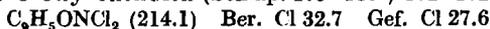


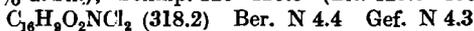
Schmelzpunkt auf 214–215° (Zers.). Die Mutterlauge lieferte nach dem Einengen i. Vak. weitere 3.8 g rohes Dijodoxychinolin; Gesamtausb. 93.4% d. Theorie.



Die vom Dijodoxychinolin befreite Mutterlauge wurde i. Vak. völlig eingedampft, der Rückstand in 80 ccm Äthanol gelöst, die Lösung filtriert, mit Aktivkohle geldärt und mit viel Wasser gefüllt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Dioxan zweimal umkristallisiert. 3.8 g weiße Nadeln vom Schmp. 171–172°; Misch-Schmp. mit authentischem 5.7-Dichlor-8-oxy-chinolin (Schmp. 179–180°) 171–172°.



5.7-Dichlor-8-benzoyloxy-chinolin: 1.1 g des bei 171–172° schmelzenden Dichloroxychinolins wurden in 11 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 2.2 g gegläutertem Kaliumcarbonat und 0.75 g Benzoylchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit 5 Stdn. rückfließend gekocht. Die filtrierte Lösung wurde mit 10-proz. Natronlauge und dann zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde der Rückstand mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt 1.12 g weiße Kristalle (57.5% d. Th.); Schmp. 128–129.5° (Lit. 129.5–130.5°).



Darstellung von 5.7-Dijod-8-oxy-chinolin: 5 g 8-Oxy-chinolin und 9 g Jod werden in 150 ccm heißem Äthanol gelöst und mit 2 ccm 25-proz. Wasserstoffperoxyd 15 Min. rückfließend gekocht. Es scheiden sich feine Nadelchen aus, welche nach dem Abkühlen abfiltriert und mit Äthanol gewaschen werden. Die Mutterlauge wird nach Zusatz von noch 2 ccm Wasserstoffperoxyd nochmals 15 Min. gekocht, wie oben aufgearbeitet und die Behandlung mit Wasserstoffperoxyd noch ein drittes Mal wiederholt. Man erhält insgesamt 12.1 g hellbraune Kristalle (der erste Anteil ist am dunkelsten gefärbt), entspr. 89.4% d. Th. vom Schmp. 207–208°. Aus Dioxan umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 214–215° (Zers.), aus Xylol bei 208–210° (Zers.).



Darstellung von 5-Chlor-7-jod-8-acetoxoxy-chinolin: 5.0 g 5-Chlor-7-jod-8-oxy-chinolin werden in 10 ccm Pyridin und 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die erhaltenen Kristalle werden abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gewaschen und aus 60 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.8 g weiße Kristalle vom Schmp. 137–139°. Die Verbindung bleibt beim Kochen in Dioxan unverändert.

Durch Verseifung mit Natriummethylat gewinnt man 5-Chlor-7-jod-8-oxy-chinolin vom Schmp. und Misch-Schmp. 176–178° zurück.

16. Hans-G. Boit: Die Konstitution der Hydrierungsprodukte des *N*-Methyl-isopseudostrychnins und des Desoxy-*N*-methyl-isopseudostrychnins (VI. Mitteil. über Strychnos-Alkaloide*)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 10. November 1951)

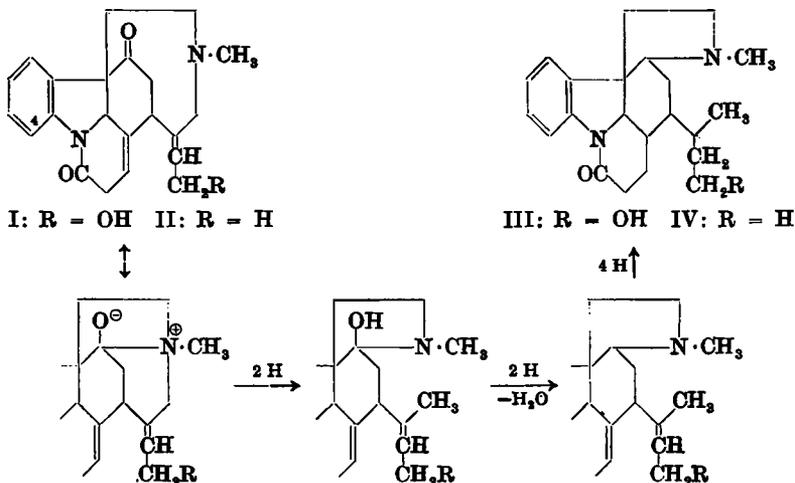
Die aus *N*-Methyl-isopseudostrychnin (I) bzw. Desoxy-*N*-methyl-isopseudostrychnin (II) durch Hydrierung erhaltenen Basen $C_{22}H_{30}O_2N_2$ bzw. $C_{22}H_{30}ON_2$ entstehen auch bei der Hydrierung von Isostrychnin-chlormethylat bzw. Desoxy-isostrychnin-chlormethylat, wodurch ihre Konstitution als Verbindung III bzw. IV bewiesen wird.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ ist die Hydrierung des *N*-Methyl-isopseudostrychnins (I) und des Desoxy-*N*-methyl-isopseudostrychnins (II) zu den Basen

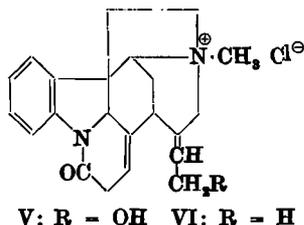
* V. Mitteil.: B. 85, 19 [1952].

¹⁾ H.-G. Boit, B. 88, 217 [1950].

$C_{22}H_{30}O_2N_2$ (III) bzw. $C_{22}H_{30}ON_2$ (IV) beschrieben und wie die offenbar analoge Hydrierung des farblosen Desoxyvomicins (II, OH in 4-Stellung) zu den stereoisomeren Basen $C_{22}H_{30}O_2N_2$ ²⁾ durch die unten wiedergegebene Reaktionsfolge erklärt worden. Wenn auch kaum ein Zweifel an der Richtigkeit dieser Formulierung bestand, so erschien doch in Anbetracht des ungewöhnlichen Verlaufs der Reaktion ein Beweis für die Konstitution der Hydrierungsprodukte wünschenswert, zumal R. Huisgen u. Mitarbb. kürzlich ³⁾ die Hydrierung der Desoxyvomicine eingehend studiert und aus den Ergebnissen weitere Schlußfolgerungen gezogen haben.



Es war anzunehmen, daß Basen der Konstitution III (*N*-Methyl-hexahydro-*chano*-isostrychnin) bzw. IV (Desoxy-*N*-methyl-hexahydro-*chano*-isostrychnin) auch aus *N*-Methyl-isostrychninium-Salzen bzw. Desoxy-*N*-methylisostrychninium-Salzen durch Emde-Spaltung und Hydrierung der Doppelbindungen zugänglich sind. Diese Erwartung wurde durch den Versuch bestätigt. Isostrychnin-ohlormethylat (V) lieferte bei der katalytischen Hydrierung mit 40% Ausbeute die gleiche Base III (wahrscheinlich ein Gemisch zweier Stereoisomere) wie *N*-Methyl-isopseudostrychnin (I), und analog wurde aus Desoxy-isostrychnin-chlormethylat (VI) dieselbe Base IV erhalten wie aus Desoxy-*N*-methyl-isopseudostrychnin (II). Die Konstitution der Hydrierungsprodukte wie auch ihr oben skizzierter Bildungsmechanismus kann damit als gesichert gelten.



Die verhältnismäßig hohe Ausbeute an tertiären Basen (etwa 75% d.Th.) bei der Hydrierung des Isostrychnin- und Desoxy-isostrychnin-chlormethylats schon bei Zimmertemperatur erscheint insofern bemerkenswert, als Strychnin-

²⁾ R. Huisgen, H. Wieland u. H. Eder, A. 561, 193 [1949]. ³⁾ A. 578, 121 [1951].

chlormethylat unter den gleichen Bedingungen tertiäre Basen nur in ganz untergeordneter Menge liefert; hier tritt die Emde-Spaltung erst bei erhöhter Temperatur mehr in den Vordergrund⁴⁾.

Beschreibung der Versuche

Isostrychnin-jodmethylat: 1.0 g aus Methanol kristallisiertes Isostrychnin-I ($C_{22}H_{22}O_2N_2 + CH_3OH$)⁵⁾ in 15 ccm Methanol wird mit 10 ccm Methyljodid 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und der nach dem Abdestillieren verbleibende Rückstand mit warmem 90-proz. Äthanol unter Zugabe von Äther zur Kristallisation gebracht. Man löst aus 30 ccm 95-proz. Äthanol unter Einengen zu 1.1 g Blättchen des Monohydrats⁶⁾ um, die gegen 215° erweichen und bei etwa 230° schaumig werden.

N-Methyl-hexahydro-chano-isostrychnin (III) aus Isostrychnin-chlormethylat: 0.99 g (2 mMol) Isostrychnin-jodmethylat (Monohydrat) in 100 ccm Wasser wandelt man durch Erwärmen mit überschüss. Silberchlorid in das Chlormethylat um und hydriert dieses bei Zimmertemp. i. Ggw. von 100 mg Platinoxid, wobei innerhalb von 10 Stdn. mit abnehmender Geschwindigkeit 130 ccm Wasserstoff (2 × 2.7 mMol) aufgenommen werden. Man macht ammoniakalisch, zieht mit Chloroform aus und behandelt dessen Verdampfungsrückstand (0.55 g) mit wenig Aceton unter Zusatz von tiefsiedendem Petroläther, wobei 0.3 g Prismen vom Schmp. 189–199° (nach Erweichen) kristallisieren. Durch Umlösen aus Aceton unter Einengen auf 1 ccm erhält man 0.2 g Prismen vom Schmp. 197–201°, die im Gemisch mit einem aus N-Methyl-isopseudostrychnin durch Hydrierung dargestellten¹⁾ und in gleicher Weise gereinigten Präparat vom Schmp. 196–200° ebenso schmelzen. Kein Verlust bei 100°/15 Torr.

$C_{22}H_{30}O_2N_2$ (354.5) Ber. C 74.53 H 8.48 Gef. C 74.52 H 8.49

Desoxy-isostrychnin-jodmethylat: Man erhitzt 1.0 g Desoxy-isostrychnin⁷⁾ (aus Aceton kristallisiert) in 15 ccm Methanol mit 12 ccm Methyljodid 4 Stdn. unter Rückfluß, destilliert ab und bringt den Rückstand mit wenig heißem Wasser zur Kristallisation. Durch Umlösen aus etwa 20 ccm Wasser erhält man 1.1 g Prismen, die gegen 250° erweichen und bei 264–266° unscharf zu gelbrotem Harz schmelzen.

Verlust bei 110°/15 Torr 3.9%; ber. für 1 H₂O 3.8%.

$C_{22}H_{28}ON_2J$ (460.4) Ber. C 57.39 H 5.47 Gef. C 57.31 H 5.49

Desoxy-N-methyl-hexahydro-chano-isostrychnin (IV) aus Desoxy-isostrychnin-chlormethylat: Das aus 0.96 g (2 mMol) Desoxy-isostrychnin-jodmethylat (Monohydrat) in 100 ccm Wasser mit Silberchlorid dargestellte Chlormethylat verbraucht bei Zimmertemp. i. Ggw. von 100 mg Platinoxid innerhalb von 8 Stdn. 120 ccm Wasserstoff (2 × 2.5 mMol). Chloroform entzieht der ammoniakalisch gemachten Lösung 0.5 g Basen, von denen 0.25 g beim Anreiben mit wenig Aceton kristallisieren. Durch Umlösen aus Aceton unter Einengen auf 1 ccm erhält man 0.2 g Prismen vom Schmp. 174–177°, die im Gemisch mit der aus Desoxy-N-methyl-isopseudostrychnin dargestellten Base (Schmp. 173–176°)¹⁾ ebenso schmelzen; kein Verlust bei 100°/15 Torr.

$C_{22}H_{30}ON_2$ (338.5) Ber. C 78.06 H 8.93 Gef. C 78.09 H 8.99

⁴⁾ O. Achmatowicz, Roczniki Chem. 18, 25 [1933] (C. 1933 I, 2546).

⁵⁾ H. Leuchs u. H. Schulte, B. 75, 1522 [1942].

⁶⁾ H. Leuchs u. R. Nitschke, B. 55, 3173 [1922].

⁷⁾ H. Leuchs u. H. Schulte, B. 75, 573 [1942].