

370. A. Orechoff und R. Konowalowa: Über Senecio-Alkaloide, II. Mittel.¹⁾: Zur Kenntnis des Platyphyllins.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 26. August 1935.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns¹⁾ zwei aus *Senecio platyphyllus* isolierte Alkaloide — das Platyphyllin und das Seneciphyllin — beschrieben. Für ersteres wurde, auf Grund mehrerer, untereinander gut stimmender Analysen, die Bruttoformel $C_{17}H_{25}NO_5$ angenommen. Wegen der Schwerverbrennlichkeit dieser Base wurde aber hervorgehoben, daß eine kohlenstoff-reichere Formel nicht ausgeschlossen ist. Es wurde l. c. weiter gezeigt, daß das Platyphyllin den Charakter eines Alkamin-esters besitzt und sich beim Erhitzen mit alkohol. Kali in eine Säure $C_{10}H_{14}O_4$ und ein Alkamin — das Platynecin — spaltet, welches letzteres nur in Form seines schön krystallisierten Chloraurats gefaßt, aber nicht analysiert wurde. Aus der angenommenen Bruttoformel des Alkaloids $C_{17}H_{25}NO_5$ ergab sich die Zusammensetzung des Platynecins zu $C_7H_{15}NO_2$.

Bei der Fortführung der Arbeit ist es uns nun gelungen, auch dieses zweite Spaltungsprodukt in reiner, schön krystallisierter Form zu erhalten und durch die Darstellung einiger Salze zu charakterisieren. Die Analyse dieser Spaltungsbasis brachte die gewünschte Entscheidung über die Zusammensetzung des Ausgangs-Alkaloids: sie stimmte nämlich ausgezeichnet mit der Formel $C_8H_{15}NO_2$ überein, während sie mit dem Ausdruck $C_7H_{15}NO_2$ in keinem Falle zu vereinigen war.

Dementsprechend muß die Bruttoformel des Platyphyllins in $C_{18}H_{25}NO_5$ abgeändert werden²⁾. Damit fällt dieses Alkaloid ganz in die Reihe der übrigen Senecio-Alkaloide, die sich sämtlich von C_{18} ableiten.

Was nun die Eigenschaften des Platynecins betrifft, so erinnern sie im allgemeinen an diejenigen der analogen Spaltungsbasen Retronecin³⁾, Senecifolinin⁴⁾ und Heliotridin⁵⁾. Es ist eine schön krystallisierte, in Wasser sehr leicht, in organischen Lösungsmitteln schwer lösliche, optisch-aktive, tertiäre Base, die ein krystallinisches Jodmethylat gibt. Da der Methylimid-Nachweis nach Herzig-Meyer negativ ausfiel, so ist der Stickstoff höchstwahrscheinlich bicyclisch gebunden. Aus den Resultaten der Zerewitinoff-Bestimmung folgt, daß beide Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen vorliegen müssen. Trotzdem konnten wir bisher nur ein Mono-benzoyl-Derivat erhalten, welches noch ein aktives Wasserstoffatom enthält.

Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure (bei 100°) spaltet das Platynecin sehr leicht 1 Mol. Wasser ab und gibt eine ölige, unzersetzt siedende Base $C_8H_{13}NO$, die sich durch ihr krystallinisches Jodmethylat, sowie einige Salze charakterisieren ließ. Dieses Anhydro-platynecin ist gegen katalytisch angeregten Wasserstoff passiv und enthält keinen aktiven Wasserstoff mehr. An der Wasser-Abspaltung müssen also beide Hydroxylgruppen teilgenommen haben. Es liegt die Annahme am nächsten, daß dem Platy-

¹⁾ I. Mittel.: B. 68, 650 [1935].

²⁾ Übrigens stimmt auch die inzwischen durchgeführte Gesamt-analyse des Platyphyllin-perchlorats viel besser mit $C_{18}H_{25}NO_5 \cdot HClO_4$, als mit $C_{17}H_{25}NO_5 \cdot HClO_4$ überein.

³⁾ Barger u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 1935, 11—15.

⁴⁾ Watt, Journ. chem. Soc. London 95, 466 [1911].

⁵⁾ Menschikoff, B. 65, 977 [1932].

nein eine α -glykol-artige Struktur mit benachbarten Hydroxylgruppen zukommt, die bei der Wasser-Abspaltung bekanntlich in eine Carbonylgruppe übergeht. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, im Anhydro-platynecin eine Carbonylgruppe nachzuweisen: bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Semicarbazid wurde es unverändert zurückgewonnen.

In der Hoffnung, das Platynecin in den ihm zugrundeliegenden sauerstoff-freien Körper $C_8H_{15}N$ (Platynecan) überführen zu können, haben wir es der elektrochemischen Reduktion nach Tafel unterworfen. Das Resultat entsprach insofern unserer Erwartung nicht, als dabei dasselbe Anhydro-platynecin, $C_8H_{13}NO$, wie bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure erhalten wurde.

Andererseits hofften wir, den sauerstoff-freien Grundkörper durch Ersatz der Hydroxylgruppen durch Chlor mit anschließender Abspaltung von Chlorwasserstoff und Hydrierung zu gewinnen. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid werden zwar die Hydroxylgruppen (oder vielleicht eine von ihnen) durch Chlor ersetzt, da bei der Einwirkung von alkohol. Kali auf das Zwischenprodukt eine Abscheidung von Chlorkalium zu sehen war; aus der Reaktions-Lösung resultierte aber auch hier das obige Anhydro-platynecin, $C_8H_{13}NO$.

Schließlich haben wir das Platyphyllin, $C_{18}H_{25}NO_5$, der Verseifung mit konz. Schwefelsäure unterworfen; auch hierbei erhielten wir (mit einer Ausbeute von 60% d. Th.) das obige Anhydro-platynecin, $C_8H_{13}NO$. Dieser Körper zeichnet sich also durch große Beständigkeit und eine ausgesprochene Bildungs-Tendenz aus.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von W. Tiedebel.)

Analyse des Platyphyllin-perchlorats.

Das wie früher angegeben¹⁾ dargestellte Salz wurde mehrmals aus Wasser umgelöst (Schmp. 222—223°) und dann bei 100° getrocknet. Es enthält kein Krystallwasser.

0.1299, 0.1308 g Sbst.: 0.2369, 0.2389 g CO_2 , 0.0720, 0.0752 g H_2O . — 6.076, 5.741 mg Sbst.: 0.174 ccm N (22°, 759 mm), 0.170 ccm N (22°, 755 mm). — 3.931, 4.884 mg Sbst.: 1.303, 1.631 mg AgCl.

$C_{17}H_{25}NO_5, HClO_4$. Ber. C 48.17, H 6.14, N 3.30, Cl 8.38.

$C_{18}H_{25}NO_5, HClO_4$. Ber. C 49.59, H 5.97, N 3.21, Cl 8.15.

Gef. „ 49.74, 49.81, „ 6.20, 6.43, „ 3.25, 3.31, „ 8.20, 8.28.

Hydrolytische Spaltung des Platyphyllins.

10 g Platyphyllin werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst, mit 5 g gepulvertem Ätzkali versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abdestillieren des Alkohols auf dem Wasserbade bleibt eine gelbliche, glasige Masse zurück, die mit 15 ccm Wasser vermischt wird. Nach 15—20 Min. langem Stehen beginnen sich an der Oberfläche farblose Nadeln abzuscheiden, deren Menge beim Verreiben noch zunimmt, so daß sich schließlich die ganze Masse in ein farbloses Krystallpulver verwandelt. Die Krystalle werden abgesaugt und, ohne zu trocknen, in Chloroform aufgelöst. Die Mutterlauge wird mit 15 ccm 50-proz. Natronlauge versetzt und mehrmals mit Chloro-

form ausgeschüttelt. Die vereinigten und mit Natriumsulfat getrockneten Chloroform-Lösungen hinterlassen beim Abdestillieren einen krystallinischen, schwach rosa gefärbten Rückstand von rohem Platynecin. Ausbeute 4.0 g (= 86% d. Th.). Die alkalische Mutterlauge wird angesäuert und mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren bleibt die rohe Platynecinsäure in einer Ausbeute von 5.4 g (= 92% d. Th.) krystallinisch zurück.

Reinigung des Platynecins: Das rohe Necin wird zur Reinigung aus der 30-fachen Menge heißen Acetons 2-mal umgelöst und so in kleinen, farblosen, glänzenden Krystallen erhalten, die in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aceton und Äther schwer löslich sind. Schmp. 148—148.5°.

0.1831 g Sbst., in Chloroform zu 13 ccm gelöst, $l = 1$: $\alpha_D = -0.8^\circ$, $[\alpha]_D = -56.8^\circ$.

0.1148, 0.1164 g Sbst.: 0.2564, 0.2609 g CO₂, 0.0960, 0.0961 g H₂O. — 4.817, 4.951 mg Sbst.: 0.374 ccm N (24°, 753 mm), 0.387 ccm N (24°, 748 mm). — 6.20, 6.20 mg Sbst.: 1.65, 1.69 ccm CH₄ (auf 0°, 760 mm reduziert). — 0.1588, 0.1752 g Sbst.: 10.10, 11.10 ccm n_{10} -HCl (Methylrot).

C₈H₁₆NO₂. Ber. C 61.14, H 9.55, N 8.85, 2OH 21.65, Mol.-Gew. 157.

C₇H₁₆NO₂. Ber. C 57.93, H 10.34, N 9.65.

Gef. „ 60.91, 61.13, „ 9.36, 9.24, „ 8.65, 8.65, „ 20.33, 20.82, Mol.-Gew. 157.2, 159.

Pikrat: Beim Vermischen alkohol. Lösungen der Komponenten bleibt die Lösung zunächst klar; beim Stehen und Reiben fällt ein gelbes Krystallpulver aus, das beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in gelben Nadelchen vom Schmp. 184—185° aus.

Das in der üblichen Weise dargestellte Chlorhydrat krystallisiert gut aus Alkohol-Aceton, ist aber hygroskopisch und wurde deshalb nicht analysiert.

Das Perchlorat ist sehr leicht löslich.

Das in der beschriebenen Weise¹⁾ dargestellte Chloraurat war mit dem früher erhaltenen Präparat identisch und schmolz bei 199—200°.

Jodmethylat: 1 g Platynecin wurde in 5 ccm Aceton gelöst und mit 1 ccm Jodmethyl versetzt, wobei eine beträchtliche Selbst-erwärmung stattfand. Die Lösung wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (5 Stdn.) gekocht, dann abgekühlt und allmählich mit Äther versetzt, wobei ein farbloses Krystallpulver (1.5 g) ausfiel. Bei 1-maligem Umlösen aus 80 ccm Aceton wurden lange, flache Nadeln erhalten, die bei 202—203° schmolzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton.

0.2064, 0.2234 g Sbst.: 6.90, 7.50 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₈H₁₆NO₂, CH₃J. Ber. J 42.47. Gef. J 42.45, 42.68.

Gegen 50-proz. Natronlauge (in der Kälte) ist das Jodmethylat vollkommen beständig und wird nach dem Behandeln mit der Lauge unverändert zurückgewonnen.

Monobenzoyl-platynecin: 2 g Platynecin wurden in 60 ccm Chloroform gelöst, mit 2 g Benzoylchlorid versetzt und 2 Stdn. gekocht. Das Chloroform wurde dann abdestilliert und der ölige Rückstand mit 5-proz. Salzsäure und Äther aufgenommen. Die saure Lösung wurde mit 25-proz. Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich ein Öl ausschied, das beim Reiben krystallinisch erstarrte (Ausbeute 1.8 g). Zur Reinigung wurde in 30 ccm Äther gelöst, von etwas Harz abfiltriert und mit Petroläther (Sdp. 40—60°) bis zur Trübung versetzt. Beim Stehen schieden sich schwach gelbliche

Krystalle (0.9 g) vom Schmp. 118—120° aus. Bei nochmaligem Umlösen wurden große, farblose Krystalle vom Schmp. 119—120° erhalten. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, Alkohol und Äther, schwer in Petroläther.

0.2048 g Sbst., in Alkohol zu 12 ccm gelöst, $l = 1$: $\alpha_D = -1.5^\circ$, $[\alpha]_D = -87.9^\circ$.

5.501, 5.393 mg Sbst.: 0.265 ccm N (24°, 750 mm), 0.263 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{16}H_{18}NO_3$. Ber. N 5.35. Gef. N 5.35, 5.40.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Platynecin: Anhydroplatynecin.

5 g Platynecin wurden in 10 ccm konz. Schwefelsäure ($d = 1.84$) gelöst, 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, auf Eis gegossen, mit 50-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers blieb ein hellgelbes, leichtflüssiges Öl zurück; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gingen bis 190° einige Tropfen über, während die Hauptmenge zwischen 194—195° in Form eines farblosen Öles folgte. Ausbeute 3.3 g (= 77% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation ging der Körper bei 194—195° (750 mm) als vollkommen farbloses, leicht bewegliches Öl von ziemlich starkem Amin-Geruch über. Flüchtig mit Wasserdampf.

$d_4^{15} = 1.0915$, $\alpha_D = -5.5^\circ$ (ohne Lösungsmittel, $l = 0.2$), $[\alpha]_D = -25.19^\circ$.

0.5364 g Sbst., in Alkohol zu 12 ccm gelöst, $l = 1$: $\alpha_D = -0.7^\circ$, $[\alpha]_D = -60.47^\circ$. — 0.4678 g Sbst., in Chloroform zu 12 ccm gelöst, $l = 1$: $\alpha_D = -0.6^\circ$, $[\alpha]_D = -63.0^\circ$.

0.1066, 0.1209 g Sbst.: 0.2698, 0.3057 g CO_2 , 0.0922, 0.1041 g H_2O . — 8.136, 5.945 mg Sbst.: 0.714 ccm N (24°, 750 mm), 0.526 ccm N (24°, 750 mm). — 0.2182, 0.1452 g Sbst.: 15.45, 10.30 ccm n_{10} -HCl (Methylrot).

$C_8H_{13}NO$. Ber. C 69.06, H 9.35, N 10.07, Mol.-Gew. 139.

Gef. „ 69.03, 68.96, „ 9.68, 9.64, „ 9.76, 9.86, „ 141.3, 140.9.

Mit Methyl-magnesiumjodid wird kein Methan entwickelt.

Pikrat: Fällt beim Vermischen alkohol. Lösungen der Komponenten als gelber Niederschlag aus, der in Wasser, Alkohol und Aceton schwer löslich ist. Aus Aceton krystallisiert das Salz in gelben Nadelchen vom Schmp. 265—270° (unt. Zers.).

Pikrolonat: Fällt beim Vermischen alkohol. Lösungen der Komponenten in glänzenden, kleinen, goldgelben Blättchen vom Schmp. 226—227° (unt. Zers.) aus.

Jodmethylat: 1 g Anhydro-platynecin wurde in 2 ccm Aceton gelöst und mit 1 g Jodmethyl + 1 ccm Aceton tropfenweise versetzt. Unter starker Selbst-erwärmung fiel sofort ein farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Das Gemisch wurde noch 15 Min. bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt; dann wurden die Krystalle (Ausbeute 2 g) aus heißem Aceton umgelöst. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aceton. Aus Alkohol scheidet sich das Jodmethylat in langen, flachen Nadeln, aus Aceton in kleinen, glänzenden Kryställchen ab. Schmp. 211—213°.

0.2277, 0.3365 g Sbst.: 8.2, 12.0 ccm n_{10} -AgNO₃.

$C_8H_{13}NO, CH_3J$. Ber. J 45.10. Gef. J 45.73, 45.28.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Platynecin.

5 g Platynecin wurden mit 15 g Thionylchlorid vermischt, wobei starke Selbst-erwärmung und Entwicklung von Chlorwasserstoff eintrat. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade ging der Niederschlag allmählich mit brauner Farbe in Lösung. Nach dem Aufhören der HCl-Entwicklung (3 Stdn.)

wurde in kaltes Wasser gegossen, von etwas ausfallendem Harz abfiltriert, mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der ölige Äther-Rückstand wurde mit einer Lösung von 3 g Natrium in 45 ccm absol. Alkohol versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade (etwa 1 Stde.) fiel allmählich Chlornatrium aus. Man säuerte mit Salzsäure an, blies den Alkohol mit Wasserdampf ab, machte wieder alkalisch und destillierte nochmals mit Dampf. Das Destillat wurde schwach angesäuert, eingeengt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Öl ging, abgesehen von einem geringen Vorlauf, zwischen 190—193° (750 mm) über. Ausbeute 2 g. Dieses Produkt lieferte ein bei 208—210° schmelzendes Jodmethylat, sowie ein bei 265—267° schmelzendes Pikrat, die mit den entsprechenden Anhydro-platynecin-Derivaten keine Depression gaben.

Elektrochemische Reduktion des Platynecins.

5 g Platynecin wurden in 150 ccm 50-proz. Schwefelsäure gelöst und an präparierten Bleikathoden nach Tafel reduziert. Der Anoden-Raum bestand aus einem porösen Zylinder. Stromstärke 9—10 Amp.; Spannung 8 Volt. Dauer 4—5 Stdn. Anfangs-Temperatur 20—25°, Schluß-Temperatur 40°. Die saure Lösung wurde mit 50-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde schwach angesäuert, stark konzentriert, wieder alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die mit Pottasche getrocknete Äther-Lösung hinterließ ein bewegliches Öl, das, in der Hauptsache, bei 190—195° (750 mm) überging. Das daraus erhaltene Jodmethylat schmolz bei 208—210° und gab, mit dem Anhydro-platynecin-Jodmethylat gemischt, keine Depression. Das Pikrat schmolz bei 265—267°.

Verseifung des Platyphyllins mit konz. Schwefelsäure.

5 g Platyphyllin wurden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure ($d = 1.84$) 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann auf Eis gegossen und in der beim Platynecin oben angegebenen Weise weiter aufgearbeitet. Ausbeute 1.45 g (= 60% d. Th.) eines farblosen, beweglichen Öles. Es gab ein bei 208—210° schmelzendes Jodmethylat, das mit dem Anhydro-platynecin-Derivat keine Depression aufwies. Ebenso verhielt sich das bei 264—265° schmelzende Pikrat.
