

(6 Äquiv.). Das Chinon verschwand, dafür schied sich Brompikrin ab, das man verdampfte, Man erwärmte nochmals mit 2 Tropfen Brom, worauf beim Abkühlen der hellgelben Lösung farblose, elliptische Blättchen kamen: 0.177 g. Aus 90–100 Tln. heißem Wasser fielen  $\text{HNO}_3$ - und bromfreie, 6-seitige Täfelchen von saurem Geschmack, unlöslich in *n*-Säuren, bis  $300^\circ$  nicht schmelzend, etwas licht-empfindlich.

Verlust bis  $100^\circ$  (u.  $135^\circ$ ), 15 mm: 8.2, 8.2, 9.2%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_3$  (395). Ber. C 48.61, H 4.30, N 10.62.

Gef. „ 48.62, 48.24, „ 4.58, 4.62, „ 10.12, 10.47.

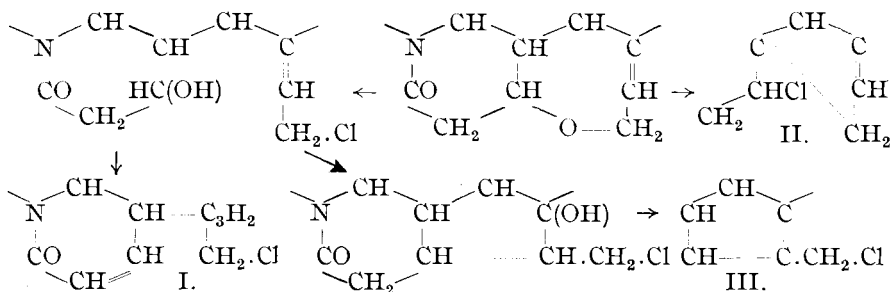
Die Titration bei  $45^\circ$  mit Lackmus-Indicator zeigte 2 saure Carboxyle an (gef. 1.84). Die katalytische Reduktion führte in 8 Stdn. zur Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff, was der Reduktion der C:C-Gruppe und dem Übergang :N.NO in :N.NH<sub>2</sub> entspricht. Das Produkt blieb harzig.

#### 48. Hermann Leuchs und Hans Bayer: Über das Verhalten des Strychnins gegen Zinnchlorür in Salzsäure (Über Strychnos-Alkaloide, LXXI. Mittel.).

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

(Eingegangen am 14. Januar 1933.)

Aus der Strychnin-sulfonsäure I,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , wurde mit 12-*n*. HCl bei  $130^\circ$  ein Körper  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}^1$  gewonnen und ein analoger Stoff aus der Nitro-sulfonsäure<sup>1)</sup> I. Der erste wurde unbestimmt als Chlorid eines Isostrychnin-sulfonsäure-anhydrids bezeichnet: als Iso-form deshalb, weil er durch Kochen mit Wasser eine chlor-freie, der ursprünglichen isomere Säure lieferte. Ebenso verhielt sich der Nitrokörper. In ihnen konnte salzartig gebundener HCl vorliegen, wenn die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe bei der Wasser-Abspaltung, etwa zu einem Lacton, beteiligt war. Jedoch gab das in Wasser sehr schwer lösliche Chlorid mit Silbersalz in der Kälte keine Fällung. Deshalb handelt es sich wohl um die neutralisierte  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe und um Anhydrierung mit Chlorwasserstoff. Diese kann aber nur so erfolgen, daß die Anordnung (a)  $\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} <$  des Strychnins zu (a)  $\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) + \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} <$  (oder umgekehrt) geöffnet wird, worauf sich Wasser abspaltet. Dies ist bei rechtsstehendem Hydroxyl, falls die C:C-Bindung nicht wandert, nur unter neuem Ringschluß möglich, während bei linksseitigem auch eine neue C:C-Gruppe entstehen kann: Dies führt zu folgenden 3 Formeln, oder Formeln mit anderer Lage der C:C-Bindung:



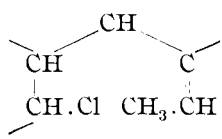
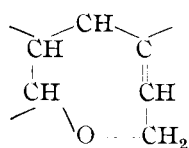
<sup>1)</sup> H. Leuchs u. P. Boll, B. 43, 2370 [1910].

Im Iso-strychnin nimmt man den Rest  $(HO).CH_2$  oder  $CH(OH)^2$  an, das Hydroxyl ist nachgewiesen<sup>2)</sup>, aber Formel I ((OH) statt Cl) scheidet dafür aus, da es nur eine reduzierbare C:C-Gruppe<sup>2)</sup> enthält. Die Iso-base wird sich also von Formel III oder II ableiten.

Für die chlorierten Säuren, deren Hydrierung noch aussteht und kaum gelingen wird, kommt vor allem Formel III oder I, beide mit dem Allylchlorid-Rest C:C.CH<sub>2</sub>.Cl, wegen des leichten Überganges in das chlorfreie Derivat beim Kochen mit Wasser, in Frage. Trotzdem ist nicht anzunehmen daß die Iso-base und die Iso-säuren ganz analog sind. Denn Salzsäure wird andere Umwandlungen bewirken, als die alkalischen Mittel, durch die man Isostrychnin bisher dargestellt hat. Das Auftreten von asymmetrischen C-Atomen und von Doppelbindungen ermöglicht mehrfache Isomeren.

Es schien nun lohnend, jene Reaktion mit Salzsäure, die im ersten Stadium als Spaltung der Äthergruppe anzusehen ist, beim Strychnin selbst durchzuführen. 12-n. HCl wirkte bei 130° in der Tat auf das Alkaloid ein, doch entstanden nur braune, kaum verwertbare Stoffe, ebenso wie bei Gegenwart von Zinkchlorid. Anders verlief die Umsetzung jedoch, als die Base mit 12-n. HCl und 1½–3 Mol. Zinnchlorür auf 115° erhitzt wurde. Das krystallisierte Doppelsalz wurde in eine amorphe, aber farblose Masse verwandelt, woraus man nach dem Entzinnen mit Äther und 2-n. KHCO<sub>3</sub> ein Gemisch von harzigen Basen gewann. Man fällte sie sofort mit Pikrinsäure. Die Reinigung der Pikrate mit Aceton lieferte zwei gut krystallisierte Salze: Das eine (20–25%) schmolz gegen 263°, war chlorhaltig und bestand nach mehreren Analysen aus dem Körper C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> mit wenig so nicht zu entfernender chlorfreier Beimengung, denn die C-Werte waren meist um 0.7–0.2% zu hoch und Chlor fand man nur 9/10 der Theorie (6.08%). Erst durch die anschließende Überführung in die farblosen Nadeln des salzsauren Salzes gewann man ein genau der Formel C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>Cl, HCl entsprechendes Produkt, und daraus ließ sich dann auch das reine Pikrat (Schmp. 265°) herstellen.

Das Hauptprodukt wird demnach so entstanden sein, daß die Äthergruppe reaktiv aufgespalten wurde: Denn das Chlor ist viel fester als in



den Chlorsulfon-säuren gebunden; durch Erhitzen in verd. saurer Lösung wurde es nicht abhydrolysiert. Eine Formel mit H<sub>21</sub> wird durch das Analysen-Ergebnis ziemlich ausgeschlossen;

da sie eine neue zweite C:C-Bindung (oder einen neuen Ring) enthalten müßte, haben wir daraufhin durch katalytische Hydrierung geprüft. Die Aufnahme war aber nur 2 H-Äquiv. ohne Abspaltung von Chlor: das als Pikrat gefällte Produkt hatte die Formel C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Die Base C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>2</sub>Cl erscheint als Chlorderivat des „Desoxy-strychnins“ C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub> von J. Tafel<sup>3)</sup>, das aus Strychnin mit rotem Phosphor und HJ-Säure dargestellt wurde. Von diesem wenig passenden Namen möchten wir aber für die Bezeichnung der neuen Basen nicht ausgehen, sondern sie zunächst Di- und Tetrahydro-allo-strychnylchlorid nennen.

<sup>2)</sup> A. E. Oxford, W. H. Perkin jun. u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1927, 2396, 2390.

<sup>3)</sup> A. 301, 285 [1898].

In Hinsicht auf diese Reduktions-Hydrolyse berührt sich die Arbeit mit wichtigen Versuchen, die W. H. Perkin jun. (†), R. Robinson u. J. Ch. Smith<sup>4)</sup> beim Strychnin-dimethylsulfat mit Natrium-amalgam nach Emde ausgeführt haben

Das zweite isolierte Pikrat bildete chlor-freie, anscheinend einheitliche Blättchen, deren sämtliche Analysen mit verschiedenen Präparaten auf das Dipikrat eines Äthers aus 2 Mol Dihydro-allo- oder Allo-strychnin stimmen; doch kann auch eine Molekülverbindung aus Dihydro-allo- oder Allo-strychnin und ihrem Anhydridsalz vorliegen. Bei der geringen Ausbeute hat sich diese ziemlich unwichtige Frage nicht klären lassen.

### Beschreibung der Versuche.

9.96 g Strychnin ( $\frac{3}{100}$  Mol.) hielt man mit 100 ccm 12-n. HCl und 10 g Zinnchlorür ( $\frac{4.5}{100}$  Mol.) (oder 20 g ohne merkliche Änderung)  $3\frac{1}{2}$ –4 Stdn. bei 110–115°. Man verdünnte mit 100 ccm Wasser und saugte das schon im Rohr ausgeschiedene, farblose, amorphe Produkt ab: 13.3 g. Das entzinnete Filtrat hinterließ nur wenig Stoff. Die 13.3 g löste man in viel kaltem Wasser; Schwefelwasserstoff fällte nur Zinndisulfid. Das Filtrat engte man im Vakuum-Kolben ein und zerlegte bei 0° mit 2-n. KHCO<sub>3</sub> und Äther, den man trocknete und mit 6 g gelöster Pikrinsäure versetzte. Die Menge des bald krystallin gewordenen Pikrats war 6.6 g; es schmolz von 236–246°. Man kochte es mit 30 R.-Tln. Aceton aus und krystallisierte das Ungelöste (3 g) aus 175 R.-Tln. um: längliche Blättchen vom Schmp. 259–263° mit viel Halogen. Das erste Filtrat schied Krystalle mit wenig Chlor aus, die aus Aceton ganz frei davon in dünnen, glänzenden, 3-seitigen Blättchen kamen. Sie verfärbten sich von 255° an und zersetzten sich stark bei 270–278°, schmolzen bisweilen auch bei 270°.

Pikrat I: Kein Verlust bis 125°, 15 mm.

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl (583.5). Ber. C 55.52, H 4.46, Cl 6.08, N 12.00.  
Gef. „ 56.2\*–55.47, „ 4.4\*–4.84, „ 5.35–5.55, 5.60, 5.85\*\*, „ 11.97.

\* 8 Analysen. \*\* Aus dem Hydrochlorid hergestellte Probe vom Schmp. 263–265°.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl (581.5). Ber. C 55.72, H 4.12.

Pikrat II: Kein Verlust bis 125°, 15 mm.

C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (1112).

Ber. C 58.27, H 4.67, N 12.6.

Gef. „ 58.06, 58.2, 58.25, 57.95, „ 4.51, 4.52, 4.52, 4.62, „ 12.46.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (563). Ber. C 57.55, H 4.44.

### Salzsaures Salz des Dihydro-allostrychnylchlorids.

Man zerlegte 1 g Pikrat I durch Schütteln mit 10 ccm Benzol und 5 ccm 12-n. HCl und wiederholte das Ausziehen mit Benzol und 5-n. HCl öfters. Die wäßrige Schicht engte man zuerst im Vakuum-Kolben, dann im Exsiccator ein, wobei farblose, feine Nadeln kamen, die man auf dem Glasfilter absaugte und auf Ton trocknete: 0.6 g, statt 0.8 g. Man kann sie auch mit Aceton-Äther (1:3) waschen. Das Salz ist in Wasser und 12-n. HCl, wie in den Alkoholen sehr leicht löslich, schwerer in Aceton.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>Cl, 2HCl + 3H<sub>2</sub>O (481.5). Ber. C 52.33, H 6.44, HCl + 3H<sub>2</sub>O 18.8.

Gef. „ 52.77, „ 6.47, „ 18.1, 18, 18.4.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 1239.

Bei 15 mm, 20° bis 95° wurden 18.1 %, darunter viel HCl, abgegeben. Die getrocknete Probe reagierte nicht mehr kongo-sauer; wieder luft-trocken gemacht, enthielt sie 5.2 % Wasser, wurde bei 95° harzig und schäumte bei 130° auf.

$C_{21}H_{23}ON_2Cl, HCl$  (391). Ber. C 64.45, H 6.14, Cl 18.16.  
Gef. „ 64.21, 64.13\*, „ 6.4, 6.3\*, „ 18.28, 18.18\*.

\* Gleiches Präparat.

$[\alpha]_D^{20} = +59^{\circ}/d$  (0.95 % u. 1.9 %).

Hydrierung zu Tetrahydro-allostrychnylchlorid.

0.39 g kongo-neutrales Salz ( $1/1000$  Mol.) in 20 ccm Wasser nahmen mit 40 mg Platinoxid 2 H-Äquiv. auf. Die filtrierte, nicht mineralsauer gewordene Lösung dunstete man im Exsiccator ein. Da weder das Hydrochlorid, noch das Perchlorat krystallisierte, isolierte man mit Äther und *n*-KHCO<sub>3</sub> bei 0° die freie Base und fällte das Pikrat: > 0.3 g. Man löste es aus 10 R.-Tln. Aceton unter Einengen zu Büscheln spitziger Tafeln und Blättchen um. Schmp. 233—236° (unt. Zers.). Das Salz ist in den Alkoholen ziemlich schwer löslich.

Kein Verlust bei 100°, 15 mm.

$C_{21}H_{25}ON_2Cl, C_6H_3O_7N_3$  (585.5). Ber. C 55.34, H 4.78. Gef. C 55.27, H 4.99.

#### 49. Karl Freudenberg und Ferdinand Sohns: Zur Kenntnis des Lignins<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 6. Januar 1933.)

Im folgenden werden einige neue Beobachtungen am Lignin mitgeteilt. Wir geben sie wieder im Rahmen der Vorstellungen, die wir bereits früher entwickelt haben<sup>2)</sup>. Unter Lignin wird, wenn nichts anderes bemerkt ist, Fichtenholz-Lignin verstanden, das durch wechselnde Behandlung des Holzes mit verd. Säure und Kupferoxyd-Ammoniak hergestellt wurde.

1. Oxydation: Wird Lignin in Wasser suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur mit ozon-haltigem Sauerstoff behandelt, so verschwindet das Material im Verlaufe von 24 Stdn. Die farblose Lösung enthält Oxalsäure und Essigsäure (von dieser 1.4 % des angewendeten Lignins). Unterbricht man die Zerstörung des Lignins vorher, z. B. wenn die Hälfte verschwunden ist, so zeigt der verbleibende Rest bezüglich des Methoxyls und abspaltbaren Formaldehyds (s. unt.) keine wesentlichen Unterschiede vom Ausgangsmaterial. Statt ursprünglich 9.6 % Hydroxyl sind noch 7.6 % vorhanden. Offenbar wird ein Lignin-Teilchen, sobald es angegriffen wird, sehr rasch von der verletzten Stelle aus zerstört, indem durch Verbrennung eines Ringsystems in nächsten angreifbare Stellen (Phenol-Gruppen) freigelegt werden, die sofort weiter reagieren. Unser Konstitutions-Schema des Lignins<sup>2)</sup>, z. B. Formel I, verlangt geradezu ein solches Verhalten.

<sup>1)</sup> 21. Mittel. über Lignin und Cellulose; 20. Mittel.: B. 66, 19 und 27 [1933]. Der Zellstoff-Fabrik Waldhof danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Hr. Dr. Th. Frank hat die Adsorptionsversuche ausgeführt.

<sup>2)</sup> In dem soeben erschienenen Abschnitt „Konstitution und Morphologie des Lignins“ in G. Kleins Handbuch der Pflanzen-Analyse, Wien 1932. Vergl. Cellulose-Chem. 12, 270, Anm. 26 [1931]; Papierfabrikant 30, Heft 13 [1932] oder Journ. chem. Educat. 9, 1171 [1932], sowie Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. d. Wiss. 1928, 19. Abhandlung.