

EINE NEUE GERÜSTUMLAGERUNG DES ERYTHRINANRINGS¹

A. MONDON

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Received 8 January 1963)

Zusammenfassung—*cis*-15,16-Dimethoxy-6(α)-hydroxy-erythrinan-on-(8) II wird durch starke Säuren in das isomere Hydroxy-lactam VIII umgelagert. Diese Verbindung hat schwach basischen Charakter und bildet mit Säuren gelbe Salze, denen das Kation VII zugrunde liegt.

Abstract—The acid rearrangement of *cis*-15,16-dimethoxy-6(α)-hydroxy-erythrinan-8-on II to the isomeric hydroxy-lactam VIII is described. The new compound has the character of a weak base, which is able to form yellow salts of the cation VII.

Bei der Cyclisierung der Verbindung I mit Phosphorsäure in wasserfreier Ameisensäure entsteht eine intensiv gelb gefärbte Lösung, aus der die Erythrinan-Derivate II und III als Hauptprodukte isoliert werden. Die Ursache der Färbung blieb zunächst rätselhaft, da der gelbfärbende Stoff nicht fassbar war.²

Es fiel später auf, dass auch das Hydroxy-lactam II³ beim Erwärmen in starken Säuren ähnliche Färbungen zeigt. Nach dieser Beobachtung liessen sich Reaktionsbedingungen finden, durch die der gesuchte Stoff präparativ zugänglich wurde; optimale Ausbeuten werden bei längerem Erhitzen von II in 6*n*-Schwefelsäure erzielt. Die Umsetzung führt zu tief orange gefärbten Lösungen mit stark gelbgrüner Fluoreszenz im U.V. aus denen nach Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Benzol ein Rohprodukt anfällt das durch chromatographische Reinigung farblose Kristalle vom Schmp. 185–187° liefert. Die Hauptmenge des Stoffes bleibt aber in der sauren Lösung und kann erst nach dem Neutralisieren vollständig mit Benzol ausgeschüttelt werden. Zur Erfassung der Nebenprodukte wurde die Aufarbeitung noch verbessert.⁴

Die neue Verbindung, die in einer Ausbeute von etwa 50% d. Th. entsteht, ist isomer mit dem Ausgangsmaterial, schmilzt aber wesentlich höher als dieses³ und ist im Hochvakuum nicht mehr destillierbar; sie ist schwer löslich in Wasser, löst sich aber leicht und mit intensiv gelber Farbe in verdünnten Säuren. Beim Neutralisieren entfärben sich die Lösungen wieder unter Abscheidung des eingesetzten Materials. Lösungen der neutralen Substanz in Aceton werden von Kaliumpermanganat nur langsam angegriffen.

Die optischen Eigenschaften der neuen Verbindung sind gegenüber dem Ausgangsmaterial nicht verändert. Das I.R.-Spektrum hat eine assoziierte OH-Bande bei 3.0 μ und eine starke Carbonyl-Bande bei 5.98 μ , die einer Lactam-Gruppe entspricht; das U.V.-Spektrum zeigt nur die Absorption des Veratrolchromophors.

Das Auftreten gefärbter Kationen liess vermuten, dass die Hydroxy-Gruppe durch

¹ Synthetische Arbeiten in der Reihe der aromatischen Erythrina-Alkaloide, VI. Mitteilung.

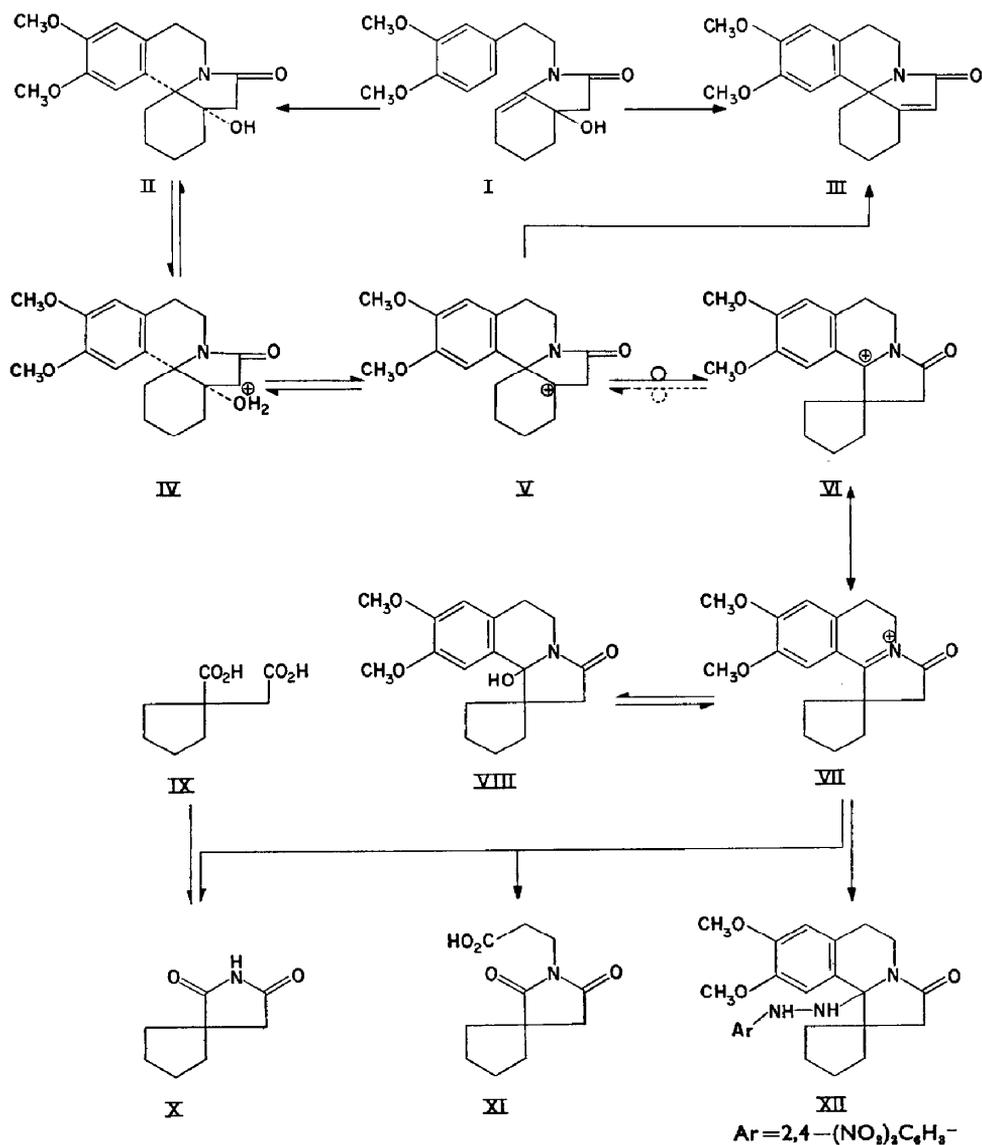
² A. Mondon, J. Zander und H. U. Menz, *Liebigs Ann.* im Druck.

³ Die Verbindung existiert in zwei wasserlöslichen Modifikationen mit den Schmp. 146° und 153°.

⁴ vgl. Versuchsteil.

Umlagerung in die α -Stellung zum Stickstoff gewandert ist; sie musste nach dem chemischen Verhalten aktiviert sein, ohne die Möglichkeit zur direkten Wasserabspaltung zu haben. Diese Forderungen erfüllt nur die Formulierung VIII, die den Übergang zum Kation VII und die Rückbildung des α -Hydroxy-lactams verständlich macht.

Die Umlagerung der Verbindung II durch starke Säuren verläuft danach über die Zwischenstufen IV bis VI, wobei die Verschiebung der Gleichgewichte zu den Kationen VI und VII auf dem Gewinn an Resonanzenergie beruht. Eine Umkehrung des Schrittes V \rightarrow VI erscheint kaum noch möglich, da mit dem Übergang auch die höhere Ringspannung des spirocyclischen Systems aufgehoben wird.

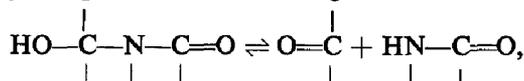


Der Beweis für die postulierte Umlagerung unter Ringverengerung wurde durch oxydativen Abbau mit Permanganat in saurer Lösung erbracht. Er führt zu einem neutralen Hauptprodukt $C_8H_{11}NO_2$ vom Schmp. 124° , das mit α , α -Tetramethylenbernstein säureimid X identisch ist; zum Vergleich wurde die Verbindung aus IX dargestellt.⁵ Als zweites Abbauprodukt entsteht eine Carbonsäure $C_{11}H_{15}NO_4$, der die Struktur XI zuerteilt wird.

Die Bildung von VII aus VIII entspricht dem Übergang eines α -Carbinol-amins in sein Immoniumsalz, als Beispiel seien Cotarnin XIII und sein Chlorid XIV angeführt. Im α -Carbinol-lactam VIII ist die Basizität des Stickstoffs durch die Carbonylgruppe herabgesetzt, daher lässt sich die Verbindung schon aus saurer Lösung teilweise mit Benzol ausschütteln. In neutraler Lösung existiert kein Gleichgewicht zwischen der Carbinol-lactam-Form (VIII) und der Immonium-hydroxyd-Form (VII, OH^-); für eine Gelbfärbung derartiger Lösungen sind immer Spuren von Säure verantwortlich.

Die Salze von VII fallen aus wasserfreien Lösungsmitteln als amorphe gelbe Pulver, die an der Luft Wasser aufnehmen und gelbe Harze bilden. Die wässrige Lösung des Chlorids zeigt im U.V.-Spektrum Maxima bei 248, 341 und 405 $m\mu$, von denen die beiden ersteren den Maxima des Cotarninchlorids bei 250 und 328 $m\mu$ entsprechen;⁶ das Maximum bei 405 $m\mu$ ist dem verlängerten Chromophor $Ar-C \overset{\oplus}{N} = C=O$ zuzuordnen. Die Salzlösungen fluoreszieren unter der UV-Lampe stark gelbgrün.

Die Umsetzung von VIII mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in saurer Lösung führt nicht zu einem Carbonyl-Derivat, sondern zu dem disubstituierten Hydrazin XII, einer hellgelb kristallisierenden Verbindung, die bei 349 $m\mu$ maximal absorbiert. Beim Cotarninchlorid XIV sind analoge Reaktionen mit primären Aminen bekannt, bei denen durch Addition der Base an die $-C \overset{\oplus}{N} =$ Doppelbindung Verbindungen vom Typus XV entstehen. Die Existenz der offenen Keto-Lactam-Struktur mit einem neungliedrigen Ring, entsprechend dem Gleichgewicht



ist bisher nicht sicher bewiesen.⁷

Unter den Alkaloiden sind in der Literatur einige α -Hydroxy-lactame beschrieben, doch weicht ihre Gesamtstruktur und damit auch das reaktive Verhalten von dem vorliegenden Beispiel ab.⁸

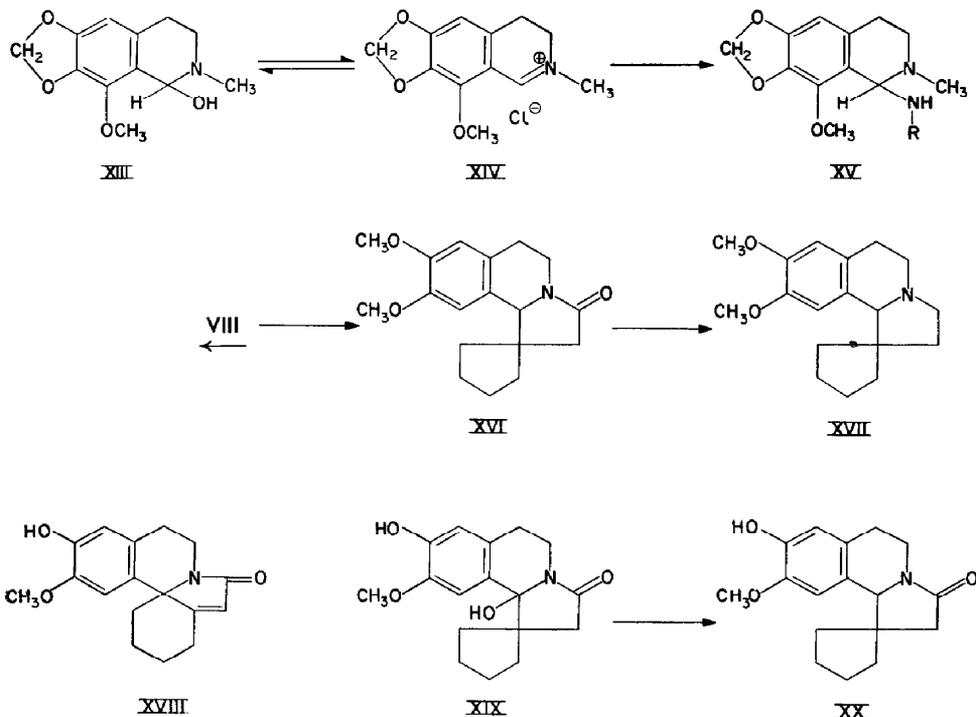
⁵ S. S. G. Sircar, *J. Chem. Soc.* 1254 (1927).

⁶ B. Skinner, *J. Chem. Soc.* 823 (1950).

⁷ vgl. die Formulierung hypothetischer Zwischenprodukte bei der Oxydation des 1-Allyl-1,2,3,4,5,6,10b-hexahydro-benzol[g]pyrrocolins: Z. Valenta, A. J. Mason und F. W. Stonner, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 675 (1955).

^{8a} Hydroxyaphyllin wird durch Säuren unter Wasserabspaltung in Aphyllidin umgewandelt: A. S. Sadykow und R. N. Nuridinow, *J. Allg. Chem.* 30, 1736 (1960);^b Abbauprodukte des Lycoctonins: O. E. Edwards, L. Marion und D. K. R. Stewart, *Canad. J. Chem.* 34, 1315 (1956);^c das von A. Chatterjee, S. Bose und C. Gosh, *Tetrahedron* 7, 257 (1959) beschriebene Rhetsinin ist nur eine Zwischenstufe beim Übergang in Dehydroevodiamin-chlorid, K. W. Gopinath, T. R. Govindachary und U. Ramadas Rao, *Tetrahedron* 8, 293 (1960), hat aber selbst nach I. J. Pachter und G. Suld, *J. Org. Chem.* 25, 1680 (1960) eine ringoffene Struktur.

Die katalytische Hydrierung von VIII in Methanol mit Pd-Kohle verläuft mit ausserordentlicher Geschwindigkeit und zeigt die Beweglichkeit der Hydroxy-Gruppe. Das Folgeprodukt ist das gesättigte Lactam XVI, das wieder normale Eigenschaften



hat. Die zugehörige Base XVII ist ölig und liefert nur schwer ein kristallines Pikrat, sie wird am besten durch ihr hochschmelzendes Jodmethylat charakterisiert.

Es ist auffallend, dass bei der Umlagerung von II mit starker Schwefelsäure nur sehr geringe Mengen des ungesättigten Lactams III zu finden sind, da diese Verbindung aus dem Zwischenprodukt V durch direkte Abspaltung eines Protons hervorgehen kann. Es entstehen an Nebenprodukten vorwiegend Phenole, aus deren Gemisch das ungesättigte Phenol-lactam XVIII isolierbar ist; seine Struktur ist durch eine unabhängige Synthese gesichert.⁹ In grösserer Menge liegt ein Phenol vor, das in verdünnten Säuren mit gelber Farbe löslich ist und sich dadurch als α -Hydroxy-lactam vom Typus VIII zu erkennen gibt. Da die Verbindung partiell entmethyliert ist, wird ihr in Analogie zu XVIII die Struktur XIX zuerteilt. Das U.V.-Spektrum in Methanol zeigt ein Maximum bei 284 $m\mu$, das sich in alkalischer Lösung nach 298 $m\mu$ verschiebt; in saurer Lösung treten wie bei VII die langwelligen Maxima bei 343 und 408 $m\mu$ auf. Durch katalytische Hydrierung entsteht das normale Phenol-lactam XX, das nicht mehr in Säure löslich ist.

Die Umwandlung von II in ein Derivat des partiell hydrierten Benzo[g]pyrrocolins ist ein neues Beispiel für das Bestreben des Erythrinanrings, sich in weniger gespannte Ringsysteme umzulagern.¹⁰

⁹ W. Joraschky, Diplomarb., Univ. Kiel 1962.

¹⁰ vgl. die Umlagerung des Erythralins in den Dimethyläther des Apoerysopins: M. Carmack, B. C. MacKusick und V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **34**, 1601 (1951).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1,1-Tetramethylen-3-oxo-8,9-dimethoxy-10b-hydroxy-1,2,3,5,6,10b-hexahydro-benzol[pyrrocolin] (VIII)

cis-15,16-Dimethoxy-6(α)-hydroxy-erythrinan-on(8)² (II; 2.5 g) werden mit 25 ml 50-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. unter Rühren auf 130° erhitzt. Die Lösung wird auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt, mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und erschöpfend mit Benzol ausgeschüttelt. Man wäscht mit verd. Natronlauge, bis diese farblos bleibt (Aufarbeitung s.u.), anschließend mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft das Benzol i. Vak. ab. Es bleibt ein kristalliner Rückstand (1.3 g), der in Benzol beim Erhitzen nur langsam in Lösung geht; aus der eingeeengten Lösung fallen farblose Prismen vom Schmp. 185–187° (Ausb. 1.24 g entspr. 49% d. Th.). Die Verbindung ist i. Hochvak. nicht destillierbar. (C₁₈H₂₈NO₄ (317.4) Ber. C, 68.12; H, 7.31; N, 4.41; Gef. C, 67.97, 68.34; H, 7.30, 7.26; N, 4.52%). U.V.-Absorption¹¹: λ_{\max} 232 m μ (log ϵ 4.03), λ_{\min} 252 m μ (log ϵ 2.79) und λ_{\max} 281 m μ (log ϵ 3.68).

I.R.-Spektrum¹² (KBr): 3.07 μ (OH) und 5.98 μ (CO-Lactam); im Langwelligen Gebiet ist die Bande bei 11.65 μ charakteristisch.

Die Verbindung kristallisiert aus Benzol gelegentlich in einer anderen Kristallform, die unscharf bei 170–175° schmilzt. Sie zeigt im Misch-Schmp. mit der höher schmelzenden Kristallform keine Erniedrigung, hat aber ein anderes I.R.-Spektrum in KBr: 2.98 μ (OH) und 5.95 μ (CO-Lactam); im langwelligen Gebiet sind zwei Banden bei 11.45 und 11.80 μ charakteristisch. Die I.R.-Lösungsspektren in Chloroform sind für beide Modifikationen identisch.

1,1-Tetramethylen-3-oxo-8,9-dimethoxy-2,3,5,6-tetrahydro-1H-benzol[pyrrocolinium-chlorid] (VII, Cl⁻)

(a) Das Hydroxy-lactam VIII löst sich in 1n-Salzsäure mit intensiv gelber Farbe. U.V.-Absorption λ_{\max} 248 m μ (log ϵ 4.11), λ_{\min} 278 m μ (log ϵ 3.09), λ_{\max} 341 m μ (log ϵ 4.05), λ_{\min} 368 m μ (log ϵ 3.89) und λ_{\max} 405 m μ (log ϵ 4.04). Die Lösung entfärbt sich beim Neutralisieren mit 1n-Natronlauge und scheidet bei längerem Stehen Kristalle ab, die mit VIII identisch sind.

(b) Aus einer Lösung von VIII in absol. Chloroform oder Aceton fällt nach dem Einleiten von HCl-Gas beim Verdünnen mit absol. Äther das Chlorid als goldgelbes, amorphes Pulver. Im I.R.-Spektrum (2-proz. Lösg. in CHCl₃) fehlt die OH-Bande; im 6 μ -Bereich treten Banden bei 5.6, 5.85, 5.98, 6.17, 6.27 und 6.45 μ auf. Das Salz ist hyroskopisch.

Anlagerung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zu XII

Eine Lösung von VIII in Brady's Reagenz¹³ wird 24 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Die Lösung wird nach Verdünnen mit Wasser mit Benzol ausgeschüttelt und die Benzollösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt; es scheiden sich gelbe Nadeln der Verbindung XII ab, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 143° schmelzen. (C₂₄H₂₇N₅O₇ · 1/2 C₆H₆ (536.6) Ber. C, 60.44; H, 5.64; N, 13.06; Gef. C, 60.52; H, 5.67; N, 12.91%). U.V.-Absorption: λ_{\max} 349 m μ (log ϵ 4.61).

Oxydation von VII mit Kaliumpermanganat

In eine Lösung von 312 mg VIII in 20 ml 2n-Schwefelsäure wird bei Zimmertemp. eine Lösung von 560 mg Kaliumpermanganat in 80 ml Wasser unter Rühren eingetropft. Man entfärbt mit Schwefliger Säure, engt die klare Lösung i. Vak. stark ein und schüttelt mit Benzol aus (A). Danach wird die wässrige Phase mit konz. Ammoniumhydroxyd bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und erneut mit Benzol ausgeschüttelt (B).

N- β -Carboxy-äthyl- α,α -tetramethylen-succinimid (XI)

Die Benzollösung (A) hinterlässt nach dem Abdampfen ein kristallines Rohprodukt (63 mg), das zur Reinigung bei 125° (Badtemp.) 0.03 Torr destilliert wird; das Destillat liefert aus Äther/Pentan farblose Nadeln vom Schmp. 103°, die sich in kalt gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösg. sofort

¹¹ Die U.V.-Spektren sind in Methanol mit dem Spektralphotometer Modell RPQ 20A von C. Zeiss gemessen.

¹² Perkin-Elmer Modell 137 (Infracord).

¹³ O. L. Brady, *J. Chem. Soc.* 756 (1931).

unter CO_2 -Entwicklung lösen. ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (225.2) Ber. C, 58.65; H, 6.71; N, 6.22; Gef. C, 58.56; H, 6.82; N, 6.26%). I.R.-Spektrum (KBr): Trog bei 3.1–3.6 μ und starke CO-Banden gleicher Intensität bei 5.80 u. 6.07 μ .

α,α -Tetramethylen-succinimid (X)

(a) Der Rückstand der Benzollösung (B; 72 mg) wird durch Sublimation bei 85° (Badtemp.) 0.03 Torr gereinigt, Schmp. 124° ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (153.2) Ber. C, 62.72; H, 7.24; N, 9.14; Gef. C, 62.76; H, 7.21; N, 9.19%).

(b) Das Diammoniumsalz der Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)¹⁴ gibt beim Erhitzen das Imid X vom Schmp. 124° (Lit.¹⁵: 124°), das mit der unter (a) erhaltenen Verbindung nach dem Misch-Schmp. und I.R.-Spektrum identisch ist.

1,1-Tetramethylen-3-oxo-8,9-dimethoxy-1,2,3,5,6,10b-hexahydro-benzo[g]pyrrocolin (XVI)

Verbindung VIII (486 mg) nehmen in 50 ml Methanol mit 0.1 g Pd-Kohle (5-proz.) innerhalb 4 Min. 37.6 ml Wasserstoff auf (ber. 38.2 ml). Der Rückstand des Filtrats wird bei 160° (Badtemp.) 0.01 Torr destilliert und das Destillat aus wenig Äther-Pentan kristallisiert, Schmp. 103–104° (Ausb. 421 mg entspr. 91% d. Th.). ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NO}_3$ (301.4) Ber. C, 71.73; H, 7.69; N, 4.65; Gef. C, 71.63; H, 7.65; N, 4.72%). Im I.R.-Spektrum fehlt die OH-Bande bei 3 μ ; U.V.-Absorption: λ_{seh} 232 m μ (log ϵ 3.90), λ_{min} 252 m μ (log ϵ 2.65) und λ_{max} 284 m μ (log ϵ 3.56).

1,1-Tetramethylen-8,9-dimethoxy-1,2,3,5,6,10b-hexahydro-benzo[g]pyrrocolin (XVII)

Verbindung XVI (0.4 g) werden in 40 ml absol. Dioxan mit 0.4 g Lithiumalanat 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird zerlegt,¹⁵ die Base in der üblichen Weise isoliert und durch Destillation bei 115–120° (Badtemp.) 0.01 Torr gereinigt: dickflüss. Öl, das im Eisschrank z.T. kristallin erstarrt (Ausb. 95% d. Th.). Im I.R.-Spektrum fehlt die Lactambande; U.V.-Absorption: λ_{seh} 228 m μ (log ϵ 3.92), λ_{min} 254 m μ (log ϵ 2.91) und λ_{max} 280 m μ (log ϵ 3.31).

Pikrat: aus Methanol blassgelbe Nadeln, die bei 90–95° ein zähes Harz bilden, das sich oberhalb 120° zersetzt.

Jodmethylat: aus Aceton Schmp. 263° ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ (429.3) Ber. C, 53.15; H, 6.57; N, 3.27; Gef. C, 53.08; H, 6.57; N, 3.58%).

Alkalilösliche Produkte der Säureumlagerung von II

Der tief orange gefärbte alkalische Auszug der Säureumlagerung (s.o.) wird mit festem Ammonchlorid versetzt, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Rückstand der Benzollösung ist ein hellgefärbtes Harz (1.08 g), das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Es wurde erneut in wenig 2n-Natronlauge gelöst und mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, um restliche Mengen an Neutralprodukt zu entfernen. Der Rückstand der Benzollösung (0.24 g) besteht vorwiegend aus der Verbindung VIII (0.15 g); aus dem Restmaterial wird durch Chromatographieren an Florisil eine sehr geringe Menge des ungesättigten Lactams III¹⁶ vom Schmp. 130° isoliert.

Die alkalische Lösung der Phenole wurde mit Ammonchlorid gefällt und mit Benzol ausgeschüttelt; danach trennt man durch Ausschütteln der Benzollösung mit 2n-Salzsäure das Phenol XIX ab und behält in der Benzolphase das Phenol XVIII.

15-Methoxy-16-hydroxy-erythrinan-en-(6)-on-(8) (XVIII)⁹

Der Rückstand der Benzollösung mit dem Phenol XVIII (s.o.) lässt sich vorzüglich durch Sublimation bei 180°, 0.01 Torr reinigen; das Sublimat ist in Methanol leicht löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser in farblosen Blättchen aus, Schmp. 230° (Ausb. 0.16 g). ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (285.3) Ber. C, 71.56; H, 6.71; N, 4.91; Gef. C, 71.42; H, 6.68; N, 4.98%). I.R.-Spektrum (KBr): 3.08 μ (OH) und 6.03 μ (CO-Lactam konj.); U.V.-Absorption: λ_{min} 260 m μ (log ϵ 3.14) und λ_{max} 282 m μ (log ϵ 3.63). Das Phenol zeigt keine Eisenchloridreaktion und kuppelt mit *p*-Nitro-phenyl-diazoniumchlorid zu einem roten Farbstoff.

¹⁴ I. Vogel, *J. Chem. Soc.* 2010 (1928).

¹⁵ V. M. Mićović und M. Lj. Mihailović, *J. Org. Chem.* **18**, 1190 (1953).

¹⁶ A. Mondon, *Liebigs Ann.* **628**, 123 (1959).

1,1-Tetramethylen-3-oxo-9-methoxy-8,10b-dihydroxy-1,2,3,5,6,10b-hexahydro-benzo[g]pyrrocolin (XIX)

Die saure Lösung mit dem Phenol XIX (s.o.) wird mit festem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und das ausgefällte Material wieder in Benzol aufgenommen. Der Rückstand der Benzollösung ist kristallin, i. Hochvak. nicht destillierbar oder sublimierbar und kann aus Äther umkristallisiert werden; man erhält ein blassgelbes, mikrokristallines Pulver, das bei 110–140° langsam zerfließt (Ausb. 0.46 g). Eine konzentrierte Lösung in Methanol zeigt eine olivgrüne Eisenchloridreaktion. Das I.R.-Spektrum (KBr) hat eine breite OH-Bande bei 2.8–3.1 μ ; charakteristisch ist die U.V.-Absorption: (a) in Methanol λ_{Sch} 232 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.85), λ_{min} 252 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 2.99) und λ_{max} 284 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.59); (b) in 1n-Natronlauge λ_{Sch} 241 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.96), λ_{min} 269 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.29) und λ_{max} 298 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.77); (c) in 1n-Salzsäure λ_{max} 245 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.02), λ_{min} 280 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.13), λ_{max} 343 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.09), λ_{min} 371 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.91) und λ_{max} 408 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.07).

1,1-Tetramethylen-3-oxo-8-hydroxy-9-methoxy-1,2,3,5,6,10b-hexahydro-benzo[g]pyrrocolin (XX)

Verbindung XIX (35.3 mg) nehmen in 5 ml Methanol mit 20 mg Pd-Kohle (5-proz.) innerhalb 2 Min. 2.94 ml Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt kristallisiert sehr gut aus Äther und schmilzt bei 216–217°. Die Verbindung ist in verd. Lauge löslich und in verd. Säure unlöslich; sie gibt in Methanol eine blassgrüne Eisenchloridreaktion und kuppelt mit *p*-Nitro-phenyl-diazoniumchlorid zu einem rotbraunen Farbstoff. Das I.R.-Spektrum (KBr) zeigt bei 3.15 μ eine stark assoziierte OH-Bande. ($C_{17}H_{21}NO_8$ (287.4) Ber. C, 71.05; H, 7.37; N, 4.87; Gef. C, 70.41; H, 7.36; N, 4.87%).

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, für die ich auch an dieser Stelle danke.