

68. Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke:
Über die Entstehung des Dioxo-nucin-dihydrats und seine Reduktion. Bemerkungen zu der Arbeit von E. Späth und H. Bretschneider¹⁾. (Über Strychnos-Alkaloide, LVIII. Mittel.)

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

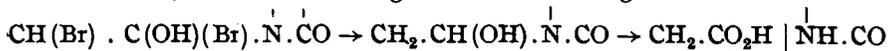
(Eingegangen am 6. Januar 1930.)

In der vorliegenden Untersuchung wird zunächst nachgewiesen, daß Brucin mit Chromsäure auch zu der Säure $C_{16}H_{22}O_6N_2$ von Hanssen (3-Carboxy-methylen-2-oxo-nucin-hydrat) oxydiert werden kann. Da diese durch das gleiche Mittel²⁾ in die Wieland-Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ (2.3-Dioxo-nucin-dihydrat) überführbar ist, darf man sie als Stufe zwischen dem Alkaloid und dem C_{17} -Körper ansehen. Ihre Bildung kann also nicht nur mit Salpetersäure und Brom auf dem Wege über das Kakothelin erfolgen.

Die erste Umsetzung des Brucins mit der Chromsäure wird nach der Farbreaktion die Oxydation zu dem roten Chinon sein, das zwar nicht hier, aber bei der Brucinon- und Brucinolsäure der eine von uns mit Hrn. Baur so dargestellt hat.

Auch die Gewinnung der Wieland-Säure aus dem bisher als 2.3.4-Trioxo-nucin aufgefaßten Stoff $C_{17}H_{22}O_6N_2$ durch saure Oxydation ließ sich aufklären. Es ergab sich, daß das 2.3-Dioxo-nucin-dihydrat bei der Einwirkung von Natrium-amalgam 2 H-Atome aufnimmt und 1 Mol. Wasser abspaltet, und so in den Körper $C_{17}H_{22}O_5N_2$ zurückverwandelt wird. Dieser muß demnach eine Amino-säure mit den Resten $-CH(OH)$

CO_2H ; $NH-CO$; N ; nämlich 2-Oxo-3-oxy-nucin-hydrat, sein, und seine Oxydation durch Chromsäure ist ein ganz einfacher Vorgang. Der Nachweis des Carboxyls war früher nicht gelungen, und dies hatte eine Formel ohne diese Gruppe nahegelegt. Auch jetzt wurden bei stärkster Einwirkung von Alkohol und Mineralsäure nur Stoffe mit wechselnden Mengen Alkoxy erhalten, deren Uneinheitlichkeit keinen sicheren Schluß erlaubt. Aber die Beziehung zur Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ stellt das Carboxyl außer Zweifel und nötigt, auch für die Stoffe, aus denen $C_{17}H_{22}O_5N_2$ noch entsteht, andere Formeln anzunehmen: Das Alkaloid $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ ⁴⁾ kann unter Voraussetzung normaler Hydrolyse nur der Formel eines 2.2-Dibrom-3-oxy- oder eines 2-Oxy-2.3-dibrom-nucins entsprechen. Die zweite ist die wahrscheinliche, da bei der Entfernung der Brom-Atome mit Natrium-amalgam eine Base $C_{17}H_{22}O_5N_2$ ⁵⁾ (und eine isomere) entsteht, die durch Chromsäure zur Amino-säure $C_{17}H_{22}O_4N_2$ ⁵⁾ oxydiert wird. Diese ist kein Keton, was nur nach folgendem Schema möglich ist:



nicht nach diesem: $CH(OH) \cdot CBr_2 \cdot \overset{|}{N} \cdot \overset{|}{CO} \rightarrow CH(OH) \cdot CH_2 \cdot \overset{|}{N} \cdot \overset{|}{CO} \rightarrow CO$

$CH_2 \cdot \overset{|}{N} \cdot \overset{|}{CO}$. wo auch keine Aufspaltung zu erwarten ist. Die Formel als 2-Oxy-2.3-dibrom-nucin erklärt auch die Umsetzung mit wäßrigem

¹⁾ Zur Konstitution der Strychnos-, Yohimbe- und Quebracho-Alkaloide, B. 63, 2997 [1930]. ²⁾ F. Cortese, A. 476, 284 [1929]. ³⁾ B. 62, 2309 [1929].

⁴⁾ B. 55, 2414 [1922], 62, 1929 [1929].

⁵⁾ B. 62, 2307 [1929].

Ammoniak: Das 3-Brom-Atom wird durch Hydroxyl ersetzt, das 2-Brom-Atom durch NH_2 ; $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NH}_2) \cdot \overset{|}{\text{N}} \cdot \text{CO} \rightarrow \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \overset{|}{\text{NH}}_2 \cdot \overset{|}{\text{NH}} \cdot \text{CO}$, und der Körper isomerisiert sich zum Amid von $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$. Im Einklang damit verseift schon *n*-HBr zu dieser Säure. Immerhin ist in der Dibrom-Base die etwas ungewöhnliche Gruppe $\cdot \text{C}(\text{OH})(\text{Br}) \cdot \overset{|}{\text{N}}$: anzunehmen; diese besondere Bindung des Halogens ist wohl auch der Grund, daß ein Brom-Atom beim Erhitzen mit Methanol-Ammoniak und Schwefeldioxyd durch ein H-Atom ersetzt wird⁶⁾.

Auch die Acylierung des sog. Trioxy-nucins ist nun anders zu erklären. Mit Essigsäure-anhydrid war ein Körper $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) erhalten worden, der als Diacetylderivat eines Anhydrids von $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ angesehen wurde. Die Brutto-Formel ist natürlich richtig, aber es liegt offenbar das gleich zusammengesetzte Diacetat des Monacetyl-anhydrids von $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ mit 1 Mol. Krystallwasser vor, das bei 100 bis 130° im Vakuum das Wasser und 1 Mol. Essigsäure leicht und vom zweiten unter Alkalisich-werden $\frac{2}{3}$ verliert, den Rest aber kaum mehr. In Übereinstimmung damit liefert das Diacetat mit *n*-HBr bei 0° das Hydrobromid von $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ —Monacetyl-anhydrid von $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ —, was weiter beweist, daß die Anhydrierung nicht erst beim Trocknen durch Abgabe von Wasser oder Essigsäure aus $\text{CO}_2\text{H} \cdot \overset{|}{\text{NH}} \cdot \text{CO}$ oder $\text{CO} \cdot \text{O}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \overset{|}{\text{NH}} \cdot \text{CO}$ erfolgt. Denn in rein wäßriger oder saurer Lösung tritt nur der umgekehrte Vorgang ein.

Als man das 3-Acetoxy-2-oxo-nucin-Salz in kaltem Wasser löste, zeigte es eine Drehung von +25° bis +27°. Diese nahm aber beim Stehen ab und ging in 3 Tagen in eine konstante Linksdrehung von -12° über. Die Flüssigkeit enthielt dann zwei Hydrobromide: das schwer lösliche bildete die Hauptmenge, hatte die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, HBr + 2 H₂O und die Drehung +5°; es ist demnach das wirkliche Acetylderivat von $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$, das mit +6° ähnlich dreht. Das zweite, vielleicht nicht ganz einheitliche Salz zeigte $\alpha^D = -31.2^\circ$ und ist nach einer Analyse das sich von dem Anhydrid ableitende isomere Hydrat: $-\text{CH}(\text{OAc}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \overset{|}{\text{NH}} \cdot \text{CO} \leftarrow \overset{\text{H}_2\text{O}}{\text{CH}}(\text{OAc})$.

$\cdot \text{CO} \cdot \overset{|}{\text{N}} \cdot \text{CO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}(\text{OAc}) \cdot \text{CO} \cdot \overset{|}{\text{NH}} \cdot \text{HO}_2\text{C}$. Auch bei der Hydrolyse mit $n/2$ -HBr bei 70° erhielt man die schwach rechts drehenden Krystalle und ein Filtrat mit Links-Drehung.

Durch den Nachweis der Identität des sog. Trioxy-nucins mit dem 3-Oxy-2-oxo-nucin-hydrat erübrigte sich der Versuch, dieses durch Brom und Quecksilberoxyd zu oxydieren und das Produkt mit dem in analoger Weise aus der Wieland- und ähnlich aus der $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ -Säure gewonnenen und dann noch zu $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ reduzierten Stoff zu vergleichen. Denn diese Oxydation war mit dem „Trioxy-nucin“ schon ausgeführt, und die früheren Angaben⁸⁾ über die beiden gleich zusammengesetzten Produkte sprachen für ihre Identität. Durch Ermittlung auch der gleichen Drehung wurde diese sichergestellt.

Der Versuch, die Amino-säure $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ durch Kochen mit 8.8-*n*. HBr-Säure in das 2-Oxo- Δ^3 -nucenin-hydrat überzuführen, brachte als

⁶⁾ B. 62, 2307 [1929].

⁷⁾ B. 62, 1934, 2309 [1929].

⁸⁾ B. 62, 1935 [1929], 63, 1053 [1930].

isolierbares Produkt nur 19% des Salzes $C_{17}H_{21}O_4N_2Br, HClO_4$, das wohl das 2-Oxo-3-brom-nucin-hydrat ist, aber auch das 4-Brom-Derivat sein kann, wenn es durch Anlagerung von HBr an das Nucenin entstanden ist.

Mit Essigsäure-anhydrid reagierte das 2,3-Dioxo-nucin-dihydrat ebenfalls. Unmittelbar wurde ein farbloser Stoff in Tafeln gewonnen, der $C_{17}H_{18}O_4N_2, 3C_2H_4O_2$ sein kann, der aber ebenso wie das Acetat der 3-Oxy-Verbindung selbst bis 140° im Vakuum nicht konstant zu bekommen war. Er wurde dabei unter Verlust von viel Essigsäure gelb und stark alkalisch, und die Analyse ergab für die Formel eines Dianhydrids 1–1.5% C zu wenig. Offenbar wird noch salzartig gebundene Essigsäure z. T. zurückgehalten. Umlösen der Tafeln aus heißem Essigester gab Nadeln, ebenfalls farblos, mit weniger Essigsäure: 1–2 Mol. Bei 100° und 15 mm wurden sie rein gelb und alkalisch und analysierten dann ähnlich wie die gleich behandelten Tafeln. Zu einem sofort gelben Präparat gelangte man durch starkes Einengen der Ester-Lösung, die in der Hitze selbst gelb ist, beim Abkühlen aber farblos wird.

Diese drei Proben konnten nicht in einen einheitlichen Zustand gebracht werden, wohl aber gelang dies, als man sie in Methanol löste und Perchlorsäure zufügte. Es fielen sofort farblose Krystalle, die, bei 120° im Vakuum getrocknet, der Formel des Dianhydrid-Salzes $C_{17}H_{18}O_4N_2, HClO_4$ entsprachen und sich auch ohne Veränderung aus warmem Methylalkohol umlösen ließen. Es liegt also in der Tat das 2,3-Dioxo-nucin vor, dessen Monohydrat Wieland und Münster⁹⁾ durch Erhitzen von $C_{17}H_{22}O_6N_2$ auf 180° erhalten haben, das aber mit Wasser eine der ursprünglichen Säure isomere bilden soll. Im Gegensatz dazu gab das Dianhydrid allerdings mit *n*-HBr in der Kälte wieder das Salz der Ausgangs-Säure. Das Perchlorat des Dianhydrids scheint nach den Drehungsänderungen mit Wasser zunächst ein Monohydrat, und dann langsam das Dihydrat zu liefern.

Gelbe Farbe, die offenbar dem freien Dianhydrid zukommt, findet sich auch bei dem 2,3-Dioxo-nucidin¹⁰⁾ und dem 2,3-Dioxo-dihydro-nucin¹¹⁾, nicht aber bei ihren Salzen. Ferner ist das 2,3-Dioxo-nucinsäure-hydrat, $C_{17}H_{20}O_6N_2$, in alkalischer Lösung gelb, und das Dianhydrid¹²⁾ davon ist es auch als essigsaures Salz. Demnach scheint die 3. Keto-gruppe bei Gegenwart von Alkali oder einem freien basischen N-Atom, wie es in den ringgeschlossenen Anhydriden vorhanden ist, durch Enolisierung die Farbe hervorzubringen. In dem gelben Acetat von $C_{17}H_{18}O_6N_2$ könnte die Enolgruppe durch Anhydrierung mit dem zweiten, dem *a*-N-Atom fernen Carboxyl auch im Säure-Salz beständig geworden sein. In anderer Weise ist hier diese ebenfalls umkehrbare Wasser-Abspaltung sonst kaum zu erklären. Die Wieland-Säure ohne Amidgruppe ist auch in alkalischer Lösung farblos, im Gegensatz zur Säure $C_{17}H_{20}O_6N_2$, in der man wegen dieser Verhältnisse wohl die Gruppe $CO.CO.NH.HO_2C.$ statt $CO.CO_2H.NH.CO.$ annehmen muß.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation von Brucin zur Hanssen- C_{19} -Säure.

Bei 4 Versuchen, wo 20 g Base in 50 Tln. Wasser und 2 oder 5 R.-Tln. Schwefelsäure mit 150%, 160% und 180% Chromsäure bei 10° , 25° oder

⁹⁾ A. 480, 40 [1930].

¹⁰⁾ B. 63, 1049, 2220 [1930].

¹¹⁾ B. 63, 3188 [1930].

¹²⁾ B. 63, 1053, 443 [1930], 62, 1258, 1260 [1929].

40° oxydiert wurden, lieferte die Endlösung (10 ccm) mit Perchlorsäure 0.9—1.4% rechtwinklige Blättchen, 1-mal mit 160% CrO₃ sogar 5.5%. Das Filtrat vom Bariumsulfat-Schlamm fluorescierte stets mehr oder weniger blau. Man löste das Salz aus 6 Tln. heißem Wasser zu länglichen, rechtwinkligen Prismen um.

Verlust bei 100°, 15 mm: 8%; 7.8%.

C₁₉H₂₂O₆N₂, HClO₄ (474.5). Ber. C 48.05, H 4.85, N 5.90.

Gef. „ 48.00, „ 5.03, „ 6.20.

Das Salz hatte: $[\alpha]_D^{25} = -0.15^{\circ} \times 100/0.787 \times d = -19.0^{\circ}/d$; aus Kakothelin¹³⁾ bereitetes: $[\alpha]_D^{25} = -20.2^{\circ}/d$.

Reduktion der Wieland-Säure mit Natrium-amalgam.

Man ließ 4.4 g gepulverte Säure in 150 ccm Wasser 3 Stdn. bei 0° mit 90 g Amalgam von 2.3% (9 H) reagieren, versetzte mit 90 ccm *n*-HCl oder *n*-HBr und nach dem Filtrieren und Einengen noch mit 4 ccm 5-*n*. Säure. In beiden Fällen gewann man farblose Oktaeder in annähernd quantitativer Ausbeute.

Das Chlorid löste sich in 18—20 Tln. *n*-HCl beim Kochen und in 10 Tln. Wasser. Es zeigte in diesem:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.08^{\circ} \times 100/1.10 \times d = +7.3^{\circ}/d.$$

Mit Aceton und Äther gewaschen, hielt es noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser zurück (oder HCl?), das bei 100° u. 15 mm zu $\frac{2}{3}$, bei 145° völlig abgegeben wurde: dann absolute Konstanz.

C₁₇H₂₂O₅N₂, HCl (370.5). Ber. C 55.06, H 6.21. Gef. C 54.86, 54.73*, H 6.34, 6.38*.

* Diese Probe war über das Dibrom-oxy-nucin gewonnen.

Das Hydrobromid fiel aus 3.5 Tln. Wasser von 100° auf Zusatz von konz. HBr-Säure bis zur Normalität schon in der Hitze in Oktaedern.

C₁₇H₂₁O₅N₂, HBr (415). Ber. C 49.16, H 5.54, N 6.75.

Gef. „ 48.90, 48.68, „ 5.59, 5.62, „ 6.69.

Das Hydroperchlorat bildete rechtwinklige Blättchen (Drusen).

Bei unvollständiger Reduktion erhielt man noch in heißer *n*-Säure leicht lösliche, rechtwinklige Prismen und Blättchen der Salze der Wieland-Säure.

Das Chlorid löste sich in < 3 Tln. heißem Wasser oder *n*-HCl. Es hatte:

$$\alpha_D^{20} = +40.0^{\circ}/d, \text{ u. } +41.7^{\circ} \text{ (aus reiner Säure).}$$

Die freie Amino-säure entstand aus dem Bromid mit 1 Mol. Natronlauge; sie schied sich aus Wasser in großen Polyedern des Hexahydrats ab:

C₁₇H₂₂O₅N₂ + 6H₂O (442). Ber. H₂O 24.44. Gef. H₂O 24.3, 24.4.

Aus wäßrigem Alkohol kamen zuerst sechsseitige Blättchen:

C₁₇H₂₂O₅N₂ + 1H₂O (352). Ber. H₂O 5.11. Gef. H₂O 4.6.

Über Nacht gingen sie in der Lösung in schiefe, derbe Prismen und Polyeder über:

C₁₇H₂₂O₅N₂ + 3H₂O (388). Ber. H₂O 13.94. Gef. H₂O 14.35, 14.1.

C₁₇H₂₁O₅N₂ (334). Ber. C 61.07, H 6.59, N 8.38. Gef. C 61.03, H 6.39, N 8.62.

In Wasser war:

$$[\alpha]_D^{17} = +0.05^{\circ} \times 100/1.105 \times d = +4.5^{\circ}/d$$

in naher Übereinstimmung mit dem Wert +6.06° für C₁₇H₂₂O₅N₂¹⁴⁾ aus Dibrom-oxy-nucin.

¹³⁾ B. 63, 1054 [1930].

¹⁴⁾ B. 62, 2309 [1929].

Bei der Identität der auf verschiedene Weise gewonnenen Körper mußte auch das Brom-Quecksilberoxyd-Produkt mit dem analogen, aber schließlich noch reduzierten¹⁵⁾ der Wieland-Säure identisch sein. Die Angaben über Krystallform, Löslichkeit¹⁶⁾ usf. sind im Einklang, und auch die Drehungen in *n*-HCl als Lösungsmittel erwiesen sich als gleich:

$$(c = \text{Säure}) [\alpha]_D^{20} = +0.08^\circ \times 100/0.3695 \times d = +21.6^\circ/d/0.08^\circ \times 100/0.363 \times d = +22.0^\circ/d.$$

2-Oxo-3(4?)-brom-nucin-hydrat.

1 g Hydrobromid des 2-Oxo-3-oxy-nucin-hydrats kochte man 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. mit 10 ccm 8.8-*n*. HBr, verdampfte im Vakuum und nahm in 3 ccm 2-*n*. HClO₄ auf. Es fielen bei 0° farblose Krystalle: 0.18—0.19 g. Aus 20 Tln. heißer *n*-HClO₄ (oder aus 8 Tln. Wasser) kamen spitz-sechseckige Prismen und Zwillinge daraus.

Verlust bei 20° im Vak. > 5.4 %, bei 100° (u. 120°) 6.9 %; 6.5 %. Ber. für 2H₂O: 6.75 %.

C₁₇H₂₁O₄N₃Br, HClO₄ (497.5). Ber. C 41.04, H 4.42, N 5.63.
Gef. „ 40.83, 40.99, „ 4.63, 4.76, „ 5.81.

Die Lösung des Salzes enthielt nach der Behandlung mit Ammoniak Bromid. In Wasser war:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.60^\circ \times 100/0.917 \times d = +65.4^\circ/d.$$

Die erste Mutterlauge gab bei weiterem Kochen mit HBr-Säure keine Krystalle mehr.

Acetyl-derivate aus 2-Oxo-3-oxy-nucin-hydrat.

Durch Erhitzen der Amino-säure mit Acetanhydrid auf 100° wurde das Diacetat C₂₁H₂₂O₅N₂, 2C₂H₄O₂ + H₂O¹⁷⁾ wieder gut krystallisiert erhalten. Aber es gelang auch jetzt nicht, im Vakuum, selbst bei 130°, außer dem Wasser die 2 Mol. Essigsäure ganz zu entfernen:

Verlust bei 93—115°: 24.3 %, bei 130°: 25 %; ber.: 27.84 %.

Der gelbbraun gewordene, völlig gesinterte Körper schien zudem z. T. zersetzt zu sein. Der früher ermittelte Verlust bei 110° von 24% entspricht dem von 1 Mol. Wasser und 1 $\frac{2}{3}$ Essigsäure, und darauf stimmen die gefundenen C- und H-Werte ebensogut wie auf die alte Formel für den Restkörper; N war nicht bestimmt worden.

Das Diacetat gab mit *n*-HBr bei 0° sechseckige Blättchen des 2-Oxo-3-acetoxy-nucin-Salzes, worin 9.3% Acetyl, statt 9.8% gefunden wurden. Mit < 1 Mol. Alkali bei 0° wurde das Salz alkalisch, das freie Acetyl-derivat ist also eine Base, worin das Carboxyl durch Amid-Bindung neutralisiert ist.

Das Hydrobromid zeigte in Wasser eine Anfangsdrehung von etwa:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.25^\circ \times 100/0.90 \times d = +27.8^\circ/d.$$

Sie ging aber in einem Tag bei 15° auf +3—4° zurück und wurde nach 2—3 Tagen bei —10° bis 12° konstant. Durch Einengen der Lösung ließen sich dann $\frac{2}{3}$ schwach rechts drehende, derbe, schiefe, auch rechtwinklige und trapezoide Tafeln isolieren und aus dem Filtrat ein stärker links drehendes Salz. Das erste wurde schneller gewonnen, wenn man 0.3 g des Anhydrid-Salzes mit 3 ccm *n*/₂-HBr 10 Min. bei 70° hielt und in Eis kühlte: 0.2 g. Das Filtrat drehte auch hier links.

¹⁵⁾ B. 68, 1053 [1930].

¹⁶⁾ B. 62, 1935 [1929].

¹⁷⁾ B. 62, 1934, 2309 [1929].

Die bisweilen auch Blättchen bildenden Krystalle verloren bei 15 mm und 100—120° langsam Wasser, aber stets gleich viel.

Ber. für $2\text{H}_2\text{O}$ 7.3 %. Gef. 7.8, 7.5, 7.6, 7.5.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, HBr (457). Ber. C 49.89, H 5.47, N 6.13, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ 9.4.
Gef. „ 50.00, 49.73, „ 5.76, 5.46, „ 6.53, 6.1, „ 9.2.

In Wasser war $[\alpha]_D^{20} = +0.07^\circ \times 100/1.42 \times d = +5.0^\circ/d$.

Das linksdrehende Salz kam erst bei fast völligem Verdunsten in kleinen rechtwinkligen Täfelchen mit Diagonal-Linien, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Langsamer Verlust bei 120°, 15 mm 8.5 %.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, HBr (457). Ber. C 49.89, H 5.47. Gef. C 49.49, H 5.47.

Das Salz zeigte: $[\alpha]_D^{20} = -0.29^\circ \times 100/0.93 \times d = -31.2^\circ/d$.

2.3-Dioxo-nucin.

1 g luft-trockene Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ löste man in 4 ccm Eisessig und kochte mit 10 ccm Acetanhydrid 3—4 Min. Die gelbe Flüssigkeit hinterließ, über Kali eingedunstet, etwas schmierige, fast farblose, derbe, länglich sechsseitige Tafeln von saurer Reaktion. Auf Ton abgepreßt, verloren sie bei 100—140° im Vakuum, ohne ganz konstant zu werden, 36%, sodaß sie wohl 3 Mol. Essigsäure enthielten.

Schon bei 100° war der Körper gelb und seine Reaktion stark alkalisch geworden. Zur Reinigung löste man das ganze Rohprodukt oder das abgepreßte in 50—100 R.-Tln. kochendem Essigester und hielt einen bräunlichen Rückstand auf einem Faltenfilter zurück. Die in der Hitze rein gelbe Flüssigkeit wurde bei 0° fast farblos und schied 0.4—0.6 g Drusen farbloser Nadelchen ab, die man mit Äther nachwusch. Sie schmeckten bitter und reagierten neutral, nach dem Trocknen bei 15 mm und 100°, wobei sie citronengelb wurden, aber stark alkalisch. Wie die Reaktion zeigt, wird die salz-artig gebundene Essigsäure abgegeben, jedoch nicht völlig; die Analysenwerte für das freie Dianhydrid $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ wurden nicht erreicht. Ein gelbes Gemisch von freier Base und Salz wurde durch starkes Einengen der gelben Essigester-Lösung erhalten.

Alle drei Präparate lieferten mit kalter *n*-HBr nach einiger Zeit die Stäbchen des Salzes der Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$; aber in folgender Weise konnte man sie in das gut definierte Perchlorat des Dianhydrids überführen: 0.3 g Acetat lösten sich bei 20° farblos in 6 ccm Methanol. Auf Zusatz von 10 Tropfen *z-n*. HClO_4 fielen sofort 0.3 g farblose Krystalle von bitterem Geschmack, die man alsbald absaugte, da sie sonst wieder verschwand. In Wasser von 0° reagierten sie zunächst neutral, bald aber stark sauer. Aus 350 R.-Tln. heißem Methanol kam das Salz zu $\frac{3}{4}$ unverändert in Rhomben und polyedrischen Tafeln.

Verlust 15 mm: 120°: 13.6, 13.5, 12.9 %. Ber. für $2\text{CH}_4\text{O}$ 13.4 %.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, HClO_4 (414.5). Ber. C 49.22, H 4.58, N 6.75.
Gef. „ 48.93, 49.02, 48.86*, „ 4.73, 5.03, 4.95*, „ 7.15.

$[\alpha]_D^{15} = +0.43^\circ \times 200/1.615 \times d = +53.3^\circ/d$.

Die Drehung war nach 2 Tage langem Stehen bei 10° auf +30° gesunken, nach 5 Tagen auf 25°, in einer kurz erhitzten Probe von 30° auf 25° und dann noch in 3 Tagen auf 20°. Längeres Erhitzen erhöhte wieder auf 24° und nach Zusatz von wenig Perchlorsäure auf etwa 38°.

Dieser auf $C_{17}H_{22}O_6N_2$, $HClO_4$ umgerechnete Wert ist nahezu der diesem Salz zukommende:

$$\alpha_D^{15} = +0.52^\circ \times 100/1.5 \times d = +34.7^\circ/d.$$

Zu der anfangs erwähnten Veröffentlichung von E. Späth und H. Bretschneider im Dezember-Heft der „Berichte“ ist Folgendes zu sagen: Die Fassung der Arbeit, in der Strychnin und Brucin durch Kaliumpermanganat zur *N*-Oxalyl-anthranil- und -dimethoxy-anthranilsäure abgebaut werden, muß bei dem wenig unterrichteten Leser den Eindruck erwecken, daß mit diesem an sich hübschen Ergebnis der aromatische Kern der Alkaloide in seinen Bindungen, insbesondere an ein N-Atom, zum ersten Mal sichergestellt sei. Dies ist durchaus nicht der Fall. Vor fast einem Jahre haben die HHrn. Menon, W. H. Perkin jun. und R. Robinson¹⁸⁾ in ganz ähnlicher Weise durch Oxydation mit Permanganat unter Verwendung des Tafelschen Dinitro-strychol-carbonsäure aus Strychnin $C_{10}H_5O_8N_3$, das 5,7-Dinitro-isatin erhalten und mit dem synthetischen Produkt identifiziert. Ferner hat J. Tafel schon vor mehr als 30 Jahren bezüglich der Bindung des α -N-Atoms an den Benzolkern nicht nur eine Annahme gemacht, sondern diese auch überzeugend bewiesen. Hier ist anzuführen der Vergleich des Verhaltens von Strychnidin, Strychnolin, Dihydro-strychnolin, des Dimethyl-strychnins und des Isomeren, der α -*N*-Methyl-isostrychninsäure¹⁹⁾ mit dem dialkylierter Aniline, des Tetrahydro-chinolins und des Kairolins: nämlich die ganz ebenso erfolgende *C*-Nitrosierung, die Bildung malachitgrüner Farbstoffe mit Benzaldehyd und Zinkchlorid, die Funktion als Azokomponente, weiter der Eintritt der O. Fischer-Heppschen Umlagerung bei der α -*N*-Nitroso-isostrychninsäure¹⁹⁾, während Strychnin selbst anders reagiert: wie ein Säure-anilid. Auch später sind so zahlreiche Tatsachen bekannt geworden, die nur mit dieser Bindung des α -N-Atoms vereinbar sind, daß sie hier nicht alle angeführt werden können. Daher ist unverständlich, daß die Autoren das Vorliegen eines experimentellen Beweises verneinen. Ausdrücklich ist darauf hinzuweisen, daß es sich bei der wieder aufgegebenen „Isochinolin-Formel“ von Fawcett, Perkin und Robinson um die Beteiligung des β -N-Atoms an diesem Ring gehandelt hat, während das α -N-Atom unverändert in der Tafelschen Formulierung am Benzolkern belassen war, was den HHrn. Späth und Bretschneider ebenfalls entgangen zu sein scheint.

Mit Mitarbeitern habe ich selbst auf dem umgekehrten Wege wie die Engländer das Gleiche bewiesen. Durch eigenen stufenweisen Abbau des aromatischen Kerns im Brucin, Amino-strychnin und Strychnidin bis zur C_{17} - und C_{16} - (und C_{15} -)Reihe und durch die völlige Aufklärung der beiden Hanssen- und der Wieland-Säure, was die oxydierten Teile angeht²¹⁾, sind ebenfalls der Benzolkern und alle seine Bindungen seit langem völlig sichergestellt. Dies gilt besonders auch für die Stellung der Methoxylgruppen des Brucins, die aus den Beziehungen rotes α -Chinon \rightarrow Kakothelin \rightarrow Hanssen C_{19} -Wieland-Säure eindeutig hervorgeht²²⁾.

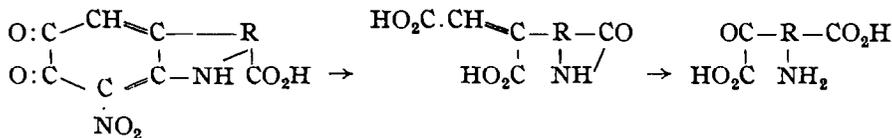
¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 831 [1930].

¹⁹⁾ A. 301, 286, 309, 328 [1898], 268, 230, 231 [1892], 264, 43 [1892].

²⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 3082.

²¹⁾ Mitteilungen 1929 u. 1930.

²²⁾ B. 63, 1047 [1930].



Die Angabe, „daß eine exakte Beweisführung noch nicht erbracht sei“, trifft also bei meinem Versuch nicht zu.

Dieser Abbau läßt zudem den bisher noch wenig bekannten, nicht aromatischen Molekülteil mit C₁₅-Atomen übrig, aus dem auch schon 4 bzw. 5 C-Atome in definierter Form: als Glykol- und Malon- bzw. Oxalsäure herausgelöst werden konnten, allerdings bei Erhaltung des strukturell ja bekannten aromatischen Kernes. Diese Abspaltung der Oxalsäure, aus der Strychninolon-a- und Brucinolon-a-Säure²³⁾ erfolgte sicher nicht aus dem mit dem aromatischen kondensierten N-haltigen Kern, sondern aus der Gruppe (a)-N.CO.CH:CH—, während bei den Späth'schen Produkten die Herkunft des Oxalylrestes unbestimmt ist. Noch ist zu bemerken, daß nach meinen Versuchen das kondensierte System ein Dihydro-indol sein muß, da sich weder das Carboxy-apo-nucin noch das -nucidin zu einem Pyrrolidonring schließt. Insofern teile ich nicht Ansichten der englischen Chemiker: die Dinitro-strychnol-carbonsäure ist entweder kein Chinolin-Derivat, oder sie bildet sich, was leicht möglich ist, durch Ring-Erweiterung.

Die Versuche von Späth und Bretschneider bringen also für durch andere experimentell gesicherte und bewiesene Theorien der Strychnin-Chemie nur eine nachträgliche Bestätigung, die zwar durch Einfachheit ausgezeichnet ist, deren eigene Bedeutung aber mehr in der Herstellung einer Beziehung der Strychnos- zu den Quebracho- und Yohimbe-Alkaloiden liegt, die z. T. ähnlich abgebaut werden konnten.

H. Leuchs.

69. A. Burawoy: Licht-Absorption und Konstitution, II. Mittel.: Heteropolare organische Verbindungen.

(Eingegangen am 29. Dezember 1930.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Licht-Absorption organischer homöopolarer Verbindungen sich zurückführen läßt auf zwei verschiedenartige Chromophor-Typen: 1. Radikal-artige Chromophore (R-Chromophore) wie die ungesättigten Atome freier Radikale und Doppelbindungs-Gruppen; 2. Konjugierte Systeme (K-Chromophore). Die Absorptionsbanden dieser beiden Chromophor-Typen gehorchen wesentlich verschiedenen optischen Gesetzmäßigkeiten und unterscheiden sich bereits äußerlich durch ihre verschiedene Persistenz. Die Maxima der den R-Chromophoren zukommenden Banden (R-Banden) befinden sich oberhalb einer Schichtdicke von 50 mm einer n_{10000} -Lösung, die Maxima der den konjugierten Systemen zukommenden Banden (K-Banden) unterhalb dieser empirisch gefundenen Grenze.

²³⁾ H. Leuchs u. G. Schwaebel, B. 48, 1009 [1915]; H. Leuchs u. H. Rauch, B. 47, 370 [1914].

¹⁾ B. 63, 3155 [1930].