

Umesterung von Benzylacetat mit Methanol.

Zwei Lösungen mit je 2 g Benzylacetat in 53.5 ccm Methanol (1 Mol. Ester auf 100 Mol. Methanol) wurden, wie oben beschrieben, in einem Glas- und einem Stahlrohr 10 Stdn. auf ungefähr 210° erhitzt. Die beiden Lösungen blieben dabei ganz farblos. Das Verfahren bei der Analyse war folgendes: Die erhitzte Lösung wurde unter bestimmten Bedingungen destilliert, bis das Destillat 45 ccm betrug. In 10 ccm des Destillates wurde durch Verseifen mit Natronlauge und Zurücktitrieren mit n_{10} -Salzsäure die Menge des Essigsäure-methylesters bestimmt. Als Blindprobe diente das Destillat von 53.5 ccm Methanol, das dieselbe Menge Benzylacetat enthielt, die nach einer vorläufigen Bestimmung in der Versuchslösung noch zugegen war. Umgerechnet auf das ganze Volum der Lösung war der Verbrauch von Natronlauge beim Glasrohr 49.5 ccm und beim Stahlrohr 99.0 ccm n_{10} -NaOH. Im Glasrohr waren daher 37.1% und im Stahlrohr 74.3% des Benzylacetats umgeestert.

Die Untersuchung wurde von Det Videnskapelige Forskningsfond av 1919 unterstützt.

350. Hermann Leuchs: Bemerkungen zu einer Arbeit „Strychninolon und seine Derivate“ von M. Kotake und T. Mitsuwa¹⁾.

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

(Eingegangen am 30. August 1937.)

Die Genannten befassen sich mit der von H. Leuchs und seinen Mitarbeitern²⁾ gefundenen Spaltung der Strychninolsäure in Glykolsäure und Strychninolon, das weiterhin von uns in drei verschiedenen isomeren Formen erhalten wurde. Diese, als a, b und c bezeichnet, haben wir völlig gekennzeichnet, nicht nur durch die Schmelzpunkte, sondern auch durch ihre Drehungen, durch Acetylierung, Hydrierung, Hydrolyse durch Salzsäure und durch die Permanganat-Oxydation. Sie hatte Stoff a und c in kristallisierte, unter sich verschiedene Säuren verwandelt, die b-Form aber in kein definiertes saures Produkt.

K. und M. erklären nun die a-Form für ein Gemisch. In der Tat ist das Rohprodukt der Alkali-Spaltung nicht einheitlich. Es kann unter Umständen etwas von der b-Form enthalten und sicher, vielleicht stets, finden sich in ihm etwa 5% Dihydro-strychninolon-a, (Schmp. 270°), das nach der Oxydation des Acetylderivates stets mit Essigsäure verbunden unangegriffen im Aceton gefunden wurde³⁾, wenn das nichthydrierte Derivat so entfernt worden war.

K. und M. aber zerlegen das Roh-Strychninolon-a in zwei Fraktionen von den Schmelzpunkten 224° und 238—240°, die zwei Isomeren α und β entsprechen sollen. Beide geben dasselbe Dihydro-Derivat, das wir schon vorher aus der a-Form (Schmp. 231°) dargestellt hatten. Daher ist anzu-

¹⁾ Bull. chem. Soc. Japan **11**, 231 [1936].

²⁾ Die Angabe „Leuchs and others“ ist mißverständlich.

³⁾ B. **47**, 1560 [1914]; **68**, 109 [1935].

nehmen, daß beide im wesentlichen diese Form enthalten und der geringe Unterschied der Schmelzpunkte durch wechselnden Gehalt an Dihydrostrychninolon-a vom Schmp. 270⁰ (siehe oben) bewirkt wird, das nach unserer Erfahrung durch Krystallisation kaum zu entfernen ist. Auch das sog. Nebenprodukt $C_{19}H_{20}O_4N_2$ ⁴⁾ (Schmp. 280—290⁰) mag vorhanden sein. Es kann zwar sicher durch Alkali entfernt werden, aber K. und M. haben dies anscheinend nicht getan.

Die Acetylierung der sog. α -Form hat das längst bekannte Derivat⁴⁾ von Strychninolon-a (Schmp. 241—243⁰) ergeben, die der sog. β -Form Nadeln vom Schmp. 253⁰. Für das Derivat des Dihydrostrychninolons-a wurde von uns 254—258⁰ gefunden. Auch die H-Werte der β -Körper¹⁾, besonders des Acetylderivats, sprechen eher für hydrierte Produkte; danach besteht kaum ein Zweifel an ihrer Natur.

Ein wesentlicher Mangel der Versuche von K. und M. ist, daß sie sich auf die Angabe von Schmelzpunkten beschränken, die meist Zersetzungspunkte sind, und die wichtigen Drehwerte nicht heranziehen. Diese wurde in unseren Arbeiten, die sie doch zu erweitern beanspruchen, durchgehends bestimmt. Konstant bleibende Schmelzpunkte bieten in dieser Gruppe, wo isomorphe Gemische und Molekül-Verbindungen häufig vorkommen, keine Gewähr für Einheitlichkeit.

Das rohe Strychninolon-a geht nach vielfach von uns durchgeführten Versuchen, mit $n/2$ -NaOH bei 20⁰ geschüttelt, fast völlig in die b-Form über. Bei K. und M. trat dabei keine „sichtbare Reaktion“ ein. Dies ist insofern richtig, als stets ein Niederschlag vorhanden ist, allerdings von wechselnder Beschaffenheit. Aber wenn K. und M. sich die Mühe gemacht hätten, die optische Drehung zu bestimmen, hätten sie den Abfall von α etwa —100⁰ auf —37⁰ bemerkt. Ähnlich dreht auch das Brucinolon-b. Sie änderten nun das Verfahren so ab, daß sie 10-proz. Kalilauge in der Wärme verwendeten, und erhielten wenig eines „neuen“ Isomeren, das sie mit γ bezeichnen, obgleich es mit der längst von uns beschriebenen c-Form identisch ist. Daß wir deren katalytische Reduktion zum Dihydro-Derivat vom Schmp. 227—229⁰ (K. M.: 215⁰) und deren Acetylierung zu einem Produkt vom Schmp. 257⁰ (K. und M.: 260⁰) lange vor ihnen durchgeführt haben, versäumen die Autoren ebenfalls anzugeben.

K. und M. stellten weiter ein δ -Isomeres durch Einwirkung von gelöstem Natriumäthylat auf Strychninolon-a dar. (Nach ihnen Gemisch von α - und β -Form.) Ähnlich, mit alkohol. Kali, haben wir das Äthoxy-dihydrostrychninolon und ein untrennbares Gemenge des Äthers mit Strychninolon-c erhalten⁵⁾.

Die δ -Form bildete Nadeln vom Schmp. 285—286⁰, die keinen Wasserstoff aufnahmen. Der erwähnte Äther ist ebenfalls gesättigt, kann aber nach dem Schmp. nicht vorliegen, eher das Dihydrostrychninolon-a (Schmp. 270⁰) oder ein sog. Nebenprodukt $C_{19}H_{20}O_4N_2$, etwa das vom Schmp. 280—290⁰, das Wasser an die C:C-Gruppe angelagert enthält. Indes werden die C- und H-Werte für $C_{19}H_{18}O_3N_2$ angegeben. Ungewöhnlich ist der hohe Schmp. 340—350⁰ des Acetyl-Derivates.

Weiter haben die Autoren nach unserem Verfahren Strychninolon-a mit methylalkohol. Ammoniak im Rohr 3 Stdn. erhitzt. Die Temperatur ist nicht angegeben; es wird wohl die von uns verwendete von 95—100⁰ gewesen sein,

⁴⁾ B. 47, 1557 [1914].

⁵⁾ B. 55, 3744 [1922].

bei der wir⁶⁾ nach 1 Stde. 50% Strychninolon-b und selbst nach 5 Stdn. noch 10% isolieren konnten, neben steigenden Mengen der c-Form.

Entsprechend haben K. und M. das von ihnen mit γ bezeichnete Strychninolon-c gefunden: Schmp. 252—253°; jedoch nicht die b-Form, sondern ein vermeintliches Isomeres ϵ , das mit 1 Mol. Wasser kristallisiert bei 240—243° schmilzt, ohne Wasser aber seltamerweise bei 208°. So schmilzt aber die unreine b-Form, die, aus Wasser fallend, ebenfalls 1 Mol. H₂O enthält⁶⁾. Die Hydrierung lieferte einen Stoff vom Schmp. 208—210°, den die Autoren als nicht reduzierte δ -Form ansehen, während er kaum etwas anderes ist als das Dihydro-strychninolon-b vom Schmp. 205—208°⁷⁾. In der Tat ist auch das Acetyl-Derivat des ϵ -Stoffes nach dem Schmp. 214—215° identisch mit dem des b-Isomeren vom Schmp. 213—214°⁸⁾, so daß kein Anlaß besteht, eine ϵ -Form anzunehmen.

Das zweite Produkt der Hydrierung von ϵ -Präparat durch K. und M. schmolz bei 257°. Ausbeuten werden nicht angegeben. Es könnte unverändertes Strychninolon-c (Schmp. 253°) oder unreiner Dihydro-Stoff-a (Schmp. 270°) sein.

Nach meinen Darlegungen ist das γ -Isomere unsere c-Form, der α -Stoff nicht ganz reines Strychninolon-a, das ϵ -Isomere unreine b-Form, das β -Präparat ebenfalls ein Gemenge. Der δ -Körper scheint ebenfalls kein Strychninolon-Isomeres zu sein. Es ist natürlich möglich, daß in den verschiedenen Präparaten, am ersten noch in δ , unbekannte Isomere enthalten sind, aber ihre zweifellose Isolierung kann nur durch sorgfältigere und kritischere Versuche geschehen, bei denen die durch uns gesicherten Feststellungen in ganz anderer Weise zu verwerten sind, als M. Kotake und T. Mitsuwa dies getan haben.

⁶⁾ B. 52, 1448 [1919].

⁷⁾ B. 68, 109 [1935].

⁸⁾ B. 52, 1452 [1919].

351. Fritz Wetter und Karl Dimroth: Ergänzung zu der Arbeit „Über die Darstellung eines Homologen des Epi-koprosterins in der Ergosterinreihe“.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 1. September 1937.)

Durch ein Versehen sind nähere Angaben über die in unserer Arbeit¹⁾ aufgeführten Absorptionsspektren unterblieben. Es ist zu ergänzen:

Ergosteron	gemessen in 0.02-proz. Lösung in Äther,
Ergosteron-semicarbazon	gemessen in 0.01-proz. Lösung in Chloroform,
Iso-ergosteron	gemessen in 0.02-proz. Lösung in Äther,
Iso-ergosteron-semicarbazon	gemessen in 0.01-proz. Lösung in Chloroform,

Absorptionskoeffizient $k = \frac{2,3}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J_D}$.

¹⁾ B. 70, 1665 [1937].