Trotzdem in der Literatur mehrfach die Darstellungsweisen für ungesättigte Brom-nitro-kohlenwasserstoffe, die beide Substituenten am endständigen Kohlenstoffatom tragen, beschrieben sind, ist über deren Verhalten recht wenig bekannt geworden. Auffallend ist vor allen Dingen die Tatsache, daß man über Anlagerungs-Reaktionen dieser Verbindungen sehr wenig erfahren hat, trotzdem es sich bei diesen Kohlenwasserstoffen um Olefine handelt. Dieses hat darin seinen Grund, daß derartige Brom-nitro-olefine nicht die sonst üblichen Atome und Atomgruppen anlagern, wie wir sie bei Olefinen anzulagern gewohnt sind. Das zu zeigen, gelang uns bei den hier zur Untersuchung stehenden beiden Brom-nitro-olefinen. Versucht man, negative Atomgruppen, wie z. B. Brom, an diese anzulagern, so spielt sich diese Reaktion nur unter erschwerenden Umständen ab, und die erhaltenen gesättigten Tribrom-nitro-kohlenwasserstoffe sind derartig labil, daß sie bereits bei der Destillation im Vakuum infolge Häufung negativer Gruppen Brom und Bromwasserstoff abspalten und daher nicht analysenrein erhalten werden können. So versuchten wir, an das 1-Brom-1-nitro-1-butylen Brom in der Siedehitze anzulagern, was auch scheinbar ohne weiteres gelang. Bei dem Versuch aber, das erhaltene 1.1-Dibrom-1-nitro-2-brom-butan im Vakuum zu destillieren und so analysenrein zu erhalten, spalteten sich schon bei geringer Temperatur-Erhöhung Brom und Bromwasserstoff ab, so daß wir bei der Analyse ca. 12% Halogen zu wenig fanden. Von diesem Gedanken ausgehend, lag es nahe, zu versuchen, ob derartige Brom-nitro-kohlenwasserstoffe, die also zwei negative Gruppen an demselben Kohlenstoffatom tragen, nicht mehr dazu neigten, zum Ausgleich gegen diese negativen Gruppen positive bzw. indifferente Atomgruppen anzulagern. In der Tat gelang uns, wie durch diese Arbeit bewiesen werden konnte, eine Anlagerung derartiger Gruppen ohne große Schwierigkeiten.

Zwar wurden Anlagerungen dieser Art bereits beobachtet, so z. B. von Thiele und Haeckel¹⁾, die an Phenyl-brom-nitro-äthylen Alkohol anlagerten. Ebenso beobachteten Friedländer und Mähly²⁾, daß der *p*- und *m*-Nitro- α -nitro-zimtsäure-ester beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol denselben unter fester Bindung und nicht als Krystallalkohol aufgenommen

¹⁾ A. 325, 1 [1902].

²⁾ A. 229, 218 [1885].

hatte, wobei sie zu *p*- und *m*-Nitro- α -nitro- β -methoxy-zimtsäure-estern gelangten, die in Alkalien löslich waren. Dasselbe gelang Friedländer und Lazarus³⁾ mit alkohol. Kalilauge beim *m*- und *p*- ω -Dinitro-styrol. Auch die Anlagerung von Ammoniak an Äthylen-Kohlenwasserstoffe, die negative Gruppen tragen, ist beobachtet worden. So gelang es Engel⁴⁾, beim Erhitzen von Fumar- und Maleinsäure mit wäbrigem Ammoniak im Bombenrohr auf über 100° Asparaginsäure und desgleichen aus Crotonsäure β -Aminobuttersäure zu erhalten. Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Forschern gelang uns die Anlagerung von Alkohol, Ammoniak und Aminen nur bei sehr niedriger Temperatur, da bei höherer Temperatur meist Halogenwasserstoff-Abspaltung stattfand, und wir daher zu dem ungesättigten Nitro-kohlenwasserstoff gelangten.

Wir ließen nun zunächst auf das 1-Brom-1-nitro-butylen und das 1-Brom-1-nitro-amylen, die nach der Methode von E. Schmidt und G. Rutz⁵⁾ hergestellt wurden, methylalkohol. Kalilauge in der Kälte einwirken, wobei wir zu den entsprechenden Methoxyverbindungen gelangten, die die Methoxygruppe an dem Kohlenstoffatom 2, wie wir beweisen konnten, tragen; denn die so erhaltenen Äther — stabile und destillierbare Flüssigkeiten — lösten sich in Alkalien unter Salzbildung auf. Im Gegensatz hierzu verlief die Einwirkung von methylalkohol. Kalilauge in der Hitze, wobei wir die Natriumsalze des 1,1-Dinitro-2-methoxy-butans bzw. -pentans erhielten. Die freien Dinitroverbindungen ließen sich nicht rein gewinnen, da sie bei der Destillation im Vakuum verpufften. Eine ähnliche Beobachtung machte Wieland⁶⁾ bei dem Versuche, aus dem Brom-nitro-äthan durch Erhitzen mit methylalkohol. Kalilauge Bromwasserstoff abzuspalten, und so das Nitro-äthylen zu erhalten; denn es resultierte bei dieser Reaktion Dinitro-äthan-Kalium. Genannter Forscher erklärt diese Erscheinung dadurch, daß zunächst Kaliumbromid und Kaliumnitrit abgespalten würden, daß das letztere aber mit dem im Molekül noch befindlichen Bromatom unter Austausch gegen die Nitrogruppe reagierte. Auch uns gelang es, bei diesem Versuch Nitrit nachzuweisen. Unsere Reaktion ist nur dadurch von der Wielandschen unterschieden, daß sich zunächst an die Äthylen-Bindung Methylalkohol anlagerte und dann erst der Austausch des Bromatoms gegen die Nitrogruppe stattfand. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die hier zur Untersuchung stehenden Brom-nitro-äthylene erhielten wir die entsprechenden Äthoxyverbindungen.

Auch bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die Brom-nitro-olefine beobachteten wir, daß eine Anlagerung nur dann glatt von statten geht, wenn man die Reaktionen bei möglichst tiefer Temperatur vor sich gehen läßt. So erhielten wir durch Anlagerung von Ammoniak an das 1-Brom-1-nitro-butylen bzw. -amylen das 1-Brom-1-nitro-2-amino-butan bzw. -pentan. Eigentümlicherweise konnten wir hierbei die bisher noch nicht bekannte Beobachtung machen, daß diese Amine sehr unbeständig sind; denn bei dem Versuch, dieselben aus Alkohol umzukristallisieren, trat eine Dissoziation in das Ausgangsprodukt und Ammoniak ein. Auch bei längerem Aufbewahren der Aminprodukte trat

³⁾ A. 229, 234 [1885].

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 104, 1805 [1887]; Bull. Soc. chim. France [2] 50, 102 [1888].

⁵⁾ B. 61, 472 [1928].

⁶⁾ B. 52, 902 [1919].

eine intramolekulare Spaltung ein, indem sich Ammoniumbromid abspaltete und gleichzeitig der Nitro-acetylen-Kohlenwasserstoff in die Erscheinung trat. Ebenso instabil verhielten sich die salzsauren Salze der Amine, die sich in wäßriger Lösung in Ammoniumchlorid und die Ausgangsprodukte, die Brom-nitro-kohlenwasserstoffe, spalteten.

Bereits weit mehr ausgeprägt waren diese Eigenschaften bei den Produkten, die wir durch Anlagerung von Aminen erhielten, deren positiver Charakter durch die Einführung negativer Gruppen in Stickstoff-Bindung stark geschwächt ist. So lagerten zwar das 1-Brom-1-nitro-butylen bzw. -amylen Anilin in ätherischer Lösung in der Kälte an, jedoch waren die freien Anilinoverbindungen nicht rein zu erhalten, da sie bei dem Versuch, sie im Vakuum zu destillieren, Anilin-Bromhydrat abspalteten, wobei gleichzeitig das Nitro-butin bzw. Nitro-pentin nachgewiesen werden konnte. Diese geringe Beständigkeit der Anilinoverbindungen drückte sich auch in ihren chlorwasserstoff- und bromwasserstoffsäuren Salzen aus, die sich schon nach mehrtägigem Aufbewahren in Anilin-Chlorhydrat bzw. -Bromhydrat und das Ausgangsmaterial spalteten. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch die Anlagerungsprodukte, die wir bei der Einwirkung von Piperidin erhielten.

Bei der Einwirkung von Methylamin und Diäthylamin auf die hier zur Untersuchung stehenden Brom-nitro-olefine gelang es uns nicht mehr, die Anlagerungsprodukte zu isolieren, obschon sich dieselben zunächst gebildet hatten, was am Verschwinden des stechenden Geruchs des Ausgangsmaterials erkannt werden konnte; offenbar trat hierbei die Bromwasserstoff-Abspaltung schon nach so kurzer Zeit selbst in der Kälte ein, daß eine Isolierung nicht möglich war. Die Unbeständigkeit der Aminoverbindungen erklärt sich durch die eigenartige Konstitution der Brom-nitro-olefine. Dadurch, daß das α -Kohlenstoffatom mit zwei stark negativen Gruppen beladen ist, sucht das β -Kohlenstoffatom durch Anlagerung entsprechender Atomgruppen einen Ausgleich herzustellen. Ohne weiteres gelingt dieser Ausgleich bei Einführung einer Methoxy- oder Äthoxygruppe, weil diese Gruppen einen mehr indifferenten Charakter besitzen und gleichzeitig als weniger reaktionsfähige Atomgruppen zu Abspaltungsreaktionen nicht geneigt sind. Die Aminoverbindungen tragen positive Atomgruppen, die stark dazu neigen, wenn auch intramolekular, bromwasserstoff-abspaltend zu wirken. Hinzukommt noch, daß letztere Gruppen erheblich weniger Valenzkraft beanspruchen als die Alkoxygruppen und daher den Ausgleich gegen die beiden stark negativen Atomgruppen am α -Kohlenstoffatom nicht so bewerkstelligen können wie die Alkoxygruppen. Hieraus erklärt sich die Tatsache, daß die Äther erheblich stabiler sind als die Aminoverbindungen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß Olefine, die am α -Kohlenstoffatom stark negative Gruppen tragen, nicht geneigt sind, weitere negative Atome bzw. Atomgruppen anzulagern; um so leichter aber gelingt bei derartigen Olefinen die Anlagerung von positiven Atomen bzw. Atomgruppen.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung von 1-Brom-1-nitro-1-butylen.

1. 1-Brom-1-nitro-butan-2-ol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{Br})\text{NO}_2$: Zunächst stellten wir aus Nitro-methan und Propionaldehyd gemäß einer Vor-

schrift von Louis Henry⁷⁾ das 1-Nitro-butanol-2 her. 141 g Natriumsalz des 1-Nitro-butanol-2 wurden in 1 l Äther suspendiert und nach dem Verfahren von E. Schmidt und R. Wilkendorf⁸⁾ 140 g Brom unter ständigem Rühren tropfenweise zugesetzt, wobei die Reaktions-Temperatur durch Kühlung mit Eiswasser möglichst niedrig gehalten wurde. Nach weiterem Zusatz von 10 g Brom war die Reaktion beendet und ein geringer, an der Rotfärbung der ätherischen Lösung erkennbarer Überschuß an Brom vorhanden. Nach Stehen über Nacht wurde vom ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert und aus dem Filtrat der Äther abdestilliert, wobei ein schweres Öl von gelblicher Farbe hinterblieb, das bei 111–112° und 12 mm siedete. Ausbeute: 180 g oder 91%.

0.1721 g Sbst.: 0.1619 g AgBr (nach Carius). — 0.1288 g Sbst.: 7.95 ccm N (20°, 758 mm).

$C_4H_9O_2NBr$. Ber. Br 40.36, N 7.07. Gef. Br 40.03, N 7.17.

2. 1-Brom-1-nitro-butanol-2-acetat, $CH_3.CH_2.CH(O.CO.CH_3).CH(Br).NO_2$: Zu 396 g 1-Brom-1-nitro-butanol-2, die in 900 ccm Chloroform gelöst waren, ließen wir nach den Angaben von E. Schmidt und G. Rutz⁹⁾ 158 g Acetylchlorid zufließen, wobei das Gemisch sich zum Sieden erhitzte. Nach Beendigung des Siedens erhitzten wir noch 2 bis 3 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbade. Als die Salzsäure-Entwicklung aufgehört hatte, schüttelten wir die grüngefärbte Reaktionsflüssigkeit mehrmals mit gesättigter Kochsalz-Lösung aus, um noch etwa vorhandenes Acetylchlorid zu zersetzen. Hierauf destillierten wir das Chloroform ab, wobei ein Öl zurückblieb, das im Vakuum destilliert wurde. Das Acetat des 1-Brom-1-nitro-butanol-2 bildet ein gelbliches Öl vom Sdp.₁₂ 118°. Ausbeute: 446 g oder 93%.

0.1381 g Sbst.: 0.1071 g AgBr (nach Carius). — 0.1563 g Sbst.: 8 ccm N (22°, 754 mm).

$C_4H_{10}O_4NBr$. Ber. Br 33.30, N 5.84. Gef. Br 33.0, N 5.88.

3. 1-Brom-1-nitro-1-butylen, $CH_3.CH_2.CH:C(Br).NO_2$: Nach den Angaben von E. Schmidt und G. Rutz¹⁰⁾ setzten wir zu einer Lösung von 240 g 1-Brom-1-nitro-butanol-2-acetat in 900 ccm Äther 53 g wasserfreie Soda. Nach 3-stdg. Kochen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade schüttelten wir die abgekühlte ätherische Lösung mit Wasser aus und destillierten nach dem Trocknen den Äther ab. Der ölige Rückstand siedete bei 74–75° und 12 mm. Das 1-Brom-1-nitro-1-butylen bildete ein dünnflüssiges Öl von gelbgrüner Farbe und stechendem, zu Tränen reizendem Geruch.

0.1360 g Sbst. verbrauchten 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lösung. — 0.1443 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 756 mm).

$C_4H_8O_2NBr$. Ber. Br 44.41, N 7.78. Gef. Br 44.12, N 7.87.

Zur Bestimmung des Broms kochten wir die abgewogene Substanz mehrere Stdn. am Rückflußkühler mit einer Natriumamylat-Lösung von 2 g Natrium in 100 ccm Amylalkohol. Nach dem Erkalten verdünnten wir die Lösung mit Wasser und titrierten das Natriumbromid nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. Auch bei den folgenden Verbindungen wurde die Halogen-Bestimmung in der gleichen Weise durchgeführt.

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 15, 1223 [1896].

⁸⁾ B. 55, 1316 [1922].

⁹⁾ B. 61, 472 [1928].

¹⁰⁾ B. 61, 2147 [1928].

II. Verhalten von 1-Brom-1-nitro-1-butylen.

1. 1-Brom-1-nitro-2-methoxy-butan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{Br})\text{NO}_2$, durch Anlagerung von Methylalkohol in der Kälte. 18 g 1-Brom-1-nitro-butylen wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und unter dauerndem Umschütteln 30 ccm 25-proz. methylalkohol. Kalilauge zugesetzt. Hierbei wurde das Reaktionsgemisch mit einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt. Bei dem Zusatz der methylalkohol. Kalilauge färbte sich die vorher farblose Lösung orange und schied nach einigem Stehen einen festen Niederschlag aus, der abgesaugt wurde. Beim Behandeln mit Wasser löste sich das abfiltrierte Salz teilweise auf, teilweise aber wurde es ölig und in Wasser unlöslich. Da das intensiv rot gefärbte Öl beim Behandeln mit Äther von diesem nicht aufgenommen wurde, säuerten wir die wäßrige Lösung unter Zusatz von Eis vorsichtig mit verd. Schwefelsäure an, wobei sich nunmehr das Öl in Äther auflöste und die vorher rot gefärbte wäßrige Lösung farblos wurde. Das methylalkohol. Filtrat wurde mit Wasser versetzt, ebenfalls mit verd. Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach Vereinigung der beiden ätherischen Lösungen destillierten wir den Äther ab, wobei ein Öl zurückblieb, das bei 88–89° und 12 mm siedete. Das 1-Brom-1-nitro-2-methoxy-butan bildet ein farbloses Öl von campher-artigem Geruch. Ausbeute: 15 g oder 72%.

0.1612 g Sbst. verbrauchten 7.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung. — 0.1593 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 755 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$. Ber. Br 37.70, N 6.6. Gef. Br 37.43, N 6.78.

2. Natrium-1,1-dinitro-2-methoxy-butan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{Na})(\text{NO}_2)_2$, durch Einwirkung von Natriummethylat in der Hitze: Zu einer Auflösung von 4.6 g Natrium in 40 ccm Methylalkohol gaben wir portionsweise 18 g 1-Brom-1-nitro-butylen, die in 10 ccm Methylalkohol gelöst waren, hinzu. Dabei warteten wir mit dem Zusatz einer neuen Portion solange, bis Reaktion eingetreten war, da sonst bei der Anhäufung der Reaktions-Komponenten das plötzliche Eintreten der Reaktion zu einer Explosion führen konnte. Nach Beendigung der Reaktion und Erkalten des Reaktionsgemisches filtrierten wir von dem ausgeschiedenen Niederschlag ab und krystallisierten denselben aus Wasser um, wobei wir das Natriumsalz des 1,1-Dinitro-2-methoxy-butans in kleinen, gelben Nadelchen erhielten, die beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufften. Das alkohol. Filtrat versetzten wir mit Wasser und konnten in der wäßrigen Lösung sowohl Natriumbromid wie Natriumnitrit nachweisen. Um das freie 1,1-Dinitro-2-methoxy-butan zu erhalten, lösten wir das Natriumsalz in Wasser auf und säuerten die wäßrige Lösung mit verd. Schwefelsäure an, wobei sich ein hellgelbes Öl ausschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Bei dem Versuch, das 1,1-Dinitro-2-methoxy-butan nach Abdampfen des Äthers im Vakuum zu destillieren, trat Verpuffung ein. Da das 1,1-Dinitro-2-methoxy-butan nicht gereinigt werden konnte, wurde lediglich das Natriumsalz analysiert.

0.1579 g Sbst.: 19.6 ccm N (22°, 755 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$. Ber. N 14.0. Gef. N 14.27.

3. 1-Brom-1-nitro-2-äthoxy-butan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{Br})\text{NO}_2$, durch Anlagerung von Natriumäthylat. Zu einer Lösung von

18 g 1-Brom-1-nitro-butylen in 20 ccm absol. Alkohol ließen wir langsam eine Lösung von 2.3 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung zutropfen. Nach beendeter Anlagerung, die wir an dem Verschwinden des stechenden Geruchs von 1-Brom-1-nitro-butylen feststellen konnten, verdünnten wir das Reaktionsgemisch mit Eiswasser, säuerten mit verd. Schwefelsäure an und schüttelten das ausgeschiedene Öl mit Äther aus. Zur Entfernung des Alkohols wurde die ätherische Lösung dann mehrmals mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und der Äther abgedampft. Bei der Destillation des verbliebenen Öls im Vakuum erhielten wir 14 g oder 62% 1-Brom-1-nitro-2-äthoxy-butan vom Sdp.₁₂ 98° als schwach gelb gefärbtes Öl.

0.1573 g Subst. verbrauchten 6.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung. — 0.1739 g Subst.: 9.5 ccm N (21°, 754 mm).

C₆H₁₃O₂NBr. Ber. Br 35.36, N 6.20. Gef. Br 35.09, N 6.29.

4. 1-Brom-1-nitro-2-amino-butan, CH₃.CH₂.CH(NH₂).CH(Br).NO₂, durch Anlagerung von Ammoniak: In eine Lösung von 18 g 1-Brom-1-nitro-butylen in 40 ccm Äther, die durch Aceton-Kohlensäure-Kältegemisch gekühlt war, leiteten wir bis zur Sättigung Ammoniakgas ein. Das so erhaltene Reaktionsgemisch, das sich in einer fest verschlossenen Druckflasche befand, wurde nunmehr 4—5 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, wobei sich ein gelblicher Niederschlag ausschied, der abgesaugt und in viel Äther aufgelöst wurde. Die so erhaltene ätherische Lösung hinterließ beim Abdampfen des Äthers im Vakuum 12 g oder 63% 1-Brom-1-nitro-2-amino-butan als farbloses Pulver. Dieses löste sich leicht in verd. Mineralsäuren und Essigsäure auf; bei Zusatz von methylalkohol. Kalilauge zu einer ätherischen Lösung löste sich das 1-Brom-1-nitro-2-amino-butan unter Bildung des Kaliumsalzes in der methylalkohol. Kalilauge auf, wobei der Äther völlig entfärbt wurde; beim Ansäuern mit Essigsäure dagegen wurde das entstandene freie 1-Brom-1-nitro-2-amino-butan wiederum vom Äther aufgenommen. Mit Eisenchlorid-Lösung gab das Amin eine intensive rote Farbreaktion, die nach einigem Stehen in grün umschlug. Das 1-Brom-1-nitro-2-amino-butan zersetzte sich nach einiger Zeit unter Rotfärbung und Ammoniumbromid-Abspaltung.

0.1279 g Subst. verbrauchten 6.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung. — 0.1576 g Subst.: 19.5 ccm N (20°, 756 mm).

C₄H₉O₂N₂Br. Ber. Br 40.57, N 14.21. Gef. Br 40.30, N 14.34.

Chlorhydrat: Zu einer ätherischen Lösung von 2 g 1-Brom-1-nitro-2-amino-butan setzten wir tropfenweise ätherische Salzsäure, wobei sich ein fein-krystallinischer Niederschlag ausschied, der abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute: quantitativ.

0.1253 g Subst. verbrauchten 5.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung.

C₄H₁₀O₂N₂ClBr. Ber. Cl 15.19. Gef. Cl 15.03.

5. 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-butan-Chlorhydrat, CH₃.CH₂.CH(NC₅H₁₀).CH(Br).NO₂, HCl, durch Anlagerung von Piperidin: Zu einer Lösung von 18 g 1-Brom-1-nitro-butylen in 30 ccm Äther gaben wir unter Eiskühlung 8.5 g Piperidin in 10 ccm Äther. Nach einiger Zeit war das Reaktionsgemisch orange gefärbt und der stechende Geruch des 1-Brom-1-nitro-butylen verschwunden. Die so erhaltene ätherische Lösung versetzten wir darauf mit ätherischer Salzsäure, wobei ein weißer, krystallinischer Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde.

Das 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-butan-Chlorhydrat bildet ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 131°. Ausbeute: quantitativ.

Um das freie 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-butan zu gewinnen, lösten wir das salzsaure Salz in Wasser auf und versetzten die wäßrige Lösung mit Natriumacetat-Lösung, wobei sich ein farbloses Öl ausschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Beim Trocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat schied sich schon nach kurzem Stehen ein krystallinischer Niederschlag ab, der als Piperidin-Hydrobromid erkannt wurde. Ein anderer Teil der ätherischen Lösung wurde mit ätherischer Salzsäure versetzt, wobei sich wiederum das salzsaure 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-butan ausschied. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung war nach einiger Zeit von ausgeschiedenem Piperidin-Bromhydrat nahezu erstarrt. Nach Abfiltrieren des Salzes und Abdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das die Eigenschaften des von uns aus Methylamin und 1-Brom-1-nitro-butylen hergestellten 1-Nitro-1-butins (s. weit. unt.) hatte.

0.1425 g Sbst. verbrauchten 4.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung. — 0.1369 g Sbst.: 0.1491 g AgCl + AgBr (Carius).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}$. Ber. Cl 11.76, Br 26.51. Gef. Cl 11.57, Br 26.45.

Bromhydrat: Die wie vorher beschrieben erhaltene ätherische Lösung des 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-butans versetzten wir mit ätherischer Bromwasserstoffsäure, wobei sich das bromwasserstoffsäure Salz krystallinisch abschied. Nach dem Absaugen und Trocknen hatte das 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-butan-Bromhydrat einen Schmp. von 121°.

0.1567 g Sbst. verbrauchten 4.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 23.11. Gef. Br 22.70.

6. 1-Brom-1-nitro-2-anilino-butan-Chlorhydrat, CH_3CH_2

$\text{CH}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}(\text{Br}).\text{NO}_2$, HCl , durch Anlagerung von Anilin: 9 g 1-Brom-1-nitro-butylen wurden in 30 ccm Äther gelöst und unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung 4.5 g Anilin in 50 ccm Äther in kleinen Portionen zugesetzt. Nach 2-stdg. Stehen gaben wir ätherische Salzsäure zu dem Reaktionsgemisch, wobei ein gelblich gefärbter Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Schon nach kurzem Stehen wurde das 1-Brom-1-nitro-2-anilino-butan-Chlorhydrat ölig.

0.1246 g Sbst. verbrauchten 3.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}$. Ber. Cl 11.46. Gef. Cl 10.67.

Beim Auflösen des salzsauren Salzes in Wasser trat noch schneller als beim 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-butan-Hydrochlorid Spaltung in das Ausgangsmaterial und Anilin-Chlorhydrat ein, wie an dem Auftreten des stechenden Geruchs des 1-Brom-1-nitro-butylen bemerkt werden konnte.

Um das freie Anlagerungsprodukt darzustellen, dampften wir aus der wie oben beschrieben erhaltenen ätherischen Lösung des 1-Brom-1-nitro-2-anilino-butans den Äther im Vakuum ab und versuchten, den öligen Rückstand zu destillieren. Hierbei trat schon nach kurzem Erhitzen eine heftige Zersetzung ein, die sich zur Explosion steigerte. Der Rückstand im Destillationskolben bestand neben abgeschiedenem Kohlenstoff aus Anilin-Chlorhydrat. Die Bildung des letzteren läßt den Schluß zu, daß sich zunächst Nitro-butin gebildet hatte, das bei der Destillation im Vakuum verpuffte.

7. 1-Nitro-1-butin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}:\text{C}.\text{NO}_2$, durch Einwirkung von Methylamin auf 1-Brom-1-nitro-1-butylen: In eine Lösung von 18 g 1-Brom-1-nitro-butylen in 30 ccm Alkohol leiteten wir Methylamin

bis zur Sättigung ein, wobei unter Wärme-Entwicklung eine lebhaftere Reaktion eintrat und sich Methylamin-Bromhydrat ausschied. Nach mehrstündigem Stehen versetzten wir das Reaktionsgemisch mit Wasser und schüttelten die wäßrige Lösung mit Äther aus. Nach dem Trocknen dunsteten wir den Äther im Vakuum ab, wobei ein rotgefärbtes, dünnflüssiges Öl von äußerst stechendem Geruch zurückblieb, das beim Erhitzen auf dem Platinblech heftig verpuffte. Das so erhaltene 1-Nitro-1-butin zeigte einem stark ungesättigten Charakter; denn es lagerte in ätherischer Lösung unter lebhafter Wärme-Entwicklung Brom an und reagierte mit dem Baeyerschen Reagens (Kaliumpermanganat und Soda). Halogen konnte in diesem Öl nicht mehr nachgewiesen werden. Eine zur Reinigung des Öls unternommene Vakuum-Destillation führte nicht zum Ziele, da schon nach kurzem Erhitzen eine explosions-artige Zersetzung eintrat. Infolgedessen mußte das Nitro-butin roh analysiert werden. Nach einigem Stehen an der Luft verlor das dünnflüssige Öl den stechenden Geruch und ging in eine zähe, harzige Masse über. Offenbar fand schon nach kurzer Zeit eine Polymerisation des Nitro-butins statt.

0.1349 g Sbst.: 15.8 ccm N (21°, 755 mm).

$C_4H_7O_2N$. Ber. N 14.14. Gef. N 13.51.

III. Darstellung von 1-Brom-1-nitro-1-amylen.

1. 1-Brom-1-nitro-pentanol-2, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(Br) \cdot NO_2$: Analog hergestellt wie das 1-Brom-1-nitro-butanol-2 durch Zutropfenlassen von 160 g Brom zu einer ätherischen Suspension von 155 g feingepulvertem Natrium-1-nitro-pentanol-2. Das Nitro-pentanol-2 wurde durch Kondensation von *n*-Butyraldehyd mit Nitro-methan erhalten. Nach Abfiltrieren des Natriumbromids und Abdestillieren des Äthers siedete das hinterbliebene dunkelgelbe Öl bei 119–120° und 13 mm. Das 1-Brom-1-nitro-pentanol-2 bildet ein gelbliches Öl, das auf der Haut sehr schmerzhafte Blasenbildung hervorruft. Ausbeute: 199 g oder 94%.

0.2014 g Sbst.: 0.1775 g AgBr (nach Carius). — 0.1452 g Sbst.: 8.35 ccm N (21°, 764 mm).

$C_5H_{10}O_3NBr$. Ber. Br 37.7, N 6.6. Gef. Br 37.5, N 6.7.

2. 1-Brom-1-nitro-pentanol-2-acetat, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(Br) \cdot NO_2$: 424 g 1-Brom-1-nitro-pentanol-2 wurden in 900 ccm Chloroform gelöst und mit 158 g Acetylchlorid 3 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Salzsäure-Entwicklung und Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit gesättigter Kochsalz-Lösung und dann mit Wasser wurde das Chloroform abdestilliert und das hinterbliebene Acetat des 1-Brom-1-nitro-pentanol-2 in Vakuum destilliert. Schwach gelb gefärbtes Öl vom Sdp.₁₃ 125–126°. Ausbeute: 462 g oder 91%.

0.2004 g Sbst.: 0.1472 g AgBr (nach Carius). — 0.1645 g Sbst.: 7.95 ccm N (20°, 759 mm).

$C_7H_{13}O_4NBr$. Ber. Br 31.46, N 5.51. Gef. Br 31.26, N 5.62.

3. 1-Brom-1-nitro-1-amylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(Br) \cdot NO_2$: 254 g 1-Brom-1-nitro-pentanol-2-acetat wurden in 900 ccm Äther gelöst, mit 53 g wasser-freiem Natriumcarbonat am Rückflußkühler 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser

und Abdestillieren des Äthers siedete das hinterbliebene Öl bei 97–98° und 14 mm. Das 1-Brom-1-nitro-1-amylen bildet ein grünliches Öl, das stark zu Tränen reizt. Ausbeute: 175 g oder 90%.

0.1475 g Sbst. verbrauchten 7.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung. — 0.1638 g Sbst.: 10.5 ccm N (21°, 754 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr}$. Ber. Br 41.20, N 7.22. Gef. Br 40.91, N 7.38.

Die Brom-Bestimmungen wurden in der gleichen Weise ausgeführt wie beim 1-Brom-1-nitro-1-butylen.

IV. Verhalten von 1-Brom-1-nitro-1-amylen.

1. 1-Brom-1-nitro-2-methoxy-pentan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{Br})\text{NO}_2$, durch Anlagerung von Methylalkohol in der Kälte: Zu einer Lösung von 19.4 g 1-Brom-1-nitro-1-amylen in 50 ccm Methylalkohol gaben wir unter Kühlung durch ein Eis-Kochsalz-Gemisch langsam eine Auflösung von 5.6 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methylalkohol, wobei das Reaktionsgemisch eine orange Färbung annahm. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure wurde das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, der Äther abgedampft und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Das 1-Brom-1-nitro-2-methoxy-pentan bildet ein hellgelbes Öl vom Sdp.₁₂ 102–103°. Ausbeute: 16 g oder 71%.

0.1541 g Sbst. verbrauchten 6.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung. — 0.1802 g Sbst.: 9.95 ccm N (22°, 758 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NBr}$. Ber. Br 35.36, N 6.19. Gef. Br 35.27, N 6.37.

2. Natrium-1,1-dinitro-2-methoxy-pentan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{Na})(\text{NO}_2)_2$, durch Einwirkung von Natriummethylat in der Hitze: Zu 9.7 g 1-Brom-1-nitro-1-amylen gaben wir portionsweise eine Lösung von 2.3 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol, wobei die stürmisch einsetzende Reaktion von Zeit zu Zeit durch Kühlung mit Wasser gemäßig wurde. Die Lösung färbte sich hierbei tief rot, und es fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Äther noch vermehrte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und zur Entfernung des beigemischten Natriumbromids aus Wasser umkrystallisiert. Das Natrium-1,1-dinitro-2-methoxy-pentan bildet gelbe Nadelchen, die beim Erhitzen verpuffen.

Auch hier ließ sich das durch Essigsäure in Freiheit gesetzte 1,1-Dinitro-2-methoxy-pentan nicht im Vakuum destillieren. Es bildet ein gelbes, dickflüssiges Öl, das nicht rein erhalten werden konnte.

0.1108 g Sbst.: 12.35 ccm N (21°, 757 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{Na}$. Ber. N 13.08. Gef. N 12.89.

3. 1-Brom-1-nitro-2-äthoxy-pentan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{Br})\text{NO}_2$, durch Anlagerung von Natriumäthylat: 19.4 g 1-Brom-1-nitro-1-amylen wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und portionsweise unter starker Kühlung eine Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol zugesetzt. Das orange gefärbte Reaktionsgemisch wurde nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgedampft und das verbliebene ölige Produkt im Vakuum destilliert. Wir erhielten 17 g oder 69% 1-Brom-1-nitro-2-äthoxy-pentan als hellgelbes Öl vom Sdp.₁₄ 115°.

0.1808 g Sbst. verbrauchten 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung. — 0.1850 g Sbst.: 9.5 ccm N (21°, 754 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NBr}$. Ber. Br 33.3, N 5.84. Gef. Br 33.15, N 5.92.

4. 1-Brom-1-nitro-2-amino-pentan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{NO}_2$, durch Anlagerung von Ammoniak: Eine Lösung von 9.7 g 1-Brom-1-nitro-1-amylen in 50 ccm Äther wurde unter Kühlung mit einem Aceton-Kohlensäure-Gemisch mit Ammoniak gesättigt, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfiel. Nach 4-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur in einer fest verschlossenen Druckflasche wurde das ausgeschiedene Produkt in Äther gelöst, der Äther im Vakuum abgedunstet, wobei das 1-Brom-1-nitro-2-amino-pentan als farbloses Pulver vom Schmp. 74° zurückblieb. Ausbeute: 7.5 g oder 71%. Es zeigte die gleichen Eigenschaften wie das 1-Brom-1-nitro-2-amino-butan.

0.1735 g Sbst. verbrauchten 8.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung. — 0.1582 g Sbst.: 18.25 ccm N (19° , 755 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Ber. Br 37.88, N 13.28. Gef. Br 37.77, N 13.4.

Chlorhydrat: In die ätherische Lösung von 2 g 1-Brom-1-nitro-2-amino-pentan wurde Salzsäure-Gas eingeleitet, wobei das 1-Brom-1-nitro-2-amino-pentan-Hydrochlorid in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 138° ausfiel.

0.1711 g Sbst. verbrauchten 6.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}$. Ber. Cl 14.33. Gef. Cl 14.3.

5. 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-pentan-Chlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10}) \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{NO}_2$, HCl, durch Anlagerung von Piperidin: 19.4 g 1-Brom-1-nitro-1-amylen in 60 ccm Äther wurden mit einer Lösung von 8.5 g Piperidin in 30 ccm Äther unter Eiskühlung portionsweise versetzt. Nach Beendigung der Reaktion, die sich durch das Verschwinden des stechenden Geruchs des Brom-nitro-amylen bemerkbar machte, versetzten wir die ätherische Lösung mit salzsaurem Äther, wobei sich das 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-pentan-Chlorhydrat als weißes Pulver abschied. Dasselbe wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Die Ausbeute war quantitativ.

0.1811 g Sbst. verbrauchten 5.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung. — 0.1158 g Sbst.: 0.1215 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ u. 0.0529 g AgCl (Carius).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}$. Ber. Cl 11.24, Br 25.33. Gef. Cl 11.17, Br 25.21.

Um das freie 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-pentan zu gewinnen, behandelten wir das Chlorhydrat mit Natronlauge und nahmen das ausgeschiedene Öl mit Äther auf. Schon aus dieser ätherischen Lösung schied sich, wie beim 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-butan, Piperidin-Bromhydrat ab. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein braunes Öl, das identisch war mit dem durch Einwirkung von Diäthylamin auf 1-Brom-1-nitro-amylen erhaltenen 1-Nitro-1-pentin (s. u.).

Bromhydrat: Hergestellt wie das Chlorhydrat durch Versetzen der ätherischen Lösung des 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-pentans mit ätherischer Bromwasserstoffsäure. Kleine, farblose Krystalle vom Schmp. 120° .

0.1684 g Sbst. verbrauchten 4.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 22.20. Gef. Br 21.83.

6. 1-Brom-1-nitro-3-anilino-pentan-Chlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{NO}_2$, HCl, durch Anlagerung von Anilin: 9.7 g 1-Brom-1-nitro-1-amylen wurden in 40 ccm Äther gelöst und unter starker Kühlung mit einer Lösung von 4.6 g Anilin in 30 ccm Äther portionsweise versetzt. Nachdem der stechende Geruch des Ausgangsmaterials verschwunden war, versetzten wir die ätherische Lösung mit salzsaurem Äther, wobei das salzsaure 1-Brom-1-nitro-2-anilino-pentan

in Form farbloser Krystalle ausfiel, die abgesaugt und getrocknet wurden. Es zeigte die gleichen Eigenschaften wie das Brom-nitro-anilino-butan-Chlorhydrat, indem es sich ebenfalls in wäßriger Lösung zersetzte.

0.1346 g Sbst. verbrauchten 3.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}$. Ber. Cl 10.97. Gef. Cl 10.02.

7. 1-Nitro-1-pentin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{C}:\text{NO}_2$, durch Einwirkung von Diäthylamin auf 1-Brom-1-nitro-1-amylen: 9.7 g Brom-nitro-amylen wurden in 50 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 3.7 g Diäthylamin in 40 ccm Äther 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht wobei sich Diäthylamin-Bromhydrat in farblosen Blättchen abschied. Diese wurden abgesaugt und die ätherische Lösung nach Zusatz von weiteren 3.7 g Diäthylamin in 30 ccm Äther nochmals 8 Stdn. zum Sieden erhitzt, um eine quantitative Abspaltung von Bromwasserstoff zu erreichen. Nunmehr filtrierten wir das ausgeschiedene Diäthylamin-Bromhydrat ab und verdampften den Äther, sowie das überschüssige Diäthylamin. Hierbei hinterblieb das 1-Nitro-1-pentin als dunkelrot gefärbtes, dickflüssiges Öl von stechendem Geruch, das bei der Destillation im Vakuum verpuffte und daher nicht gereinigt werden konnte.

0.1083 g Sbst.: 10.75 ccm N (21°, 756 mm). — 0.2124 g Sbst. in 14.1 g Benzol: $\Delta = 0.585^\circ$.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 12.39, Mol.-Gew. 113. Gef. N 11.46, Mol.-Gew. 131.3.

92. Heisaburo Kondo und Eiji Ochiai: Über die Konstitution des Dihydro-thebakodins bzw. des Dehydroxy-tetrahydrokodeins und des β -Tetrahydro-desoxy-kodeins.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Kaiserl. Universität zu Tokio.]

(Eingegangen am 23. Januar 1930.)

Es ist bekannt, daß das Dihydro-thebakodin, das von Speyer und Siebert¹⁾ durch elektrolytische Hydrierung des Dihydro-thebainons erhalten wurde, sich in chemischer und physikalischer Beziehung ganz analog verhält wie das Dehydroxy-tetrahydro-kodein von Mannich und Löwenheim²⁾ und das β -Tetrahydro-desoxy-kodein von Freund³⁾, die bei der Reduktion des β - bzw. α -Chlorokodids mit Pd-Wasserstoff oder nacheinander mit Zink-Alkohol und Pd-Wasserstoff entstehen.

Die drei Substanzen haben die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und schmelzen bei 148–150°. Sie sind unlöslich in Ätzalkali; wenn man aber zu einer wäßrigen Lösung ihrer salzsauren Salze einen Überschuß an Kalilauge auf einmal hinzufügt, so bemerkt man gleich, daß die zunächst freigemachte Base sich sofort in Kalilauge löst, sich aber nach einiger Zeit, falls erwärmt wird, schnell in tafelförmigen Krystallen wieder abscheidet. Die Base zeigt die Diazoreaktion und gibt eine blaßgrüne Eisenreaktion, die mit der Zeit immer tiefer grün wird.

Speyer und Siebert nahmen an, daß die Phenol-Gruppe des Dihydro-thebainons in C_4 -Stellung im Dihydro-thebakodin fortreduziert und die CO-Gruppe in C_6 zu einer $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe umgeformt worden ist. Mannich und Löwenheim haben sich des weiteren für die Speyersche These ausgesprochen, daß die Sauerstoff-Brücke des β -Chlorokodids zwischen

¹⁾ B. 54, 1519 [1921].

²⁾ Arch. Pharmaz. 258, 314.

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 101, 26.