

Chloroplatinat: Fällt beim Versetzen einer konz. Chlorhydrat-Lösung mit überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure als orange-gelbes Krystallpulver aus. Schmp. 245—247° (unt. Zers.).

0.2041 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0426 g Pt.

$(C_{15}H_{20}N_2O)_2, H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 20.86. Gef. Pt 20.87.

Pikrat: Fällt beim Versetzen einer wäßrigen Chlorhydrat-Lösung mit überschüssiger, wäßriger Pikrinsäure-Lösung in gelben Flocken aus. Aus heißem Alkohol krystallisiert es langsam in kleinen, warzenförmig gruppierten Nadelchen. Schmp. 229—231° (unt. Zers.).

Pikrolonat: Scheidet sich beim Versetzen einer alkohol. Sophoramin-Lösung mit kaltesättigter alkohol. Pikrolonsäure-Lösung nach einigem Stehen in dunkelgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln aus. Das exsiccator-trockne Salz beginnt bei 170° zu erweichen und schmilzt bei 173—175° unt. Zers.

199. Hermann Leuchs und Helmut Schulte Overberg: Über die vollständige Hydrierung von Strychnin-Derivaten und einen Übergang von der Brucin- in die Strychnin-Reihe. (Über Strychnos-Alkaloide, LXXIV. Mittel.).

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

(Eingegangen am 12. Juni 1933.)

Die Reduktion der Strychnos-Basen ist vielfach untersucht worden, die katalytische Hydrierung zuerst von A. Skita und H. H. Frank¹⁾ bei Gegenwart von Palladium. Sie erhielten bei 1 Atm. Überdruck aus Strychnin das Dihydro-Derivat. Nach dem angegebenen Schmp. 209—210° war es aber nicht ganz einheitlich; denn für das reine Präparat fand man später 220—221°²⁾. Auffallend ist nun, daß dieser Stoff unter 3 Atm. Mehrdruck in das von J. Tafel elektrolytisch gewonnene Tetrahydro-strychnin übergehen soll. Für das Produkt von Skita wird allerdings nur der Schmp. 202° angegeben, der dem obigen naheliegt, aber keine C- und H-Analyse. Mischproben und Farbreaktionen mit Eisenchlorid hätten sicher ergeben, daß der Stoff von Tafel nicht vorliegen kann, trotz des Verbrauchs von 4 H-Atomen. Denn jener entsteht durch Umwandlung der (a):N.CO-Gruppe in :NH(HO)CH₂— neben Strychnidin, bei dem N.CO zu :N-CH₂— reduziert ist, während die Lücken-Bindung des Strychnins in beiden Fällen unverändert bleibt und nachträglich katalytisch hydriert werden kann, wobei der erste Stoff das Hexahydrostrychnin liefert. Bei der Skita-Reduktion hätte sich also mit 6H nur diese Base bilden können, die bei 199°²⁾ schmilzt, falls die N.CO-Gruppe auch katalytisch reduzierbar ist. In dem Dihydro-Derivat von Oxford, W. H. Perkin und R. Robinson²⁾ aber war dies nach ihren Angaben nicht der Fall, und dies ließ schon diesen Autoren den Befund von Skita zweifelhaft erscheinen.

Für den Mehrverbrauch von Wasserstoff käme allenfalls die Bildung des sonst nicht dargestellten Derivates mit der Gruppe (a):N.CH(OH)-CH₂.
|
CH.O.CH₂.CH₂.CH:C₂ oder eines mit reduktiv gespaltener Äthergruppe in Frage: :N.CO.CH₂.CH(OH)|CH₃.CH₂.CH:C₂, entstanden durch eine

¹⁾ B. 44, 2864 [1911].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 2393; B. 64, 2161 [1931].

Reaktion, die nach Versuchen mit den isomeren Abbau-Säuren $C_{16}H_{20}O_7N_2S^3$) möglich erscheint, weil diese außer an der C:C-Bindung 2 weitere H-Atome nach obigem Schema aufnehmen. Sonst könnte beim Skita-Versuch noch Hydrierung im Benzolkern erfolgen, die aber bei allen katalytischen Reduktionen und bei denen an der Blei-Kathode bisher nicht beobachtet worden ist.

Bei Bearbeitung des Strychnidins sind wir nun zunächst auf einem Umweg zu den ersten perhydrierten Strychnin-Derivaten gelangt. In der Absicht, in jener Base die Lücken-Bindung durch Benzopersäure zu oxydieren, verfahren wir entsprechend, erhielten aber bei der Aufarbeitung ein Diperchlorat, dem nach der Analyse und Titration ein neutraler Körper $C_{21}H_{24}O_3N_2$ zugrunde lag. Die Aufnahme von 2 O-Atomen hatte offenbar ohne Beteiligung der C:C-Gruppe ein Di-aminoxid geliefert, Körper die schwächer basisch sind als die zugehörigen Amine. Zum weiteren Nachweis der 3 erwähnten Funktionen wurde die katalytische Hydrierung des Salzes mit Platinoxid durchgeführt. Sie hätte das Dihydrostrychnidin ergeben müssen, aber wider Erwarten wurden bei wenig erhöhter Temperatur unter gewöhnlichem Druck statt 3 H_2 - ziemlich leicht 6 H_2 -Moleküle verbraucht, und das isolierte, nun neutrale Produkt hatte die Formel $C_{21}H_{32}ON_2 \cdot 2 HClO_4$. Die neutrale Reaktion zeigt, daß in dem Salz jetzt 2 basische N-Atome vorhanden sind, das ursprüngliche stark basische (b) des Strychnidins und das (a) N-Atom, das so lange es am Benzolring haftet, anilin-ähnlich ist, nun aber durch die Hydrierung des aromatischen Kernes den Charakter eines aliphatischen Amins angenommen hat. Diese Hydrierung geht ferner daraus hervor, daß die rote Farbreaktion des Strychnidins mit Eisenchlorid verschwunden ist. Demnach ist in dieser Weise mit dem Oktahydro-strychnidin das erste perhydrierte Strychnin-Derivat entstanden.

Es erhob sich weiter die Frage, ob die Amin-oxyd-Gruppen bei dieser sonst nicht beobachteten Reduktion von Bedeutung sind. Sie sind es nicht, denn ein Versuch zeigte, daß auch das Strychnidin selbst als Diperchlorat oder in 2 Mol. Salzsäure gelöst nach dem Adams-Verfahren ganz glatt auch schon bei 20° 8 H-Atome aufnahm, und das gleiche Perhydrostrychnidin lieferte wie das Diaminoxid.

Von anderen Strychnin-Derivaten lagerte das Tetrahydro-strychnin in HCl-Lösung ebenfalls schon in der Kälte 8 H-Atome an. Das Produkt, das Dodekahydro-strychnin, wurde als gemischtes Salz $C_{21}H_{34}O_2N_2$, HCl, $HClO_4$ isoliert, während die Verbindungen mit 2 HCl oder 2 $HClO_4$ offenbar leicht löslich sind.

Unter ähnlichen Bedingungen wurden hingegen Strychnin und sein Amin-oxyd nur schwer und so langsam über die Dihydro-Stufe hinaus reduziert, daß so die Perhydrierung kaum durchführbar ist. Dies gilt auch für das Brucin und Tetrahydro-brucin. Beim Brucidin indessen haben wir sie durch tagelange Reduktion bei 20—50° mit mehrfach zugefügtem frischen Platinoxid zu Ende bringen können und einen Verbrauch von gegen 12 H-Atomen festgestellt. Dieses Mehr von H_4 gegenüber dem Strychnidin-Versuch hatte nun dazu gedient, die Methoxyle des Brucidins durch Wasserstoff zu ersetzen, sei es unmittelbar reduktiv oder unter Abspaltung von

³⁾ B. 66, 744 [1933].

Methanol nach folgendem Schema: $\text{CH:C}(\text{OCH}_3).\text{C}(\text{OCH}_3):\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2.\text{HC}(\text{OCH}_3).\text{HC}(\text{OCH}_3).\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH} \rightarrow (\text{CH}_2)_4$. Denn das als neutrales Diperchlorat isolierte Produkt erwies sich als methoxyfrei und nach Analyse und optischer Drehung als identisch mit dem Salz $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{ON}_2$, 2HClO_4 des perhydrierten Strychnidins.

Es ist also auf diesem Wege zum ersten Male ein Brucin-Derivat in ein solches des Strychnins bei voller Erhaltung des ursprünglichen Ringsystems verwandelt worden.

Der durch den Chromsäure-Abbau von Brucin und Di- wie Mono-amino-strychnin⁴⁾ zu den gleichen Säuren $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, von Strychnidin und Brucidin⁵⁾ zur Base Dioxo-nucidin $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ und von Tetrahydro-strychnin und -brucin⁶⁾ zur Base $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, dem Oxydioxo-nucidin geführte Nachweis⁷⁾ der nahen Beziehung der beiden Strychnos-Hauptalkaloide wird durch die nun bewirkte Überführung in ganz anderer Weise ergänzt.

Beschreibung der Versuche.

Strychnidin-diaminoxid.

3.2 g Base ($\frac{1}{100}$ Mol.) löste man mit 12.2 g Benzoesäure ($\frac{1}{10}$ Mol.) in 64 ccm Chloroform und versetzte in 5 Anteilen bei 16–25° mit 90 ccm Chloroform, die $\frac{3.15}{100}$ Mole Benzopersäure enthielten. Die Mischung wurde zunächst hellgrün, dann schwach braun; sie färbte Jodkalium-Stärke-Papier. Nach 3 Stdn. schüttelte man mit 15 ccm 2-n. HClO_4 durch und gewann daraus 2.5 g farblose Krystalle. Man löste sie in 35 R.-Tln. Wasser von 60° und schied sie durch Zusatz von 7 R.-Tln. 2-n. HClO_4 und von Äther in schief abgeschnittenen, langen Prismen zum größten Teil wieder ab. Sie gaben mit FeCl_3 in *n*-HCl rote Strychnidin-Reaktion und oxydierten HJ-Säure.

Verlust bei 15 mm, 20°: 15.3 %, bei 60° (u. 100°) 16 % i. g; 10.4, 11.4, 9.7 %.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$, 2HClO_4 (553). Ber. C 45.57, H 4.70, N 5.06, Hs 2 At.
Gef. „ 45.5, 45.7, „ 4.6, 4.5, „ 5.04, „ 2, „

0.2034 g wasser-freies Salz benötigten bis zur neutralen Reaktion auf Lackmus 7.28 ccm n_{10} -NaOH. Für 2 Mol. sind 7.36 ccm berechnet. Beim Erhitzen auf 90° wurde nichts mehr verbraucht.

Oktahydro-strychnidin.

0.553 g obigen Salzes nahmen, in 20 ccm Wasser mit 55 mg Platin-oxyd und Wasserstoff geschüttelt, 6.3–6.6 Mol. davon auf, wobei einige Male je $\frac{1}{4}$ Stde. auf 50–60° erwärmt wurde. Durch Eindunsten im Exsiccator gewann man reichlich derbe, polyedrische Prismen und Tafeln, die nun neutral reagierten, ebenso wie die Mutterlauge. Man löste sie aus 20 Tln.

⁴⁾ H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. **62**, 2176 [1929].

⁵⁾ H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. **63**, 1045 [1930]; H. Leuchs u. H. Schulte Overberg, B. **64**, 1007 [1931].

⁶⁾ H. Leuchs, B. **63**, 3188 [1930]; H. Leuchs u. H. Beyer, B. **64**, 2157 [1931].

⁷⁾ Auch die Oxydation der Amino-strychnin- und Brucinsulfonsäuren I und II zu identischen Säuren $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2.\text{SO}_3\text{H}$ I u. II ist hier zu erwähnen: B. **65**, 1123 [1932], **66**, 747 [1933].

Wasser unter Zugabe von 2-n. HClO_4 um. Sie waren frei von Cl' -Ionen und zeigten mit FeCl_3 keine Strychnidin-Reaktion.

Verlust bei 100° , 15 mm 5.30%. Ber. für $1 \text{ H}_2\text{O}$ 3.3.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{ON}_2, 2 \text{ HClO}_4$ (529). Ber. C 47.64, H 6.43. Gef. C 47.37 (M), H 6.43.

$[\alpha]_D^{20} = +0.18^\circ \times 200/2.16 \times d = +16.7^\circ/d$.

Die Isolierung der freien Base in analysen-reiner Form macht gewisse Schwierigkeiten.

Bei Verwendung von Strychnidin selbst nahmen 0.32 g in 10 ccm $n/5$ -HCl oder $n/5$ - HClO_4 in 2–3 Stdn., mit 70 mg Platinoxid, wobei 20' auf 50 – 60° erwärmt wurde, was bei einem 2. Versuch unterblieb, 4.4 Mol. Wasserstoff auf. Man isolierte das Produkt wie zuvor als Diperchlorat: 0.39 g derbe Polyeder und Tafeln von neutraler Reaktion, ohne Wirkung auf Eisenchlorid.

$[\alpha]_D^{20} = +16^\circ/d$.

Verlust 15 mm, 95° : 4.5%.

Gef. C 47.15, H 6.47.

Überführung von Brucidin in Oktahydro-strychnidin.

0.76 g Base (2 MM.) in 10 ccm n -HCl hydrierte man bei Gegenwart von 0.1 g Platinoxid. Nach schnellem Verbrauch von 2 MM. Wasserstoff verlangsamte sich die Reaktion und wurde durch 10-malige Zugabe von neuem Katalysator (je 0.08–0.12 g), wobei sich die Lösung grün färbte, und Erwärmen auf 50 – 60° befördert. Nach Aufnahme von 7.0 MM. Wasserstoff abgeschiedene Prismen ($2/3$ MM.) wurden abfiltriert: sie erwiesen sich als Dihydro-brucidin-Salz. Die Restlösung nahm in 34 Stdn. (i. g.) 5.4–5.6 Mol. Wasserstoff (statt 6) auf; die entfernte Menge Salz ist dabei berücksichtigt.

Man konzentrierte im Exsiccator, fällte mit 2.5 ccm 2-n. HClO_4 0.28 g Krystalle und gewann aus dem Filtrat noch 0.18 g (ber. 0.7 g). Man löste in kaltem Wasser und versetzte mit 2-n. HClO_4 , worauf zuerst quadratische und sternförmige Tafeln, weiter verästelte Krystalle kamen, die dann in domatische Polyeder übergingen.

Verlust 95° , 15 mm: 4.9%, 4.2%, 4.3%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{ON}_2, 2 \text{ HClO}_4$. Ber. C 47.64, H 6.43, $(\text{OCH}_3)\text{O} \%$.
Gef. „ 47.14, 47.32 (M), „ 6.43, 6.35 (M), „ 0.0%.

$[\alpha]_D^{20} = 0.12^\circ \times 200/1.65 \times d = +14.5^\circ/d$.

Das Salz färbte sich kaum mit FeCl_3 , wird aber trocken und in Lösung schwach rosa. Man reinigt durch Ausziehen mit 4 R.-Tln. Aceton.

Dodekahydro-strychnin.

0.338 g Tetrahydro-strychnin (1 MM.) nahmen in 5 ccm n -HCl mit 70 mg Platinoxid bei 20° in 2 Stdn. 4.15 (oder 4.28) Mol. Wasserstoff auf. Beim Eindunsten im Exsiccator kamen keine Krystalle, auch nicht auf Zusatz von absol. Alkohol, wohl aber auf den von 1.5 ccm 2-n. HClO_4 . Man gewann so, dann mit Alkohol, endlich noch durch Fällen mit Äther 0.35 g i. g. Man reinigte durch Lösen in kaltem Wasser, Einengen bei 20° , Versetzen mit etwas 2-n. HCl und 2-n. HClO_4 und absol. Alkohol: $> 2/3$ farblose

domatische Prismen, die neutral reagierten, viel Cl-Ionen und HClO_4 enthielten, erhitzt verpufften, keine FeCl_3 -Reaktion zeigten.

Verlust 20° (u. 95°), 15 mm: 1.5, 1, 0.2%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2, \text{HCl}, \text{HClO}_4$ (483). Ber. C 52.17, H 7.45, Cl' 7.35.
Gef. „ 51.99 (M), „ 7.48, „ 7.44 (M).

$[\alpha]_D^{20} = 0.01^0 \times 200/1.5 \times d = +1.3^0/d$ (unsicherer Wert).

Bei einem anderen Präparat fand man C 50.75, H 7.18. Diese Zahlen sprachen dafür, daß etwa $\frac{1}{7}$ Diperchlorat vorhanden war. In der Tat war die Menge des unmittelbar fällbaren Chlors nur 6.23%; ber. für Mischung 6 zu 1: 6.18% Cl'.

200. K. v. Auwers: Über die Spektrochemie von Keto-Enolen und die Frage nach der Existenz von Dienolen vom Allen-Typus.

(Eingegangen am 30. Mai 1933.)

Die spektrochemische Konstitutions-Bestimmung beruht bekanntlich darauf, daß zwischen der Struktur organischer Körper und ihren optischen Eigenschaften bestimmte Beziehungen bestehen. Die Zuverlässigkeit der Methode hängt also davon ab, daß die aufgefundenen Regeln eine wenigstens annähernd allgemeine Gültigkeit besitzen. Daß scheinbare Ausnahmen auf ungenügender Reinheit der untersuchten Präparate oder anderen Fehlerquellen beruhen, wurde mehrfach gezeigt¹⁾. Es gibt jedoch auch Fälle, wo trotz einwandfreier Beschaffenheit der Substanzen und sorgfältigster Ausführung der Bestimmungen die spektrochemischen Gesetze zu versagen scheinen. So kann ein oberflächlicher Vergleich der spez. Exaltationen von Keto-Enolen und deren Alkylderivaten leicht den Eindruck erwecken, als ob bei diesen Verbindungen von gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Konstitution und spektrochemischem Verhalten nicht die Rede sei, sondern völlige Regellosigkeit herrscht. Die folgende Tabelle bringt aus der großen Zahl von Beobachtungen ein paar charakteristische Beispiele dafür. Die Zahlen gelten für die reinen Enol-Formen der Substanzen.

Tabelle.

Nr.	Substanz	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_2)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	Literatur
1 a	Acetessigsäure-äthylester	-0.25	-0.26	-8%	-9%	Ztschr. f. physikal. Chem. 51 , 3 [1905]
b	C-Äthyl-Derivat	-0.52	-0.54	-8%	-7%	B. 46 , 505 [1913]
c	O-Äthyl-Derivat	+1.03	+1.08	+42%	+47%	B. 44 , 3530 [1911]
2 a	Benzoylessigsäure-äthylester	+0.48	+0.52	+44%	+50% ²⁾	A. 415 , 200 [1918], 426 , 208 [1921]
b	C-Äthyl-Derivat	+0.07	+0.13	+21%	+22% ²⁾	a. a. O., S. 202, 210
c	O-Äthyl-Derivat	+1.19	+1.27	+58%	+64%	A. 413 , 275 [1916]
3 a	Acetyl-aceton	+1.19	+1.28	+82%	+90% ²⁾	A. 415 , 187 [1918], 426 , 187 [1921]
b	C-Äthyl-Derivat	-0.19	-0.17	+19%	+22% ²⁾	a. a. O., S. 189, 190
c	O-Äthyl-Derivat	+1.27	+1.36	+62%	+71%	A. 415 , 188 [1918]

¹⁾ vergl. z. B. B. **60**, 2122 [1927].

²⁾ Mittelwerte.