

9. Hermann Leuchs und Werner Diels: Über das Verhalten der Strychninonsäure gegen Bariumsuperoxyd (Über Strychnos-Alkaloide, LXXXIX. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 29. November 1935.)

Die Einwirkung von Barytwasser und Wasserstoffsuperoxyd hatte die Brucinonsäure, $C_{23}H_{24}O_8N_2$, ein α -Ketamid, zur Amino-säure $C_{20}H_{22}O_6N_2$ ¹⁾ abgebaut, die weiter in die Base $C_{18}H_{20}O_3N_2$ und die Säure $C_{16}H_{17}O_9N_3$ ²⁾ verwandelt werden konnte. Die analoge Behandlung der Strychninonsäure, $C_{21}H_{20}O_6N_2$, hat uns nunmehr zunächst die Amino-säure $C_{18}H_{18}O_4N_2$ geliefert. Die Isolierung als Perchlorat war jedoch ziemlich mühsam, und die Ausbeute ließ sich kaum über 25—35% bringen, sodaß dieser Weg gegenüber dem Abbau der Brucinonsäure keine Vorteile bietet.

Außer dem normalen Perchlorat $C_{18}H_{18}O_4N_2$, $HClO_4$ wurde noch ein Salz $C_{18}H_{18}O_4N_2$, $\frac{1}{2} HClO_4$ beobachtet, das in der Wärme aus Wasser ausfiel. Die freie Säure kristallisierte ebenfalls gut.

Die Verminderung der Ausgangs-Säure um 3 C-Atome kommt sicher auch hier durch den Übergang von $CO.CO.N$ (b) in CO_2H (CO_2) HN und durch die Abspaltung von Glykolsäure zustande, wobei gleichzeitig die Lücken-Bindung Sauerstoff zum Äthylenoxyd aufnimmt: $CH_2.CH.O.CH_2.CO_2H \rightarrow CH : C + HO.CH_2.CO_2H \rightarrow CH.O.C$.

|———|

Von Reaktionen der Amino-säure wird hier nur die Methylierung des (b)NH-Restes beschrieben. Versuche über die Einwirkung von Salzsäure — Umsetzung der Äthylenoxyd-Gruppe — finden sich in der Dissertation von Werner Diels, Berlin 1936.

Beschreibung der Versuche.

Strychninonsäure und Bariumperoxyd.

1.72 g mangan-freie Säure in 45 ccm 2.7-proz. Wasserstoffsuperoxyd erhitzte man auf 85—90°, versetzte mit 3.2 g Baryt in 20 ccm Wasser, hielt noch 10—15 Min. bei 90° und gab weitere 5 ccm Peroxyd zu. Ohne den nur aus Bariumcarbonat bestehenden Niederschlag zu entfernen, machte man mit 20 ccm *n*- H_2SO_4 lackmus-sauer, behandelte mit Tierkohle und zog in der Kälte 3-mal mit Chloroform aus: (Ch). Die wäßrige Schicht engte man im Vakuum-Kolben auf 25 ccm ein, versetzte warm mit 2 ccm 2-*n*. $HClO_4$, entfernte schnell das Harz, das sofort oder bei 0° ausfiel, und ließ das Filtrat kristallisieren: 0.45 g Salz. Das Harz lieferte, mit warmem Wasser extrahiert, noch mehr oder weniger Krystalle, ebenso wie die Mutterlauge der 0.45 g durch Einengen in der Kälte. Harzige Anteile muß man dabei entweder aus der Lösung entfernen oder durch Auswaschen der Krystalle auf der Tonplatte mit einer Aceton-*n*- $HClO_4$ -Mischung.

Das Perchlorat kam aus kaltem Wasser durch Einengen im Exsiccator in farblosen, glänzenden Prismen. Getrocknet schmolzen sie, nach Sintern

¹⁾ H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. **65**, 980 [1932].

²⁾ H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. **66**, 252 [1933].

von 230° an, bei 240—243° (unt. Zers.) ebenso wie eine andere Probe, die durch HClO₄-Zugabe abgeschieden war.

Verlust bei 95°, 15 mm: 8.66; 8.55; 8.4 %.

C₁₈H₁₈O₄N₂, HClO₄ (426.5). Ber. C 50.65, H 4.46, N 6.57.
Gef. „, 50.56, 50.65, „, 4.4 (M), 4.4, „, 6.83.

$[\alpha]_D^{20} = -0.03 \times 200 / 0.345 \times 1 = -17.4^\circ (\pm 8^\circ)$.

Beim Umlösen des Salzes aus heißem Wasser kamen Cl-Ion-freie, sauer reagierende, beim Glühen verpuffende Krystalle, die bei 95°, 15 mm nur 1—2.5% verloren.

C₁₈H₁₈O₄N₂, $\frac{1}{2}$ HClO₄ (376.25). Ber. C 57.43, H 4.92. Gef. C 56.1, 57.3, H 4.63, 4.92.

Die freie, mit 1.1 Mol. *n*-NaOH dargestellte Säure krystallisierte aus 15 Tln. warmem Wasser gut in Prismen vom Schmelzbereich 248—255°. Sie ist in Wasser ziemlich löslich.

Verlust bei 95°, 15 mm: 14—16 %.

C₁₈H₁₈O₄N₂ (326). Ber. C 66.25, H 5.52. Gef. C 66.47, H 5.35.

$[\alpha]_D^{20} = -0.09 \times 200 / 0.956 \times 1 = -18.8^\circ$ (in Wasser).

Methylierung: 0.17 g Amino-säure hielt man mit 1 ccm *n*-NaOH, 10 ccm Methanol und 5 ccm Methyljodid 1 Min. im Sieden. Auf Zugabe von 2 ccm 2-*n*.HClO₄ fielen schöne Prismen vom Zers.-Pkt. 262°.

Verlust bei 95°, 15 mm: 4.7 %.

C₁₉H₂₀O₄N₂, HClO₄ (440.5). Ber. C 51.75, H 4.77. Gef. C 51.54, H 4.91.

Die bei der Isolierung der Abbau-Produkte erhaltene Chloroform-Lösung (Ch.) befreite man durch Schütteln mit 2 × 5 ccm *n*-KHCO₃ von 0.1 g Säuren, die zum größten Teil aus unveränderter Strychninonsäure, im übrigen aus der Dihydro-strychninonsäure bestanden. Diese ist eine Verunreinigung des Ausgangs-Materials: Nachweise durch Schmelzpunkte, Löslichkeit in Wasser, Analysen.

Im Chloroform blieben 0.05 g neutrale Stoffe. Man wusch sie mit *n*-NaOH aus, die nichts aufnahm, und löste sie unter Behandlung mit Tierkohle aus Aceton zu rhomboedrischen Krystallen um, die sich zunächst glänzend abgeschieden, weiterhin aber in schlechterer Form: Schmp. 264—267° (unt. Zers.).

$[\alpha]_D^{20} = +0.53 \times 200 / 1.32 \times 1.055 = +76^\circ$ (in Eisessig).

Verlust bei 100°, Hoch-Vak.: 3 %.

C₁₉H₁₈O₃N₂, $\frac{1}{2}$ H₂O (329).

Ber. C 69.31, H 5.17, N 8.53.

Gef. „, 69.8, 69.5, 69.31*, „, 5.33, 5.42, 5.2, „, 8.71 (M).

Daß offenbar ein Gemisch vorlag, zeigen die Analyse und die Umkrystallisation des Präparates* aus Chloroform: der Schmp. war dann 279—281° nach Sintern von 265° an.

Es dürfte sich um das dem Strychninolon entsprechende Keton mit der Gruppe CO.CO.N(b) und dessen Hydrat handeln. Nach den H-Werten und der Drehung kommen Strychninolone oder *iso*-Strychninolone, die aus Spuren beigemengter Dihydro-säure entstanden sein könnten, nicht in Frage.

Eine Vereinheitlichung des Präparates scheint durch Erhitzen mit 12-*n*. HCl und Isolierung als Perchlorat möglich zu sein.