

auch eine Spaltbarkeit schief zur Längsrichtung zu verlaufen. Bei Licht-Durchgang senkrecht zur Tafelfläche entspricht die Längsrichtung der Auslöschungsrichtung γ' , merkbare Abweichung von paralleler Auslöschung ließ sich nicht nachweisen, die Doppelbrechung ist schwach.

Die Achsen-Ebene verläuft senkrecht zur Blättchen-Ebene und senkrecht zu der Krystall-Kante, die die Hauptzone der lineal-artigen Krystalle bildet, und zwar so, daß eine optische Achse durch diese Fläche sichtbar ist; die Flächen-Normale liegt zwischen der Achse und der Bisectrix γ , näher der Achse. Die Bisectrix γ ist erste Mittellinie, demnach zeigen die Krystalle positive Doppelbrechung.

Der Achsenwinkel beträgt für 2 V etwa 40° (geschätzt nach der Krümmung der Hyperbeln; eine genaue Messung war wegen der geringen Dicke der Blättchen nicht möglich, mikroskopisch ergab sich mit dem Kleinschen Drehapparat annähernd der gleiche Wert). Achsen-Dispersion war nicht erkennbar.

Die Untersuchung des mittleren Brechungsquotienten β ließ einen Unterschied zwischen dem synthetischen Produkt und dem Pregnan nicht erkennen. Die Messung ergab für Natriumlicht bei 20° :

$$\begin{array}{l} \text{Synthetisches Produkt} \dots n_D^{20} = 1.556 \pm 0.001, \\ \text{Pregnan} \dots n_D^{20} = 1.556 \pm 0.001. \end{array}$$

Die Messung geschah mittels der Einbettungs-Methode; Einbettungs-Flüssigkeit war Kalium-quecksilber-jodid; der Brechungsquotient der Flüssigkeit wurde mit dem Zeißschen „Refraktometer mit veränderlichem brechenden Winkel“ gemessen.

Nach diesen optischen Daten wären die Krystalle entweder monoklin oder triklin. Die zur Hauptzone schiefe Endbegrenzung der Krystalle und die entsprechende Richtung einer Spaltbarkeit scheinen das monokline System auszuschließen. Da beide Präparate optisch aktiv sind, kommen nur die triklin-pediale und die monoklin-sphenoidische Klasse in Betracht; sehr wahrscheinlich gehört die Substanz der triklin-pedialen Krystallklasse an.

Aufnahmen von Laue-Diagrammen beider Stoffe ergaben, soweit sich dies mit den sehr kleinen und unvollkommenen Krystallen feststellen ließ, identische Bilder beider Präparate. Die Diagramme deuten auf das triklin Krystallsystem.“

411. Hermann Leuchs, Fritz Kröhnke und Helmut Schulte Overberg: Über den Zusammenhang der C_{19} -Säuren aus Brucidin und Dihydro-brucidin. (Über Strychnos-Alkaloide, LXII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 19. September 1931.)

Die Oxydation der genannten Basen mit Chromsäure hat als Hauptprodukt das basische 2.3-Dioxo-nucidin, $C_{17}H_{20}O_3N_2$ ¹⁾, bzw. dessen Dihydro-Derivat²⁾ geliefert. Daneben sind beim Brucidin zwei neutrale isomere Amino-säuren $C_{19}H_{22}O_4N_2$ isoliert worden, die Zwischenstufen des Abbaus zur Base sein können, so wie die Hanssen-Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ aus Brucin in das 2.3-Dioxo-nucin-Dihydrat verwandelt wird.

Auch beim Dihydro-brucidin wurden nun zwei solche Stoffe gewonnen. Der eine, in Nadeln krystallisierte, entstand in einer Menge von 7% und hatte luft-trocken die Formel $C_{19}H_{24}O_4N_2 + 2H_2O$. Davon wurde 1 Mol. leicht bei 100° , 15 mm abgegeben, das andere schwer bei 140° unter intensiver Gelbfärbung, die mit Wasser wieder verschwand. Die Drehung war $+185.4^\circ/d$, die des Perchlorats $+141.1^\circ/d$.

¹⁾ B. 64, 1007 [1931].

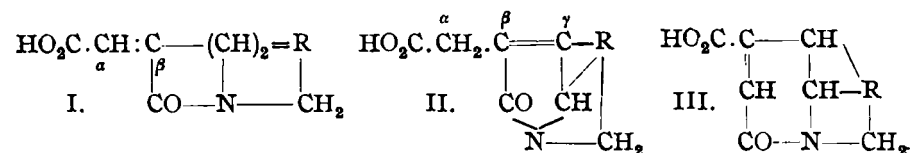
²⁾ B. 64, 1311 [1931].

Das andere Amino-säure-Präparat (1%) bildete Rauten, das Perchlorat fiel nicht aus. Sie verloren ohne Färbung $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, analysierten aber zu $C_{19}H_{24}O_4N_2 + \frac{1}{2} H_2O$, so daß $\frac{1}{2}$ Mol. von 3 Mol. H_2O selbst bei 140° nicht wegzugehen scheint. Die Drehung war $+51.7^\circ/d$. Der Unterschied von der des Isomeren beträgt 133° , bei dem anderen Isomeren-Paar 121° . Auch war dort das Perchlorat der zweiten Säure leicht löslich.

Um die Zweifel an der Natur des in geringer Menge erhaltenen Stoffes zu beheben, und um hier und bei den $C_{19}H_{22}O_4N_2$ -Säuren Einsicht in die Ursache der Isomerie zu gewinnen, wurden die ganzen Körper der Reduktion unterworfen. Die Stoffe $C_{19}H_{22}O_4N_2$ (Tafeln und Prismen) nahmen mit Platinosyd-Katalysator je 4 H-Atome auf und gaben identische Blättchen einer Amino-säure $C_{19}H_{26}O_4N_2$, deren Drehung bei verschiedenen Präparaten $+100.5^\circ/d$; $+104.4^\circ/d$ (aus Tafeln); $+97.4^\circ/d$ (aus Prismen) war. Das zugehörige, leicht krystallisierende Perchlorat drehte $+74.1^\circ/d$ und $+74.9^\circ/d$.

Der gleiche Versuch mit den Säuren aus Dihydro-brucin brachte die Aufnahme von nur 2 H-Atomen. Aus den Nadeln wurden so Krystalle mit der Drehung $+100^\circ/d$ gewonnen, während ihr Perchlorat $+74.2^\circ/d$ zeigte. Die Rauten des Isomeren II gaben Blättchen mit $+95^\circ/d$ und nach der Krystallform dasselbe Perchlorat.

Das Ergebnis ist also, daß sowohl die Isomeren aus Brucidin, als auch die aus Dihydro-brucidin in das gleiche Produkt verwandelt werden. Diese letztere Tatsache zeigt, daß nur die dem Carboxyl benachbarte C:C-Gruppe und nicht die in R— befindliche als Ursache der Isomerie angesehen werden kann.



Da sie durch ihre Hydrierung verschwindet, muß man die Isomerie wohl als eine geometrische ansehen. Diese ist wahrscheinlicher als eine, die durch H-Wanderung nach II zustande kommt. Die früher noch in Betracht gezogene Formel III für das 2. Isomere ist wohl nun ausgeschlossen.

Die Reduktion der C:C-Bindung in R führt nach den sonstigen Erfahrungen sicher zu einheitlicher räumlicher Anordnung, obgleich ein neues C*-Atom entstehen dürfte. Aber auch bei der Hydrierung von $\text{HO}_2\text{C} \cdot \underset{\alpha}{\text{CH}} : \underset{\beta}{\text{C}}$ wird das β -Atom asymmetrisch, so daß zwei verschieden drehende Produkte entstehen können. Es ist möglich, daß die nicht ganz konstanten Werte für α bei den Rohprodukten durch diesen Umstand bedingt sind.

Die Wirkung des Natrium-amalgams auf die Säuren $C_{19}H_{22}O_4N_2$ beschränkt sich auf die Hydrierung der Gruppe $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{C}$. Auch hier entstanden identische Stoffe, die als Perchlorate $+48.7^\circ/d$ bzw. $+50.3^\circ/d$ drehten. Die darin enthaltene Amino-säure $C_{19}H_{24}O_4N_2$ ist struktur-isomer mit den C_{19} -Körpern aus Dihydro-brucidin, die ihrerseits auch mit Amalgam ebenfalls 2 H-Atome aufnehmen sollten. Sie ging, katalytisch weiter reduziert, in den gleichen Endstoff $C_{19}H_{26}O_4N_2$, die 2-Oxo-dihydro-nucidin-3-essigsäure, über wie die anderen C_{19} -Säuren.

Es bleibt festzustellen, ob die isomeren 3-[Carboxy-methylen]-2-oxo-brucidine bzw. -dihydro-brucidine unmittelbar bei der Oxydation entstehen oder erst bei der Isolierung aus schwefelsaurem und weiter ammoniakalischem Medium.

Ferner erhebt sich die Frage, ob auch das 3-Carboxymethylen-2-oxo-nucin-Hydrat (Hanssen-Säure) beim Abbau des Kakothelins in isomeren Formen auftritt.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von Hrn. Fritz Kröhnke.)

Isolierung der neutralen Oxydationsprodukte des Dihydro-brucidins.

Man oxydierte wie sonst 30 g Dihydro-brucidin²⁾, jedoch mit 27 statt mit 30 Äquiv. Chromsäure, gewann die Basen mit Chloroform und brachte die ammoniakalische Schicht zur Trockne. Den zerriebenen Rückstand kochte man wiederholt mit Chloroform aus, das beim Abkühlen bereits Krystalle lieferte. Man verdampfte es aber, löste den Rest in wenig Wasser und fällte mit Aceton 2.1 g Nadeln. Eine ähnliche Behandlung nach Abscheidung des meisten Ammoniumsulfats mit verd. Alkohol lieferte noch 0.6 g Krystalle: 9% im ganzen.

Man digerierte die 2.7 g mit 20 ccm kaltem Alkohol und löste dann in 25 ccm warmem Wasser. Durch Fällern mit 25 ccm warmem Aceton erhielt man 2.2 g farblose Nadeln: Säure I. Das Filtrat gab mit mehr Aceton 0.25 g + 0.15 g Rauten-Blättchen: Säure II.

3-[Carboxy-methylen]-2-oxo-dihydro-brucidin I: Aus 10 Tln. warmem Wasser kamen die 2.2 g mit 75 ccm heißem Aceton wieder als neutral reagierende Nadeln.

Ber. für $1\text{H}_2\text{O}$ 4.73, für $2\text{H}_2\text{O}$ 9.47%. Gef. 5.64% (100°, 15 mm), 9.8, 9.9 (100° 15 mm) (langsam).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (362). Ber. C 62.98, H 7.18.

Gef. „ 63.02, „ 7.21 (Sbst. bei 100° getr.; farblos).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ (344). Ber. C 66.28, H 6.98.

Gef. „ 65.99, „ 7.10 (Sbst. bei 140° getr., gelb).

Die bei 100° getrocknete Säure ist noch farblos, sie wird bei 140° intensiv gelb. Wasser entfärbt augenblicklich wieder. Auch in siedendem Acetanhydrid ist sie gelb, in der Kälte fast farblos (Acetat?). Die Aminosäure wird auch im Röhrchen bei 200° gelb und schmilzt bei 258–260° (unt. Zers.).

Es war $[\alpha]_D^{20} = +3.8^{\circ} \times 200/4.10 \times d = +185.4^{\circ}/d$; im Rohprodukt $+176^{\circ}/d$.

Das Perchlorat kam aus Wasser in Nadeln, aus *n*-Säure in derben Prismen und Tafeln, die bei 105° (u. 140°) im Vak. 4.3 und 4.5% verloren, statt 3.9% = $1\text{H}_2\text{O}$.

$[\alpha]_D^{25} = +1.16^{\circ} \times 100/0.822 \times d = +141.1^{\circ}/d$ (übers. Lsg.).

Amino-säure II: Die Rauten kamen aus wenig Wasser durch Einengen in Form derber, rechtwinkliger Prismen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (398). Ber. für $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 11.3%. Gef. 11.8% (140°, 15 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (353). Ber. C 64.59, H 7.08, N 7.94.

(Mikro-Analysen) Gef. „ 64.27, „ 7.29, „ 8.20.

Es war $[\alpha]_D^{20} = +0.41^{\circ} \times 200/1.58 \times d = +51.7^{\circ}/d$; α des Rohprodukts: $+64.1^{\circ}/d$.

Das anscheinend sehr leicht lösliche Perchlorat fiel nicht aus.

Reduktion zu $C_{19}H_{26}O_4N_2$: Bei Gegenwart von Platinoxid nahmen 0.38 g luft-trockne Säure I fast 2 Äquiv. Wasserstoff auf. Durch Fällen mit Aceton gewann man 0.355 g neutrale Krystalle.

Sie verloren bis 140° , 15 mm 11.4% und hatten $[\alpha]_D^{23} = +1.7^\circ \times 100/1.7 \times d = +100^\circ/d$. Die 5-seitigen Tafeln des Perchlorats zeigten: $[\alpha]_D^{29} = +0.62^\circ \times 100/0.835 \times d = +74.2^\circ/d$ (vergl. unten).

Die Säure II lieferte ebenso 75% Blättchen mit der Drehung $+95^\circ/d$ und die Tafeln des Salzes.

2-Oxo-dihydro-nucidin-3-essigsäure.

(Bearbeitet von Hm. Schulte Overberg.)

I. 0.3 g Tafeln von $C_{19}H_{22}O_4N_2 + 4H_2O$ ¹⁾ nahmen in 30 g Wasser mit 40 mg Platinoxid in 20' etwas mehr als 4 H-Atome auf. Das Filtrat vom Metall engte man stark ein und fällte mit 10 R.-Tln. Aceton 0.15 g farblose, 4-seitige Blättchen von neutraler Reaktion.

Ber. für 3 H_2O 13.5%. Gef. 13.1% (100°, 15 mm).

„ „ 2 H_2O 9.4% „ 9.9% (anderes Präp.).

$C_{19}H_{26}O_4N_2$ (346). Ber. C 65.89, H 7.51. Gef. C 65.37, H 7.38.

Der Körper löst sich leicht in Wasser und den heißen Alkoholen, kommt aus diesen aber schlecht heraus. Er sinterte von 260° an, wurde braun, schmolz aber bis 315° nicht. Im Vakuum keine Färbung.

$[\alpha]_D^{30} = +1.68^\circ \times 100/1.67 \times d = +100.5^\circ/d$ I. + $104.4^\circ/d$ II.

Das Filtrat der 0.15 g wurde eingedampft. Mit 0.5 ccm 2-n. $HClO_4$ kamen Rauten und tafelige Prismen mit um 90° verstellten Domen.

Kein Verlust bei 120° , 12 mm, $[\alpha]_D^{23} = +0.58^\circ \times 100/0.783 \times d = +74.1^\circ/d$. Nach dem Umlösen aus 10 Tln. heißem Wasser wurde gefunden: Kein Verlust; $[\alpha]_D^{29} = +74.9^\circ/d$.

45 mg des Salzes in 1 ccm n- $KHCO_3$ verbrauchten bei $0^\circ > 4$ Äquiv. $KMnO_4$ mäßig schnell.

II. 0.6 g der Prismen von Säure II nahmen in gleicher Weise 4 H-Äquiv. auf. Man isolierte durch Einengen und Fällen mit Aceton 0.35 g der neutralen farblosen Blättchen, die sich ebenso im Röhrchen verhielten.

Ber. für 2 H_2O 9.4%. Gef. 8.8%, 9.1%, 9.5%. Das Rohprodukt zeigte $[\alpha]_D^{25} = +1.37^\circ \times 100/1.45 \times d = +94.5^\circ/d$; das 2-mal umgefällte $+97.4^\circ/d$.

Das erste Filtrat lieferte noch das Perchlorat: 0.1 g mit $[\alpha]_D^{29} = +69^\circ$; nach dem Umlösen: $+74.9^\circ/d$.

2-Oxo-nucidin-3-essigsäure.

Man behandelte 0.42 g der Tafeln $C_{19}H_{22}O_4N_2 + 4H_2O$ in Wasser bei 0° mit 2 + 2 g Natrium-amalgam von 2.3%. Die Lösung gab, mit 6 ccm n- $HClO_4$ auf 3 g eingengt, 0.33 g Krystalle mit $\alpha = +49.8^\circ/d$. Das Salz kam aus 2 Tln. heißem Wasser in 5-seitigen Blättchen mit domatischer Abschrägung der Grundkante.

Kein Verlust bei 100° , 15 mm.

$C_{19}H_{24}O_4N_2, HClO_4$ (444.5). Ber. C 51.35, H 5.63. Gef. C 51.20, H 5.66.

Es war $[\alpha]_D^{20} = +0.62^\circ \times 100/1.277 \times d = +48.6^\circ/d$ I. + $48.8^\circ/d$ II.

0.42 g der isomeren Prismen gaben, in derselben Weise reduziert und aufgearbeitet, 0.33 g der gleichen Perchlorat-Krystalle mit der identischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = +50.3^{\circ}/d$.

Überführung in $C_{19}H_{26}O_4N_2$: Eine wie oben hergestellte alkalische Reduktions-Lösung wurde weiter katalytisch hydriert. Es wurden noch 2 H-Äquiv. aufgenommen, und mit Perchlorsäure ließen sich 80% Krystalle isolieren, die nach Form und Drehung ($+70.2^{\circ}/d$) das Salz von $C_{19}H_{26}O_4N_2$ waren.

Das Salz von $C_{19}H_{26}O_4N_2$ entfärbte in $n\text{-KHCO}_3$ $n/_{12}\text{-KMnO}_4$ sofort.

412. Erich Benary: Über eine Bildungsweise ungesättigter Ketone aus substituierten Amino-methylenketonen.

(Eingegangen am 19. September 1931.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ sind u. a. einige *N*-substituierte Amino-methylenketone vom Typus $R.CO.C(R'):CH.N(R'')_2$ (R' kann auch Wasserstoff sein) beschrieben, die aus Oxymethylenketonen und sekundären Aminen erhalten worden waren. Es schien von Interesse, das Verhalten solcher Ketone gegenüber Grignard-Lösungen zu untersuchen, um möglicherweise so unter Anlagerung an die Doppelbindung zu gesättigten Amino-ketonen zu gelangen; erfolgt eine solche Anlagerung doch z. B. vielfach bei der Einwirkung von Grignards Reagens auf substituierte Zimtsäure-anilide²⁾. Es wurde so Phenyl-magnesiumbromid mit β -Acetyl-*N*-dimethyl-vinylamin¹⁾, $CH_3.CO.CH:CH.N(CH_3)_2$, beispielsweise umgesetzt. Dabei resultierte jedoch im wesentlichen ein stickstoff-freies Produkt, das sich der Hauptsache nach als Benzal-aceton erwies. Es war also der Dimethylaminrest gegen Phenyl ausgetauscht worden. Ähnliches ist gelegentlich auch bei den eben zitierten Zimtsäure-aniliden beobachtet worden. Jedoch verlief hier die Reaktion in allen untersuchten Fällen hauptsächlich wie in dem eben erwähnten Beispiel. Es ist möglich, daß dabei zunächst 1.4-Addition des Grignard-Reagens unter Beteiligung der Carbonylgruppe erfolgt, indem bei dem eben angeführten Beispiel ein Zwischenprodukt der Form $CH_3.C(O.MgBr):CH.CH(C_6H_5).N(CH_3)_2$ auftritt, das bei der Zersetzung mit Wasser unter Bildung von Benzal-aceton zerfällt. β -Methyl- β -acetyl-*N*-dimethyl-vinylamin gab, mit Äthyl-magnesiumbromid und Methyl-magnesiumjodid umgesetzt, zwar in bescheidenem Maße basische Produkte, die vermutlich die gesättigten Amino-ketone enthielten, jedoch vornehmlich Propyliden- bzw. Äthyliden-methyl-äthyl-ke-ton. Nicht anders verhielt sich die Base, die den Piperidinrest an Stelle des Dimethylaminrestes enthält. β -Butyryl-*N*-diäthyl-vinylamin, $C_3H_7.CO.CH:CH.N(C_2H_5)_2$, lieferte mit Äthyl-magnesiumbromid entsprechend Propyliden-methyl-propyl-ke-ton. Gänzlich stickstoff-freie Produkte wurden bei Verwendung von Derivaten des Acetophenons erhalten. So gab das Benzoyl-*N*-dimethyl-vinylamin¹⁾ mit Phenyl-magnesiumbromid Benzal-acetophenon und mit Äthyl-magnesiumbromid Propyliden-acetophenon.

¹⁾ Benary, B. 68, 1573 [1930].

²⁾ N. Maxim u. N. Joanid, Bull. Soc. chim. Romania 10, 29, 97 u. 116 [1928].