

Bei Aufarbeitung von Vers. 9 (Tafel) konnte Oxydgeruch auch nicht spurenweise festgestellt werden. Der Rückstand (6.1 g) nach Destillation des Dibromnonans (Hauptmenge Sdp.₁ 92.7—92.8°) wurde aus einem (angeschmolzenen) Kugelrohr im Hochvak. destilliert.

Die 1. Fraktion (2.7 g) enthielt nach dem Bromgehalt noch etwa 24% Dibromnonan. Die 2. Fraktion (3.0 g) erstarrte nach Stehenlassen über Nacht zu rein weißen Krystallen, die im Hochvak. bei 130—156° (I), bei 156—172° (II) destillierten (Luftbadtemp.). I war reiner, II wenig unreinigter Dibromdionyläther. Gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 24.5—25.0°. d_4^{20} 1.1854, n_D^{20} 1.4812. Ber. M_D 102.49. Gef. M_D 102.86.

$C_{18}H_{36}OBr_2$ (428.90). Ber. Br 37.32. Gef. Br 37.41, 37.31 (Carius).

Überführung der Dibromdialkyläther in Dibrom- und Diphenoxyalkane.

Etwa 1—2 g Dibromdialkyläther wurden mit einem großen Überschuß (mindestens 8-fache ber. Menge) bei 0° gesätt. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr etwa 12 Stdn. auf 120—125° erhitzt, der Rohrinhalt aufgearbeitet und das Dibromalkan durch Kochen mit Natriumphenolat (etwa 5-fache ber. Menge) in konz. alkohol. Lösung umgesetzt. Nach Ansäuern mit Salzsäure und Abblasen des Alkohols und des überschüss. Phenols mit Wasserdampf wurden die bräunlichen Diphenoxyalkane abgesaugt. Die Rohausbeuten an Diphenoxybutan, -hexan, -heptan und -nonan bez. auf die Dibromdialkyläther betragen 74, 96, 88 und 90% d. Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol (Tierkohle) ergaben sich die Diphenoxy-Derivate rein mit den in der Literatur für Diphenoxybutan, -hexan, -heptan und -nonan verzeichneten Schmelzpunkten 100°, 82.5°, 55° und 62°. Die Mischproben mit Vergleichspräparaten zeigten keine Schmp.-Erniedrigung; nur beim Diphenoxynonan wurde auf die Mischprobe verzichtet.

121. Hermann Leuchs: Über die Hydrierung des Strychnins und Umwandlungen des Dihydro- und Pseudostrychnins. (Über Strychnos-Alkaloide, 122. Mittell.)

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

(Eingegangen am 6. September 1944.)

Während A. Skita und H. H. Frank¹⁾ aus Strychnin in essigsaurer Lösung mit Palladium-Katalysator nur ein Dihydro-Derivat vom Schmp. 210° erhalten haben, gelang in ähnlicher Reaktion englischen Chemikern²⁾ die Gewinnung des reinen Dihydrostrychnins vom Schmp. 220—222°, obgleich die H_2 -Aufnahme um 5% gegenüber der berechneten zurückblieb. In meinem Laboratorium wurde die Base öfters nach Adams in essigsaurer Lösung dargestellt und gelegentlich auch das salz- und schwefelsaure Salz des Strychnins mittels Platinoxids hydriert. Dabei zeigte es sich, daß der H_2 -Verbrauch stets 10—13% höher war als der berechnete.

¹⁾ B. 44, 2868 [1911].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 2889.

Es konnte sich nun um eine geringe Hydrierung des aromatischen Kerns handeln. Aber die sorgfältige Fraktionierung der Produkte aus Aceton und Chloroform ergab schließlich etwa 3% eines zweiten Stoffes vom Schmp. 257°, der in Alkohol und Aceton schwerer löslich war als das Dihydrostrychnin, besonders aber in Chloroform (als Hydrat?).

Seine Analyse führte zur Formel $C_{21}H_{26}O_2N_2$ eines Tetrahydrostrychnins, das aber nichts zu tun hat mit dem gleichnamigen Stoff von J. Tafel (Schmp. 202°), den er bei der Reduktion des Strychnins an der Bleikathode erhalten hat. In ihm ist die α -Amid-Gruppe in $NH:(HO)CH_2$ verwandelt. Eine wenig belegte Behauptung von Skita, diesen Stoff auch bei der Pd-Katalyse erhalten zu haben, trifft sicher nicht zu: So könnte allenfalls ein Hexahydrostrychnin entstehen.

Die Bildung der neuen Base wird so erfolgt sein, daß in der Gruppe $N.CO.CH_2.CH.O.CH_2.CH:C.CH_2.N$ sowohl die C:C-Bindung hydriert wird, als auch gleichzeitig in geringem Maße der Allyl-Sauerstoff reaktiv abgelöst wird mit folgender Hydrierung der Lückenbindung. Die Sprengung des O-7-Ringes im Strychnin kann nur so lange erfolgen, als dieser noch ungesättigt ist. Das Tetrahydro-Derivat sollte danach folgende Anordnung enthalten: $N.CO.CH_2.CH(OH):H_3C.CH_2.CH.CH_2.N$. Das so entstandene Hydroxyl im Tetrahydropyridon-Ring konnte mit Essigsäure zu einem Ester reagieren. In der Tat veränderte heißes Acetanhydrid die Base. Man isolierte das Produkt als Perchlorat. Es erwies sich aber als Salz $C_{21}H_{24}ON_2, HClO_4$, so daß nur Abspaltung von 1 Mol. Wasser erfolgt war. Dies begründet gut die Annahme eines β -Hydroxyls, dessen Wegnahme dann zu einem α, β -ungesättigten Amid führt. Ein solches mit β, γ -C:C-Bindung scheint in dem isomeren, aber wohl verschiedenen sog. Dihydro-deoxy-*iso*-strychnin³⁾ vorzuliegen, das aus Dihydrostrychnin durch HBr-Spaltung und folgende Zinkstaub-Reduktion dargestellt wurde.

Mit dem Stoff $C_{21}H_{26}O_2N_2$ sind außer Tafels Base isomer das sog. dihydrierte Dihydro-*iso*-strychnin⁴⁾ mit dem Hydroxyl im Propylrest und eine Base⁵⁾ die bei der Hydrierung der Isostrychninsäure isoliert worden ist. In ihr ist wahrscheinlich ein O-6-Ring in ähnlicher Weise durch Hydrierung gesprengt, so daß sich das entstandene Hydroxyl in der γ -Stellung zur α -Amid-Gruppe befinden müßte.

Ähnliche Beobachtungen, wie nun bei der Hydrierung des Strychnins, sind auch schon früher gemacht worden. Davon sei erwähnt die mit 16% über die berechnete Wasserstoff-Menge hinausgehende Aufnahme der Hanssen-Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$ ⁶⁾, die zur Isolierung des Nebenproduktes $C_{16}H_{24}O_4N_2$ führte.

Das Dihydrostrychnin war bisher nicht durch alkalische Mittel zu einer Aminosäure aufspaltbar²⁾ gewesen, während beim Strychnin die Amidgruppe ziemlich leicht geöffnet wird. Doch ließ sich nun eine ähnliche Reaktion nachweisen, als Dihydrostrychnin mit Natriumhydroxyd in Amylalkohol gekocht wurde. Fast die ganze Base war alkalilöslich geworden und ging nicht mehr in Chloroform. Erst als mit Säure erhitzt

³⁾ A. 545, 111 [1940]; B. 75, 578 [1942].

⁴⁾ B. 68, 2240 [1935]; 69, 1844 [1936].

⁵⁾ B. 76, 1049 [1943].

⁶⁾ B. 65, 226 [1932]; 66, 745 [1933].

wurde, konnten die nun zurückgebildeten Basen mit Alkali abgeschieden werden. Aus dem wenig einheitlichen Gemisch konnten 25—30% rein vom Schmp. 250° und der Drehung + 7.6° gewonnen werden. Es lag demnach das Isodihydrostrychnin vor, dessen der Strychninsäure analoges Hydrat in der alkalischen Lösung vorhanden gewesen sein muß. Seine Isolierung in Form von Derivaten ist bisher nicht gelungen.

Unter den primär nicht in die wäßrige Lauge gehenden Stoffen befand sich auch eine krystallisierbare Base. In immer noch unerheblicher Menge wurde sie durch längeres Kochen von Dihydro-*iso*-strychnin mit NaOH in Amylalkohol erhalten: Glänzende Blättchen vom Schmp. 203°. Nach ihrer Formel $C_{22}H_{32}O_2N_2$ und dem Ausbleiben der Otto-Reaktion muß es sich um ein isobenzalartiges Kondensationsprodukt der Dihydrobase mit einem Isovaleraldehyd handeln.

Als Anhang wird noch die Darstellung der Iso-Form des *ps*-Strychnins gebracht. Sie geschah durch Kochen der Base mit HBr-Eisessig und anschließende saure Hydrolyse des bromhaltigen Zwischenproduktes. Die Iso-Base und ihr Methyläther schmelzen ähnlich hoch wie die mit Natrium-methylat erhältlichen analogen Produkte⁷⁾ aus Dihydro-*ps*-strychnin.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierung von Strychnin: 10.02 g Base löste man in je $\frac{1}{2}$ Mol. Salz-, Schwefel- und Essigsäure und Wasser: Vol. 170 ccm. Etwas Salz fiel in der Kälte wieder aus. Bei Verwendung von 160 oder auch nur 95 mg Platinoxid wurden schnell 110—113% der für 2 H ber. Menge Wasserstoff verbraucht und der Niederschlag gelöst. Die mit NH_3-CHCl_2 isolierten Produkte krystallisierte man fraktioniert aus Aceton zu den klar derben Krystallen (vereinzelt Nadelbüscheln) des Dihydrostrychnins (7.5—8 g) und feineren weißen Abscheidungen. Diese und das in den letzten Mutterlaugen Gebliebene behandelte man mit etwas kaltem Chloroform, das nur wenig löste: 0.3 g. Man krystallisierte aus 10 R. Tln. absol. Alkohol zu domatischen gestreiften Prismen um und fällte für die Analyse noch aus wenig Essigsäure warm mit Ammoniak: Kurze Nadeln.

Verlust bei 95°/15 mm 5.3%. Ber. für 1 H_2O 5.06%.

$C_{21}H_{26}O_2N_2$ (338). Ber. C 74.55, H 7.7. Gef. C 74.01, 74.35, H 7.77, 8.0.

Der alkalisch reagierende Stoff sintert im Vak. ab 250° und schmilzt bei 255—257° schaumig, dann klar hellbraun. Er gibt die Otto-Reaktion, ist in Chloroform und Aceton schwer löslich (Prismen). $[\alpha]_D^{20}$: + 45° (2.2% in absol. Alkohol).

Das in Wasser, besonders in angesäuertem, sehr schwer lösliche Perchlorat fällt in meist rhombischen glänzenden Blättchen und Tafeln. Schmp. wechselnd: 247—265° (Zers.).

Anhydrid $C_{21}H_{24}ON_2$ des Tetrahydrostrychnins: Man erhitzte 0.3 g Base mit 6 ccm Acetanhydrid und 0.2 g Acetat 1 Stde. auf 100°, kochte dann noch 10 Min. und dunstete im Exsiccator ein. Den Rest löste man in Wasser und machte mit 2-n. $HClO_4$ kongosauer. Die bald krystallin gewordene Fällung (0.33 g) löste man (Tierkohle) 2-mal aus viel heißem

⁷⁾ B. 73, 815 [1940].

Wasser (nachher wenig Säure) zu derben Prismen, auch Säulen, um: 0.24 g. Sintern ab 240°, bei 254° Aufschäumen und Zersetzung.

Verlust bei 20° und 95°/15 mm 3.8%. Ber. für 1 H₂O 4.1%.

C₂₁H₂₄ON₂, HClO₄ (420.5). Ber. C 59.92, H 5.95, N 6.66. Gef. C 59.7, H 6.3, N 6.56.

Die freie Base (NaOH₃-CHCl₃) wurde (ohne Umlösen) im Vak. bei 170—172° harzig, bei 174° flüssig.

Umwandlung von Dihydrostrychnin in Dihydro-*iso*-strychninsäure.

2 g Dihydrostrychnin kochte man 1/4 Stde. mit 30 ccm Amylalkohol, die 2 g NaOH enthielten. Man schüttelte 2-mal mit Wasser aus. Diese alkalische Schicht gab nichts an Chloroform ab; erst als sie kongosauer kurz im Wasserbad erhitzt und wieder alkalisch (Fällung!) gemacht worden war, nahm Chloroform 1.2 g auf. Diese als amorphes Pulver isoliert lieferten aus 18 ccm Alkohol-Wasser (1:2) 0.5 g kurze, farblose und das Filtrat noch 0.3 g schwer zu reinigende Nadeln.

Die 0.5 g gaben aus verd. Alkohol umgelöst flache Prismen vom Schmp. 250° und $[\alpha]_D^{25} = +7.6^\circ$ (in CHCl₃).

Es lag also Dihydro-*iso*-strychnin⁸⁾ vor, das aus seinem Aminosäure-Hydrat zurückgebildet war.

Dihydro-*iso*-strychnin und NaOH in Amylalkohol: 1 g Base und 1.5 g Natriumhydroxyd kochte man in 20 ccm Amylalkohol 1 Stde., versetzte mit Wasser, dampfte im Vak.-Kolben ein und zerlegte mit Wasser und Chloroform. Jenes enthielt auch viel isovaleriansaures Salz. Der Chloroformrest krystallisierte bei 0° mit Aceton angetrieben: auf Ton abgepreßt 0.05—0.15 g vom Schmp. 185—199°. Aus *n*-H₂SO₄ (Tierkohle) fiel der Stoff mit Ammoniak als bald krystallisierendes Harz. Aus Aceton kamen bei starkem Einengen farblose glänzende Blättchen und flache Nadeln. Vak.-Schmp. 203°. Reaktion alkalisch. Probe nach Otto negativ.

Bei 95°/15 mm kaum Verlust.

C₂₆H₃₂O₂N₂ (404). Ber. C 77.2, H 7.9. Gef. C 76.8, 76.7, H 7.9, 7.8 (M.).

Geringe Mengen des C₂₆-Stoffes fanden sich auch bei dem vorangehenden Versuch in dem abgetrennten Amylalkohol. Die Isolierung ist dort noch schwieriger; versagt auch sonst bisweilen.

Iso-ps-strychnin: Man kochte 1.05 g *ps*-Strychnin mit 6 ccm Eisessig, 3 ccm HBr-Säure (d 1.78) und 0.1 g rotem Phosphor 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß, dunstete im Exsiccator ein, kochte wieder, ohne zu filtrieren, mit 10, 20 und 40 ccm Wasser je 1/4 Stde., dann mit Tierkohle. Man versetzte mit Ammoniak und Chloroform. Dieses hatte 0.8 g aufgenommen, von denen 0.3 g in 30 ccm warmem Methanol ungelöst blieben. Durch Lösen in heißer *n*/₃-H₂SO₄ und Fällern mit *n*-NH₃ erhielt man die Hälfte in grünlichen moosartigen Krystallen. Farblos nach Decken mit Methanol. Im Vak. ab 220° rötlich, hellbraun, dunkles Harz bei 315°.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 0.25%.

C₂₁H₂₂O₂N₂ (350). Ber. C 72.0, H 6.3. Gef. C 71.9, H 6.3.

⁸⁾ B. 68, 2240 [1935].

Der reine Stoff löste sich in warmem Methanol ziemlich schnell zum Äther: Prismen, Schmp. gegen 320°.

Das Filtrat der 0.3 g wurde zuletzt im Exsiccator eingeengt. 0.15 g Drusen, derber Krystalle. Man löste sie ebenso um zu flachen, klaren, farblosen Prismen. Im Vak.-Röhrchen Verfärbung, Sintern und dunkles Harz gegen 310—315° (Linström-Block).

Verlust bei 100°/15 mm 0.8%, 5.9%.

$C_{22}H_{24}O_3N_2$ (364). Ber. C 72.5, H 6.6, OCH_3 8.5. Gef. C 72.1, H 6.7, OCH_3 8.4.

122. Heinrich Remy und Franz Meyer: Über Doppelchloride des Nickels*).

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Hansische Universität.]

(Eingegangen am 28. August 1944.)

In einer Reihe von Untersuchungen¹⁾ wurde von H. Remy und Mitarbeitern gezeigt, daß sich die Zusammensetzung der Koordinationsverbindungen, die von gewissen Stoffen gebildet werden, von der Basis der Kosselschen Theorie aus vorausberechnen läßt in dem Sinne, daß, wenn eine Reihe von Koordinationsverbindungen mit verschiedenem Mengenverhältnis der Komponenten gebildet wird, das Häufigkeitsverhältnis der einzelnen Typen den Zahlenverhältnissen entspricht, die man für die Bildungsenergien der einzelnen Komplextypen unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen erhält. Insbesondere gilt dies für die Bildung von Halogenokomplexen, wie an den Beispielen von Fluoro- und Chloroverbindungen des Aluminiums, des Eisens (III), des Wismuts (III), des Kupfers (I) und des Kupfers (II) gezeigt wurde. Beispielsweise ergab sich im Falle der Kupfer (II)-Chloroverbindungen, daß hier am häufigsten Tetrachloroverbindungen auftreten, daß daneben aber in geringer Anzahl auch Trichloro- und Pentachloroverbindungen gebildet werden im Einklang mit der Theorie, die für den Komplex $[CuCl_4]^{-2}$ ein Maximum der Bildungsenergie aus den Ionen Cu^{+2} und Cl^{-1} ergibt, während man für die Komplexe $[CuCl_3]^{-1}$ und $[CuCl_5]^{-3}$ niedrigere Werte der Bildungsenergie erhält, die aber gleichfalls positive Beträge haben.

Es war von Interesse, diese Untersuchungen auf die Chlorokomplexsalze des Nickels (II) auszudehnen. Da nach den früher von H. Remy und Mitarbeitern entwickelten Anschauungen für die Bildung von Halogenokomplexen bestimmter Zusammensetzung in erster Linie das Radienverhältnis und die Ladungen von Anion und Kation bestimmend sind und der Ionenradius des Nickels (II) von dem des Kupfers (II) nur wenig abweicht, so könnte man zunächst erwarten, bei einer Untersuchung von Chlorokomplexverbindungen des Nickels (II) ganz entsprechende Verhältnisse wie bei den Chloroverbindungen des Kupfers (II) aufzufinden.

*) Paul Rabe zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ H. Remy u. H. J. Rothe, B. 58, 1565 [1925]; Journ. prakt. Chem. [2] 114, 137 [1926]; H. Remy u. L. Pellens, B. 61, 862 [1928]; H. Remy u. G. Laves, B. 66, 401 u. 571 [1933]; H. Remy u. H. Busch, B. 66, 961 [1933].