

C₂₀H₂₂O₈N₄ (446) Ber. C 53,8 H 4,97 N 12,55%
 Gef. „ 53,81; 54,16 „ 5,05; 5,06 „ 12,39; 12,57%
 $[\alpha]_D^{16} = (+ 0,16^{\circ} \times 2) : (1 \times 0,0119) = + 26,9^{\circ} (\pm 2^{\circ})$ (in absolutem Alkohol)

Wie das Analysenergebnis in Übereinstimmung mit der Löslichkeit in Kaliumbicarbonatlösung zeigt, haben wir die Diphenylisocyanat-Verbindung der Diaminozuckersäure in einer Form erhalten, in der die Carboxylgruppen frei sind. Wir möchten jedoch nicht versäumen darauf hinzuweisen, dass beim Umlösen von verhältnismässig grösseren Mengen, sowie bei höherer Temperatur die Substanz zur Lactonbildung neigt, und man ein Gemisch von freier Säure, Säurelacton und Dilacton erhält, welche Möglichkeit durch die Konfiguration der vorliegenden Dioxy-diamino-dicarbonsäure, in der sich beide Hydroxyle in γ -Stellung zu den entsprechenden Carboxylen befinden, gegeben ist. Im Zersetzungspunkt wurde kein wesentlicher Unterschied beobachtet, jedoch lösten sich die Präparate nicht mehr vollständig in Bicarbonat.

Basel, Anstalt für organische Chemie und
 Pharmazeutische Anstalt.
 Berlin, Chemisches Institut der Universität.

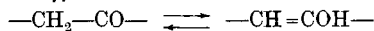
76. Bestimmung der Zahl der austauschenden Wasserstoffatome bei Strychnin, Vomycin und Phloroglucin

von H. Erlenmeyer, A. Epprecht und H. Lobeck.

(28. III. 36.)

Die austauschenden Wasserstoffatome einer Verbindung erfahren beim Auflösen des Stoffes in Deuterio-oxyd¹⁾ durch Platzwechsel mit den D-Atomen des Lösungsmittels eine D-Besetzung in einem Umfange, der von dem Gehalt des Lösungsmittels an D₂O und von den Dissoziationsverhältnissen abhängt. Die beim Abkühlen einer solchen Lösung sich abscheidende Substanz enthält eine entsprechende Zahl von D-Atomen in der Molekel.

Die durch Verbrennen einer solchen Substanz und durch Isotopenanalyse des Verbrennungswassers zu ermittelnde Zahl von austauschenden Wasserstoffatomen ist nicht in jedem Fall gleich der Zahl der „aktiven“ Wasserstoffatome, wie sie z. B. nach der Methode von *Zerewitinoff* zu ermitteln ist. Eine enolisierbare Gruppe



ergibt z. B. ein „aktives“ Wasserstoffatom, aber zwei „austauschende“ Wasserstoffatome.

¹⁾ Ein definiertes Deuterio-oxyd-Dioxan-Gemisch wäre ebenso verwendbar.

In früheren Versuchen wurde die Zahl der austauschenden Wasserstoffatome ermittelt, indem nach der Abtrennung des gelösten Stoffes die Dichte des Lösungswassers ermittelt wurde¹⁾. Die Abtrennung wurde zumeist durch ein Abdestillieren des Wassers erreicht. Da aber eine Destillation stets eine fraktionierte Destillation des H₂O-D₂O-Gemisches bedeutet, wird der sich mit erreichter Sättigung im Verlauf der Destillation aus der Lösung abscheidende Stoff in seinen austauschenden Wasserstoffatomen eine nicht dem ursprünglichen H, D-Gleichgewicht entsprechende Besetzung erhalten. Die dadurch eintretenden Verschiebungen können, wie wir gelegentlich von Austauschversuchen mit Komplexsalzen²⁾ nachgewiesen haben, sehr erheblich sein und falsche Resultate vortäuschen. Die Empfindlichkeit der früheren Methode war zudem begrenzt, während sich bei der Verbrennungsmethode durch Verbrennen grösserer Substanzmengen eine entsprechende Erhöhung der Empfindlichkeit erreichen lässt.

Wir haben in unserer ersten Mitteilung über die Anwendung der H, D-Isotopenanalyse³⁾ den Einfluss der Dissoziationsverhältnisse studiert und die Zahl der austauschenden Wasserstoffatome von Malonyl-harnstoff und Phenacetin bestimmt. Wir wollen nunmehr im folgenden Versuche zusammenstellen, die die Ermittlung der Zahl der austauschenden Wasserstoffatome bei Strychnin, Vomicin und Phloroglucin brachten.

1. Strychnin. Als gut krystallisierbare und verbrennbare Verbindung wurde Strychnin-nitrat gewählt. Das Präparat wurde aus 99,6-proz. D₂O umkrystallisiert und bei 110° im Vakuum getrocknet.

Die Verbrennung von 0,3075 g Substanz ergab 0,00638 g D₂O, woraus sich berechnet
 $x = 0,8257, \quad t = 0,8512$

Nach den bisherigen Erfahrungen entspricht ungefähr einem gefundenen Wert von 0,8 für t ein austauschendes Wasserstoffatom, eine Beziehung, die durch die Dissoziationsverhältnisse gegeben ist.

2. Vomicin⁴⁾. Das Nitrat (C₂₂H₂₄N₂O₄ · HNO₃) wurde bei Wahrung eines Überschusses der Base mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Die Formel wurde durch Titration bestätigt.

0,2160 g Subst. verbrauchten 4,85 cm³ 0,1-n. NaOH, woraus sich das Molekulargewicht zu 448 (Ber. 443) ergibt.

¹⁾ Literatur siehe H. C. Urey und G. K. Teal, Rev. modern Phys. 7, 72 (1935), s. a. Helv. 17, 970, 1008 (1934); 18, 1213 (1935).

²⁾ Helv. 18, 1213 (1935).

³⁾ Helv. 19, 354 (1936).

⁴⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle für die Überlassung eines Vomicin-Präparates Herrn Dr. H. Stenzl danken, der dieses Alkaloid dem Entgegenkommen der Firma C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim verdankt.

Das Präparat wurde aus 99,6-proz. D₂O umkrystallisiert und bei 80° im Vakuum getrocknet.

Die Verbrennung von 0,2203 g Subst. ergab 0,014061 g D₂O, woraus sich berechnet $x = 2,8457$; $t = 2,8564$.

Eine weitere Probe des Nitrats wurde aus 46,6-Mol.-proz. D₂O umkrystallisiert und wie oben getrocknet.

Die Verbrennung von 0,2240 g Subst. ergab 0,0066375 g D₂O, woraus sich berechnet $x = 1,3165$; $t = 2,8433$.

Die gefundenen Werte für t entsprechen drei austauschenden Wasserstoffatomen.

3. Phloroglucin. Durch Trocknen bei 110° lässt sich ein krystallwasserfreies Produkt erhalten, das aus 99,6-proz. D₂O umkrystallisiert und wieder bei 110° im Vakuum getrocknet wurde.

Die Verbrennung von 0,0759 g Subst. ergab 0,027374 g D₂O, woraus sich berechnet $x = 4,713$, $t = 4,7315$.

Der Wert für t entspricht sechs austauschenden Wasserstoffatomen.

Zu den Ergebnissen ist zu bemerken, dass bei den Alkaloidsalzen die gefundene Zahl der austauschenden Wasserstoffatome um eins vermindert werden muss — dem H der HNO₃ entsprechend — um die Werte für die freien Basen zu erhalten. Versuche von *H. Wieland* und *F. Hölscher*¹⁾ haben gezeigt, dass Strychnin und Brucin in anderer Weise mit dem Methylmagnesiumjodid-Reagens reagieren. Für Vomycin fanden diese Autoren nach *Zerewitinoff* zwei aktive Wasserstoffatome, mit Hilfe der Mikromethode nach *Flaschenträger* ein aktives Wasserstoffatom. Unsere Versuche ergeben für Strychnin 0, für Vomycin 2, für Phloroglucin 6 austauschende Wasserstoffatome. Vom Phloroglucin war durch die Existenz eines Trioxims eine Keto-Enol-Tautomerie sichergestellt. Die Isotopen-Analyse beweist das Vorhandensein dieses Triketo-cyclohexans in wässriger Lösung.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ A. 500, 70 (1933).