

Keton aus Tetrahydro-anhydro-adynerigenin.

0.5 g Tetrahydro-anhydro-adynerigenin wurden in Eisessig mit der gleichen Menge Chromsäureanhydrid wie bei dem vorher erwähnten Keton oxydiert. Aus dem Neutralteil wurden Krystalle gewonnen, die, aus Essigester umgelöst, Nadeln vom Schmp. 265—268° bildeten. Ausb. etwa 60 mg. Ein krystallisiertes Oxim konnte von dem Keton nicht erhalten werden.

4.616 mg Sbst.: 12.035 mg CO₂, 3.240 mg H₂O.

C₂₃H₃₀O₅. Ber. C 71.46, H 7.83. C₂₃H₃₂O₅. Ber. C 71.09, H 8.31. Gef. C 71.13, H 7.86.

8.133 mg Sbst. gaben 0.41 ccm Methan (19°, 739 mm).

C₂₃H₃₂O₅ ber. für ein akt. H-Atom 4.1 %, gef. 4.1 % Methan.

105. Hermann Leuchs: Umsetzungen der mit Natrium-Amalgam und Methylat aus *N*-Methyl-*sek. ps*-strychnin-jodmethylat erhaltenen Basen (Über Strychnos-Alkaloide, XCVIII. Mittel.).

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

(Eingegangen am 23. Februar 1938.)

Das erwähnte Jodid C₂₂H₂₄O₃N₂, CH₃J hatte beim Schütteln mit Amalgam eine tertiäre Base C₂₃H₂₈O₃N₂¹⁾ geliefert, deren Formel der Ablösung eines allylartigen Restes unter Bildung einer Dimethylamino-Gruppe zu entsprechen schien. Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß diese Auffassung nicht zutrifft; denn das Produkt enthält nur ein *N*-Methyl, dafür aber eine Methoxyl-Gruppe, die recht beständig ist. Demnach ist bei der alkalischen Reduktion, umgekehrt wie bei der Bildung des Jodmethylats, eine Wanderung eines Methyls vom Stickstoff zum Sauerstoff eingetreten, und es ist weder ein neuer Ring geschlossen noch ein vorhandener geöffnet worden.

Der Übergang $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1\text{R}_2 \xrightarrow{\text{Na}} [\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1\text{R}_2] \xrightarrow{\text{H}} \text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{R}_1\text{R}_2$ entspricht der Aufnahme von 2 H-Atomen, während ohne diese die Gruppe C:C(O·CH₃) vorhanden sein müßte, die in der Base C₂₃H₂₆O₃N₂ angenommen wird. Diese entsteht aus dem gleichen Jodmethylat durch Einwirkung von gelöstem Natriummethylat²⁾ und zeigt eine besondere Reaktion, die weiterhin besprochen wird. Daß mit Amalgam keine sekundäre Base erzeugt wurde, ergab sich auch aus der Methylierung. Mit Dimethylsulfat wurde bei Aufarbeitung mit Perchlorsäure ein quartäres Salz C₂₃H₂₈O₃N₂, CH₃ClO₄ gewonnen. Bei der katalytischen Hydrierung nahm es 4 H-Atome zu einer tertiären Base auf, die das Methoxyl noch enthält. Hier wird also endlich die Allylkette abgesprengt sein, und die weiteren 2 H-Atome werden entweder deren C:C-Bindung reduziert oder die Äthergruppe CH₂O·CH₂ zu CH(OH)·CH₃ geöffnet haben.

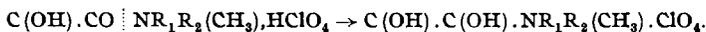
Es ist zu bemerken, daß diese Base C₂₄H₃₄O₃N₂ auch nach den Eigenschaften sicher verschieden ist von dem Tetrahydroderivat C₂₄H₃₂O₃N₂ aus dem Jodmethylat der mit NaOCH₃ erhaltenen Base C₂₃H₂₆O₃N₂.

Daraus geht hervor, daß dieses Derivat noch die Gruppe enthält, die in jenem gleich zuerst zur Aufnahme von Wasserstoff geführt hat. Eine

¹⁾ B. 70, 2459 [1937].

²⁾ B. 70, 1706 [1937].

Reaktion auf diese Gruppe scheint folgende zu sein: Als man die Ätherbase $C_{23}H_{26}O_3N_2$ in 2-n. Essigsäure mit Silberacetat behandelte, wurden davon sofort 2 Mol. zu Metall reduziert, und man konnte in guter Ausbeute ein Salz $C_{22}H_{24}O_4N_2$, $HClO_4$ isolieren. Es war acetylfrei und enthielt kein Methoxyl mehr, hatte aber ein O-Atom aufgenommen. Die einfachste Deutung schien die Umwandlung von $C:C(OCH_3)$ über $C(OH).C(OH)(OCH_3)$ in $C(OH).CO$ zu sein. Durch Lauge oder Ammoniak wurde jedoch das Salz nicht zerlegt, wenigstens kam weder ein Niederschlag, noch zog Chloroform etwas aus. Vielleicht liegt also das quartäre Salz vor, das so entstehen mag:



Die Hydrierung des Salzes verlief wenig glatt und einheitlich. Sie führte zur Aufnahme von 5—6 H-Atomen. Vermutlich rein wurden 2 Stoffe herausgeholt, von denen der eine der Formel $C_{22}H_{27}O_3N_2.ClO_4$ entsprach, der andere $C_{22}H_{29}O_3N_2.ClO_4$ war. Es ist also ein O-Atom durch Wasserstoff ersetzt worden (Verbrauch: 4 H-Atome), es wird das der Äthergruppe sein, bzw. sind weiter 2 H-Atome aufgenommen, sei es an der C:C-Bindung oder nach einer Emde-Reaktion, die durch den Nachweis einer tertiären Base zu erkennen wäre.

Ebenso wie das Methylperchlorat der Base $C_{23}H_{26}O_3N_2$ 4 Äquival. an geregten Wasserstoff aufnahm, so geschah dies auch mit der in Säure gelösten Base selbst. Allein nur ein geringer Teil (7%) krystallisierte dann. Er erwies sich als ein Nebenprodukt $C_{23}H_{30}O_3N_2$, in dem offenbar nach Absättigung der C:C-Bindung die Hydrierung nicht weitergegangen war. Bei der Hauptmenge waren 4 H-Atome verbraucht, wofür entweder Herauslösung des Äther-O-Atoms oder eine Emde-Spaltung mit Hydrierung der C:C- oder der Äther-Gruppe in Frage kommt. Dann würde eine sekundäre Base $C_{23}H_{32}O_3N_2$ vorliegen, deren Nachweis bisher aber nicht gelungen ist.

Schon früher war festgestellt worden, daß auch die Äther-Base $C_{23}H_{26}O_3N_2$ 4 H-Atome aufnimmt²⁾. Darin wurde die Hydrierung der Gruppen $C:C(OCH_3)$ und $HC:C_2$ gesehen. Da aber auch das Jodmethylat der Äther-Base nur 4 H-Äquivalente verbraucht und, sicher unter Emde-Spaltung, in eine tertiäre Base $C_{24}H_{32}O_3N_2$ übergeht, so war zu prüfen, ob sich auch $C_{23}H_{26}O_3N_2$ ähnlich verhält. Dabei wurde zunächst festgestellt, daß die Ursache der nur 40-proz. Ausbeute an reinem Stoff $C_{23}H_{30}O_3N_2$ die ist, daß die Hydrierung nach zwei Richtungen verläuft. Die zweite führt nämlich zu einer Base $C_{22}H_{26}O_2N_2$, was ebenfalls einem Verbrauch von 4 H-Atomen entspricht, bei dem ein O-Atom, wohl das der Äthergruppe, durch Wasserstoff ersetzt wird. Dieses Produkt krystallisierte sowohl als Perchlorat wie in freier Form. Seine Isolierung gelang aber erst nach Behandlung der keine reine Base $C_{23}H_{30}O_3N_2$ mehr liefernden Anteile mit Methyljodid. Dabei entstand ein Jodmethylat, und ein Teil hatte nicht reagiert. Dieser war die Base $C_{22}H_{26}O_2N_2$, bei der in irgend einem Stadium der Hydrierung die Hydrolyse von $C:C(OCH_3)$ zu $CH-CO$ eingetreten war. Die tertiären Basen dieser Reihe mit einer solchen Gruppe verhalten sich bei 40° gegen Methyljodid passiv.

Das erwähnte Jodmethylat aber erwies sich als die bekannte Verbindung $C_{24}H_{32}O_3N_2$, CH_3J , die früher³⁾ aus dem Jodmethylat von $C_{23}H_{26}O_3N_2$ durch Tetrahydrierung zur tertiären Base $C_{24}H_{32}O_3N_2$ und deren Behandlung mit

²⁾ B. 70, 2461 [1937].

Methyljodid erhalten worden war. Sie kann sich aus der auch im Mischprodukt noch vorhandenen Äther-Base $C_{23}H_{30}O_3N_2$ nur dann gebildet haben, wenn diese als sekundäre eine NH-Gruppe enthält. Damit ist die Emde-Spaltung auch für die Äther-Base $C_{23}H_{26}O_3N_2$ wie für ihr Jodmethylat nachgewiesen.

Auffallend ist das passive Verhalten bei der Hydrierung, das von der ursprünglichen C:C-Bindung des Strychnins gezeigt wird. Sowohl in der Base $C_{22}H_{26}O_2N_2$ wie bei $C_{23}H_{30}O_3N_2$ und $C_{24}H_{32}O_3N_2$ nimmt sie keinen Wasserstoff mehr auf. Es scheint also in dieser Reihe sowohl die Spaltung bei der Strychnin-Äthergruppe wie beim b-N-Atom der abgelösten Alkylkette ihre Reaktionsfähigkeit zu nehmen.

Bei der für andere Zwecke ausgeführten Hydrierung größerer Mengen des Jodmethylats $C_{23}H_{26}O_3N_2$, CH_3J wurde nicht nur das schon beschriebene Salz $C_{24}H_{32}O_3N_2$, HJ der Base vom Schmp. 190° isoliert, sondern außerdem etwa 10% eines leichter löslichen Jodids. Die freie tertiäre Base daraus schmolz bei 73° und enthielt Krystallwasser. Ihre Analyse und die des Perchlorats führten zur Formel $C_{23}H_{30}O_3N_2$. Es handelt sich also um das methoxylfreie Verseifungsprodukt der vorwiegend entstandenen Base $C_{24}H_{32}O_3N_2$. Daß hydrolysiertes Stoff schon im Ausgangsjodid gewesen ist, ist kaum anzunehmen, da die Gruppe C:C(OH). als CH.CO nicht hydriert werden kann. Aber Hydrierung und Isolierung hatten ebenfalls bei Abwesenheit freier Mineralsäure stattgefunden; nur Essigsäure war zugegen gewesen.

Schließlich seien noch einige Ergänzungen früherer Versuche gebracht.

Die erste betrifft die katalytische Reduktion des *N*-Methyl-*sek. ps*-strychnin-jodmethylats, bei der ein geringer Verbrauch über 2 H-Äquivalente hinaus stattfindet. Als Produkt dieser weitergehenden Hydrierung entstand eine tertiäre Base $C_{22}H_{28}O_2N_2^1$, deren Formel nun durch Analyse des *N*-Methylgehalts sichergestellt wurde. Ihre Deutung findet sich bei den Versuchsangaben.

Die zweite Ergänzung behandelt das durch diese Hydrierung erhaltene quartäre Salz $C_{22}H_{26}O_3N_2$, CH_3J , einmal hinsichtlich ständig zu hoch gefundener H-Werte, dann sein Verhalten gegen Natriumamalgam, das jedenfalls keine Emde-Spaltung bewirkt.

Beschreibung der Versuche.

Amalgam-Reduktion des *N*-Methyl-*sek. ps*-strychnin-jodmethylats¹).

Die Reaktion wurde nach Vorschrift ausgeführt, indem man auf der Maschine schüttelte und den entstandenen Niederschlag von Hg und Base wiederholt absaugte. Man trennte dann auf der Nutsche durch Auswaschen mit warmem Alkohol, den man einengte und mit etwas Wasser versetzte. Schmp. der Rohbase 165° , der reinen 170 — 172° (luftl. Röhrchen) Depression mit den beiden Basen vom Schmp. 190° : $C_{23}H_{26}O_3N_2$ und $C_{24}H_{32}O_3N_2$. Beständig gegen Silberacetat.

$C_{23}H_{28}O_3N_2$ (380). Ber. C 72.63, H 7.37, (OCH₃) 8.2.
Gef. „ 72.24,* „ 7.32,* „ 8.7.

*) Alte Analyse.

Auch das aus stark saurer Lösung abgeschiedene Perchlorat — 6-seitige Prismen oder Tafeln vom Schmp. 239 — 243° (Zers.) enthielt noch das Methoxyl:

Ber. OCH_3 6.46. Gef. OCH_3 6.46. Ebenso das Hydrobromid: Polyeder vom Schmp. 215° (Zers.). Ber. OCH_3 6.7. Gef. OCH_3 6.5. Ein anderes Bromid wurde zu 3—5% aus der letzten Mutterlauge der Amalgam-Base gewonnen. Es fiel aus $n/4$ -HBr in Lanzetten vom Schmp. 235 — 240° (unt. Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$, HBr (445). Ber. C 59.32, H 5.62. Gef. C 58.81, H 5.69.

Es lag also das Salz des *N*-Methyl-*sek.* ps-strychnins vor, das zum Vergleich hergestellt wurde. Es muß sich hier durch reduktive Abspaltung von CH_3J gebildet haben, falls es sich nicht um Verunreinigung des Ausgangsalzes handelt.

I) Hydrierung der 172° -Base: 1 M.M. nahm in 0.8 ccm *n*-HCl und 20 ccm $n/20$ -Essigsäure in 25 Min. fast 4H-Äquivalente auf. Man filtrierte unter Säurezusatz. Ammoniak fällte aus 150 ccm nur 8 cg Stoff (bei 2 Versuchen), der aus ziemlich viel Alkohol in feinen Nadeln kam: 2.5 cg vom Schmp. 214° (keine Zers., luftl. Röhrchen). Kaum Verlust bei $100^\circ/1$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$ (382). Ber. C 72.25, H 7.88, OCH_3 8.1, *N*- CH_3 3.93.
Gef. „ 71.7, 71.6, „ 7.53, 7.94, „ 7.6, „ 3.73.

Das Perchlorat krystallisierte sofort in kleinen Prismen.

Das Filtrat der 8 cg gab das Hauptprodukt leicht an Chloroform ab. Es war ein in Alkohol, Benzol, Aceton, Äther leicht lösliches Harz. Auch aus heißem Ligroin krystallisierte es nicht, ebensowenig das Perchlorat oder andere Salze.

II) Bromcyan lieferte mit der Base in heißer Benzol-Lösung neben Spuren eines anscheinend dimolekularen quartären Salzes, die ausfielen, ein lösliches, nicht krystallisierbares Harz, das mit der Zeit nach Blausäure roch und an kalte $n/2$ -HBr immer wieder das Bromid der Amalgam-Base abgab. Es dürfte in ihm die Verbindung mit der Gruppe CH_2Br N.R.₁(CH_3)CN vorliegen, die nach Analogie beim Brucin leicht wieder rückwärts zerfällt.

III) Methylperchlorat: 3 g Amalgam-Base versetzte man in 20 ccm heißem Benzol mit 3 ccm Dimethylsulfat und dampfte auf dem Wasserbade ab. Den Rest nahm man in *n*- NH_3 und Äther auf, brachte die wäßrige Schicht im Vak.-Kolben zur Trockne und schied das Produkt in der Kälte mit wenig überschüss. Perchlorsäure ab: 3.6 g. Das Salz wurde bald krystallin, man löste es aus heißem Wasser (Tierkohle!) zu kurzen Prismen um. Schmp. 275° unter Aufschäumen nach Sintern und Bräunung.

Kein Verlust bei $100^\circ/1$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$, CH_3ClO_4 (494.5). Ber. C 58.24, H 6.27, (OCH_3) 6.3.
Gef. „ 57.96, „ 6.12, „ 6.7.

Hydrierung zur tertiären Base: 2.47 g Salz (5 M.M.) in 100 ccm Wasser nahmen mit 200 mg Platinoxid in 5 Stdn. 4H-Atome auf, wobei es sich löste und verändert wieder ausfiel. Man zerlegte es in Lösung mit Ammoniak und Äther, dessen Rückstand man ins Perchlorat verwandelte: 2.2 g. Aus heißem Wasser (Tierkohle) und etwas Säure kamen glänzende rechteckige Tafeln und Prismen, die nach Sintern, bei 245 — 248° braun schmelzen.

Kein Verlust bei $100^\circ/1$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_2$, HClO_4 (498.5). Ber. C 57.78, H 7.02, OCH_3 6.22.
Gef. „ 57.76, „ 6.93, „ 6.20.

Quartäres Salz war nicht mehr vorhanden.

Zur Darstellung der freien Base löste man das Salz in warmem Wasser und fällte durch *n*-NH₃ ein allmählich in Prismen erstarrendes Harz. Aus 50-proz. Methanol kamen feine Prismen vom Schmp. 128° (wasserfrei, im Vak.), sonst um 90°. Depression mit den beiden Basen vom Schmp. 190°.

Verlust bei 100°/1: 4.2%.

C₂₄H₃₄O₃N₂ (398). Ber. C 72.36, H 8.55. Gef. C 72.35, H 8.73.

Jodmethylat der Base: Diese löste sich leicht in Methyljodid und bald kristallisierten kurze Prismen aus. Man destillierte von ihnen ab, die Trennung des Rückstandes mit Äther und 2-*n*. NH₃ lieferte keine tertiäre Base mehr. Die wäßrige Schicht hinterließ in Wasser und den Alkoholen leicht lösliche Krystalle, die man aus diesen mit Äther krystallin abscheiden konnte, aber bei einem weiteren Versuch gleich vom Jodmethan abfiltrierte. Schmp. 270—273° (farblos, schaumig).

Kein Verlust bei 100°/15.

C₂₄H₃₄O₃N₂.CH₃J (540). Ber. C 55.56, H 6.85. Gef. C 55.20, H 6.96.

Oxydation des Äthers C₂₃H₂₆O₃N₂⁴⁾ durch Silberacetat.

Man löste 1 M.M. Base (0.38 g) in 10 ccm 2-*n*. Essigsäure und gab 2.2 Mol. gelöstes Silberacetat zu. Beim Anwärmen kam schwarzes Silber, aber es blieb noch etwas als Salz, und auch weiteres Zufügen war ohne Wirkung. Man machte mit wenig *n*/₁₀-HCl silberfrei und dampfte im Vak.-Kolben zur Trockne. Den Harzrest (oder auch Nadeln [des Acetats?]) löste man in Wasser und fällte mit 2 ccm *n*-HClO₄ ein bald krystallinisch werdendes Salz: 0.44 g. Aus 70 Tln. heißem Wasser kamen flache glänzende Nadeln und Prismen vom Schmp. um 305° (unt. Zers.); Positive Otto-Reaktion.

Kein Verlust bei 100°/1.

C₂₂H₂₅O₄N₂.ClO₄ (480.5). Ber. C 54.94, H 5.20, (OCH₃) 0, N-CH₃ 3.13, N 5.83.
Gef. „ 55.25, 54.96, „ 5.20, 5.24, „ 0, „ 3.95, „ 5.85.

Das Salz reagierte auf Zusatz von <1 Mol. Lauge stark alkalisch. Chloroform zog aber nichts aus, auch nicht bei Gegenwart von viel Ammoniak. Mit 3 Mol. *n*-NaOH ging das Salz erst bei 50° in Lösung; ein Verbrauch von Alkali fand nicht statt, so daß kein Acetylderivat vorgelegen hatte. HClO₄ schied das ursprüngliche Salz ab. Schmp. 305°. Gef. C 54.84, H 5.18.

Durch Eindampfen mit Semicarbazidsalz wurde das Perchlorat nicht verändert.

Hydrierung: 0.48 g Salz (1 M.M.) nahmen in 60 ccm *n*/₆₀-Essigsäure mit 2-mal je 100 mg Platinoxid in 11 Std. 64 ccm Wasserstoff auf: 5.3 H-Äquivalente. Die Hydrierung war aber anscheinend noch nicht beendet. Man isolierte dann als erste Fraktion 0.12 g derbe Prismen, die man für die Analyse nochmals fraktioniert aus heißem Wasser umlöste: Schmp. gegen 275° (unt. Zers.).

Verlust bei 100°/1: 5.1%.

C₂₂H₂₇O₃N₂.ClO₄ (466.5). Ber. C 56.58, H 5.79. Gef. C 56.16, H 5.87 (M.).

Das Filtrat der Prismen schied Krystalle ab, die offenbar Gemische waren: Gef. C 55.48, 55.65; H 5.89, 6.08, bei 2 verschiedenen Präparaten.

4) B. 70, 1701 [1937].

Durch Nachhydrieren der Prismen wurden ebensolche, aber vom Schmp. 205° erhalten.

Verlust bei 100°/1: 6.4%.

$C_{22}H_{29}O_3N_2 \cdot ClO_4$ (468.5). Ber. C 56.34, H 6.18. Gef. C 55.92, H 6.00.

Es sind also, sicher zum Teil, zwei weitere H-Atome aufgenommen worden.

Hydrierung²⁾ des Äthers $C_{23}H_{26}O_3N_2$.

2 M.M. reinste Base nahmen in 1.6 ccm *n*-HCl und 30 ccm *n*/₁₅-Essigsäure mit 80 mg Platinoxid in 10 Min. 96 ccm Wasserstoff auf, dann in 2 Stdn. noch 7 ccm oder 14% von H₂. Man filtrierte unter Säurezusatzen und erhielt aus 150 ccm Lösung durch Absorption von NH₃-Gas 0.3 g Nadeln vom Schmp. 125° des Stoffes $C_{23}H_{30}O_3N_2$: 40%. Das Übrige, mit Chloroform isoliert, lieferte noch ähnlich unreine Nadeln: Schmp. 110° und 60—80° und ein Harz. Deshalb destillierte man diese Fraktionen 2-mal mit viel Methyljodid ab und zerlegte den Rückstand mit *n*-NH₃ und Äther.

Die wäßrige Schicht dampfte man im Vak.-Kolben ein, der Rest kam aus Wasser im Exsiccator in derben Nadeln und Prismen, die aus mäßig viel Methanol in Polyedern krystallisierten: Schmp. 293—295° (unt. Zers.) im luftl. Röhrchen, sonst 270—285°.

Kein Verlust bei 100°/1.

$C_{24}H_{32}O_3N_2 \cdot CH_3J$ (538). Ber. C 55.76, H 6.51, OCH₃ 5.8, *N*-(CH₃)₃ 8.38.
Gef. „ 55.80, „ 6.47, „ 6.47, „ 8.12.

Es liegt also das bekannte Jodid³⁾ vor, das nur durch Methylierung einer NH-Gruppe entstanden sein kann. Ausb. 11% von 2 M.M.

Der basische Äther-Rest (vergl. Trennung) lieferte mit *n*-HClO₄ 0.1 g Polyeder, die man zu verwachsenen Spießen, auch quadratischen Tafeln und Prismen umlöste. Schmp. 250—255° (unt. Zers.).

Kein Verlust bei 100°/1.

$C_{22}H_{26}O_2N_2 \cdot HClO_4$ (450.5). Ber. C 58.60, H 5.99, (OCH₃) 0, *N*-(CH₃)₁ 3.33.
Gef. „ 58.4, 58.5, „ 5.99, 5.99, „ 0, „ 3.95.

Die freie Base fiel aus der wäßrigen Lösung des Salzes mit *n*-NH₃ als erstarrendes Öl. Aus wenig Methanol quadratische Tafeln vom Schmp. 132°. Lackmus wird gebläut.

Kaum Verlust bei 80°/1.

$C_{22}H_{26}O_2N_2$ (350). Ber. C 75.43, H 7.43. Gef. C 75.14, H 7.51.

Versuch, die Base $C_{23}H_{30}O_3N_2$ weiter zu hydrieren.

Unter den gleichen Bedingungen wie zuvor schienen schließlich von 0.5 M.M. mit 3-mal 20% Katalysator 2H-Atome aufgenommen zu sein. Man gewann aber etwa 50% Ausgangsbasis, nicht ganz rein vom Schmp. 118—120° zurück: Ber. H₃₀ 7.88%. Gef. H 7.94.

Der Rest gab mit Jodmethan im wesentlichen das Jodmethylat vom Schmp. 295° mit 3 *N*-Methylen und eine eben nachweisbare Menge tertiäre Base, die als Perchlorat vom Schmp. 255° isoliert wurde. Sie dürfte als Verunreinigung der Ausgangsbasis beigemischt gewesen sein. Sonst ist ihre niedrige Hydrierungsstufe kaum zu erklären.

Hydrierung von *N*-Methyl-*sek. ps*-strychnin-jodmethylat.

Das genannte Salz wurde aus *ps*-Strychnin-methyläther⁴⁾ stets zu etwa 90—95% erhalten, neben 22—27% *N*-Methylbase-Hydrojodid, wenn ganz trockne Präparate sofort in viel Methyljodid bei 37° aufgenommen und 3—4 Tage im Brutraum belassen wurden, worauf man das Jodid 3—4 Stdn. lang abdestillierte.

Auch nun wurden bei der Hydrierung mit 10% PtO₂ 1.2 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Wieder wurden mit Ammoniak und Äther 1—2% der schon früher beschriebenen Base isoliert. Aus Methanol kurze Prismen. Schmp. 197° (luftl. Röhrchen) gegen 193° früher¹⁾.

C₂₂H₂₈O₂N₂ (352). Ber. C 75.00, H 7.97, N-(CH₃)₁ 4.25.
Gef. „, 74.31, 74.8*, „, 7.84, 8.12*, „, 5.04 (M.).

* Alte Analyse.

Damit ist die Formel gesichert. Die tertiäre Base bildet sich demnach durch Abspaltung von CH₃J, Ersatz eines O-Atoms, wohl der Äthergruppe durch H₂ und Aufnahme von 2 weiteren H-Atomen an der Lückenbindung. Aus der *N*-Methylbase C₂₂H₂₄O₃N₂ entsteht der Stoff durch Hydrierung nicht. Sie nimmt nur 2 H-Atome auf. Auch das einmal gebildete Hauptprodukt der Reduktion, das dihydrierte quartäre Salz wird nicht Zwischenstufe sein. Die Mikro-Analyse dieses Salzes hatte 2-mal um 0.56 bzw. 0.59% zu hohe H-Werte ergeben. Daher wurde auf einen Gehalt an Alkohol geprüft. Das Ergebnis war negativ. Dann wurde das Salz lufttrocken verbrannt und die 6.6% Krystallwasser abgezogen, jedoch der gleiche H-Wert gefunden:

C₂₂H₂₆O₃N₂.CH₃J (508). Ber. C 54.33, H 5.71. Gef. C 54.37, H 6.23 (M).

Als man aus dem Jodid das Perchlorat — mit sehr guter Ausbeute — darstellte, zeigte dieses den richtigen H-Wert.

Verlust bei 100°/1: 3.7%.

C₂₂H₂₆O₃N₂.CH₃ClO₄ (480.5). Ber. C 57.44, H 6.03. Gef. C 57.57, H 6.06.

Das dihydrierte Jodmethylat gab in warmer wäßriger Lösung mit Natriumamalgam geschüttelt keine Abscheidung. Jedoch zog Äther eine Spur der Base C₂₂H₂₈O₂N₂ aus: Schmp. 195° (luftl. Röhrchen).

Ferner war eine schwache Strychnidin-Reaktion des zurückgewonnenen Jodids zu bemerken, das nicht mehr völlig gut krystallisierte.

Mit Semicarbazidsalz bei 100° reagierte das Jodmethylat nicht.

Hydrierung⁵⁾ des Jodmethylats C₂₂H₂₆O₃N₂.CH₃J.

Man benützte rohes Salz, das nur mit Wasser und Methanol ausgewaschen war, und ließ auf 4 M.M. in 160 ccm Wasser bei Zufügung von zuerst 180, dann 100 mg Platinoxid Wasserstoff einwirken. Aufnahme 4 Äquival. in 8—10 Stdn. 3 Ansätze, also mit 6.24 g, wurden zusammen aufgearbeitet. Einengen im Vak.-Kolben lieferte 4.25 g Täfelchen vom Schmp. 260—268° des schon beschriebenen Salzes C₂₄H₃₂O₃N₂.HJ. Das mit Tierkohle unter Zusatz von Essigsäure behandelte Filtrat gab, weiter eingengt, nach Entfernung von Harz eine Krystallisation von 0.8 g derb domatischen Prismen, die auch nach dem Umlösen (Tierkohle) bei 255° (unt. Zers.) schmolzen: Ammoniak schied aus ihrer wäßrigen Lösung eine bald erstarrende niedrig schmelzende Base ab, von der weitere Mengen mit Perchlorsäure auch aus dem Filtrat der 0.8 g Jodid gewonnen wurden. Ausb. 0.6—0.8 g.

⁵⁾ B. 70, 2460 [1937].

Die Base war in den Alkoholen sehr leicht löslich und fiel mit mäßig viel Wasser nicht aus, erst beim Vertreiben des Alkohols kam sie als Trübung und kristallisierte in der Kälte, besonders mit etwas Ammoniak, in flachen 6-seitigen Prismen. Sie sintert von 65° an, schmilzt gegen 73° und gibt bei 100° H₂O-Dampf ab. In der Trocken-Pistole sintert sie schon bei 40°/15 und darunter. Gleichzeitiger Verlust: 6.35% (40° und 100°).

C₂₃H₃₀O₃N₂ (382). Ber. C 72.25, H 7.85. Gef. C 71.95, H 7.86.

Zur Darstellung des Perchlorats löste man die Base in verd. Essigsäure und versetzte mit wenig *n*-HClO₄. Es kamen derbe rechtwinklige Tafeln und Prismen, die von 220° an sinterten und sich bräunten. Schmp. gegen 260° (unt. Zers.).

Verlust bei 100°/1: 2.3%.

C₂₃H₃₀O₃N₂.HClO₄ (482.5). Ber. C 57.20, H 6.42, (OCH₃) 0.

Gef. „ 56.79, „ 6.37, „ 0.

Aus dem Salz erhielt man mit Ammoniak wieder die Prismen der Base vom Schmp. 73°. Offenbar liegt das Verseifungsprodukt von C₂₄H₃₂O₃N₂ vor.

Hydrierung des isomeren Jodmethylats C₂₃H₂₆O₃N₂.CH₃J³).

Wenn die umlagernde Wirkung von NaOCH₃ ähnlich der Strychninolon-Bildung die Äthergruppe des Strychnins spaltet, sollte das Isomere 2H-Atome mehr verbrauchen, also 6 im ganzen.

1 M.M. des außerordentlich schwer löslichen fein gepulverten Salzes nahm in 100 Tln. Wasser mit 3-mal je 90 PtO₂ unter Erwärmen auf 50—60° 54 ccm Wasserstoff auf, also wenig mehr als 2 Mol. Das Platin enthielt aber noch unverändertes Salz vom Schmp. 293° (Analyse) von dem durch Auskochen mit viel Wasser etwa 1/4 M.M. isoliert wurde. Somit dürften in der Tat 6H-Äquival. verbraucht sein. Das erste Filtrat trübte sich mit Ammoniak und Äther nahm eine Base auf (Lackmus), die aber weder selbst noch als Salz kristallisierte, auch Behandlung mit CH₃J führte nicht weiter.

Bei der Hydrierung des *iso*-Jodids in 50-proz. Essigsäure blieb noch weit mehr Salz ungelöst und unverändert.

106. Hermann Friese und Datschü Djiang: Über die Reaktion von Sulfurylchlorid mit Cyclohexen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. Februar 1938.)

Im Verlauf der Arbeiten über die Spaltung des Holzes in die Komponenten¹⁾ trat insbesondere beim Abbau mittels Essigsäureanhydrids-Schwefelsäure als störende Nebenreaktion die Bildung von Sulfoessigsäure ein, die schwierig abzutrennen war. Um diesem Übelstand abzuweichen, wurden die Substitutionsprodukte der Schwefelsäure mit herangezogen; unter anderem gelangte auch Sulfurylchlorid zur Anwendung. Das Verhalten dieser Verbindung wurde zunächst an einfachen ungesättigten Körpern studiert. Von der Schwefelsäure ist bekannt, daß sie sich im Essigsäureanhydrid-

¹⁾ H. Friese, B. 70, 1057 [1937].