

Das Produkt läßt sich leicht verseifen: 0.2111 g wurden 1 Tag mit 10 ccm Wasser stehen gelassen; dann wurde 1 ccm der wäßrigen Lösung abgenommen. Die titrimetrische Brom-Bestimmung zeigte, daß 57.35% des Broms verseift waren. Das übrige Gemisch wurde nun bis zum Sieden erwärmt: hierbei wurden 98.97% des Produktes verseift.

Leningrad, Laborat. für organ. Chemie d. Pädagog. Hertzen-Institutes, 1. Juli 1929.

348. Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke: Der Abbau von Brucin und Strychnin-Derivaten zum gleichen Produkt. (Über Strychnos-Alkaloide, LI.)

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

(Eingegangen am 15. Juli 1929.)

Seit längerer Zeit haben wir uns bemüht, die von Hanssen bei dem Nitro-chinon aus Brucin mit Brom durchgeführte Oxydation auch bei Derivaten des Strychnins zu bewirken. Doch versagte eine analoge Reaktion sowohl bei dem Dinitro-strychnin-hydrat, wie bei dem daraus neu hergestellten Diamino-strychnin. Ebenso wenig lieferte die Behandlung des Diamins mit salpetriger Säure einen dem Kakothelin ähnlicheren und leichter durch Brom angreifbaren Körper.

Der alte, gleichfalls von Hanssen gefundene Abbau des Brucins mit Chromsäure¹⁾ zu einer Säure $C_{16}H_{18}O_4N_2$ (richtig $C_{16}H_{20}O_4N_2$) ist vor kurzem von H. Wieland und W. Münster²⁾ neu ausgearbeitet worden, nachdem andere Chemiker, wie J. Tafel³⁾, die von Hanssen ungenau angegebenen Bedingungen nicht hatten treffen können. Es gelang jenen sogar die Isolierung einer zweiten Säure der Formel $C_{17}H_{22}O_6N_2$, die $C_{16}H_{20}O_4N_2$ begleitete. Allein die gleichen Autoren konnten die analoge Oxydation des Strychnins, bei der Hanssen ebenfalls⁴⁾ die Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$ erhalten haben will, nicht durchführen. Auch J. Tafel⁵⁾ war dies nicht geglückt.

Um nun die vermutete Verwandtschaft der beiden Alkaloide Brucin und Strychnin sicher nachzuweisen, haben wir unsere Versuche beim Dinitro-strychnin-hydrat und beim Diamino-strychnin auch mit dem zweiten Reagens von Hanssen, mit Chromsäure, ausgeführt. Während der Nitrokörper kaum davon angegriffen wurde, ließ sich so aus dem Diamin in der Tat in 10–12% Ausbeute eine schön krystallisierte Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2 + 5H_2O$ gewinnen, die nach Löslichkeit, Krystallform, Wassergehalt und optischer Drehung mit der zweiten Säure aus Brucin völlig übereinstimmte. Auch die Ausbeute war dort eine ähnliche.

Damit wird der Zusammenhang der beiden Alkaloide für den ein vielfach analoges Verhalten und das gemeinsame Vorkommen sprach, endgültig experimentell festgelegt, während bisher nur ein nicht wiederholbarer Versuch von Hanssen vorgelegen hatte. Brucin ist also sicher das *o*-Dimethoxyl-Derivat des Strychnins. Ob bei der Oxydation des Diamins auch die alte Säure von Hanssen $C_{16}H_{20}O_4N_2$ entsteht, ist nicht ermittelt worden, weil es für die entscheidende Frage ohne Bedeutung ist.

¹⁾ B. 17, 2849 [1884], 18, 777 [1885].

²⁾ A. 469, 216 [1929].

³⁾ A. 304, 36 [1899].

⁴⁾ B. 18, 1917 [1885].

⁵⁾ A. 301, 297 [1898].

Das Diamin wurde als Reduktionsprodukt des Dinitro-strychnin-hydrats⁶⁾ gewonnen, worin die Nitrogruppen in *m*-Stellung eines Benzolkerns sitzen. Zugleich wurde Wasser abgespalten, wohl unter Rückbildung der ursprünglichen $>N.CO$ -Gruppe aus $>NH, HO_2C-$. Denn der Dinitrokörper enthält ein Carboxyl⁷⁾: er gab wie die Kakothelinbase⁸⁾ mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff leicht einen Mono-ester.

Das Dinitroderivat entsteht auf dem Wege über Mononitro-strychnin. Man kann dieses entweder nach Löbisch und Schoop⁹⁾ aus Strychnin-nitrat und Vitriolöl darstellen oder mit rauchender Salpetersäure bei 0°. Hanriot¹⁰⁾ will so bei -10^0 allerdings ein Dinitro-strychnin gewonnen haben, aber das erwähnte Hydrat eines solchen wird selbst mit der stärksten Säure nur in geringer Menge gebildet.

Die nach den beiden Verfahren gewonnenen Präparate erwiesen sich als identisch und gaben bei der Reduktion dasselbe Amino-strychnin. Auch dieses Monamin war durch Chromsäure so leicht oxydierbar, daß es wie beim Diamin gelang, in 10% Ausbeute die Abbau-Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ aus Brucin zu isolieren.

Das Mononitro-strychnin konnte wie das Strychnin selbst in Aceton-Lösung durch Permanganat oxydiert werden. Die so gewonnene Nitro-strychninonsäure war schon früher durch vorsichtige Nitrierung der Strychninonsäure¹¹⁾ erhalten worden. Der Ort der Nitrierung wird also durch die oxydative Spaltung nicht beeinflusst.

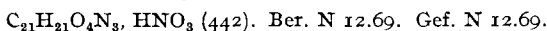
Beschreibung der Versuche.

Mononitro-strychnin.

5 g gepulvertes Strychnin trug man bei 0° nach und nach in 20 ccm Salpetersäure ($d = 1.41$) ein. Am Schluß ließ man die Temperatur auf 20° gehen. Beim Eingießen der Lösung in 160 ccm Wasser von 40–50° fielen derbe, keil- oder kuchen-förmige Krystalle und kurze Prismen: 5.3 g (ber. 6.6 g). Dinitro-strychnin-hydrat-Salz ließ sich durch alkoholische Lauge nicht nachweisen: sie wurde nur braungelb, nicht violett. Erst beim Arbeiten mit Säure ($d = 1.52$) trat diese Farbe auf.

5.3 g Salz löste man in 90 ccm Wasser von 100° und versetzte in der Kälte mit 10 ccm 5-n. Säure: 4.8 g hellgelbe Krystalle ohne Chrom-Schwefelsäure-Reaktion.

Kaum Verlust bei 100° u. 15 mm.



Ein Salz mit gleicher Löslichkeit wurde aus dem Nitro-strychnin von Löbisch und Schoop¹²⁾ erhalten. Die Perchlorate aus beiden Präparaten bildeten schwer lösliche, sechsseitige Blättchen, die sehr schwer löslichen Pikrate dünne Prismen.

Die freie Base schmolz in beiden Fällen, ebenso wie das Gemisch, nach Sintern bei 240°¹²⁾ unter Braunwerden. Sie kam aus verd. Alkohol in 4- oder 6-seitigen, länglichen Blättchen ohne Krystallwasser. Sie löste sich in Äther nur wenig, nicht leicht¹²⁾, in Aceton schwer (Krystallform: kurze, derbe Prismen), nicht sehr leicht, wie angegeben ist¹²⁾.

⁶⁾ A. **301**, 332 [1898].

⁷⁾ vergl. dazu: B. **62**, 1257 [1929].

⁸⁾ B. **55**, 565 u. 571 [1922].

⁹⁾ Monatsh. Chem. **6**, 844 [1885].

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. Paris [2] **41**, 233 [1884].

¹¹⁾ B. **43**, 2425 [1910].

¹²⁾ Monatsh. Chem. **6**, 844 [1885] Angabe: 225°.

Beide Präparate gaben Amino-strychnin und Dinitro-strychninhydrat¹³⁾.

Zu dessen Darstellung kochte man 1 g Nitrat 1 Stde. unter Rückfluß mit 40 ccm Salpetersäure von 5%. Aus der zunächst hell-, dann braun-gelben Lösung schieden sich in der Kälte reichlich gelbe, rechteckige Prismen ab.

Verlust bei 100°, 15 mm: 4.4, 4.16 %.

$C_{21}H_{22}O_7N_4$, HNO_3 (505). Ber. C 49.90, H 4.55, N 13.86.

Gef. „ 49.95, „ 4.55, „ 14.05.

Die Lösung der freien Dinitrobase in 9-n. HBr gab mit Brom-Bromwasserstoffsäure Fällung des Perbromids, zunächst amorph, dann in rot-braunen Tafeln, die beim Kochen mit Wasser das Brom wieder verloren.

Monomethylester des Dinitro-strychninhydrats.

0.5 g freies Hydrat¹³⁾ löste man in 20 ccm Methanol-Salzsäure von 10% und kochte $\frac{1}{2}$ Stde. In der Kälte kamen goldgelbe, sechsseitige Tafeln, besonders nach dem Einengen auf 8 ccm: 0.45 g. Aus 25 ccm heißem Methanol fielen sie wieder, Einleiten von Chlorwasserstoff beförderte die Abscheidung.

Verlust bei 100°, 15 mm: 5.2, 5.7 %.

$C_{22}H_{24}O_7N_4$, HCl (492.5). Ber. C 53.60, H 5.07, OCH_3 6.29.

Gef. „ 53.33, „ 4.95, „ 6.15.

Das Salz sinterte von 215—230° unter Bräunung zusammen, ebenso wie eine aus warmem Wasser zu dünnen Prismen umgelöste Probe.

Amino-strychnin.

Durch Reduktion von je 5 g Nitro-strychnin-Nitrat mit 25 ccm Zinnchlorür in 150 ccm 3-n. HCl bei 100° gewann man zunächst 7.2 g Doppelverbindung desamins in farblosen, schiefen Prismen oder Zwickeln. Man löste sie in heißer 2-n. Salzsäure, entzinnte, engte im Vakuum ein und fällte mit Lauge oder Ammoniak 3.3 g feine, farblose Nadeln. Das 2-mal aus Alkohol zu quadratischen Blättchen umgelöste Amin verlor bei 100°, 15 mm 2.1%.

$C_{21}H_{23}O_2N_3$ (349). Ber. C 72.20, H 6.55, N 12.02.

Gef. „ 71.81, „ 6.67, „ 11.83.

Das Amin schmilzt im luft-leeren Röhrchen bei 275—278°¹⁴⁾ gelb. Es reagiert basisch, ist leicht löslich in Chloroform, schwer in warmem Aceton, kaum löslich in Äther, nicht sehr leicht¹⁴⁾; in Wasser von 100° 1:570. Mit Chrom-5-n.-Schwefelsäure entsteht eine tinten-artige Lösung.

Diamino-strychnin¹⁵⁾.

Man fügte eine frisch bereitete Lösung von 12 g Dinitro-strychninhydrat-Nitrat in 50 ccm 12-n. HCl nach und nach zur kochenden Lösung von 53 g Zinnchlorür in 280 ccm 3-n. HCl. Die Fällung des Doppelsalzes wurde rasch gelöst und entfärbt. Man goß in 600 ccm kaltes Wasser und fällte durch überschüssige Kalilauge das bald zu farblosen Nadeln erstarrende Diamin: Bis zu 8 g, statt 9 g.

¹³⁾ J. Tafel, A. **301**, 332.

¹⁴⁾ vergl. Monatsh. Chem. **6**, 844 [1885].

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. Paris [2] **41**, 237 [1884]. Hier wird ein unreines Diamino-strychnin Schmp. 263° mit C_{22} beschrieben.

Aus 100 R.-Tln. kochendem Alkohol kamen verfilzte Nadeln, die bei 100° und 15 mm 13.7 und 13.6% verloren. Aus 330 Tln. Wasser von 100° fielen ebenfalls farblose Nadeln.

Verlust bei 100°, 15 mm: 8.8, 8.6%; ber. für 2H₂O 9%.

C₂₁H₂₄O₂N₄ (364). Ber. C 69.23, H 6.59, N 15.39.

Gef. ,, 69.59, ,, 6.59, ,, 15.50.

Der Körper schmilzt bis 300° nicht. Er ist in Chloroform ziemlich leicht löslich, sehr schwer in Aceton, kaum löslich in Äther. Er reagiert stark alkalisch, schmeckt bitter und gibt mit Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln eine rote Lösung. Die Ottosche Reaktion bleibt aus.

Oxydation des Diamino-strychnins durch Chromsäure.

2 g aus Wasser kristallisiertes Diamin ($\frac{1}{200}$ Mol.) löste man in einer Mischung aus 100 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure und fügte 4 g Chromsäure (24 OH) in wenig Wasser hinzu. Die amorphe Fällung löste sich in einigen Minuten unter geringer Erwärmung rotbraun. Man hielt 5–6 Stdn. bei 60–95°, verdünnte nach Verbrauch der Chromsäure mit 100 ccm Wasser und fällte heiß mit 56.6 g Ätzbaryt in Wasser. Man machte mit *n*-Schwefelsäure wieder schwach sauer, saugte ab und kochte den Niederschlag 2-mal mit 150 ccm Wasser gut aus. Die Filtrate wurden im Vakuum eingedampft, der Rest in wenig Wasser aufgenommen und die schwach braune Lösung in den Exsiccator gestellt. Es begann bald Kristallisation von Tafeln: 0.2 g und 0.05 g (12 $\frac{1}{2}$ %).

Die letzte Mutterlauge enthielt Ammoniumsulfat. Man zersetzte es durch Kochen mit Baryt, den man dann austitrierte. Durch Einengen im Vakuum erhielt man nur noch wenig Krystalle.

Die Ausbeute von 0.25 g löste sich in etwa 9 Tln. Wasser von 100° und kam beim Abkühlen in derben, glashellen, hexagonalen Tafeln.

Verlust bei 100°, 15 mm: 22.0, 22.2%.

C₁₇H₂₂O₆N₂ (350). Ber. C 58.30, H 6.29, N 8.00.

Gef. ,, 58.01, ,, 6.20, ,, 8.01.

Eine 0.507-proz. Lösung in Wasser drehte im 1-dcm-Rohr polarisiertes Licht +0.23° ($\pm 0.02^\circ$):

$$[\alpha]_D^{18} = +45.5^\circ/d.$$

Das ziemlich schwer lösliche Hydrobromid kristallisierte in Prismen, das Hydrojodid war schwer löslich. In allen diesen Eigenschaften besteht Übereinstimmung mit der Säure C₁₇H₂₂O₆N₂ aus Brucin¹⁶⁾.

Oxydation des Monamino-strychnins durch Chromsäure.

1.75 g freie Base ($\frac{1}{200}$ Mol.) wurde genau wie zuvor das Diamin oxydiert. Bei Zugabe der Chromsäure entstand zunächst eine schmutzig grüne Fällung. Nach dem Ende der Reaktion wurde fast die gesamte Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat zusammen mit den Auskochungen des Niederschlags wurde auf einige ccm eingengt, wobei nach Impfen sofort 0.22 g der Säure C₁₇H₂₂O₆N₂ + 5H₂O auskristallisierten. Dies entspricht 13% der angewandten Base oder 10% d. Th.

¹⁶⁾ A. 469, 221 [1929].

Das Produkt löste sich in Wasser von 100° 1:9. In der Kälte fielen hexagonale Tafeln. Der Verlust bei 100°, 15 mm war 21.5 % oder etwa 5 Mol. H₂O. Eine 0.575-proz. Lösung in Wasser drehte Licht der *d*-Linie im 1-dm-Rohr +0.27°.

$$[\alpha]_D^{18} = +46.90/d^{17}$$

Oxydation des Nitro-strychnins durch Kaliumpermanganat.

Eine Lösung von 5 g Base in 500 ccm Aceton oxydierte man bei 0° mit 8 g Permanganat (10 O/2) 4 Stdn. unter Rühren. Der abfiltrierte Manganschlamm wurde in schwefliger Säure gelöst, die 2 g Harz zurückließ. Die Flüssigkeit zog man öfters mit Chloroform aus. Nur wenig wurde davon aufgenommen. Das Harz schied beim Verrühren mit Aceton 0.35 g Krystalle ab. Beide Fraktionen löste man in *n*-Bicarbonat, schüttelte mit Chloroform aus und fällte wieder mit Säure. Den Niederschlag krystallisierte man aus 60 Tln. kochendem Eisessig zu fast farblosen, sechseitigen Blättchen um: Ausbeute daran 0.35 g.

Verlust bei 100°, 15 mm: 21.3, 20.5 % Essigsäure; ber. für 2C₂H₄O₂: 21.4 %.

C₂₁H₁₉O₆N₃ (441). Ber. C 57.14, H 4.31. Gef. C 57.65, H 4.61.

Die Nitro-strychninonsäure schmilzt je nach der Art des Erhitzens von 256 bis 266° unter Zersetzung nach Sintern. Für das durch Nitrierung der Strychninonsäure¹⁷⁾ erhaltene Präparat ist 264–266° angegeben. Die Nachprüfung ergab aber auch bisweilen Schmelzpunkte bis 256°. Ebenso wurde ein Verlust von 21.5% beim Trocknen gefunden, so daß in allen Punkten Übereinstimmung besteht.

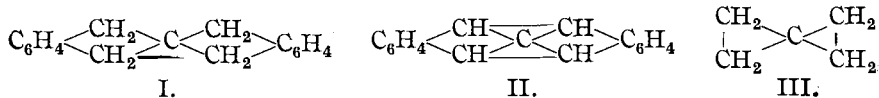
349. N. D. Zelinsky und N. I. Schuikin: Über das Spirocyclodecan und dessen Kontakt-Isomerisation.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 23. Juli 1929.)

Der Umstand, daß das Gebiet der isocyclischen Kohlenwasserstoffe spiran-artiger Struktur noch wenig untersucht worden ist, gab Veranlassung, uns mit der Synthese der möglichst einfach gebauten Spiran-Kohlenwasserstoffe zu befassen, um so mehr, als man gerade an solchem Material den Zusammenhang zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe und ihrer Struktur besonders gut ergründen kann.

Die bis jetzt dargestellten Spiran-Kohlenwasserstoffe, z. B. das Di-*o*-xylylen-methan (Bis-hydrinden-β,β-spiran (I), von Fecht) und der Kohlenwasserstoff II von Leuchs und Lock²⁾, die von den genannten Autoren noch



nicht genügend erforscht wurden, sind von recht komplizierter Zusammensetzung und Struktur, wodurch die nähere Erkenntnis der Eigenschaften

¹⁷⁾ A. 469, 222 [1929]: $[\alpha]_D^{25} + 49.2^\circ$.

¹⁸⁾ B. 43, 2425 [1910].

¹⁾ B. 40, 3883 [1907].

²⁾ B. 48, 1432 [1915].