

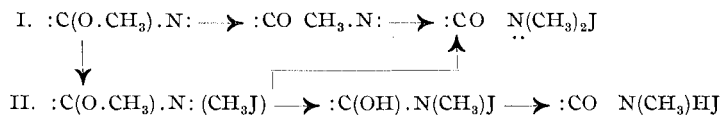
### 413. Hermann Leuchs: Über Methylierungen in der Reihe des Pseudo- oder 9-Monoxo-strychnins und über die Sprengung des sechsten und des siebenten Ringes im Strychnin-Molekül. (Über Strychnos-Alkaloide XCVII. Mitteil.)

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

(Eingegangen am 18. November 1937.)

Während das wenig basische *ps*-Strychnin sich nicht mit Methyljodid verbindet, tut dies sein Methyläther schon bei etwa 37°, wie R. Robinson und B. K. Blount<sup>1)</sup> gezeigt haben. Sie hielten das Produkt für das Jodmethylat dieses Äthers: C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J. Durch uns wurde aber nachgewiesen<sup>2)</sup>, daß der Stoff kein Methoxyl mehr enthält, und dazu bemerkt, daß dann die Formel C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J sein müßte, falls nicht das b-N-Atom 2 Methylene aufgenommen hat. Da es tertiär ist, war dies eigentlich nicht zu erwarten.

Nun reagiert jedoch *ps*-Strychnin nach den beiden Formeln :C(OH).N: und :CO, NH:, so mit Methanol bzw. salpetriger Säure, und gerade bei der Einwirkung von CH<sub>3</sub>J auf den Methyläther wurde von uns, bisweilen als Hauptprodukt, eine tertiäre *N*-Methylbase C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> erhalten<sup>2)</sup>, die nur durch eine derartige Umwandlung entstanden sein kann:



Das fragliche Jodmethylat ist nun in der Tat nichts anderes als die Verbindung von Methyljodid mit dieser *N*-Methylbase, und die alte Molekularformel besteht zu Recht, ist aber strukturell ganz anders zu deuten. Die theoretischen Zahlen für beide Formeln unterscheiden sich nur wenig; unsere C- und H-Analyse ist ebensogut mit C<sub>23</sub> wie mit C<sub>22</sub> zu vereinbaren; aber nach einer *N*-CH<sub>3</sub>-Bestimmung, die 2 solche Methylene ergeben hat, kann nur C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J vorliegen.

Die Base C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> kann jedoch nicht als Zwischenstufe (nach I) das Jodmethylat geliefert haben, denn sie lagert bei 37° Jodmethyl nicht an. Vielmehr wird primär das Jodmethylat des Äthers entstehen (II) und dieses z. Tl. unter Methyl-Wanderung in das *N*-Dimethylsalz übergehen. Der nicht umgelagerte Anteil wird bei der Aufarbeitung verseift und das Hydroxyl gibt dann ein H-Atom an den Stickstoff ab, so daß nach II das Hydrojodid der *N*-Monomethylbase entsteht. Dieses Salz war in der Tat die Form, in der die tertiäre Base isoliert wurde.

Aus ihr konnte mit Dimethylsulfat leicht ein quartäres Salz erhalten und als Perchlorat abgeschieden werden. Das gleiche Salz gab nun das Jodmethylat C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J mit Perchlorsäure, so daß auch so dessen wahre Natur festgestellt war.

Das gleiche Ergebnis brachte die Reaktion mit Natriummethylat: hier lieferte das neue Methylperchlorat dasselbe Produkt, 85% eines Äthers C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, wie früher das Jodmethylat<sup>2)</sup>, und diese Beobachtung war der erste Anlaß gewesen, die Formel des Jodmethylats nachzuprüfen.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 2305.

<sup>2)</sup> H. Leuchs u. K. Tessmar, B. 70, 1701 [1937].

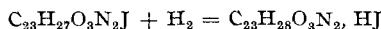
Für die Bildung des Äthers aus ihm sind die bisherigen Erklärungen natürlich zu verlassen.

Durch die Methylwanderungen wird im Strychnin-Molekül eine Ringbindung gelöst und es werden 2 N-Ringe, ein 5-gliedriger und ein weiterer, 5-, 6- oder 7-gliedriger, zu einem großen vereinigt. Allerdings scheinen noch gewisse Valenz-Beziehungen zwischen dem N.CH<sub>3</sub> und dem CO bestehen zu bleiben, die z. B. den Nachweis dieser Gruppe als Keton verhindern. Bei keinem Stoff dieser Reihe konnte bisher ihre Umsetzung mit Semicarbazid oder nach Clemmensen bewirkt werden. Dieses Verfahren wandelte vielmehr nur in sehr geringem Maße das a-N.CO in a-N.CH<sub>2</sub> um, was an der „Strychnidin-Reaktion“ erkennbar war. Bei der Base C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> wurde der betreffende Stoff rein isoliert.

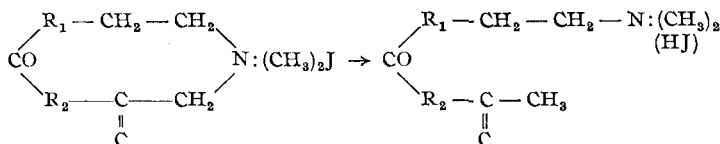
Es schien eine reizvolle Aufgabe, nun auch den neu entstandenen großen Ring aufzuspalten, so das b-N-Atom als tertiäre N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe freizulegen und schließlich völlig aus dem Molekül zu entfernen.

Zu diesem Zweck wurden das Methylperchlorat und das Methyljodid der C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-Base katalytisch hydriert. Allein die H<sub>2</sub>-Aufnahme betrug nur etwa 20—25% mehr, als die Absättigung der C:C-Bindung des Strychnins erforderte. Entsprechend wurden fast ausschließlich die dihydrierten quartären Salze isoliert, aber doch geringe Mengen tertiärer Basen erhalten. Bei dem Jodmethylat-Versuch gewann man wenig Krystalle, deren Formel C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> oder C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zu sein scheint, also noch gesichert werden muß.

Ein besseres Ergebnis brachte die eigentliche Emde-Reduktion mit Natriumamalgam. Das Jodmethylat, und auch das Methylperchlorat, ging dabei sofort und völlig in eine in Äther lösliche tertiäre Base über, die gut kristallisierte. Die Reaktion



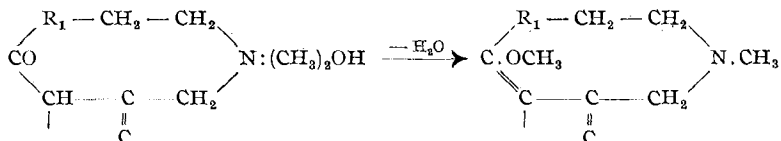
läßt sich in folgenden Teilformeln erklären:



Es wird also die Allylkette vom quartären N-Atom abgelöst, das nun tertiär wird. Da schon bei der ersten Methylierung die typische Gruppe C.(OH) des *ps*-Strychnins, die am Stickstoff haftet, durch Methyl ersetzt worden ist, so ist dies nun bei 2 Ring-Kohlenstoffketten der Fall. Damit sind die beiden Ringe, an denen das b-N-Atom beteiligt ist, geöffnet, und es haftet als Dimethylamino-Rest nur noch durch ein Alkyl, das vermutlich ein Äthyl ist, an dem übrigen Molekül. Da die ganzen Umsetzungen glatt verlaufen und das *ps*-Strychnin durch die neuen Verfahren leicht zugänglich ist, eröffnen sich für den weiteren Abbau und Struktur-Nachweis des Strychnins mancherlei aussichtsvolle Möglichkeiten.

Noch auf einem zweiten Wege ist die Aufspaltung des 6. und des 7. Strychnin-Ringes gelungen. Das Jodmethylat C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J erleidet mit methylalkohol. Kali nach R. und B.<sup>1)</sup> oder mit Natriummethylat nach unserer Vorschrift<sup>2)</sup> einen Hofmann-Abbau, der aber anders verläuft, als jene und

auch wir auf Grund der falschen Formeln angenommen hatten. Er beschränkt sich also nicht darauf, daß das Ammonium-Hydroxyl an  $C(OCH_3)-CH$  wandert und sich weiter als Wasser abspaltet, oder daß aus ihm zuerst Methoxyl gebildet wird, das dann in ähnlicher Weise den Methyläther liefert. Die fragliche C-N-Bindung ist vielmehr schon im quartären Salz gelöst, dieses enthält 2 *N*-Methyle und verliert beim Abbau das eine von diesen, wohl dasjenige, das sich dann als Methoxyl vorfindet, wie folgende Teilformeln andeuten:

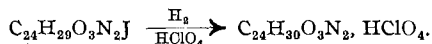


Die Formel erklärt die schwere Verseifbarkeit des Äthers, die Aufnahme von 4 H-Atomen bei der katalytischen Hydrierung und das Verschwinden eines *N*-Methyls.

Die neu hinzugekommene C:C-Bindung könnte man nur noch in die  $CH_2-CH_2$ -Kette verlegen, dann müßte aber wieder  $C(OCH_3)-N$ : vorliegen und leicht hydrolysierbar sein, und es würde sich bei erzwungener Verseifung kaum die Base  $C_{22}H_{24}O_3N_2$  mit intakter  $C_2H_4 \cdot N$ -Bindung zurückbilden. Auch der weitere Abbau spricht gegen diese Auffassung.

Für diesen diene das Jodmethylat des Äthers:  $C_{23}H_{26}O_3N_2$ ,  $CH_3J$ , das sich leicht und glatt bildete. Bei der Einwirkung von Natriummethylat trat aber hier keine weitere Spaltung ein. Vielmehr wurde nur ein offenbar isomeres Jodmethylat gebildet. Dafür kommt Wanderung von C:C-Bindungen oder Aufspaltung der Äther-Brücke, etwa zu  $\cdot HC : \dot{C}H \cdot CH_2OH$  in Frage, die der Isostrychnin-Umlagerung entspricht.

Weiter wurde mit dem Jodmethylat die Emde-Reduktion versucht. Natriumamalgam verwandelte in der Tat das quartäre Salz in eine ausfallende tertiäre Base, die als Perchlorat krystallisiert wurde:



Auch hier ist anzunehmen, daß durch Ablösung der Allylkette der große Ring geöffnet worden ist. Wäre aber schon eine Vinylgruppe bei *ps*-Strychninbindung von  $C(OCH_3)$  vorhanden gewesen, so würde nun  $N(CH_3)_2$  in der Gruppe  $C \begin{array}{l} \diagup O(CH_3) \\ \diagdown N(CH_3)_2 \end{array}$  vorliegen, die gegen Säure kaum beständig wäre.

Auch bei der katalytischen Hydrierung des Jodmethylats trat Ringspaltung ein. Zwar nahm das quartäre Salz ebenso wie der zugrunde liegende tertiäre Äther nur 4 H-Atome auf, aber das Produkt war nun nicht, wie zu erwarten war, das tetrahydrierte Jodmethylat, sondern das Hydrojodid einer tertiären Base. Diese war, mit Ammoniak abgeschieden, gut krystallisierbar, in Äther löslich und bildete leicht wieder ein neues Jodmethylat mit 3 *N*-Methylen.

Dies beweist mit Sicherheit, daß nun die beiden Ringe um das *b*-N-Atom aufgesprengt sind.

Auffallend ist bei der Hydrierung nur, daß sich offenbar eine der C:C-Bindungen passiv verhält: es wird wohl die in der Allylkette sein, die nun als  $\text{HC:C.CH}_3$  vorliegt, oder ist ein neuer Ring entstanden? Der Äther  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$  lagert ebenfalls 4 H-Atome an, und es wäre zu prüfen, ob dort ebenfalls die eine der C:C-Bindungen nicht reagiert und dafür eine Lösung der Allylkette vom b-N-Atom erfolgt. Der tetrahydrierte Äther wäre dann keine tertiäre, sondern eine sekundäre Base.

Bei dem Äther  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$  selbst wurden die Versuche von R. Robinson und B. K. Blount<sup>1)</sup> und unsere über die Reaktion mit Benzaldehyd ergänzt. Wir hatten schon festgestellt, daß das eine Produkt (Schmp. 200°) offenbar das normale Benzal-Derivat des Äthers ist. Für das zweite vom Schmp. 153° wurde nun die gleiche Formel ermittelt. Da es zum Unterschied vom ersten Stoff keine Otto-Reaktion zeigt, wird es in die von H. Beyer und mir aufgefundene Klasse der Iso-benzal-Derivate der Strychnos-Alkaloide gehören. Mit ihm würde aber das erste Beispiel des Auftretens solcher Stoffe vorliegen, denen eine nicht hydrierte Base zugrunde liegt.

### Beschreibung der Versuche.

#### *N*-Methyl-*sek.ps*-strychnin-Jodmethylat.

Dieses Salz wurde aus *ps*-Strychnin-methyläther und Methyljodid erhalten. Schmp. 216°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_2\text{J}$  (506). Ber. C 54.54, H 5.34,  $N\text{-(CH}_3)_2$  5.94,  $(\text{OCH}_3)$  0.  
Gef. „ 54.00\*, „ 5.60\* (M.), „ 6.40 (M.), „ 0\*.

\* Alte Analysen.

Aus der heißen wäßrigen Lösung fällt 2-*n*.  $\text{HClO}_4$  glänzende flache Nadeln und Prismen. J'-frei nach dem Umlösen. Schmp. 285—293° (unt. Zers.). Identisch mit dem Methyl-perchlorat der Base vom Schmp. 273°.

#### *N*-Methyl-*sek.ps*-strychnin und Methyl-perchlorat.

Diese ebenfalls methoxylfreie Base vom Schmp. 273° wurde als Hydrojodid bei derselben Reaktion wie zuvor erhalten. Mit viel Jodmethan hatte sie in freier Form nach 5-tägigem Aufbewahren bei 37° kaum reagiert. Deshalb versetzte man 2.4 g Base unter 20 ccm heißem Benzol mit 5 ccm säurefreiem Dimethylsulfat. Bei kurzem Erhitzen erfolgte Lösung und bald wieder Krystallisation. Man dampfte völlig ein, nahm in Benzol und 40 ccm  $n/4$ -NaOH auf, trennte und zog die Benzolschicht noch 2-mal mit Wasser aus. Dieses und die Lauge gaben mit 2-*n*.  $\text{HClO}_4$  2 g glänzende flache Nadeln; aus dem Benzol wurden ähnlich noch 0.3 g gewonnen. Man löste aus 70—80 Tln. Wasser von 100° um, das in der Kälte etwa 1 Tl. auf 600 Tle. enthält. Schmp. 285—293° (unt. Zers.).

Kaum Verlust bei 100—125°/15.

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}_2\text{Cl}$  (478.5). Ber. C 57.68, H 5.64,  $N\text{-(CH}_3)_2$  6.4,  $\text{OCH}_3$  0.  
Gef. „ 57.51, „ 5.68, „ 7.1, „ 0.

I) Katalytische Hydrierung: 0.48 g gepulvertes Salz (1 M. M.) nahm in 24 ccm Wasser mit je 60 mg  $\text{PtO}_2$  12, 18 und 1 ccm Wasserstoff auf. Erhitzen führte nicht weiter. Man versetzte mit 2 ccm *n*-NaOH und zog gründlich mit Äther aus, da Chloroform auch quartäres Salz aufnahm. Der Äther hinterließ wenig basisch reagierendes Harz: vergl. Versuch 1a.

Die wäßrige Schicht schied mit 2-n.HClO<sub>2</sub> > 0.3 g 6-seitige Blättchen und Tafeln, auch Prismen ab. Sie schmolzen von 150—200° zu einem farblosen Harz, getrocknet von 180—190°. So in CHCl<sub>3</sub> ziemlich löslich.

Verlust bei 100%<sub>15</sub>: 4.7; 4.6%\*.

C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl (480.5). Ber. C 57.44, H 6.03.

Gef. „ 57.23, 57.18\*, „ 6.26 (M.), 6.14\* (M.).

Die mit Stern bezeichnete Probe war aus einem Chloroform-Auszug mit Wasser ausgeschüttelt worden.

Ia) 1 M. M. Jodmethylat\*) (Schmp. 216°) wurde wie bei I) hydriert. Die Aufnahme war 1.25 M. M. Wasserstoff; das Salz war völlig gelöst. Auf Zusatz von Ammoniak trat eine Trübung ein, die in Äther ging. Dessen Rückstand krystallisierte aus verd. Methanol. Schmp. 193° (luftl. Röhrchen) nach Sintern. Ausb. 0.02 g.

Verlust bei 100%<sub>1</sub>: 3.6%.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (352). Ber. C 75.00, H 7.96. Gef. C 74.80, H 8.12 (M.).

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (366). Ber. C 75.41, H 8.19.

Die vom Äther getrennte wäßrige Schicht wurde im Vak.-Kolben eingedampft. Der Rest kam aus heißem Wasser in derben Prismen, Tafeln und Quadern. Ausb. 0.38 g. Sintern von 140° an, Aufschäumen bei 200°, wasserfrei bei 215—217°.

Verlust bei 95%<sub>16</sub>: 6.66%.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>J (508). Ber. C 54.33, H 5.71.

Gef. „ 53.90, 54.09, „ 6.30 (M.), 6.27 (M.).

Die H-Werte passen auf die um H<sub>2</sub> reichere Formel, die aber nach der gemessenen H-Aufnahme und der Ausbeute kaum zutreffen kann.

\*) Spätere Krystallisation.

II) Reduktion durch Natriumamalgam: Man brachte 1 M. M. Methylperchlorat durch Anwärmen mit 100 ccm Wasser in Lösung und schüttelte mit 6 g 2.3-proz. Amalgam. Nach einiger Zeit trübte sich die Lösung. Die abgeschiedenen Flocken gingen in Chloroform, sie reagierten basisch und gaben mit 2-n.HClO<sub>4</sub> ein rötlich gefärbtes Salz. (Gleichzeitige Strychnidin-Bildung!) Man löste es aus nachher angesäuertem Wasser (Tierkohle!) zu 6-seitigen, aber meist abgerundeten flachen Prismen um: Sintern von 225° an, Schmp. 239—243° (unt. Zers.).

Verlust bei 100%<sub>1</sub>: 1.6%.

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub> (480.5). Ber. C 57.44, H 6.03. Gef. C 56.54, H 5.95 (M.).

Da die Formel nach IIa) feststeht, wurde kein besserer C-Wert erstrebt.

IIa) In derselben Weise reduzierte man 1 M. M. des leichter löslichen Jodmethylats vom Schmp. 216°. Die in Äther aufgenommene Base krystallisierte aus Methanol; aus 50-prozentigem in Polyedern und kurzen derben Prismen. Sintern von 165° an, Schmp. 170—172° (luftl. Röhrchen). Ausb. 86%. Jodmethylat war nicht mehr vorhanden.

Kein Verlust bei 100%<sub>1</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (380). Ber. C 72.63, H 7.37. Gef. C 72.24, H 7.32.

Mit HClO<sub>4</sub> entstand das Perchlorat von II: Schmp. 243°. Mit salzsaurem Semicarbazid reagierte die Base nicht.

III) Hofmann-Abbau: 1 g Methylperchlorat in 3 ccm heißem Methanol versetzte man mit weiteren 3 ccm, die 0.25 g Natrium gelöst ent-

hielten. Bei kurzem Kochen erfolgte Lösung und alsbald Abscheidung derber Prismen: 0.68 g (ber. 0.79 g). Sie schmolzen nach dem Umlösen aus Methanol bei 188—190° (luftl. Röhrchen), ebenso in Mischung mit dem bekannten Äther aus dem Jodmethylat von oben.

Kein Verlust bei 100°/15.

$C_{23}H_{26}O_3N_2$  (378). Ber. C 73.00, H 6.89,  $(OCH_3)$  8.2,  $N-(CH_3)$  4.0.  
Gef. „ 72.86, „ 6.98 (M.), „ 7.1 (M.), „ 5.0 (M.)

### Umwandlungen des Methyläthers.

I) Benzal-Derivate: 0.25 g Äther kochte man in 5 ccm Methanol mit je 0.2 ccm Benzaldehyd und 40-proz. Kalilauge 2 Stdn. Über Nacht hatten sich dann gelbe Krystalle abgeschieden, die sich bei weiterem 2-stgd. Kochen nicht mehr lösten. Man filtrierte bei 20° ab: 0.07 g. Schmp. 198° bis 200° (luftl. Röhrchen) nach dem Umlösen aus Methanol zu feinen Nadeln. Das erste Filtrat dampfte man auf 2 ccm ein, worauf bei 0° 0.12 g Stoff ausfielen, Schmp. gegen 140°. Man krystallisierte 2-mal aus Methanol um, indem man feine Nadeln durch Abschlämmen von derben klaren Prismen entfernte. Diese schmolzen bei 153° (wie angegeben<sup>3)</sup>) und zeigten zum Unterschied von den Nadeln (Stoff I) keine Otto-Reaktion.

Verlust bei 100°/1: 4.76 %  $(CH_3.OH) ?$ .

$C_{30}H_{30}O_3N_2$  (466). Ber. C 77.26, H 6.44,  $(OCH_3)$  6.64, N 6.00.  
Gef. „ 76.57, „ 6.45 (M.), „ 6.08 (M.)

Die Analyse von R. Robinson und B. K. Blount<sup>3)</sup> hatte ergeben für: C 75.8, H 6.7, N 6.0,  $(O.CH_3)$  9.1,  $(N.CH_3)$  6.8.

Davon scheint der Methoxylwert fehlerhaft zu sein, vielleicht bezieht er sich auf ein nur lufttrocknes Präparat.

II) Jodmethylat: Die Lösung von 0.756 g Base in 10 ccm Methyljodid schied bald Flocken und Krystalle ab. Nach 16 Stdn. destillierte man von ihnen ab und krystallisierte das Produkt aus 80-proz. Methanol zu derben Prismen und Tafeln um: 0.9 g. Nach Sintern Schmp. bei 267° (unt. Zers.). Sehr schwer löslich in Methanol, Chloroform, Wasser.

Kaum Verlust bei 100°/15.

$C_{23}H_{26}O_3N_2, CH_3J$  (520). Ber. C 55.38, H 5.57,  $N-(CH_3)_2$  5.8,  $(O.CH_3)$  6.00.  
Gef. C 55.31, 55.46, H 5.14 (M.), 5.62 (M.),  $N-(CH_3)_2$  6.5 (M.),  $(O.CH_3)$  6.02 (M.)

a) Hydrierung: 1 M. M. gepulvertes Jodid nahm in 30 ccm Wasser mit 2-mal je 50 mg  $PtO_2$  langsam 4 Äquiv. Wasserstoff auf. Erhitzen und neues  $PtO_2$  führten nicht weiter. Unter vorübergehender Lösung hatten sich klare 6-seitige Täfelchen abgeschieden. Man trennte sie vom Platin mit heißem Wasser. Das Salz kam erst beim Einengen im Vakuum-Kolben in etwas anderen Formen heraus. Schmp. 260—268° (unt. Zers.). Ausb.: 0.3 g.

Kein Verlust bei 115°/15.

$C_{24}H_{32}O_3N_2, HJ$  (524). Ber. C 54.96, H 6.30. Gef. C 54.74, H 6.34 (M.)

Das Salz schied, in Wasser gelöst, mit Ammoniak eine Base (Lackmus) ab, die in Äther löslich war; Schmp. 190°. Auch das erste Filtrat der 0.3 g Salz gab mit  $n-NH_3$  dieselbe Fällung. Man löste sie aus wäßrigem Methanol zu kleinen rechtwinkligen Prismen, auch Tafeln um: Schmp. 189—190° (luftl.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 2309.

Röhrchen). Sehr leicht löslich in Methanol, Benzol, Aceton, schwer in Li groin, sehr schwer in heißem Wasser.

Kein Verlust bei 100°/1.

$C_{24}H_{32}O_3N_2$  (396). Ber. C 72.73, H 8.08,  $(OCH_3)$  7.85,  $N-(CH_3)_2$  7.6.  
(Mikro-Analysen.) Gef. ,, 72.22, ,, 8.02, ,, 7.76, ,, 8.01.

Das Perchlorat fiel in rechtwinkligen derben, langen Prismen: Schmp. 240—246°.

Kein Verlust bei 100°/1: Ber. N 5.66. Gef. N 5.74.

Jodmethylat der Base  $C_{24}H_{32}O_3N_2$ : 0.1 g Base vom Schmp. 190° löste sich sofort in 2 ccm Methyljodid, alsbald fielen aber Nadeln von neutraler Reaktion und leicht löslich in Methanol. Aus heißem Wasser kamen lange Prismen, auch derbe Nadeln vom Schmp. 295° (unt. Zers.) im luftl. Röhrchen. Ammoniak fällt nicht.

Kein Verlust bei 95°/1.

$C_{24}H_{32}O_3N_2$ ,  $CH_3J$  (538). Ber. C 55.76, H 6.51,  $(OCH_3)$  5.78,  $N-(CH_3)_3$  8.38.  
Gef. ,, 55.57, ,, 6.54, ,, 5.90, ,, 7.77.

b) Umlagerung von  $C_{23}H_{26}O_3N_2$ ,  $CH_3J$ : 0.2 g Salz kochte man mit 3 ccm Methanol, in denen 0.06 g Natrium gelöst waren. Lösung trat nicht ein, auch nicht mit weiteren 0.2 g Metall in mehr Methanol. Man filtrierte 0.16 g vom Schmp. 285—293° (unt. Zers.) ab. Kaum löslich in heißem Methylalkohol, Chloroform, in heißem Wasser etwa 1:1000, daraus winzige, stark domatische Prismen. Schmp. wie zuvor. Besser aus 50-proz. Essigsäure in Prismen.

Bei 120°/1 kein Verlust.

$C_{23}H_{26}O_3N_2$ ,  $CH_3J$  (520). Ber. C 55.38, H 5.57,  $(OCH_3)$  6.0,  $N-(CH_3)_2$  5.8.  
(Mikro-Analysen.) Gef. ,, 55.12, ,, 5.52, ,, 5.95, ,, 6.4.

c) Reduktion von  $C_{23}H_{26}O_3N_2$ ,  $CH_3J$  durch Natriumamalgam: 0.52 g Salz löste man in viel warmem Wasser und schüttelte mit 6 g 2.3-proz. Amalgam. Es fiel bald ein Harz, das man in Chloroform aufnahm. Dessen alkalischen Rückstand behandelte man in 2-n. Essigsäure mit Tierkohle und schied dann mit 2-n.  $HClO_4$  derbe Prismen ab. Aus heißem Wasser mit etwas Säure kamen meist dolchartige Krystalle. Sintern bei 130°, Aufschäumen bei 135°. Ammoniak scheidet aus ihrer Lösung eine amorphe Base ab. Keine Strychnidin-Reaktion.

Kaum Verlust bei 100°/1.

$C_{24}H_{30}O_3N_2$ ,  $HClO_4$  (494.5). Ber. C 58.24, H 6.30,  $(OCH_3)$  6.25.  
Gef. ,, 57.80, ,, 6.47 (M.), ,, 5.55 (M.).

Versuchter Nachweis der Ketogruppe im *N*-Methyl-*sek.*-*ps*- und *N*-Methyl-dihydro-*sek.*-*ps*-strychnin.

1) Wie schon angegeben und bestätigt wurde, setzte sich die Base vom Schmp. 273° nicht mit salzsaurem Semicarbazid bei 100° um.

2) Clemmensen-Reduktion: 0.5 g Base behandelte man in 30 ccm 8-n.  $HCl$  1.5 Stdn. auf dem Wasserbade mit Zinkamalgam. 30 ccm Wasser schieden dann zinkhaltige Krystalle ab, aus denen man mehr als 0.4 g der Ausgangsbasis isolierte.

Ebenso zerlegte man das Filtrat vom Zinkdoppelsalz mit Ammoniak und Chloroform. Dessen Rest krystallisierte aus Methanol in 6-seitigen

Tafeln und nochmals umgelöst in glänzenden Blättchen. Schmp. gegen 290° (unt. Zers.). Ausbeute sehr gering: 1—2%.

Bei 100%<sub>1</sub> kein Verlust.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (350). Ber. C 75.43, H 7.43. Gef. C 74.70, H 7.55 (M.).

Der Stoff hatte zwar die erwartete Zusammensetzung, gab aber in *n*-HCl mit Ferrichlorid starke Strychnidin-Reaktion: Rotfärbung. Demnach hatte nur die *a*-N.CO-Gruppe reagiert.

1a) und 2a) Die hydrierte Base (Schmp. 293°) wurde ebenfalls von Semicarbazid-Salz nicht angegriffen. Die Clemmensen-Reduktion unreinigte sie etwas mehr. Bei den meisten Fraktionen trat starke Strychnidin-Reaktion auf, doch ließ sich ihr Träger nicht isolieren, sondern rein nur unveränderte Base.

#### 414. Yasuhiko Asahina, Masaiti Yanagita und Sanro Mayeda: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXXVII. Mitteil.: Über die Usninsäure (IV. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 3. November 1937.)

Bei weiterer Verfolgung der Usninsäure-Frage erwies sich die von uns<sup>1)</sup> aufgestellte Konstitutionsformel mit einem Pyronon-Kern nicht mehr als stichhaltig<sup>2)</sup>. Ebenso wenig erscheint die von Curd und Robertson<sup>3)</sup> vertretene Meinung, daß die beim Übergang in die Decarbo-usninsäure als Kohlensäure abgespaltene Carbonyl-Gruppe primär nicht als Lacton, sondern als Keto-Gruppe existiert, den Tatsachen zu entsprechen. Wie wir<sup>3)</sup> neuerdings darzulegen haben, liefert die Usninsäure beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr einen Carbonsäure-äthylester C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, den wir Aceto-usnetinsäure-äthylester nennen. Beim Verseifen mit Alkali wird er einerseits in Usnetinsäure und Essigsäure, andererseits in Acet-usnetol (Desacetyl-decarbousninsäure) und Kohlensäure gespalten, so daß wir damals dem Ester die Konstitution I gegeben haben. Hiernach erfährt die Usninsäure bei der Äthanalyse nicht nur eine Lactonspaltung, sondern verliert dabei auch unter Säurespaltung eine Acetyl-Gruppe. Daher spricht man dem Acet-usnetinsäure-äthylester besser die Konstitution II (Usnetinoyl-essigsäure-äthylester) zu. Hiernach kann man die partielle Struktur der Usninsäure durch III ausdrücken.

Es hat sich nun gezeigt, daß die von O. Widman<sup>4)</sup> dargestellte inaktive Usnonsäure, die nur ein Atom Sauerstoff mehr als die Usninsäure enthält, bei der Reduktion mittels Zinks und Eisessigs leicht desoxydiert und in die Usninsäure zurückverwandelt wird.

Beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr liefert die Usnonsäure einen Carbonsäure-äthylester C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>, der sich vom Acet-usnetinsäure-äthylester durch einen Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet und Iso-oxy-acet-usnetinsäure-äthylester genannt werden soll. Bei weiterem Erhitzen

<sup>1)</sup> B. **69**, 1646 [1936].

<sup>2)</sup> vgl. Curd u. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1937**, 894.

<sup>3)</sup> Proceed. Imp. Acad. Tokyo **XIII**, 270 [1937].

<sup>4)</sup> A. **310**, 277 [1900].