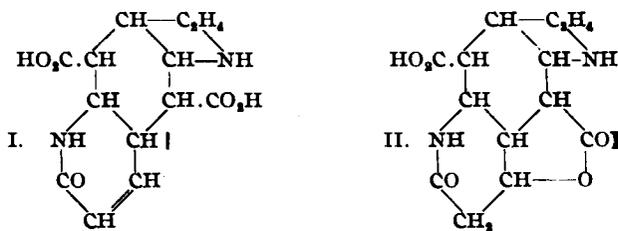


368. Hermann Leuchs: Über die isomeren Stoffe $C_{13}H_{16}O_5N_2$ aus Brucinonsäure. (Über Strychnos-Alkaloide, 102. Mittell.)

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

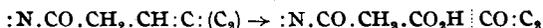
[Eingegangen am 21. Juli 1938.]

Die genannten Stoffe sind zuerst durch eine Chromsäure-Oxydation der Produkte erhalten worden, die neben der Brucinonsäure bei dem Permanganat-Abbau des Brucins entstehen¹⁾. Sie wurden dann in derselben Weise auch aus Brucinonsäure selbst gewonnen, allerdings auch da nur in sehr geringer Menge. Die Bildung aus Brucinonsäure $C_{23}H_{24}O_8N_2$ zeigt, daß außer dem Hanssen-Abbau des Benzolkerns, der zunächst eine C_{16} -Säure ergibt, noch die Brucinolon-Spaltung nach Leuchs zu einem C_{14} -Stoff und die Leuchs-Kröhnkesche Umwandlung der Gruppe (b): $N.CO.CO$ in: $NH(CO_2)HO_2C$ eingetreten sein werden. Man kommt so zur Formel $C_{13}H_{16}O_5N_2$ und zu folgenden Strukturen, in denen die eine Haftstelle von C_2H_4 unsicher ist.



Von diesen Formeln dürfte I die der schwerer löslichen, sauer reagierenden Substanz sein. Von den 2 Carboxylen wird das eine durch die (b) NH-Gruppe neutralisiert, das andere verbraucht bei der Titration 1 Mol. Alkali.

Die Lückenbindung ließ sich durch die katalytische Hydrierung nachweisen; es wurden 2H-Äquivalente aufgenommen und ein Stoff $C_{13}H_{18}O_5N_2$ mit wesentlich geringerer Drehung gebildet. Auch bei der Oxydation erfolgte der Angriff an dieser Stelle. Das eigentliche Produkt war jedoch nicht zu fassen, aber durch Hydrolyse konnte festgestellt werden, daß es ein Derivat der Oxalsäure ist: $:N.CO.CH:CH \rightarrow :N.CO.CO_2H \cdot HO_2C$. Bei Vorhandensein derselben Gruppierung wie im Brucinolon (b) hätte Malonsäure entstehen müssen:



Demnach kann die Formel I als begründet gelten.

Für die Bildung des isomeren Stoffes muß man wohl Anlagerung von Wasser in α , β -Stellung zur Amidgruppe annehmen, dann hat man in bezug auf das eine Carboxyl eine γ -Oxysäure, die sich zu einem Lacton anhydriert: Formel II. Im Einklang mit dieser Auffassung steht die neutrale Reaktion, da das eine noch vorhandene Carboxyl durch das b-N-Atom neutralisiert wird, ferner das passive Verhalten gegen Permanganat und bei der katalysierten Hydrierung.

Als β -Oxy-Derivat in Hinsicht auf die α -Säureamidgruppe scheint das durch Hydrolyse geöffnete Lacton leicht Wasser zu verlieren und dann die ungesättigte isomere Säure zu liefern. Bei einem mit Baryt durchgeführten

¹⁾ H. Leuchs, B. 65, 1235 [1932].

Versuch wurde diese in nicht unbeträchtlicher Menge erhalten, allerdings nicht ganz rein, aber doch durch Drehung und Löslichkeit genügend identifiziert. Diese Umwandlung mag ein Hinweis sein, durch welche Umstände die Säure bei der Oxydation bzw. bei der Isolierung entsteht.

Beschreibung der Versuche.

Aminosäure $C_{13}H_{16}O_5N_2$.

1) Hydrierung: Man löste 0.5 M.M. entweder in 10 ccm n_{20} -NaOH oder übergieß es nur mit 10 ccm Wasser. Mit 40 mg Platinoxid wurden wenig mehr als 2H-Äquival. aufgenommen. Nach dem Filtrieren engte man ein, im ersten Falle nach Zugabe von 5 ccm n_{10} -HCl. Man gewann mehr als 50% feine Nadeln.

Verlust bei 120°/1 mm: 1.8; 1.5.

$C_{13}H_{16}O_5N_2$ (282). Ber. C 55.3, H 6.4. Gef. C 54.5, 55.0, H 6.2 (M.), 6.5 (M.).
10.8 mg in 1.055 g n_{10} -HCl-Lösung drehen — 0.59° $[\alpha]_D^{20}$: — 115.3°/d.

2) Oxydation: 0.5 M.M. Säure löste man in 3 ccm n_4 -Baryt und gab bei 0° nach und nach 8 Äquival. Bariummanganat zu. Die Reaktion war dann schwach sauer. Das Filtrat vom Manganniederschlag enthielt kaum Barium, es wurde eingedunstet und der Rückstand mit 12-n. HCl $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbade erhitzt, wieder im Exsiccator eingedunstet und mit Äther extrahiert.

Der Manganschlamm wurde mit Schwefliger Säure behandelt, das entstandene Bariumsulfat enthielt etwas organische Substanz. Das Filtrat arbeitete man wie zuvor auf.

Die beiden ätherischen Auszüge schüttelte man mit filtriertem Kalkwasser durch. Aus ihm schied sich eine geringe Menge Krystalle aus, die, in Salzsäure löslich, auf Zusatz von Natriumacetat in briefartigen Formen kamen. Danach lag Calciumoxalat vor.

Bei einem anderen Versuch wurde ähnlich mit 8 Äquival. Kaliumpermanganat oxydiert. Durch Bindung des Kaliums an Säure ließ sich das Hauptprodukt nicht fassen. Nach Hydrolyse der ganzen Lösung wurden durch Äther wenig Krystalle isoliert; die Probe auf Malonsäure mit Essigsäure-anhydrid verlief negativ; demnach kommt nur Oxalsäure in Frage.

Lacton $C_{13}H_{16}O_5N_2$.)

Die Drehung scheint in n -HCl etwas höher zu sein: $[\alpha]_D^{20}$: —24°/d I), —28°/d II). In n_{10} -HCl wurde früher gefunden: —21.4°/d und —23.3°/d.

Bei der Hydrierung mit Platin-Katalysator nahm der Körper keinen Wasserstoff auf.

Kaliumpermanganat wurde von der schwach alkalischen Lösung des Lactons bei 0° kaum verbraucht.

Verhalten gegen Baryt: Das Lacton gab, mit wenig Barytwasser eingedunstet, ein in Wasser leicht lösliches Salz.

Bei einem anderen Versuch erhitzte man 0.2 g Lacton mit überschüss. n_3 -Barytwasser $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100°, titrierte das Barium aus und erhielt durch Einengen des Filtrats feine, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln: 50%. Nach der Drehung von —200°/d (in n_{10} -HCl) lag in ihnen im wesentlichen die isomere ungesättigte Aminosäure $C_{13}H_{16}O_5N_2$ vor.

2) S. 1236 a. ang. Ort ist die Zeile $C_{14}H_{16}O_4N_2$ (276) u. s. f. zu streichen.