

Destillation im Hochvakuum (Sdp. 126—128° bei einem abgelesenen Druck von 0.1 mm) und über das Pikrat. Das Carbinol ist bei Zimmertemperatur flüssig. Ausb. 35 g.

51.55 mg Sbst.: 147.0 mg CO₂, 33.9 mg H₂O.

C₁₅H₁₅ON. Ber. C 77.56, H 7.52. Gef. C 77.77, H 7.34.

Pikrat: Kleine Prismen. Schmp. 92—93°.

tert.-α-Chinolyl-hexanol.

Verwendet wurden 100 g Chinolin, 100 g Cyclohexanon, 50 g Aluminium-Gries, 50 g Sublimat und 100 g Toluol. Die Fraktion, welche das α-Chinolyl-hexanol enthielt, ging bei 0.4 mm zwischen 200 und 250° über. Sie wurde über das Pikrat gereinigt. Zuletzt wurde aus Petroläther umkristallisiert. Verwachsene Prismen. Schmp. 66°.

29.5 mg Sbst.: 85.7 mg CO₂, 19.9 mg H₂O.

C₁₆H₁₅ON. Ber. C 79.24, H 7.54. Gef. C 79.23, H 7.54.

Pikrat: Kleine Prismen. Schmp. 145°

95. Burckhardt Helperich und Hellmut Jochinke: Ester der Methansulfonsäure in der Zuckerguppe, IV. Mitteilung *).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 24. März 1941.)

Vor einiger Zeit wurde die Herstellung einer Verbindung aus 1,2-Monoaceton-3-mesyl-5,6-diacetyl-glucofuranose und Bromwasserstoff in Eisessig beschrieben, der damals¹⁾ die Zusammensetzung einer „normalen“ 3-Mesyl-acetobrom-glucofuranose zugeschrieben wurde. Dies stand in Analogie mit entsprechenden von Ohle und seinen Mitarbeitern hergestellten 3-Tosyl-Derivaten²⁾.

Bei genauer Untersuchung, vor allem bei den Versuchen zur Herstellung von normalen Glucofuranosiden aus der Bromverbindung stellte es sich aber heraus, daß dieser die Formel einer α-Brom-äthyliden-Verbindung zukommt (I. der Formelübersicht), ebenso wie der aus ihr leicht herstellbaren Methoxy-Verbindung (II). Die Gründe dafür sind die folgenden:

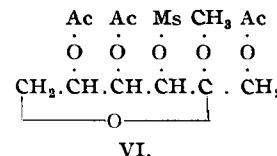
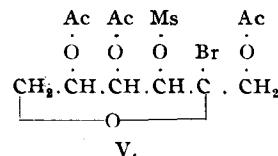
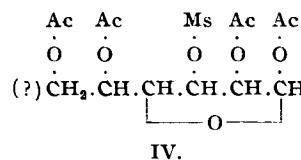
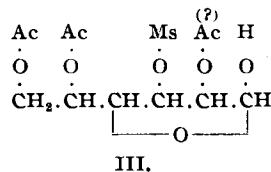
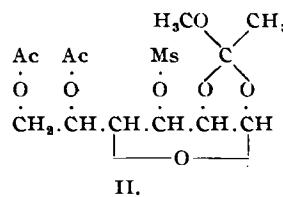
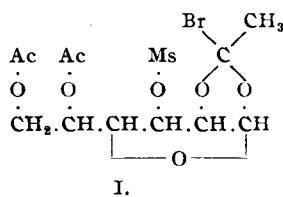
Die Acetobrom-Verbindung geht in ungewöhnlich einfacher Weise, in Methanol bei Zusatz von Pyridin, unter Austritt von Bromwasserstoff in eine Methoxy-Verbindung über, die neben dem Mesyl in 3-Stellung und den beiden Acetylgruppen in 5- und 6-Stellung noch ein weiteres Acetyl trägt. Dieses erweist sich als alkalifest, während die beiden anderen leicht abgespalten werden. Dieser Methoxy-Verbindung kommt demnach nicht die Zusammensetzung eines „normalen“ 3-Mesyl-triacetyl-glucofuranosids zu, sondern ebenfalls die eines Äthyliden-Derivats (II). Bei der Umsetzung der Mesyl-acetyl-Verbindung I mit Silbercarbonat und Wasser entsteht in schwieriger Reaktion, unter Abspaltung des Broms als Bromwasserstoff, eine Mesyl-triacetyl-Verbindung der Glucofuranose, die recht empfindlich ist und Mutar-

*) III. Mitteil.: B. 73, 1049 [1940].

¹⁾ B. Helperich, H. Dressler u. R. Griebel, Journ. prakt. Chem. [2] 153, 298 [1939].

²⁾ B. 61, 1875 [1928].

rotation zeigt. In ihrer Formel (III) halten wir das Mesyl in 3-Stellung für sicher, die Acetyle in 5- und 6-Stellung für sehr wahrscheinlich, ebenso den Furanring. Dagegen ist die Stellung des dritten Acetys in 2-Stellung nur einigermaßen wahrscheinlich, wenigstens für die feste Substanz, weil in Lösung leicht Gleichgewichte mit der Äthyliden-Form, ebenso zwischen den möglichen α - und β -Formen vorliegen können. Da die Substanz mit Mesylchlorid keine krystalline, reine Mesyl-Verbindung liefert, nehmen wir, entsprechend der angegebenen Formel III, an, daß ein gewöhnliches alkoholisches Hydroxyl, das 2-Hydroxyl, in ihr nicht frei ist.



Bei den Formeln wurde auf Wiedergabe der Stereochemie verzichtet, zumal die räumliche Anordnung am Kohlenstoffatom 1 der Glucose-Derivate (I—IV) und 2 der Fructose-Derivate (V u. VI) unbekannt ist.

Ac = $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ (Acetyl); Ms = $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2$ (Mesyl, Methansulfonyl).

Mit Pyridin-Essigsäureanhydrid läßt sich, in mäßiger Ausbeute, eine krystalline Tetraacetyl-mesylglucose herstellen, der wir, im Anschluß an das über die Triacetyl-Verbindung gesagte, mit einer gewissen Reserve die Formel IV geben.

Leider konnte sowohl aus der Triacetyl- als auch aus der Tetraacetyl-Verbindung bisher mit Eisessig-Bromwasserstoff nur die Ausgangs-Bromverbindung (I), keine „normale“ Mesyl-acetobrom-glucofuranose gewonnen werden.

Vermutlich werden die früher von Ohle beschriebenen Derivate der 3-Tosyl-glucofuranose²⁾ auch Äthyliden-Derivate sein.

Durch den Eintritt der Mesyl-Gruppe an das 3-Hydroxyl der Glucose werden offenbar die Möglichkeiten zur Entstehung und Krystallisation von Acetohalogen-Verbindungen geändert. Es werden Derivate der Glucose zugänglich, die bei der nicht 3-mesylierten Glucose bisher nicht hergestellt werden konnten.

Dies veranlaßte uns, ähnliche Versuche auch auf die Fructose auszudehnen. Bei ihr ist die Zahl der bekannten Acetohalogen-Derivate recht spärlich. Und selbst die bekannten haben bisher kaum zur Gewinnung von Fructosiden geführt. Um so mehr reizt es, derartige, an einzelnen Hydroxylen mesylierte Acetohalogen-fructosen herzustellen. Einen ersten Erfolg in dieser Richtung gibt diese Arbeit:

Die vor einiger Zeit¹⁾ beschriebene^{*)} 3-Mesyldiaceton-fructopyranose läßt sich durch Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff, in recht befriedigender Ausbeute, in eine 3-Mesyl-triacetyl-brom-fructose überführen. Wir geben der Substanz die vorläufig wahrscheinlichste Formel V, die in Einzelheiten, besonders der Ringweite, noch bewiesen werden muß. Es spricht für die angegebene Formel, besonders für die Stellung des Br am 2-Kohlenstoffatom, daß auf dem üblichen Wege mit Methanol und Silbercarbonat an Stelle von Brom Methoxyl eingeführt werden kann, und daß diese Substanz sich, entsprechend der Formel VI, wie ein 3-Mesyl-triacetyl-methyl-fructosid verhält: Fehlingsche Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse reduziert. Die weitere Untersuchung wird diese Frage endgültig zu klären haben.

Die Arbeiten über Methansulfonsäureester (Mesyl-Derivate) in der Zuckergruppe werden fortgesetzt; sie sind auch auf die Ester anderer aliphatischer Sulfonsäuren ausgedehnt worden.

Beschreibung der Versuche.

1.2-[α -Brom-äthyliden]-3-mesyl-5.6-diacetyl-glucofuranose (I),
früher 1-Brom-2.5.6-triacetyl-3-mesyl-d-glucofuranose¹⁾
(Verbesserte Darstellung).

30 g feingepulverte 1.2-Monoaceton-3-mesyl-5.6-diacetyl-glucofuranose²⁾ werden unter Eiskühlung mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 100 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig vermischt, auf der Maschine geschüttelt, bis nach 1—2 Stdn. alles in Lösung gegangen ist, dann 15 Stdn. im Kühlschrank und weitere 2 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, die Lösung mit 500 ccm eiskaltem Chloroform aufgenommen, 3-mal rasch mit je 300 ccm Eiswasser durchgeschüttelt, kurz mit CaCl_2 getrocknet und schließlich unter vermindertem Druck verdampft. Der zurückgebliebene Sirup wird mit 50 ccm absol. wasserfreiem Äther verrieben und 3 Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Dabei krystallisieren 21 g, d. i. etwa 60% d. Th., der Bromverbindung aus. Zur Reinigung wird die mit Carboraffin geklärte Lösung im Chloroform mit absol. Äther gefällt. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Zusatz von Ligroin noch ein weiterer Anteil der Substanz gewinnen.

Die Substanz ist mit der früher — unter anderer Formel — beschriebenen¹⁾ in allen Eigenschaften identisch.

1.2-[α -Methoxy-äthyliden]-3-mesyl-5.6-diacetyl-glucofuranose (II).

2.5 g der eben beschriebenen Bromverbindung (I) werden in ein Gemisch von 12 ccm absol. Benzol, 1 ccm absol. Pyridin und 3 ccm absol. Methanol eingetragen. Unter gelindem Erwärmen in einem Wasserbad von etwa 45°

^{*)} Journ. prakt. Chem. [2] 153, 297 [1939].

geht beim Umschütteln die Substanz in Lösung. Bei 12-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur scheidet sich ein Gemisch von bromwasserstoffsaurem Pyridin und der neuen Methoxy-Verbindung ab. Ohne diese Abscheidung zu berücksichtigen, wird mit dem doppelten Volumen Chloroform verdünnt und die Lösung 3-mal mit Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung hinterläßt nach dem Trocknen mit CaCl_2 und Verdampfen unter vermindertem Druck die krystallisierte Methoxy-Verbindung. Zur Reinigung wird aus Chloroform mit Ligroin, nach Behandlung mit Carboraffin, ausgefällt und dann mehrfach aus Methanol, dem wenige Tropfen Pyridin zugesetzt sind, umkristallisiert (1 g Sbst. aus 30 ccm). Die Substanz schmilzt, nach Sintern von etwa 156° an, bei 160 — 161° . Die Ausbeute beträgt 1.7 g, d. i. über 75% d. Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, Chloroform und Aceton, weniger leicht in Benzol, Methanol und Alkohol, sehr wenig in Äther, so gut wie unlöslich in Ligroin und Wasser. Fehlingsche Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse reduziert.

$$[\alpha]_D^{20} : +0.74^\circ \times 4.085 / 0.1570 \times 1.469 \times 1 = +13.1^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

5.742 mg Sbst.: 8.855 mg CO_2 , 2.840 mg H_2O . — 4.106 mg Sbst.: 3.049 mg Benzidinsulfat.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{S}$ (398.2). Ber. C 42.19, H 5.57, S 8.05. Gef. C 42.06, H 5.53, S 8.44.

Methylalkohol.-wässr. NaOH spaltet nur die Acetylgruppen am 5- und 6-Kohlenstoffatom ab. (Quantitative Titration.) Die so entstandene Substanz konnte nur als Sirup erhalten werden, der aber Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse reduziert. 0.3986 g (= 1 Millimol) wurden mit 70 ccm Methanol in einem 100-ccm-Meßkolben gelöst, die Lösung auf 30° gebracht, mit 10.00 ccm wässr. n -NaOH versetzt, mit Methanol auf 100 ccm aufgefüllt und anschließend im Thermostaten bei 30° aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden jeweils 10 ccm abpipettiert und, nach Verdünnen mit Wasser, mit $n/10$ -Schwefelsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Zeit	10'	30'	75'	3 ^h	5 ^h	7 ^h	22 ^h	2 ¹	6 ¹
NaOH-Verbrauch in									
Millimol	0.55	0.75	1.15	1.70	1.90	1.95	2.00	2.05	2.10

Auf analoge Weise lassen sich aus der Brom-Verbindung mit Pyridin in Benzollösung mit dem betreffenden Alkohol noch weitere Derivate herstellen. In krystalliner Form wurden gewonnen⁴⁾ 1.2-[α -Aniyoxy-äthyliden]-3-mesyl-5.6-diacetyl-*d*-glucofuranose (Schmp. 91.5° , $[\alpha]_D^{20} : +5.1^\circ$, in Chloroform) und 1.2-[Benzoxy-äthyliden]-3-mesyl-5.6-diacetyl-*d*-glucofuranose. (Schmp. 132° unkorrig.; $[\alpha]_D^{20} : +0.49^\circ$, in Chloroform.)

2.(?)5.6-Triacetyl-3-mesyl-*d*-glucofuranose (III).

In einen Rundkolben werden unter starkem mechanischen Rühren in Portionen 13 g 1.2-[α -Brom-äthyliden]-3-mesyl-5.6-diacetyl-*d*-glucofuranose (I), 6.5 ccm Wasser und 9.6 g Silbercarbonat in etwa 300 ccm Aceton eingetragen. Man verfährt dabei so, daß jedesmal zunächst 1 g der Bromverbindung, dann 0.5 ccm Wasser und dann 0.7—0.8 g Silbercarbonat alle 5 Min. zugegeben werden. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stde. weitergerührt, anschließend 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, nach 12-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur von den Silbersalzen abfiltriert und das

⁴⁾ Einzelheiten siehe Dissertat. H. Jochinke, Leipzig 1941.

Filtrat unter verminderter Druck zur Trockne verdampft. Zur Reinigung wird der zurückbleibende, etwas gelbliche Sirup mit etwa 150 ccm Chloroform aufgenommen, diese Lösung einmal mit wenig Wasser kräftig durchgeschüttelt, mit CaCl_2 getrocknet, mit Carboraffin gereinigt, erneut unter verminderter Druck zum Sirup eingedampft und dieser mit etwa 50 ccm warmem Äther verrieben. Dabei krystallisiert das Triacetat rasch aus. Nach etwa 15-stdg. Aufbewahren der Mischung im Kühlschrank können 7.5 g der Verbindung vom Schmp. 116° abgesaugt werden. Durch langsames Eindunsten der Mutterlauge können noch weitere 3 g, im ganzen also 10.5 g (über 90% d. Th.) gewonnen werden.

In kleineren Portionen (aus höchstens 2 g der Bromverbindung) lässt sich die Verbindung ohne grammweises Eintragen herstellen. Bei größeren Ansätzen entstehen aber unter Verschlechterung der Ausbeute erhebliche Mengen an verharzten Produkten, wenn man nicht genau in der angegebenen Weise verfährt.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser schmilzt das Triacetat bei 119° (unkorr.). Es reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme stark. Es ist leicht löslich in Pyridin, Chloroform und Aceton, mäßig löslich in Methanol, Benzol, Alkohol und heißem Wasser, wenig löslich in Äther, so gut wie unlöslich in Ligroin. Die Substanz zeigt Mutarotation, nur wenige Grade, wenn sie aus Wasser, erheblich mehr, wenn sie zuletzt aus Alkohol umkristallisiert ist, beidemal mit dem gleichen Endwert.

Aus Wasser umkristallisiert:

$$[\alpha]_D^{20}: +0.52 \times 4.9482/0.1479 \times 0.790 \times 1 = +22.0^\circ \text{ (in Alkohol, 20 Min. nach der Auflösung).}$$

$$[\alpha]_D^{20}: +0.41 \times 4.9482/0.1479 \times 0.7901 \times 1 = +17.4^\circ \text{ (in Alkohol, 3 Tage nach der Auflösung).}$$

Erst aus Wasser, dann aus Alkohol umkristallisiert:

$$[\alpha]_D^{20}: +1.76 \times 1.7747/0.066 \times 0.794 \times 1 = +59.6^\circ \text{ (in Alkohol, 15 Min. nach dem Auflösen).}$$

$$[\alpha]_D^{20}: +0.51 \times 1.7747/0.066 \times 0.794 \times 1 = +17.2^\circ \text{ (in Alkohol, 7 Tage nach der Auflösung).}$$

4.945 mg Sbst.: 7.335 mg CO_2 , 2.240 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{S}$ (384.22). Ber. C 40.60, H 5.25. Gef. C 40.45, H 5.07.

Durch Laugen, auch durch verd. wäsr. methylalkohol. NaOH , wird die Substanz rasch und vollständig, unter Zerstörung der 3-Mesylglucose, zersetzt.

Durch Eisessig-Bromwasserstoff konnte nur die ursprüngliche Bromäthyliden-Verbindung, das Ausgangsmaterial (I), wiedergewonnen werden.

Mit Mesylchlorid in Pyridin konnte keine reine, krystallisierte Mesyl-Verbindung erhalten werden.

1.2.5.6-Tetraacetyl-3-mesyl-*d*-glucofuranose (IV).

5 g Triacetyl-3-mesyl-*d*-glucofuranose (III) werden in einem Gemisch von 10 ccm Essigsäureanhydrid und 25 ccm absol. Pyridin 15 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids werden unter Eiskühlung 1.5 ccm Wasser zugegeben und dann, nach 15 Min. die Lösung in dünnem Strahl in 400 ccm Eiswasser eingegossen. Die zunächst sirupartig ausfallende Substanz krystallisiert

nach einigen Stunden. Sie wird in Methanol aufgenommen, nach Klärung (Carboraffin) mit Wasser wieder ausgefällt und dann noch aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.5 g, d. i. 45% d. Theorie.

Die aus wenig Methanol mehrmals umkristallisierte Substanz schmilzt bei 112°, die aus Methanol und Wasser krystallisierte dagegen, trotz gleicher Zusammensetzung, bei 96—97.5°. Auch die äußere Krystallform ist in beiden Fällen verschieden: sechseitig begrenzte bzw. feine, langgestreckte Blättchen. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze, wenn auch nur wenig, reduziert. Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

$$[\alpha]_D^{10}: +1.953 \times 3.1623 / 0.0521 \times 1.478 \times 1 = +80.2^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

$$4.772 \text{ mg Sbst. : } 7.420 \text{ mg CO}_2, 2.180 \text{ mg H}_2\text{O.} — 8.779 \text{ mg Sbst. : } 4.825 \text{ mg BaSO}_4. \\ \text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{S (426.23). Ber. C 42.23, H 5.20, S 7.52. Gef. C 42.41, H 5.11, S 7.55.}$$

Durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff konnte nur die ursprüngliche Brom-äthyliden-Verbindung (I) gewonnen werden.

3-Mesyl-triacetyl-brom-fructose (V).

2 g 3-Mesyl-diaceton-fructose*) werden in 2 ccm Essigsäure-anhydrid aufgeschlämmt und 10 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig zugegeben. Beim Umschütteln löst sich in etwa 5 Min. das Fructose-Derivat auf. Nach 48-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird die allmählich rotbraun gewordene Lösung mit 60 ccm Chloroform aufgenommen, 3-mal rasch mit je 100 ccm Eiswasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Carboraffin einigermaßen entfärbt und unter verminderterem Druck eingedampft. Durch Aufnehmen des sirupartigen Rückstandes mit absol. Äther, Reiben mit einem Glasstab und schließlich vorsichtiges Zugeben von wasserfreiem Ligroin erhält man 1.7 g eines kristallinen Rohproduktes, das sind etwa 65% d. Theorie. Zur Reinigung wird die Substanz in wenig absol. Chloroform gelöst, die Lösung mit Carboraffin geklärt und mit wasserfreiem Äther versetzt. Beim Animpfen und Reiben erhält man die reine Substanz in kleinen farblosen Prismen vom Schmp. 119°. Die Mutterlauge liefert auf Zusatz von wasserfreiem Ligroin einen weiteren, fast ebenso reinen Anteil. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, recht schwer in Äther und so gut wie unlöslich in Ligroin. Sie hält sich im Exsiccator über CaCl_2 und KOH, ist dagegen an feuchter Luft sehr zersetzblich. Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

$$[\alpha]_D^{10}: -8.49 \times 1.7881 / 0.0579 \times 1.470 \times 1 = -178.4^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

$$4.704 \text{ mg Sbst. : } 6.060 \text{ mg CO}_2, 1.790 \text{ mg H}_2\text{O.} — 13.524 \text{ mg Sbst. : } 5.685 \text{ mg AgBr.} — 0.0632 \text{ g Sbst. : } 4.30 \text{ ccm } n/10\text{-NaOH (Acetyl-Bestimmung).}$$

$$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{SBr (447.26). Ber. C 34.91, H 4.28, Br 17.87, Acetyl 28.87.}$$

$$\text{Gef. , , 35.16, , , 4.26, , , 17.89, , , 29.29.}$$

3-Mesyl-triacetyl-methyl-fructosid VI.

1 g der Acetobromverbindung (V) wird durch Schütteln in 15 ccm absol. Methanol gelöst und nach Zugabe von 1.5 g Silbercarbonat bei Zimmertemperatur auf der Maschine weitergeschüttelt, bis — nach 15 Stdn. — in einer Probe der abfiltrierten Lösung kein Brom mehr nachzuweisen ist. Die von den Silbersalzen abgesaugte Lösung wird unter verminderterem Druck eingedampft. Dabei scheidet sich die neue Substanz schon krystallin aus.

Durch Aufnehmen in heißem Alkohol, Klären dieser Lösung mit Carboraffin und langsames Abkühlen erhält man lange dünne Nadeln vom Schmelz- (Zersetzungspunkt) 122° (unkorr.) in einer Ausbeute von 0.5 g, d. i. etwa 60% d. Theorie.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der sauren Hydrolyse. Sie ist leicht löslich in Chloroform und Pyridin, nur wenig in Methanol und Äthanol, noch weniger in Wasser. Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.50^0 \times 1.7511 / 0.0554 \times 1.469 \times 1 = -10.8^0 \text{ (in Chloroform).}$$

4.746 mg Sbst.: 7.370 mg CO₂, 2.390 mg H₂O. — 0.0712 g Sbst.: 5.12 ccm *n*₁₀-NaOH (Acetyl-Bestimmung).

C₁₄H₂₂O₁₁S (398.28). Ber. C 42.22, H 5.57, Acetyl 32.42. Gef. C 42.38, H 5.64, Acetyl 31.05

96. Paul Rabe: *hetero-Chinin, ein 1.1-Hydramin (Zur Kenntnis der China-Alkaloide, XXXIII. Mitteil.*).*

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Hansische Universität.]

(Eingegangen am 29. März 1941.)

Nach einem langen Wege des Vergleichens und Versuchens sind meine Arbeiten über die China-Alkaloide im gewissen Sinne zu ihrem Ausgangspunkt zurückgekehrt. Am Anfang¹⁾ stand die Frage: Lassen sich die Chinatoxine, die schon von Pasteur entdeckt worden waren und nach Howard und anderen Autoren in der Chinarinde vorkommen sollen, als Iminoketone zu 1.1-Hydraminen



umlagern, so wie 1.5-Diketone bestimmter Konstitution, wie ich erkannt und bewiesen hatte²⁾, sich in cyclische Ketonalkohole, z. B. Methylen-bis-acetessigester in Methyl-cyclo-hexanolondicarbonsäureester, umlagern³⁾? Damals hatten v. Miller und Rohde^{3a)} die Auffassung vertreten, jene Chinatoxine seien 1.1-Hydramine. Sie sind aber, wie jetzt feststeht, 1.2-Hydramine.

Nun bildet sich aus einem solchen 1.2-Hydramin, dem Hydrocinchonin nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen⁴⁾ bei der Einwirkung von Phosphorbromid als Nebenprodukt der Bromwasserstoffsäureester eines 1.1-Hydramins⁵⁾; aus diesem Bromid entsteht durch Hydrolyse das zugrunde

*¹⁾ XXXII. Mitteil.: B. 74, 636 [1941].

²⁾ B. 37, 1674 [1904].

³⁾ Worauf ich demnächst noch einmal zurückkommen werde.

^{3a)} A. 328, 83 [1902], 332, 1 [1904].

⁴⁾ B. 27, 1187, 1279 [1894]; 28, 1056 [1895]; 33, 3214 [1900].

⁵⁾ Vergl. A. 514, 62 [1934], wo sich wenige Angaben aus ihnen kurz angegeben und verwertet finden.

⁶⁾ Dieses Bromid ist die zuerst aufgefundene Verbindung der *hetero*-Reihe gewesen, siehe Dissertat. von K.-Ch. Scheel, Hamburg 1932.