

351. Ernst Späth und Friedrich Galinovsky: Über die Formel des Oxonitins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 20. Juli 1931.)

Vor kurzer Zeit haben Th. A. Henry und Th. M. Sharp¹⁾ eine Notiz veröffentlicht, in der sie in Übereinstimmung mit unserem²⁾ Befunde feststellen, daß das Oxonitin, ein Oxydationsprodukt des Aconitins, ein beträchtlich höheres Molekelgewicht aufweist, als die älteren Bearbeiter dieses Stoffes annahmen. Während wir aber auf Grund unserer Untersuchungen dem Oxonitin die wahrscheinlichste Formel $C_{32}H_{43}O_{12}N$ zuerteilten, neigen die genannten Autoren aus mehreren Gründen zu der Annahme, daß die Bruttoformel $C_{31}H_{41}O_{12}N$ vorzuziehen ist. Bei der Kaliumpermanganat-Oxydation des Aconitins entsteht neben dem Oxonitin Acetaldehyd, wie von Carr³⁾ gezeigt werden konnte. Damit stimmt, da dem Aconitin die Formel $C_{34}H_{47}O_{11}N$ zukommt, die von uns angegebene Formulierung für Oxonitin überein. Nun haben aber Majima und Suginome⁴⁾ bei der quantitativen Bestimmung der Methylimidgruppe des Oxonitins nach der Methode von Herzig und Meyer viel tiefere Werte gefunden als berechnet werden können, so daß Henry und Sharp vermuten, es sei überhaupt keine Methylimidgruppe in diesem Abbauprodukt mehr vorhanden. Damit kann nach Ansicht dieser Autoren die Anzahl der Kohlenstoff-Atome im Oxonitin nur mehr höchstens 31 betragen, so daß sie sich veranlaßt sehen, die anfangs erwähnte Bruttoformel, die im Analysenwert für C und H nur wenig von unserer Formulierung abweicht, aufzustellen.

Wir sind jedoch der Meinung, daß man aus dem zu niedrigen Methylimidwert noch nicht auf das Fehlen einer am Stickstoff gebundenen Methylgruppe schließen muß, da in mehreren Fällen gezeigt wurde⁵⁾, daß bei schwach basischen Körpern die Methode von Herzig und Meyer versagt; Oxonitin zeigt tatsächlich kaum mehr basische Eigenschaften, so daß es wohl möglich ist, daß darauf die gefundenen niedrigen Werte für Methyl am Stickstoff zurückzuführen sind. Wenngleich bei Alkaloiden der Tropingruppe Aboxydation von *N*-Methyl-Gruppen beobachtet werden konnte, sind doch weit mehr Fälle bekannt, bei denen auch bei weitgehender Oxydation mit Kaliumpermanganat die Methylimidgruppe nicht angegriffen wird; als Beispiele seien Bulbocapnin⁶⁾, Laudanosin und Codamin⁷⁾, Chelerythrin⁸⁾ u. a. m. angeführt. Für die geringe Basizität des Oxonitins sehen wir eine plausible Erklärung in der Funktion des bei der Oxydation des Aconitins neu eintretenden Sauerstoff-Atomes. Wir denken hier an die Möglichkeit, daß eine an dem dem Stickstoff-Atom benachbarten Kohlenstoff-Atom angeordnete Äthyliden- bzw. Äthylgruppe als Acetaldehyd abgespalten werden könnte, während das am Molekelrumpf verbleibende Kohlenstoff-Atom zur Carbonylgruppe afoxydiert wird. Damit würde dem Oxonitin Lactam-Charakter zukommen, und die schwach basischen Eigenschaften des Abbauproduktes hätten eine einfache Ursache.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 581.

²⁾ B. 63, 2994 [1930].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 101, 2241 [1912].

⁴⁾ B. 58, 2047 [1925].

⁵⁾ Herzig-Lieb, Monatsh. Chem. 39, 289 [1918]; Kohn, ebda. 32, 906 [1911]; Späth, ebda. 40, 29 [1919].

⁶⁾ Späth-Holter-Posega, B. 61, 322 [1928].

⁷⁾ Späth-Epstein, B. 59, 2791 [1926].

⁸⁾ Späth-Kuffner, B. 64, 1123 [1931].

Es ist klar, daß die Verbrennungsergebnisse bei den in Frage kommenden Formeln keine Beweiskraft für die richtige Bruttoformel mehr besitzen können. Dagegen möchten wir auf die Ergebnisse der Methoxylbestimmungen einiges Gewicht legen. Der Methoxylgehalt des Oxonitins ist ja in der Literatur ganz ungewöhnlich verschieden angegeben worden, und wir bemühten uns, der Ursache dieses auffälligen Umstandes nachzugehen. Wenn man das nach Barger⁹⁾ gewonnene Oxonitin aus Chloroform-Äther umlöst, erhält man im allgemeinen etwas zu niedrige, aber dennoch innerhalb der Fehlergrenze auf die Formel $C_{32}H_{43}O_{12}N$ passende Zahlen. Beim nochmaligen Umlösen aus Chloroform-Äther sinkt der Methoxylwert auf durchschnittlich 18.8% (ber. für $C_{32}H_{43}O_{12}N$ 19.59% OCH_3). Auch bei Verwendung mehrerer anderer Lösungs- und Fällungsmittel ist das Resultat das gleiche. Wenn man jedoch das Oxonitin in einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol löst und mit absol. Äther fällt, erhält man sogleich fast richtige Ergebnisse, die bei weiterem Umlösen aus diesem Lösungsmittel-Gemisch konstant auf unsere Formel stimmen. Die bei 0.001 mm und 130° getrocknete Substanz ergibt im Durchschnitt 19.57% Methoxyl, was mit unserer Formel vorzüglich übereinstimmt, für die Formel $C_{31}H_{41}O_{12}N$ dagegen um 0.48% zu tief wäre.

Die hier mitgeteilten Gründe bestimmen uns, die von uns ermittelte Oxonitin-Formel $C_{32}H_{43}O_{12}N$ vorläufig beizubehalten.

Beschreibung der Versuche.

Das nach der Methode von Barger dargestellte Oxonitin wurde aus Chloroform-Äther umgelöst und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.312, 5.190 mg Sbst.: 6.323, 7.588 mg AgJ. — Gef. CH_3O 19.37, 19.32.

Das zum zweitenmal aus Chloroform-Äther umgelöste Oxonitin gab folgende Werte:

4.438, 5.382, 4.673, 4.137 mg Sbst.: 6.370, 7.624, 6.640, 5.870 mg AgJ.

Gef. CH_3O 18.96, 18.71, 18.77, 18.75.

Nach dem Umlösen aus Pyridin-Aceton und Chloroform-Aceton waren die Methoxylwerte ähnlich, sie bewegten sich zwischen 18.4 und 18.7%. Nun wurde das Oxonitin in einem Gemisch von gleichen Teilen Methylalkohol und Chloroform gelöst und mit absol. Äther ausgefällt, einige Stunden zur Krystallisation stehen gelassen und nach dem Absaugen im Hochvakuum getrocknet.

3.682, 5.640 mg Sbst.: 5.439, 8.347 mg AgJ. — Gef. CH_3O 19.52, 19.55.

Noch zweimal aus Chloroform-Methylalkohol-Äther umgelöst, bei 0.001 mm und 130° getrocknet.

4.758, 3.385, 3.956, 3.572 mg Sbst.: 6.995, 5.015, 5.870, 5.305 mg AgJ (Zeisel-Pregl-Friedrich). — Gef. CH_3O 19.42, 19.57, 19.60, 19.62.

Makro-Bestimmung. 0.1241 g Sbst.: 0.1843 g AgJ. — Gef. CH_3O 19.62.

Methylimid-Bestimmung. 0.1466 g Sbst.: nach 2 Destillationen wurden insgesamt 0.0223 g AgJ erhalten, wobei die erste Trübung bei einer um ca. 80° höheren Temperatur auftrat als beim Aconitin. Gef. 1.88%.

$C_{32}H_{43}O_{12}N$. Ber. CH_3O 19.59. CH_3N 4.58.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 107, 231—233 [1915].