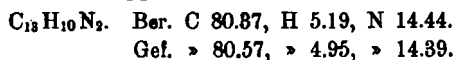
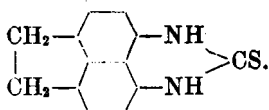


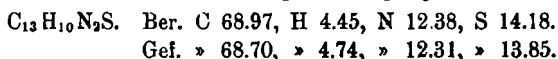
Die Lösung färbt sich dabei grünlich. Durch Ammoniak wird die neue Base gefällt, die in den meisten Lösungsmitteln gut löslich ist und am besten aus Alkohol umkrystallisiert wird. Grünbraune, metallisch glänzende Schuppen vom Schmp. 285°. Ausbeute 90%.



Cycl. 5.6-Acenaphthylen-
thioharnstoff,



Wenn man $\frac{1}{2}$ g 5.6-Diaminoacenaphthen in 10 ccm absolutem Alkohol löst und 2 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugibt, so tritt sofort lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, und nach kurzer Zeit, bei gelindem Erwärmen sofort, fallen hellbraune Krystalschuppen aus, die sich beim Erwärmen bis auf 340° noch nicht verändern. Sie sind äußerst schwer löslich und lassen sich z. B. erst aus der tausendfachen Menge Eisessig umkrystallisieren, wobei sie farblos werden; etwa ebensogut dazu geeignet ist Nitrobenzol.



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld sind wir für die Überlassung von Ausgangsmaterial zu bestem Dank verpflichtet.

374. A. Skita und H. H. Franck:

Über Alkaloid-Hydrierungen (Reduktionskatalysen. V).

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]
(Eingeg. am 2. Oktober 1911; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Oktober
von Hrn. A. Skita.)

In einem der letzten Hefte der »Berichte« hat Hr. L. Oldenberg die Reduktion des Morphins¹⁾ zu Dihydro-Morphin nach dem von C. Paal angegebenen Verfahren unter Verwendung von kolloidalem Palladiumhydrosol²⁾ beschrieben.

Wie der eine von uns bereits auf dem 83. Naturforscher- und Ärzte-Kongreß in Karlsruhe mitgeteilt hat, haben wir schon seit län-

¹⁾ B. 44, 1829 [1911].

²⁾ Vergl. besonders B. 38, 1406 [1905]; 40, 2209 [1907]; 41, 2278, 2282 [1908].

gerer Zeit das etwas vereinfachte Paalsche Verfahren¹⁾ auch auf die Alkaloide ausgedehnt, und wir möchten, da sich bei dieser Gelegenheit eine grundlegende Umgestaltung dieses Verfahrens ergeben hat, mit diesen Mitteilungen nicht weiter zurückhalten.

Da bekanntlich die Paalschen Schutzkolloide, das protalbin- und lysalbinsaure Natrium, die Reduktion in saurer Lösung nicht gestatten, wurde schon vor einiger Zeit vorgeschlagen, als Schutzkolloid für das Palladiumhydrosol Gummi arabicum anzuwenden. Hierbei kann die Reduktion auch in saurer Lösung erfolgen; dies hat den Vorzug eines einfachen Verfahrens von allgemeiner Anwendbarkeit²⁾, da man zu der wäßrig-alkoholischen Lösung oder Suspension der zu reduzierenden Substanz bloß eine sehr kleine Menge Palladiumchlorür ($\frac{1}{200} - \frac{1}{1000000}$ der zu reduzierenden Substanz) und eine Spur Gummi arabicum (am besten $\frac{1}{4}$ der Menge des Palladiumchlorürs) hinzuzufügen braucht, um nach Behandlung mit Wasserstoff eine tiefschwarze Palladiumlösung zu erhalten, welche bis zur Absättigung der ungesättigten Substanz den Wasserstoff weiter absorbiert. Hierbei findet die Wasserstoffaufnahme immer in der Weise statt, daß die leicht löslichen Doppelbindungen zuerst und sehr rasch reduziert werden. Bei den schwerer löslichen Doppelbindungen ist die Reduktionsgeschwindigkeit eine bedeutend geringere, so daß es in vielen Fällen möglich ist, Partial-Reduktionen auszuführen.

Das Phoron, welches unter dem Überdruck einer Atmosphäre unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff das Diisobutyl-carbinol liefert³⁾, geht bei einem Überdruck von $\frac{1}{2}$ Atmosphäre unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in das gesättigte Keton, das Valeron, über.

Eine analoge Beobachtung haben wir bei den Strychnos-Alkaloiden⁴⁾ gemacht. Während Tafel bei seinen schönen elektrolytischen Reduktionen als erstes Einwirkungsprodukt des Wasserstoffs auf die Alkaloide Strychnin und Brucin, deren Tetrahydro-Verbindungen⁵⁾ beschreibt, haben wir festgestellt, daß die Absorption des Wasserstoffs beim Strychnin bei einem Überdruck von 1 Atmosphäre und bei Zimmertemperatur bei einer Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff stehen blieb.

10 g Strychnin werden in 200 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig aufgelöst. Zu dieser Lösung werden 5 ccm einer 1-prozentigen Palladiumchlorürlösung

¹⁾ B. 41, 2938 [1908]. ²⁾ D. R.-P. Nr. 230724; C. 1911, I, 522.

³⁾ A. Skita, B. 42, 1633 [1909].

⁴⁾ Die Alkaloide wurden mir von den Chemischen Fabriken Knoll & Co. in Ludwigshafen und C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof freundlichst zur Verfügung gestellt.

Skita.

⁵⁾ A. 801, 815; B. 84, 3291 [1901].

und 2 ccm einer 1-prozentigen Lösung von Gummi arabicum zugefügt. In einer Stunde werden unter dem Überdruck von 1 Atmosphäre 0.38 l Wasserstoff aufgenommen (ber. 0.36 l). Die reduzierte Lösung, mit Ammoniak alkalisch gemacht, erstarrt zu einem Krystallbrei, der scharf abgesaugt, auf dem Tonteller getrocknet und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Hierbei bleibt das Palladium vollständig ungelöst, wird abfiltriert und das Alkaloid in kleinen weißen Nadeln erhalten.

Das Dihydro-Strychnin hatte den Schmp. 209—210°.

$C_{21}H_{24}O_2N_2$ (336). Ber. C 75.00, H 7.14.

Gef. > 75.09, > 7.34.

Die in der Literatur als Iso-Strychninsäure oder Dihydro-Strychnin ¹⁾ bekannte Substanz, welche u. a. Tafel ²⁾ bei Erhitzen des Strychnins mit Barytwasser erhielt, ist nicht identisch mit dem eben beschriebenen Dihydro-Strychnin. Denn Iso-Strychninsäure ist eine Säure und läßt sich nicht zu Tetrahydro-Strychnin reduzieren; dies ist aber beim Dihydro-Strychnin der Fall.

Als das Strychnin unter einem Überdruck von 3 Atmosphären unter Erwärmung mit Wasserstoff behandelt wurde, entstand ausschließlich das Tetrahydro-Strychnin, welches Tafel bei seinen elektrolytischen Reduktionen erhalten hatte.

Diese Reduktion fand in einer auf 70° erwärmten Lösung statt, und die Absorption der theoretischen Menge Wasserstoff war bereits in einer halben Stunde beendet. Die Base wurde, wie vorher beschrieben, isoliert und aus Methylalkohol in Krystallen vom Schmp. 202° erhalten.

Auf ganz gleiche Art wird auch das Brucin in das sehr schön krystallisierende Dihydro-Brucin übergeführt.

10 g Brucin absorbierten in 1 Stunde 0.36 l Wasserstoff (ber. 0.34 l). Das Dihydro-Brucin bildet kugelige Aggregate aus Essigester vom Schmp. 115°.

$C_{23}H_{26}O_4N_2$ (396). Ber. C 69.19, H 7.07.

Gef. > 69.27, > 7.21.

Nur in seltenen Fällen trat bei diesen glatt verlaufenden Reduktionen eine Gelbildung des Palladiums ein, bevor die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen war.

Wie nun Hr. Dipl.-Ing. W. Meyer zuerst bei der Hydrierung des Camphens zu Dihydro-Camphen ³⁾ zeigte, kann auch dieser Nachteil vermieden werden.

Bei den Opium-Alkaloiden Morphin und Kodein erfolgte diese Reduktion unter Zufügung genügender Menge Salzsäure in der wasserklaren Lösung des Palladiumchlorürs ebenso glatt,

¹⁾ Beilstein III, 942 (694). ²⁾ A. 268, 245.

³⁾ Über diese Versuche wird in Kürze noch besonders berichtet werden.

wie in der schwarzen hydrosolischen des Palladiums. Erst nachdem eine Absättigung der ungesättigten Substanz mit Wasserstoff eingetreten ist, fällt das Palladium vollständig aus der Lösung aus und kann so leicht quantitativ regeneriert werden.

Diese Reduktion erfolgt also nicht in kolloidaler Lösung, und es ist daher jede Art von Schutzkolloid entbehrlich. Man hat zur Durchführung dieser Reduktionen die Lösung der zu reduzierenden Substanz lediglich mit verdünnter Salzsäure, einer Spur Palladiumchlorür und Wasserstoff zu behandeln.

Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine Gleichgewichtsreaktion zwischen den in Betracht kommenden Palladiumverbindungen. Mit dieser Auffassung steht in Einklang, daß die Reduktionen mit Platinchlorid in allen Fällen ebenso verliefen, und daß sie sich bei Hinzufügung größerer Mengen Salzsäure immer mehr und mehr verlangsamen.

Die Alkaloide Morphin und Kodein absorbieren in Form ihrer leicht löslichen Hydrochloride nach dieser einfachen Methode sehr rasch je 2 Atome Wasserstoff unter Bildung von Dihydro-Morphin und Dihydro-Kodein. Das Dihydro-Morphin vom Schmp. 155—156° war identisch mit der von Oldenberg beschriebenen Substanz. Während jedoch Oldenberg zur Trennung der hydrierten Base vom Palladium die Malfitano'sche Ultrafiltrationsmethode benutzte¹⁾, haben wir nach der Reduktion das Palladium abfiltriert und die alkalisch gemachte Lösung mit Kochsalz ausgesalzen. Die Ausbeute des aus Weingeist krystallisierten Dihydro-Morphins betrug 80% der Theorie, und diese Ausbeute war auch bei den übrigen Alkaloiden sehr leicht zu erreichen.

$C_{17}H_{21}O_3N$ (287). Ber. C 71.08, H 7.32.
Gef. » 71.00, » 7.22.

Auf ähnliche Weise wurde das Dihydro-Kodein erhalten.

10 g Kodein werden in 250 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure aufgelöst, der noch 5 ccm einer 1-prozentigen Palladiumchlorür-Lösung oder 10 ccm einer 1-prozentigen Platinchlorid-Lösung hinzugefügt wurden. In 1 Stunde war 0.05 l mehr als die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff verbraucht. Die wasserklare Lösung wurde vom ausgefällten Palladium oder Platin abfiltriert, die Base mit Natriumchlorid ausgesalzen und aus Weingeist umkrystallisiert.

$C_{18}H_{23}O_3N$ (301). Ber. C 71.84, H 7.60.
Gef. » 71.76, » 7.64.

Das Dihydro-Codein zeigte den Schmelzpunkt 65°.

¹⁾ C. r. 139, 1221 [1904].

Auch die China-Alkaloide Chinin und Cinchonin nehmen unter diesen Bedingungen glatt 2 Atome Wasserstoff auf, unter Bildung der schön krystallisierenden Verbindungen Dihydro-Chinin (Schmp. 169°) und Dihydro-Cinchonin (Schmp. 268°).

Die Base wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und wie beim Kodein angegeben reduziert. Man fällt mit Alkali, trocknet und krystallisiert aus Benzol um.

Dihydro-Chinin, $C_{20}H_{26}O_2N_2$ (326). Ber. C 73.62, H 7.97.
Gef. » 73.54, » 8.04.

Dihydro-Cinchonin, $C_{15}H_{24}ON_2$ (296). Ber. » 76.90, » 8.10.
Gef. » 76.62, » 8.27.

Diese beiden Verbindungen sind identisch mit den Alkaloiden¹⁾, die sich als Begleiter des Chinins in der Chinarinde vorfinden und die wie das Chinin als fiebertreibende Mittel bekannt sind.

Besonders begierig absorbierte das Piperin den Wasserstoff. Es ging unter Absorption von 4 Atomen Wasserstoff in das Tetrahydro-Piperin über, eine stark basische Flüssigkeit, vom Sdp.₁₄ = 261°.

10 g Piperin werden in 200 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 aufgelöst. Hierzu kommen 5 ccm Palladiumchlorür-Lösung von 1% oder 10 ccm einer gleich starken Platinchlorid-Lösung. Im Laufe einer halben Stunde war bei einer Atmosphäre Überdruck die 4 Atomen Wasserstoff entsprechende Menge absorbiert worden (gef. 0.90 l, ber. 0.84 l). Die Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und das abgeschiedene Öl von unangenehmem basischem Geruch mit Äther aufgenommen.

Ber. C 70.60, C 8.60.
Gef. » 70.85, » 8.34.

Während wir annehmen, daß bei den China-Alkaloiden sowie beim Piperin eine Absättigung der aliphatischen Doppelbindungen erfolgt ist, werden wir uns über diese Frage bei den Opium- und Strychnos-Alkaloiden erst nach Abschluß der im Gange befindlichen Arbeit äußern.

Alle Alkaloide, die auf diese Art unter Anwendung von Palladiumchlorid reduziert wurden, sind auch der Reduktion mit etwas größeren Mengen Platinchlorid unterworfen worden.

Dagegen ließ sich das Anwendungsgebiet dieser zuletzt beschriebenen Hydrierungen bis jetzt nicht auf die Strychnos-Alkaloide ausdehnen, da bei denselben auf Zusatz der Palladium- oder Platin-Lösung deren Doppelsalze ausfallen.

¹⁾ A. Hesse, A. 300, 42 [1898].

Die weitere Bearbeitung dieser hydrierten Alkaloide, sowie der katalytischen Reduktion der Xanthin-Basen ist von uns in Angriff genommen, und wir behalten uns daher ausführlichere Mitteilungen auf diesem Gebiete vor.

375. J. v. Braun:

Synthesen in der fettaromatischen Reihe. II.

(Mitbearbeitet von H. Deutsch und O. Kruber.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1911.)

Vor einem Jahr¹⁾ konnte ich zeigen, daß man vom Phenylpropylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot Cl$, aus, für welches ich eine neue Darstellungsmethode aus Tetrahydrochinolin ausgearbeitet hatte, unter Zuhilfenahme des Imidchlorid-Spaltungsverfahrens zu Verbindungen der normalen Phenylbutan-Reihe aufrücken kann, daß aus letzteren auf analogem Wege Verbindungen der Phenylpentan-Reihe erreicht werden können, und daß man diese noch bequemer durch Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf ein Gemenge von Benzol, C_6H_6 , und ϵ -Chloramyl-benzamid, $Cl \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, fassen kann.

Beim weiteren Ausbau dieser synthetischen Versuche in dem noch so wenig erforschten Gebiet fettaromatischer Substanzen galt es zunächst festzustellen, ob die von mir angewandte Methode des Aufbaues einer Reihe von Verbindungen aus der nächst niederen homologen Reihe die zweckmäßigste ist, oder durch eine noch ergiebigere und bequemere ersetzt werden kann, um dann mit Hilfe der so gewonnenen Erfahrungen die Versuche von der Phenylpentan-Reihe aus weiter nach oben fortzusetzen.

Es stehen uns, wenn wir einen Alkohol $X \cdot OH$ oder ein ihm entsprechendes Halogenderivat $X \cdot Cl$ zur Verfügung haben, heutzutage im wesentlichen drei Methoden zu Gebote, die einen Aufbau der Homologen $X \cdot CH_2 \cdot OH$ resp. $X \cdot CH_2 \cdot Cl$ gestatten, und die alle drei neueren Datums sind:

1. Die Kondensation mit Cyankalium, Verseifung des Nitrils $X \cdot CN$ zur Säure $X \cdot CO_2H$, Esterifikation zum Ester $X \cdot CO_2C_2H_5$, und Reduktion des Esters zum Alkohol $X \cdot CH_2 \cdot OH$ — nach Bouveault.

¹⁾ B. 43, 2837 [1910].