

Verbrennung unvollständig verläuft. Auch wird vorteilhaft die Länge der Verbrennungszone unter den Brenner B 3—B 5<sup>7)</sup> vergrößert. Wir verwenden für die Analyse schwerer verbrennbarer Substanzen mit gutem Erfolge Quarzrohre mit Normalschliff. Die Temperatur der Verbrennungszone läßt sich dann bis auf über 900° steigern. Für die Rohrfüllung muß aber an Stelle des Bleichromats Kupferoxyd verwendet werden, da das Bleichromat bei 844° schmilzt. Die Arbeitsweise ist sonst die gleiche. Wird die Verbrennung unter Luft- bzw. Sauerstoff-Durchleiten durchgeführt, so empfiehlt sich die gewichts-analytische Bestimmung des Kohlendioxyds, da bei der gas-analytischen Bestimmung der Raum der Meßbürette P<sup>8)</sup> für die Aufnahme der Gase nicht mehr ausreicht.

Als Beleganalysen seien noch einige Analysen aktiver Kohlen angeführt, die im Quarzrohr mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt wurden.

	% C	% H
T-Kohle <sup>9)</sup> nach Liebig .....	98.8	1.2
„ Mikro-methode .....	98.2	0.9
Säureteer-Kohle <sup>9)</sup> nach Liebig .....	98.9	1.0
„ Mikro-methode .....	98.3	0.8

#### 194. Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke: Über das Verhalten der Brucinonsäure gegen Bariumsuperoxyd (Über Strychnos-Alkaloide, LXVI. Mittel.).

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

(Eingegangen am 10. Mai 1932.)

In verschiedenen Fällen konnten Stoffe dieser Gruppe mit den Resten  $-\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}$  (a) oder  $\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} / \text{NH}$  (a) durch Wasserstoffperoxyd zu solchen mit  $-\text{CO}_2\text{H} : \text{NH}$  (a) und zu Kohlendioxyd abgebaut werden. In der Brucinonsäure,  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$ , befindet sich nach der wahrscheinlichen Theorie ebenfalls der Rest  $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}$  : (b). Deshalb unterwarfen wir sie der gleichen Reaktion, die aber hier erst beim Erwärmen mit ziemlich viel Peroxyd und 4 Äquiv. Barytwasser eintrat. Der entstandene Niederschlag enthielt etwa  $\frac{3}{4}$  der berechneten Menge an Bariumcarbonat, und aus dem Filtrat gewann man rund 45% eines krystallisierten Perchlorats, dessen Analyse zugleich auf Abspaltung von Glykolsäure hindeutete. In der Tat ließen sich davon 46% als Zinksalz isolieren.

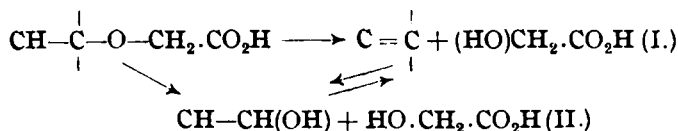
Das reine Perchlorat hatte die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_4$ , die durch Verbrennung der freien Säure ( $\alpha = -15^\circ$ ), wie des salz- und schwefelsauren Salzes bestätigt wurde. Mit katalytisch angeregtem Wasserstoff reagierte nur das Rohprodukt, und man entfernte so eine gelbe, ungesättigte Beimengung, deren Menge auf Grund der Aufnahme von 0.1—0.2 Mol.  $\text{H}_2$  10 bis 20% betrug. Parallel damit ging die Drehung des Rohproduktes stark zurück. Die neue Säure reagierte auch mit Hydroxylamin nicht mehr.

Von den Vorgängen erscheint der Abbau von  $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}$  (b) zu  $\text{CO}_2\text{H} : \text{CO}_2 : \text{HN}$  sicher, der zugleich das Auftreten einer säure-bindenden Gruppe erklärt; denn (a) (NH) wird durch das Fehlen der Eisenchlorid-Reaktion

<sup>7)</sup> und <sup>8)</sup> s. Tafel 1 bei Berl, Schmidt u. Winnacker, B. 61, 86 [1928].

<sup>9)</sup> Die Analysen sind auf asche-freie Kohle umgerechnet.

ausgeschlossen. Ferner beweist die Ablösung von Glykolsäure Brucinolon-Spaltung oder eine ähnliche:



Die ungesättigte Verbindung I scheint im Rohprodukt enthalten zu sein, aber  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$  ist gesättigt. Beide Reaktionen führen jedoch nur zur Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$  oder zum Hydrat  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ . Wenn in diesem Wasser nach II angelagert ist, müssen 2 H-Atome sonstwo, etwa im Dihydroindol-Ring, entfernt sein. Die Addition von einem O-Atom an die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von I zum Äthylenoxyd ergäbe ohne weiteres die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ . Durch Umsetzung mit dem Carboxyl könnte daraus das isomere Lacton einer Dioxy-säure werden. Da das Produkt aber nicht basisch ist, und die Salze mit Säuren stark sauer reagieren, scheidet diese Möglichkeit wohl aus. Zudem ließ sich ein alkalisch reagierendes Salz  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2\text{K}$  der Amino-säure gewinnen.

Bei der Einwirkung von 12-n. HCl auf die neue Säure erhielt man drei salzartige Stoffe, von denen der eine die Tetrahydro-brucin-Reaktion zeigt. Ihre ziemlich mühsame, daher noch nicht beendete Untersuchung soll über die Natur des sechsten O-Atoms Aufschluß geben.

Die gleiche Oxydation mit Peroxyd wurde bei dem Brucinonsäure-Hydrat ausgeführt. Sir gab dasselbe Produkt  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ . Da wegen des Fehlens der grünen  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion die b-Amidgruppe geöffnet ist, muß im Hydrat der Rest  $\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}/\text{HN}:(\text{b})$  vorliegen. In der Tat ließen sich durch Kochen mit Anilin 70% Kohlendioxyd abspalten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Brucinonsäure, Baryt und Perhydrol.

10 g reine wasser-freie Säure ( $\frac{22}{1000}$  Mol.) erwärmte man mit 250 ccm Superoxyd von 2.7% auf 85°, versetzte mit 100 ccm warmem 0.8-n. Baryt auf einmal und erhitzte noch 10' auf 90°. Der entstandene Niederschlag von 5 g enthielt außer  $\text{BaO}_2$  3.2 g Bariumcarbonat oder 74% der berechneten Menge. Das gelbe Filtrat gab, barium-frei gemacht und auf 25 ccm eingengt, auch auf Impfen keine Brucinonsäure mehr. Bei Zugabe von 20 ccm 2-n.  $\text{HClO}_4$  zur warmen Lösung kamen sofort Spindeln. Harzige Anteile beseitigte man mit wenig Aceton. Die Menge war nach längerem Stehen bei 20° 4.76 g; das mit Tierkohle behandelte Filtrat gab noch 0.32 g: i. g. 45% d. Th. Rohe Brucinonsäure lieferte 35%.

Zur Bestimmung der Glykolsäure dampfte man einen Ansatz von 5 g barytfrei ein, zog gründlich mit Äther aus und führte dessen krystallisierten Rest in das Zinksalz über.

0.574 g (46%) Verlust: 14.3%. Ber. für  $2\text{H}_2\text{O}$  14.3%. —  $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3)_2$ , Ber.  $\text{ZnO}$  37.67, gef. 38.0.

Die 5.08 g Perchlorat kamen aus 14 Tln. heißem Wasser wieder in Spindel-Blättchen. Man deckte mit Aceton.

Verlust bei 80° (u. 130°), 15 mm: 4.4—5.5%.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ ,  $\text{HClO}_4$  (486.5). Ber. C 49.33, H 4.73, N 5.75.  
Gef. „ 49.27, 49.26, „ 4.75, 4.87, „ 5.96.

Das Salz bildete auch 6-seitige Tafeln; es reagierte sauer, löste sich in warmem Alkohol, färbte sich nicht mit  $\text{FeCl}_3$ , mit 5-n.  $\text{HNO}_3$  bald rot, dann gelbrot, worauf schweflige Säure blauschwarze Krystalle abschied.

$[\alpha]_D^{25} = -0.09 \times 200/0.72 \times d = -25.0^\circ/\text{d}$  I.,  $-23.8^\circ/\text{d}$  II.),  $-25.4^\circ/\text{d}$  III.). — Für II.) u. III.) diente Salz, das aus katalytisch gereinigter Amino-säure bereitet war: III war bei  $125^\circ$  getrocknet, II luft-trocken gelöst und dann waren 5.3 % abgezogen.

#### Amino-säure $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ .

0.77 g rohes Perchlorat gaben in 10 ccm warmem Wasser mit 1.5 ccm *n*-NaOH 5-seitige Tafeln. Die warm abgesaugte gelbe Mutterlauge erstarrte zu verfilzten Nadeln. Mit heißem Alkohol gingen sie in gelbliche, spitzige Oktaeder über. Es lag stets der gleiche Stoff vor. Man löste ihn aus 100 Tln. Wasser von  $100^\circ$  unter Einengen um.

Verlust bei  $100^\circ$ , 15 mm (u.  $140^\circ$ ): 0.4—1.4 %.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$  (386). Ber. C 62.18, H 5.70, N 7.25.  
Gef. „ 62.2, 62.1, 61.9, 62.04\*, „ 5.7, 5.8, 5.8, 5.63\*, „ 7.32.

\* Analyse von 0.26 g.

Der Körper löst sich schwer in Aceton, nicht in Benzol, leicht in *n*-Säuren (zunächst) und *n*- $\text{KHCO}_3$ . Er reagiert neutral und schmeckt bitter. Getrocknet, schmolzen alle Präparate bei  $254\text{--}255^\circ$  (unt. Zers.) (Mischproben).

Drehung der rohen Oktaeder in Wasser:  $[\alpha]_D^{25} = -0.14 \times 200/1.23 \times d = -22.7^\circ/\text{d}$  (lufttr.) I.),  $-24.4^\circ/\text{d}$  II.) ( $135^\circ$  getr.). Keine Änderung.

Nach Hydrierung mit Platinoxid in Wasser und Aufnahme von 0.1—0.2 Mol.  $\text{H}_2$  isolierte man die Krystalle in guter Ausbeute farblos. Obige Analysen sind meist mit solchen Präparaten ausgeführt. Diese zeigten nun:

$[\alpha]_D^{25} = 15.4^\circ/\text{d}$  III.),  $-15^\circ/\text{d}$  IV.),  $14^\circ/\text{d}$  V.).

Das Sulfat kam aus heißem, angesäuertem Wasser in dünnen Prismen.

Ber. für  $8\text{H}_2\text{O}$  14.2 %, gef. 16.5, 14.9 (his  $130^\circ$ , 15 mm).

$(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Ber. C 55.17, H 5.28. Gef. C 54.94, 55.29, H 5.50, 5.26.

Das Hydrochlorid schied sich aus 2-n. HCl in farblosen Rauten ab: Reaktion stark sauer.

Verlust bei  $100^\circ$ , 15 mm: 8.8, 8.9 %.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$  (422.5). Ber. C 56.80, H 5.44, N 6.63. Gef. C 56.61, H 5.54, N 6.85.

$[\alpha]_D^{25} = -27.7^\circ/\text{d}$  (luft-trocken) I.),  $-33.3^\circ/\text{d}$  II.) nach Verlust von 7.2 % bei  $92^\circ$ , 15 mm und Gelblichwerden. Salz aus rohen Oktaedern:  $-37^\circ/\text{d}$ ;  $-40.7^\circ/\text{d}$  (luft-trocken);  $-42.7^\circ/\text{d}$  (nach Verlust von 7.3 %). Bei  $150\text{--}160^\circ$ , 15 mm wurde das Salz gelb und verlor in 3 Stdn. 12 %, in 10 Stdn. 13.2 % ohne völlige Konstanz. Der amorphe Rückstand reagierte sauer und enthielt ionisiertes Chlor. HCl war aber auch abgegeben worden. Das Produkt nahm 0.6 Mol. Wasserstoff auf, was für Ausbildung einer C = C-Gruppe spricht.

Kaliumsalz von  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ : Man löste 1 g Oktaeder in 20 ccm kalter Methanol-Kalilauge von 25 %. Beim Reiben kamen farblose, stark alkalische Prismen. Man reinigte durch Erwärmen mit Alkohol. Neutralisiert färbte sich der in Wasser leicht lösliche Körper nicht mit Eisenchlorid; dies schließt Hydrolyse der (a) Amidgruppe aus. Mit *n*-HBr fiel das Salz der ursprünglichen Säure in Rauten-Tafeln.

Verlust bis  $100^\circ$ , 15 mm: 8.0, 8.1, 8.2 %.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2\text{K}$  (424). Ber. C 56.60, H 4.95, K 9.19. Gef. C 56.14, 56.19, H 5.48, 5.18, K 8.9.

## Brucinonsäure-(b)-Hydrat.

1. Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Aus 0.5 g Säure gewann man mit 12.5 ccm Perhydrol und 10 ccm  $n/2$ -Baryt bei  $90^\circ$  wie zuvor das spindelförmige Perchlorat und die verfilzten Nadeln wie die Oktaeder von  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ . Die Ausbeute war nicht besser.

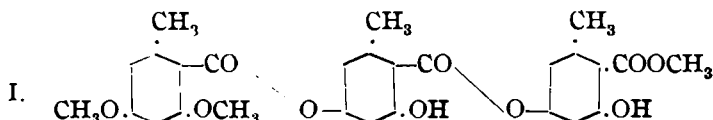
2. Abspaltung von Kohlendioxyd: 0.25 g Hydrat kochte man mit 25 ccm Anilin im  $\text{H}_2$ -Strom  $1\frac{1}{2}$  Stdn. Das gewaschene Gas fällte in  $n/2$ -Baryt 70 mg Bariumcarbonat oder 70% d. Th.

**195. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa:**  
**Untersuchungen über Flechtenstoffe, XIV. Mitteil.: Synthese der**  
**Gyrophorsäure (I.).**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 11. Mai 1932.)

Nachdem sich die Gyrophorsäure durch analytische Untersuchungen<sup>1)</sup> als ein Tridepsid der Orsellinsäure erwiesen hatte, erschien es wünschenswert, dies auch auf synthetischem Wege festzustellen. Da uns aber anfänglich die direkte Kuppelung von Dicarbomethoxy- oder Diacetyl-orsellinoylchlorid mit Lecanorsäure Schwierigkeiten machte, so ließen wir das Dimethyläther-orsellinoylchlorid auf Lecanorsäure-methylester in Pyridin-Lösung einwirken, wobei ein amorphes, neutrales Produkt erhalten wurde. Letzteres konnte zwar noch nicht in krystallisiertem Zustand isoliert werden; daß es aber als der Dimethyläther-gyrophorsäure-methylester (I) anzusprechen ist, geht mit Sicherheit aus seiner Überführbarkeit mit Diazomethan in den schon bekannten Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylester<sup>2)</sup> hervor.



Die Ausbeute an Tridepsid läßt allerdings viel zu wünschen übrig, da im Reaktionsgemisch viel unverändertes Ausgangsmaterial zurückbleibt. Dank der Löslichkeit des Lecanorsäure-methylesters in 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung ist es uns jedoch gelungen, ihn aus der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches samt der Dimethyläther-orsellinsäure wegzuschaffen.

Obwohl wir die Gyrophorsäure selbst noch nicht in Händen haben, ist doch die Tridepsid-Natur derselben durch die mitgeteilten Versuche endgültig bewiesen.

**Beschreibung der Versuche.**

**Lecanorsäure-methylester.**

Man fügt zur Lösung von 6 g Lecanorsäure in 150 ccm Äther, in der noch etwas ungelöste Säure zurückbleibt, allmählich eine ätherische Diazo-

<sup>1)</sup> Journ. Pharm. Soc. Jap. No. 519, Mai 1925; C. 1925, II 1765; B. 63, 3044 [1930].

<sup>2)</sup> B. 63, 3044 [1930].