

neten übereinstimmt¹⁴⁾. Wir halten es endlich für wesentlich, daß die polymer-homologen Cellulose-acetate zu polymer-homologen Cellulosen verseift werden können, die sich wieder in polymer-homologe Cellulose-nitrate überführen lassen, ohne daß sich die Kettenlänge der betreffenden Produkte dabei ändert¹⁵⁾. Dadurch ist der Nachweis geführt, daß die Teilchen der Cellulose und Cellulose-Derivate sich bei Reaktionen wie diejenigen niedermolekularer Stoffe verhalten, daß also in beiden Fällen Moleküle vorliegen.

16. Hermann Leuchs und Helmut Schulte Overberg: Weitere Versuche über die Bromcyan-Spaltung des Brucins und erste über die des Dihydro-brucins (Über Strychnos-Alkaloide, LXIX. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 20. Dezember 1932.)

Übereinstimmend mit G. Mossler¹⁾ haben wir zeigen können²⁾, daß Brucin und Bromcyan auch in heißem Benzol ein quartäres Salz $C_{47}H_{52}O_8N_5Br$ (16 %) liefern, während die Bildung von „Allo-brucin“-Hydrobromid aus den Nebenprodukten mit Alkohol nicht zu bestätigen war. Diese waren bei Mossler harzig, bei uns krystallisierten mit Methanol oder Aceton 26 % eines neutralen Körpers von der erwarteten Formel $C_{23}H_{26}O_4N_2$, CNBr und der Drehung $+75^\circ$. Er ist wohl ein bromiertes Cyanamid: denn die Anlagerung an die C:C-Bindung müßte eine Base liefern, und das Vorliegen der Gruppe :N-Br(CN) ist ungewöhnlich, zumal in diesem Falle nach dem Auftreten des quartären Salzes Spaltung tatsächlich erfolgt. Immerhin ist uns die Festlegung des Alkylbromid-Restes durch Reduktion oder durch Umsetzung mit Silberbenzoat in Aceton nicht gelungen. Mit Silbersalz bildete sich vielmehr ziemlich glatt Brucin zurück, wie wir annehmen, unter Ringschluß und Abscheidung von Silberbromid und -cyanat.

Die erwähnte C:C-Gruppe reduzierte Permanganat in Aceton: es entstanden neutrale und saure Produkte, die meist harzig blieben bis auf einige Prozent einer gut krystallisierten, in $n\text{-KHCO}_3$ löslichen Säure, deren Formel $C_{24}H_{26}O_7N_3Br$ der Aufnahme von 3 O-Atomen entspricht. Es ist also wohl der Rest $\text{O.CH}_2.\text{CH}:\text{C.CH}_2.\text{Br}$ (NCN< zu dem der Ketosäure: $-\text{O.CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \mid \text{OC.CH}_2.\text{Br} \mid (\text{NC})\text{N}<$ oxydiert worden, während sich beim Brucin selbst $\text{CH}:\text{C.CH}_2.\text{N}<$ in $\text{CO}_2\text{H}.\text{CO.CO.N}<$ verwandelt. Das Ausbleiben des Überganges $\text{CH}_2.\text{N}<$ in $\text{CO.N}<$ wird am besten durch obiges Schema erklärt, weniger gut durch Ablösung eines anderen Alkyls, kaum durch salz-artige Bindung nach H. Wieland von Bromcyan an das b-N-Atom, da diese Form kaum gegen Aceton mit Alkali oder $n\text{-KHCO}_3$ bestehen könnte.

¹⁴⁾ l. c., S. 73 u. 468.

¹⁵⁾ l. c., S. 491 u. 506; vergl. die Verseifung des Biosan-acetates zu Biosan unter Erhaltung der Kettenlänge, l. c. S. 486.

¹⁾ Monatsh. Chem. **31**, 1 [1910].

²⁾ B. **65**, 962 [1932].

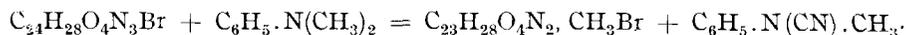
Der größte Teil der Stoffe aus Brucin und Bromcyan krystallisierte auch bei uns nicht unmittelbar. Erst Kochen mit Methanol erzeugte daraus feste Körper, nämlich 30% Brucin-Hydrobromid und 20% brom-freien neutralen Stoff, die mit Wasser und Benzol zu trennen waren. Die Analysen des zweiten ergaben die Formel $C_{25}H_{29}O_5N_3$ mit drei Methoxylen, was dem Austausch von Br in einem Bromalkyl-cyanamid gegen OCH_3 entspricht.

Aus dem Produkt ($\alpha = +75^\circ$) entstanden indes beim Kochen mit Methylalkohol nur sehr geringe Mengen Methyläther, sondern fast nur Brucinsalz. Zudem kann von dem krystallisierten Cyanamid nur wenig in der Mutterlauge geblieben sein. Das Äther-cyanamid wird also aus einem struktur-isomeren Bromkörper hervorgegangen sein, oder der rohe Äther, der nach Aussehen und Drehung nicht einheitlich war, aus einem Gemisch von zwei solchen. Am Verhalten des reinen Äthers fällt auf, daß er bei 0° von Permanganat in Aceton nur schwer angegriffen wird. Bestimmte Produkte (mit 6–8 Äquiv. bei 20°) waren nicht zu erhalten. Auch die katalytische Reduktion verlief nicht befriedigend.

Eigentlich ist nun anzunehmen, daß die reaktivste Gruppe das Allylbromid $-C:C.CH_2.Br$ vor allem Äther liefern müßte. Nach der Erklärung für die Oxydation zur Säure $C_{24}H_{26}O_7N_3Br$ findet sich diese Anordnung aber im Cyanamid ($\alpha = +75^\circ$), und dieses gibt kaum Methyläther. Ihre Reaktivität scheint sich vielmehr vor allem in der Rückbildung von Brucin zu zeigen, während diese bei dem (oder den) Isomeren weniger leicht erfolgt, wodurch Verätherung ermöglicht ist.

Zum Unterschied vom Brucin verlief beim Dihydro-brucin die Reaktion mit Bromcyan in Benzol fast einheitlich. Weder wurde ein quartäres Salz beobachtet, noch entstanden merkliche Mengen von Harz. Man gewann nur eine krystallisierte Verbindung $C_{23}H_{28}O_4N_2$, $BrCN$, die trotz geringer Unterschiede mit dem schon von H. Wieland und W. Gumlich³⁾ beschriebenen Stoff identisch zu sein scheint. Jedoch konnten wir bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig nicht den behaupteten glatten Übergang³⁾ in Dihydro-brucin bewirken, haben uns aber nicht weiter darum bemüht, sondern die Natur des Produktes in anderer Weise sichergestellt, nämlich durch Überführung in ein quartäres Salz. Beim Erhitzen mit Pyridin auf 100° wurde der zuvor in Wasser schwer lösliche Stoff leicht löslich und lieferte glatt ein Salz $C_{24}H_{28}O_4N_3.Br.C_5H_5N$, worin bestimmt die Gruppe $CH_2-PyrBr(NC)N < R$ anzunehmen ist.

Analoge Versuche mit siedendem Dimethyl-anilin hatten ein etwas anderes Ergebnis: Zu 40–50% fiel ohne weiteres ein quartäres Salz, das aber nur das Brommethylat des Dihydro-brucins war. Diese Base hatte sich also zurückgebildet und das abgespaltene Bromcyan aus dem Dimethyl-anilin Methylbromid losgelöst, das sich mit jener vereinigte:



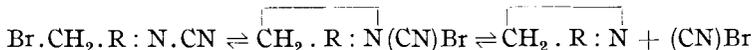
³⁾ A. 494, 198 [1932].

Das zweite Produkt war nicht salzartig, bromfrei, aber von neutraler Reaktion. Nach seiner Formel $C_{33}H_{38}O_4N_4$ scheint es durch Umlagerung des erwarteten quartären Salzes entstanden zu sein:

$(C_6H_5)(CH_3)_2N(Br) \cdot CH_2 \cdot R > N(CN) \rightarrow HBr, (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot R \cdot N(CN)$
oder durch Ersatz von Brom durch $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, vielleicht auf dem Wege über eine C:C-Bindung. Die neutrale Reaktion beweist Haften der CN-Gruppe am b-N-Atom, die Löslichkeit in verd. Säuren Vorhandensein eines schwach basischen Atoms.

Da durch die Analyse ein um CH_2 ärmerer Stoff nicht auszuschließen war, führte man die gleiche Reaktion mit Monomethyl-anilin aus. Man isolierte 50% Dihydro-brucin-Hydrobromid und 20% neutrale bromfreie Krystalle der Formel $C_{31}H_{36}O_4N_4$, die durch Austausch von Brom gegen den Rest $-N(CH_3)(C_6H_5)$ oder $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4-$ entstanden sein können. Im übrigen war dieser Stoff dem Produkt mit Dimethyl-anilin nach Drehung und Schmelzpunkt sehr ähnlich. Unterschiede zeigten sich nur in einer etwas geringeren Löslichkeit in Alkohol und dem Farblosbleiben an der Luft, die das Vergleichs-Präparat bald färbte. Identität scheint also nicht zu bestehen, ist aber nicht ganz ausgeschlossen.

In dieser Arbeit wird in verschiedener Weise sichergestellt, daß Bromcyan mit Brucin und mit Dihydro-brucin unter Ringspaltung reagiert. Die gewonnenen Bromalkyl-cyanamide neigen indes sehr dazu, unter Abgabe von Bromcyan den Ring wieder zu schließen, wenn dieses bei der gegebenen umkehrbaren Reaktion durch Reagenzien oder Verdampfen entfernt wird:



Irgendwelche Anreicherung des mittleren Stoffes wird aber kaum eintreten und diese „salzartige Form nach H. Wieland“³⁾ nicht gewinnbar⁴⁾ sein.

Ein weiteres Ergebnis ist, daß unter den zurückgebildeten Alkaloiden irgendwelche Alloformen nach Mossler nicht vorhanden waren.

Beschreibung der Versuche.

Bromcyan und Brucin.

Man arbeitete wie früher, nur unter Zugabe von 6.5 g Bromcyan statt 5 g zu 20 g Base und Aufnehmen des Benzol-Rückstandes in 25 ccm Aceton statt in Methanol. Man gewann 6.1 g mit $\alpha = +53^\circ$ und durch Einengen 0.5 g mit 75° . Auf diese Drehung ($+76.4^\circ/d$) brachte man auch die 6.1 g durch Aufkochen mit 12 ccm Methylalkohol: 5 g.

Methyläther: Den Aceton-Rest kochte man 5 Stdn. mit Methanol, verdampfte die schwach saure Lösung und zog mit Benzol aus. Es blieben 6 g Krystalle, die in 10 Tln. Wasser bis auf wenig quartäres Salz (?) löslich waren, daraus isoliert und aus Alkohol von 70% umkrystallisiert bei 100° , 15 mm 10.6% verloren und in Wasser $-27.9^\circ/d$ drehten wie das HBr-Salz des Brucins mit $-29.4^\circ/d$. Auch die Base daraus zeigte, mit Aceton gereinigt, den Schmp. 177° und die Drehung $-88.9^\circ/d$ (C_6H_6) des Brucins. Ein „Allobrucin“ war nicht nachzuweisen.

⁴⁾ W. König, B. 56, 753 [1922]: Isolierung von Bromcyan- γ,γ' -Dipyridyl.

Der Benzol-Lösung entzog man durch Wasser noch 1 g des gleichen Salzes (-26.3^0). Sie enthielt dann noch 4—5 g fast brom-freien Stoff, den man 2-mal aus je 25 ccm Methanol umlöst: verwachsene Prismen, auch klare Säulen aus verd. Lösung.

Verlust 20^0 oder 60^0 , 15 mm: 4.5, 6.0, 4.6, 4.1 %.

$C_{25}H_{29}O_5N_3Br$ (451). Ber. C 66.52, H 6.43, N 9.3, $(CH_3O)_3$ 20.6.
Gef. „ 66.0, 66.2, „ 6.5, 6.35, „ 9.25, 9.1, „ 19.5, 19.6, 19.9

$[\alpha]_D^{25} = -0.60^0 \times 200/1.77 \times d = -67.8^0/d$ (C_6H_6) I. $66.2^0/d$ II., $-65^0/d$ III., $-89^0/d$ IV., $-88^0/d$ V. (Eisessig).

Der Stoff schmilzt gegen 80^0 und schäumt um 90^0 auf; er löst sich leicht in Aceton und Benzol, das, mit Äther und Wasser versetzt, Prismen vom Schmp. $98-100^0$ (Dampf) lieferte. Silbernitrat fällt wenig Cyanid.

Zur Umwandlung des bromierten Cyanamids ($+75^0$) in den Äther kochte man 1 g in 100 R.-Tln. Methanol 4 Stdn. Die $+$ -Drehung ging dabei in eine konstante von $-22^0/d$ über. Man dampfte ein und zerlegte mit Benzol und Wasser, das reichlich Brucin-Hydrobromid aufnahm. Der Benzolrest gab mit Methylalkohol 0.04 g brom-freie neutrale Prismen mit $[\alpha]_D^{25} = -84.5^0/d$ (Eisessig) und dem Schmp. 80^0 unter Aufschäumen bei $90-95^0$.

Permanganat-Oxydation des Cyanamids $C_{24}H_{26}O_4N_3Br$.

Man behandelte 5 g Amid in 400 ccm Aceton bei 0^0 , zuletzt 20^0 , mit 6 oder 8 Äquiv. Kaliumpermanganat. Das kolloidale Dioxyd mußte man meist mit wenig SO_2 -Gas in Aceton filtrierbar machen. Man arbeitete den Schlamm bei 0^0 mit schwefliger Säure und Chloroform auf. Die entstandenen Säuren entzog man diesem durch n - $KHCO_3$, isolierte sie daraus wieder und reinigte durch Ausziehen mit Essigester (Tierkohle), wohl auch mit Methanol von 20^0 , das die Verunreinigungen löste. Der eingeengte Ester-Auszug gab, mit ein paar Tropfen Wasser warm versetzt, farblose Nadeln: bis 0.3 g.

Verlust 100^0 , 15 mm: 13.3, 10.7 % (entspr. 5 u. 4 H_2O).

$C_{24}H_{26}O_7N_3Br$ (548). Ber. C 52.55, H 4.74, N 7.66.

Gef. „ 52.87, „ 4.92, „ 7.51.

$[\alpha]_D^{25} = +0.42^0 \times 200/0.97 \times d = +86^0/d$ (Eisessig) I), $+86.2^0/d$ II), $+87.5^0/d$ III).

Die Säure löst sich leicht in warmem Essigester und in n - $KHCO_3$; sie reagiert auf Lackmus sauer.

Cyanamid $C_{24}H_{26}O_4N_3Br$ und Silberbenzoat.

1.5 g Amid kochte man in 60 ccm Aceton mit 0.8 g Silbersalz 1 Stde., dann noch 5 Stdn. mit 0.8 g frischem. Die basisch gewordene Lösung gab nun mit Silbernitrat und Säure kaum mehr Reaktion. Die eine Hälfte setzte man mit Jodmethyl um: 0.8 g Krystalle, identisch mit dem Brucin-Jodmethylat. Die andere Hälfte gab mit 2 ccm n - $HClO_4$ 0.68 g Salz, woraus Ammoniak reines Brucin vom Schmp. 176^0 und von der Drehung $-88.5^0/d$ (C_6H_6) abschied. Ebenso verlief ein Versuch, wo das Amid mit Silbersalz in Eisessig 30 Min. auf 60^0 erhitzt wurde.

Cyanamid aus Brucin und Pyridin.

4 g Bromkörper ($\alpha = 75^0$) erhitzte man mit 20 ccm Pyridin 2 Stdn. auf 100^0 . Die klare, rotbraune Lösung wurde verdampft, der dunkle Rest mit

Wasser ausgezogen und von fast schwarzem Harz abgegossen. Die Lösung wurde mit Tierkohle behandelt und gab stark eingeengt > 1 g gelb gefärbter, derber Prismen, die man aus 40 R.-Tln. Alkohol umlöste. Der Vergleich mit Brucin-Hydrobromid und die Analyse zeigten, daß dieses, wohl durch Spuren Pyridiniumsalz verunreinigt, vorlag.

$C_{23}H_{26}O_4N_2, HBr$ (475). Ber. C 58.11, H 5.68, N 5.89.

Gef. „ 58.42, „ 5.65, „ 5.77.

$[\alpha]_D^{25} = -29.9^\circ/d$ statt $-29.4^\circ/d$.

Mit Ammoniak gewann man Brucin vom Schmp. 177° und mit $\alpha = -89^\circ/d$ (C_6H_6).

Bromcyan und Dihydro-brucin.

4 g Base setzte man wie sonst in 80 ccm Benzol mit 2 g Bromcyan in 20 ccm um. Nach 15 Min. hatte sich nur sehr wenig Harz abgeschieden. Man verdampfte im Vakuum-Kolben, nahm den neutralen, bisweilen festen Rückstand in 20 ccm Aceton auf: 4.05 g farblose, rechteckige Tafeln und Prismen. Lösen in Chloroform, Zugabe von Alkohol und Wegkochen gab noch etwas mehr: 4.4 g. Man löste aus warmem Aceton um.

Bei 100° , 15 mm kein Verlust.

$C_{24}H_{26}O_4N_3Br$ (502). Ber. C 57.4, H 5.58, N 8.37.

Gef. „ 57.58, „ 5.74, „ 8.32.

$[\alpha]_D^{20} = +0.52^\circ \times 200/1.79 \times d = +58.2^\circ/d$ ($CHCl_3$).

Das Produkt färbt sich von 230° an und schmilzt bei $240-242^\circ$ unter Aufschäumen (Angabe³): $240-242^\circ$; gelbliche Würfel). Silbersalz in Aceton trübt sich erst allmählich. Der Stoff gibt, mit Wasser ausgezogen, so keine Fällung; er löst sich schwer in Methanol, auch warmem, leicht in Chloroform, wie das Hydrobromid des Hydro-brucins, das aber in langen Prismen, die später in Oktaeder übergangen, krystallisierte und schwankend ($170-180^\circ$ oder 220°) schmolz, 11.5% verlor und $\alpha = +29.4^\circ/d$ (H_2O) zeigte. Das Cyanamid war einheitlich. Auskochen mit Aceton lieferte Fraktionen gleicher Drehung.

Cyanamid $C_{24}H_{26}O_4N_3Br$ und Pyridin.

1 g Amid erhitzte man mit 20 ccm Pyridin 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Die Lösung wurde rot mit grünem Ablauf, dann rotviolett. In der Hitze und beim Abkühlen schieden sich 0.71 g grünlichgelbe Prismen ab, die man mit Aceton nachwusch. Aus dem Filtrat gewann man mit Tierkohle und Aceton noch 0.25 g. Man löste aus sehr viel heißem Aceton unter Einengen zu gelben Prismen um.

Verlust bei 95° , 15 mm: 2.0, 2.3%.

$C_{23}H_{33}O_4N_4Br$ (581). Ber. C 59.90, H 5.68, N 9.64.

Gef. „ 59.79, „ 5.79, „ 9.37.

$[\alpha]_D^{25} = 0.62^\circ \times 200/3.16 \times d = +39.2^\circ/d$ (H_2O).

Das Bromid verfärbt sich von 250° an und zersetzt sich gegen 280° völlig. Es löst sich sehr leicht in Wasser mit neutraler Reaktion, mäßig leicht in Methanol, ziemlich schwer in Alkohol, Chloroform.

Cyanamid $C_{24}H_{28}O_4N_3Br$ und Dimethyl-anilin.

Man kochte 0.5 g Amid mit 10 ccm Dimethylbase 1 Stde. unter trockenem Kohlendioxyd. Dabei fielen farblose Krystalle, deren Menge nach dem Er-

kalten 0.18—0.27 g betrug. Man löste sie aus 12 Tln. Wasser von 100° zu wetzstein-artigen Krystallen um.

Verlust bis 132°, 15 mm: 4.8, 5.7%.

$C_{24}H_{31}O_4N_2Br$ (491). Ber. C 58.66, H 6.30, N 5.7.

Gef. ,, 58.40, ,, 6.15, ,, 5.9.

$[\alpha]_D^{20} = +31.6^{\circ}/d$ (Wasser).

Mit Silbersalz fällt sofort Bromsilber, Lauge scheidet die neutralen Prismen des Salzes ab.

Man verwandelte das Salz mit Silbercarbonat und HJ-Säure in das Jodmethylat, das identisch war mit dem analogen Stoff aus Dihydro-brucin (Schmp., Krystallform, Drehung).

Das 1. Filtrat vom Brommethylat dampfte man im Vakuum ein, kochte den Rückstand mit Wasser aus und löste die gebliebenen 0.15—0.25 g aus 155 R.-Tln. warmem Alkohol in farblosen, neutralen Prismen um.

Verlust bei 95°, 15 mm: 8.8, 7.7, 3.5%.

$C_{32}H_{38}O_4N_4$ (542). Ber. C 70.85, H 7.02, N 10.34.

Gef. ,, 70.25, 70.6, ,, 6.6, 6.96, ,, 10.6, 10.43.

$C_{31}H_{36}O_4N_4$ (528). Ber. C 70.46, H 6.8, N 10.6.

$[\alpha]_D^{20} = +0.20^{\circ} \times 200/0.96 \times d = +41.7^{\circ}/d$ ($CHCl_3$).

Der Körper schmilzt von 168—170° nach Sintern; er löst sich leicht in 2-n. HCl; 2-n. $KHCO_3$ fällt ihn wieder. An der Luft färbt er sich schwach grün bis blau.

Cyanamid $C_{24}H_{28}O_4N_3Br$ und Methyl-anilin.

4 g Amid kochte man mit 40 ccm Anilinbase 1 Stde. Man dampfte im Vakuum ein, kochte den Rückstand mit 40 ccm Wasser auf und isolierte daraus 2.2 g Hydrobromid in derben, farblosen Prismen.

Verlust 10.1, 10.7%.

$C_{23}H_{28}O_4N_2.HBr$ (477). Ber. N 5.87. Gef. N 5.90.

Das Salz krystallisierte aus 15 R.-Tln. heißem Alkohol in Quadern und derben Prismen, löste sich in < 5 Tln. Wasser von 100° und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +29.6^{\circ}/d$; dies sind die Eigenschaften von Dihydro-brucin-Salz. Auch die freie Base zeigte in Schmp., Verlust (15.1%) und Drehung $+5.2^{\circ}/d$ ($CHCl_3$) Übereinstimmung.

Den in Wasser unlöslichen Anteil nahm man in Chloroform auf, gab Alkohol zu und dampfte auf 5 ccm ein. Es kamen 0.8 g farblose Krystalle, die man aus 180 R.-Tln. heißem Alkohol zu schmalen neutralen Prismen umlöste, die von 2-n. HCl leicht aufgenommen wurden.

Verlust 3.1% (95°, 15 mm).

$C_{31}H_{36}O_4N_4$ (528). Ber. C 70.46, H 6.82, N 10.61.

Gef. ,, 70.40, ,, 6.74, ,, 10.90.

$[\alpha]_D^{20} = +0.36^{\circ} \times 200/1.76 \times d = +40.8^{\circ}/d$ ($CHCl_3$).

Der Stoff schmilzt bei 178—180° blasig nach Sintern von 170° an, bisweilen aber schon bei 170°. Die Mischprobe mit dem Dimethyl-anilin-Produkt ergab Sintern von 160° an und Schmelzen bei 168—170°, also keine sichere größere Depression. Beim Liegen an der Luft färbte sich der C_{31} -Körper nicht.

Ein Versuch, wobei das Bromalkyl-cyanamid mit Anilin gekocht wurde, lieferte, außer Diphenyl-guanidin (25% d. Th.), nur harzige Stoffe.