

Über die Bildung von Aminperoxyden bei Brucin und Strychnin

von

Dr. Gustav Mossler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Allgem. österr. Apothekervereines.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

Durch die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf gewisse Amine entstehen Körper, welche in der Klasse der Aminoxyde zusammengefaßt werden und die gemeinsame Eigenart besitzen, daß am Stickstoff ein lockeres, durch Reduktionsmittel leicht abspaltbares, doppelt gebundenes Sauerstoffatom hängt. Als Bildungsbedingungen wurden von Auerbach und Wolfenstein¹ festgestellt, daß das Stickstoffatom tertiär, und zwar an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein muß, und daß ferner keines der Kohlenstoffatome in der Form eines Säurerestes vorliegen darf. Diese einschränkenden Bedingungen für die Bildung von Aminoxyden wurden wiederholt zu diagnostischen Zwecken verwertet, so von Pictet und Mattisson bei Strychnin,² Pictet und Jenny bei Brucin³ und Freund bei Cevin.⁴ Zu dem gleichen Zwecke war auch von mir das durch Einwirkung von Bromcyan auf Brucin erhaltene isomere Allobrucin⁵ mit Wasserstoffsperoxyd behandelt worden. Überraschenderweise entstand dabei ein Körper, der nach der Analyse zwei in leicht abspaltbarer Form vorliegende Sauerstoffatome angenommen hatte, doch konnte

¹ Berl. Ber., 32, p. 2507.

² Berl. Ber., 38, p. 2782.

³ Berl. Ber., 40, p. 1172.

⁴ Berl. Ber., 37, p. 1946.

⁵ Monatshefte für Chemie, 31, p. 1.

die Elementarformel keinen Aufschluß darüber geben, ob tatsächlich ein Vertreter der bisher unbekannten Klasse von Aminperoxyden mit zwei am Stickstoff stehenden, aktiven Sauerstoffatomen der Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O_6 \cdot H_2O$ vorliegt oder eine Krystallverbindung von Wasserstoffsperoxyd mit einem Aminoxyd $C_{23}H_{26}N_2O_5 + H_2O_2$, da das vermutliche Peroxyd ein Molekül Wasser festhält, welches ohne Sauerstoffverlust, das heißt Übergang in das Aminoxyd nicht entfernt werden konnte. Versuche mit Brucin ergaben, daß auch dieses unter geeigneten Bedingungen einen analogen, zwei aktive Sauerstoffatome enthaltenden Körper liefern kann, weshalb zur Entscheidung der Frage das leichter zugängliche Brucinderivat verwendet und der Versuch auch auf das analog gebaute Strychnin ausgedehnt wurde. In den, ähnlich wie bei Allobrucin, durch Wasserstoffsperoxydeinwirkung erhaltenen Körpern müssen nach ihrem Verhalten die beiden aktiven Sauerstoffatome am Stickstoff hängen, wonach sie als Zugehörige einer bisher unbekannten Klasse von Aminperoxyden zu betrachten sind. Das Entstehen von Körpern mit Peroxydnatur bei Strychnin und Brucin vermuteten bereits Pictet und seine Mitarbeiter, indem die von ihnen hergestellten Aminoxyde mit einer Substanz verunreinigt erhalten wurden, welche Jodkalistärkekleister augenblicklich bläute, während die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigten oder aus Salzen regenerierten Aminoxyde diese Fähigkeit nicht besitzen. Auch durch Erwärmen der wässrigen Lösung mit Platinmohr konnte diese, vermutlich Peroxydnatur besitzende Verunreinigung zerstört werden.

Brucin und Strychnin lassen sich vollständig in die Peroxyde überführen, wenn die Einwirkung von überschüssigem Wasserstoffsperoxyd genügend lang und bei erhöhter Temperatur ausgeführt wird, wobei eine entsprechende Konzentration des Wasserstoffsperoxyds erzielt werden muß. In wässriger Lösung dissoziieren die Peroxyde zum Teil zu Wasserstoffsperoxyd und Aminoxyd, und zwar Strychninperoxyd sehr erheblich stärker als Brucinperoxyd, weshalb auch bei der Darstellung des Strychninperoxyds eine viel größere Wasserstoffsperoxydkonzentration der auskrystallisierenden Lösung

nötig ist. Nicht dissoziierende Lösungsmittel, wie Alkohol oder Chloroform, lösen ohne Zersetzung. Die Bildung des Aminperoxyds erfolgt über das Aminoxyd als Zwischenprodukt, indem man einerseits das fertige Aminoxyd durch Wasserstoff-superoxyd weiter zu dem Peroxyd oxydieren kann und andererseits durch Behandeln der wässerigen Lösung des Peroxyds mit Platinmohr das Aminoxyd zurückerhält. Die Peroxyde des Brucins und Strychnins krystallisieren mit Krystallwasser, von dem ein Teil im Vakuum oder durch erhöhte Temperatur entfernt werden kann; ein gewisser Gehalt an Wasser scheint jedoch zur Beständigkeit des Peroxyds nötig und somit als Konstitutionswasser vorhanden zu sein, indem mit der Entfernung des letzten Moleküls Krystallwasser zugleich auch Sauerstoffverlust und Übergang in das Aminoxyd eintritt. Dieses Verhalten macht es unmöglich, aus der Elementarformel eines wasserfreien Peroxyds den bündigsten Beweis dafür zu erhalten, daß die beiden aktiven Sauerstoffatome im Verband des Aminmoleküls stehen, nicht aber einerseits als Wasserstoff-superoxyd und andererseits als Aminoxyd in einer Krystallgemeinschaft vorliegen. Auf den Charakter von Aminperoxyden kann nur indirekt aus dem physikalischen und chemischen Verhalten geschlossen werden.

Schon die Feststellung, daß nur durch entsprechende Energiezufuhr in Form von Wärme eine vollständige Überführung in das Peroxyd möglich ist, weist auf den chemischen Charakter der Sauerstoffaufnahme hin. Ferner ist der Zerfall in wässriger Lösung zu Wasserstoffsuperoxyd und Aminoxyd von dem Lösungsverhältnisse abhängig und kann durch einen Wasserstoffsuperoxydgehalt zurückgedrängt werden, was einer Dissoziationserscheinung und somit einem chemischen Zerfall entspricht. Weiter läßt das optische Verhalten auf eine chemische Anlagerung schließen. Strychnin- und Brucinoxyd sind sehr wenig linksdrehend. Brucinperoxyd dreht bedeutend stärker nach links, während beim Übergang des Strychninoxyds in das Peroxyd sogar die Drehungsrichtung verkehrt wird. Strychninperoxyd ist rechtsdrehend. Ein gewissermaßen Nebeneinanderliegen von optisch inaktivem Wasserstoffsuperoxyd mit dem Aminoxyd in Form einer Krystallverbindung ohne engere

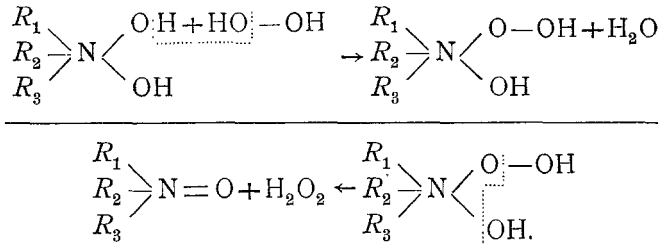
chemische Bindung kann das spezifische Drehungsvermögen nicht erhöhen, beziehungsweise umkehren. Schließlich ist das Verhalten bei der Salzbildung anzuführen. Die Peroxyde sind als solche nicht fähig, Salze zu bilden, man erhält neben Wasserstoffsperoxyd die Salze der Aminoxyde. Bei Brucinperoxyd konnte durch Gegenwart einer starken Wasserstoffsperoxydkonzentration die Salzbildung zum Teil verhindert werden, indem neben Brucinoxydsulfat trotz überschüssiger Schwefelsäure unverändertes Brucinperoxyd auskristallisierte. Diese teilweise Verhinderung der Salzbildung durch den einer Dissoziation entgegenstehenden Druck einer konzentrierten Wasserstoffsperoxydlösung kann nur so erklärt werden, daß das salzbildende Stickstoffatom der Säureeinwirkung durch eine Anlagerung entzogen wird, welche vorerst zu Aminoxyd und Wasserstoffsperoxyd zerfallen muß, bevor das entstandene Aminoxyd das Salz liefern kann. Krystallwasserstoffsperoxyd könnte auf die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffs gegen Säuren keinen Einfluß ausüben. Es muß somit der Stickstoff außer mit dem »Oxydsauerstoff« auch noch mit dem zweiten, zu Wasserstoffsperoxyd dissoziierenden »Peroxydsauerstoff« in Verbindung stehen, was dem Vorliegen eines Aminperoxyds entspricht.

Bei der Aufstellung einer Konstitutionsformel für die Sauerstoffanlagerung an Stickstoff zu einem Aminperoxyd muß einerseits auf den früher erwähnten Gehalt an Konstitutionswasser Rücksicht genommen werden, andererseits muß die Veränderung der optischen Aktivität aus der Konfiguration erklärlich sein. Da am übrigen Kerne keinerlei Änderung erfolgt, muß die Asymmetrieänderung den Stickstoff betreffen. Man wird ähnlich wie Bamberger und Rudolf¹ annehmen dürfen,

daß die Gruppe $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \rangle N=O$ des Aminoxyds in wässriger Lösung als Hydrat $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \rangle N \begin{matrix} \langle OH \\ \langle OH \end{matrix}$ zu schreiben ist. Die Ein-

¹1. Ber., 41, p. 3290.

wirkung von Wasserstoffsperoxyd und die Dissoziation in wässriger Lösung verläuft nach:



Die Formulierung der Aminperoxydgruppe als $\equiv N \begin{array}{l} \text{O---OH} \\ \text{OH} \end{array}$ entspricht der gewöhnlichen Auffassung von organischen Peroxyden. Beispielsweise wird die Benzopersäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O.OH} \\ \text{O} \end{array}$ geschrieben. Der zur Beständigkeit des Peroxyds nötige Gehalt an Konstitutionswasser wird aus der aufgestellten Formel

begreiflich, indem durch Wasseraustritt ein Ring $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \rangle N \langle \begin{array}{l} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \\ R_3 \end{array}$

entstehen müßte, dem man infolge der Spannung keine Beständigkeit zutrauen kann. Ferner wird, abgesehen von den im Stickstoff hängenden Kohlenstoffketten, das bezüglich des Sauerstoffs im Aminoxyd symmetrische Stickstoffatom

$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \rangle N = \text{O} \text{ oder } \begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \rangle N \langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \\ R_3 \end{array}$ durch die Peroxybildung asym-

metrisch, wodurch die Änderung des spezifischen Drehungsvermögens durch die am Stickstoff hängenden sauerstoffhaltigen Gruppen allein erklärlich wird.

Es wäre eine Erklärung der Aminperoxydbildung auch nach der Oxoniumtheorie¹ möglich, nach welcher unter Umständen der Sauerstoff vierwertig auftreten kann. Die Oxonium-

base $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \rangle N = \text{O} \langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{H} \end{array} \\ R_3 \end{array}$ würde durch die Oxydation in ein

¹ Bayer und Villiger, Berl. Ber., 34, p. 2684.

»Oxoniumoxyhydrat« $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} \rangle N=O \langle \begin{array}{c} OH \\ OH \end{array}$ übergehen, wodurch

die frühere Asymmetrie in Symmetrie bezüglich der beiden Hydroxylgruppen übergeht und die Änderung, beziehungsweise Umkehrung der optischen Aktivität durch eine bloß am Stickstoff eintretende Veränderung erklärlich ist. Auch alle anderen Erscheinungen lassen sich aus dieser Formulierung erklären.

Die Ergebnisse bei Brucin und Strychnin veranlaßten die Ausdehnung der Versuche auch auf andere Amine mit der erforderlichen Konstitution, doch konnte in keinem weiteren Falle das Aminoxyd in ein Peroxyd übergeführt werden. Die Ursache dürfte in der Nichtbeständigkeit gegen die so intensive Einwirkung von hochkonzentriertem Wasserstoffsperoxyd liegen, wozu noch kommt, daß die Wasserstoffsperoxydkonzentration infolge des durch die Zersetzungsprodukte eintretenden Sauerstoffverbrauches nicht auf der benötigten Höhe erhalten werden kann. Bekanntlich sind gerade Brucin und Strychnin sehr widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe und dieser Resistenz des Kohlenstoffkernes ist in erster Linie die Möglichkeit einer Aminperoxydbildung zu danken.

Brucinperoxyd.

Zur Darstellung erwärmt man 10 g Brucin mit 300 cm^3 Wasserstoffsperoxyd (3%) durch eine Stunde auf dem lebhaft siedenden Wasserbad in einer flachen Schale und trägt nach und nach weitere 100 cm^3 Wasserstoffsperoxyd ein. Die Lösung ist nur wenig gelblich gefärbt und scheidet im Vakuum nach ungefähr 24 Stunden die Krystalle ab. Die Mutterlauge, aus welcher ungefähr zwei Drittel des ursprünglich verwendeten Brucins auskrystallisiert sind, enthält dann beiläufig 7% H_2O_2 und scheidet bei weiterer Konzentration im Vakuum nochmals Krystalle mit höherem Sauerstoffgehalt ab, welche später beschrieben werden. Durch systematische Versuche wurde ermittelt, daß einerseits ein entsprechender Überschuß an Wasserstoffsperoxyd nötig ist, andererseits durch genügend lange Zeit erwärmt werden muß, wobei die Konzentration des Wasserstoff-

superoxyds von selbst entsprechend erhöht wird. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs geschah nach dem Vorgang von Pictet durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die warme salzsaure und mit Bariumchlorid versetzte wässerige Lösung, Auskochen des Schwefeldioxyds und Wägen des gebildeten Bariumsulfats.

- I. Erwärmen von 5 g Brucin mit 50 cm³ H₂O₂ von 1·7⁰/₁₀ (zur Peroxyd-bildung nötige H₂O₂-Menge + 10⁰/₁₀) auf 60° bis eben zum Lösen, krystallisieren im Vakuum. 0·5533 g, vakuumtrocken, geben 0·3471 g BaSO₄.
- II. Erwärmen von 5 g Brucin mit 115 cm³ H₂O₂ von 3⁰/₁₀ auf dem siedenden Wasserbad durch 20 Minuten. Krystallisieren im Vakuum. 0·4138 g, vakuumtrocken, geben 0·2644 g BaSO₄.
- III. 10 g Brucin in 400 cm³ H₂O₂ von 3⁰/₁₀ auf dem Wasserbad gelöst. Eine Hälfte im Vakuum zur Krystallisation gebracht. 0·5191 g, vakuumtrocken, geben 0·4255 g BaSO₄.
- IV. Die andere Hälfte durch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann erst im Vakuum zur Krystallisation eingeengt. 0·4615 g, vakuumtrocken, geben 0·4529 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für 2 Atome Sauerstoff	Gefunden			
		I	II	III	IV
BaSO ₄	100·86	62·73	63·90	81·97	98·13

Die Krystalle des Brucinperoxyds wurden durch Absaugen und Waschen von anhängendem Wasserstoffsperoxyd befreit und sind in der Krystallform identisch mit den Krystallen von Brucinoxid. Die lufttrockenen Krystalle enthalten bei langsamer Krystallisation 4 Moleküle Krystallwasser, bei rascherem Auskrystallisieren infolge stärkerer Konzentration nur 3 Moleküle. Das vakuumtrockene Präparat hält 2 Moleküle Krystallwasser zurück.

- I. 0·4607 g, lufttrocken, verlieren im Vakuum 0·0338 g.
- II. 0·4780 g, » » » » 0·0342 g.
- III. 2·6840 g, » » » » 0·1058 g.
- IV. 3·9078 g, » » » » 0·1537 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $2\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I	II
H_2O	7·22	7·33	7·15
	Berechnet für H_2O aus $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		III	IV
H_2O	3·75	3·94	3·93

Das vakuumtrockene Präparat besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ und enthält 2 Atome aktiven Sauerstoff.

- I. 0·2473 g geben 0·5421 g CO_2 und 0·1438 g H_2O .
 II. 0·2097 g geben 0·4582 g CO_2 und 0·1244 g H_2O .
 I. 0·3339 g liefern 0·4025 g BaSO_4 .
 II. 0·2786 g liefern 0·2863 g BaSO_4 .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I	II
C.....	59·74	59·85	59·58
H.....	6·49	6·45	6·59
2 aktive O als BaSO_4 ...	100·86	104·85	102·76

Durch Erhitzen des vakuumtrockenen Präparats auf 100° oder Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol kann noch ein Molekül Wasser entfernt werden.

- I. 0·9157 g, vakuumtrocken, verlieren bei 100° 0·0368 g.
 II. 0·9913 g, vakuumtrocken, verlieren bei 100° 0·0359 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für H_2O aus $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I	II
H_2O	3·89	4·01	3·62

- I. Nach dem Trocknen bei 100° geben 0·2466 g 0·5608 g CO_2 und 0·1412 g H_2O . 0·3935 g liefern 0·3979 g BaSO_4 .
 II. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten, geben 0·2176 g 0·4936 g CO_2 und 0·1230 g H_2O . 0·3409 g liefern 0·3493 g BaSO_4 .

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{23}H_{26}N_2O_6 \cdot H_2O$	I	II
C.....	62·16	62·01	61·86
H.....	6·30	6·36	6·28
2 aktive O als Ba.SO ₄ ...	104·95	101·11	102·46

Durch Erhitzen auf 110° tritt weiterer, langsamer Gewichtsverlust ein, doch entweicht mit dem Wasser zugleich auch aktiver Sauerstoff. Daraus ist zu schließen, daß das letzte Wassermolekül enger gebunden ist, als einem Krystallwasser zukommt.

Das lufttrockene Brucinperoxyd zeigt bei langsamem Erhitzen gegen 115 bis 125° Erweichen und schaumiges Auftreiben; Schmelzen tritt erst später bei 202 bis 203° unter vollständiger Zersetzung ein. Bei sehr raschem Erhitzen erfolgt das Schäumen unter teilweisem Schmelzen etwas tiefer; um 115°. Das vakuumtrockene Peroxyd zeigt das Erweichen unter schaumigem Auftreiben erst bei ungefähr 135°, der eigentliche Schmelzpunkt liegt bei 202 bis 203° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Das Erweichen und schaumige Auftreiben bei 120, beziehungsweise 135° entspricht offenbar der Zersetzungstemperatur des Peroxyds zu Oxyd und Sauerstoff.

Das Brucinperoxyd ist in kaltem Wasser zu ungefähr 9% löslich, leichter in warmem Wasser. In wässriger Lösung erfolgt teilweise Dissoziation zu Brucinoxyd und Wasserstoffsperoxyd. Die Größe der Dissoziation ist von dem Lösungsverhältnis abhängig und wird durch Wasserstoffsperoxyd zurückgedrängt. Deshalb sind die aus einer wässrigen Lösung zuerst abgeschiedenen Krystalle ein Gemisch von dissoziiertem Brucinoxyd mit Peroxyd, die später erhaltenen Krystalle, die sich aus einer durch Dissoziation entstandenen Wasserstoffsperoxydlösung abschieden, sind reines Peroxyd. Dreiprozentiges Wasserstoffsperoxyd, welches in der Kälte nur 6% zu lösen vermag, hindert die Dissoziation vollständig. Daß der Sauerstoffverlust des Peroxyds nicht Abspaltung von elementarem Sauerstoff ist, geht daraus hervor, daß durch Kochen der wässrigen Lösung kein Verlust an aktivem Sauerstoff eintritt.

- I a. Lösung 1 : 10 in warmem Wasser. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle geben, vakuumtrocken, aus 0·4698 g 0·3731 g BaSO₄.
- I b. Die Mutterlauge des vorherigen Versuches im Vakuum weiterkrystallisieren lassen. 0·4248 g, vakuumtrocken, geben 0·4312 g BaSO₄.
- II. Lösung 1 : 6 in warmem Wasser. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle geben, vakuumtrocken, aus 0·4264 g 0·3628 g BaSO₄.
- III. Lösung 1 : 10 in dreiprozentigem Wasserstoffsperoxyd. Die ersten Krystalle geben, vakuumtrocken, aus 0·3635 g 0·3541 g BaSO₄.
- IV. 0·4350 g in 500 cm³ Wasser durch eine halbe Stunde gekocht. Erhalten 0·4335 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

		Berechnet für				
		<u>C₂₃H₂₆N₂O₆·H₂O+H₂O</u>				
2 aktive O als BaSO ₄		100·86				
		Gefunden				
		I a	I b	II	III	IV
2 aktive O als BaSO ₄		79·41	101·50	85·08	97·41	99·65

Alkohol und Chloroform lösen als nichtdissoziierende Lösungsmittel ohne Zersetzung, in Äther ist der Körper unlöslich. Entsprechend der Dissoziation bläut die wässrige Lösung augenblicklich Jodkalistärkekleister und liefert mit Äther und Chromsäure die Wasserstoffsperoxydreaktion. Die salzsaure Lösung färbt sich in kurzer Zeit rot, indem Chlor gebildet wird, das die bekannte Farbenreaktion verursacht.

Erwärmt man die wässrige Lösung des Brucinperoxyds mit Platinmohr, so entsteht unter lebhafter Sauerstoffentwicklung Brucinoxyd. Dieses besitzt die von Pictet und Jenny¹ angegebenen Eigenschaften bezüglich Krystallwassergehalt, Schmelzpunkt, Elementarformel und Gehalt an aktivem Sauerstoff und liefert keine Jodkalistärkereaktion. Die Bildung des Aminoxyds aus dem Peroxyd durch Platinmohr ist mit Rücksicht auf die Dissoziation leicht verständlich, indem durch die Zerstörung des dissoziierten Wasserstoffsperoxyds die Dissoziation schließlich vollständig werden muß.

Umgekehrt kann das Brucinoxyd durch überschüssiges Wasserstoffsperoxyd wieder in das Peroxyd übergeführt

¹ Berl. Ber., 40, p. 1172.

werden. Aus den Versuchen ergibt sich die schon früher betonte Notwendigkeit einer längeren Einwirkung bei erhöhter Temperatur, was einer chemischen Anlagerung entspricht, während die Aufnahme von Krystallwasserstoffsperoxyd schon durch Lösen eintreten könnte.

- I. 3 g Brucinoxyd mit 80 cm³ Wasserstoffsperoxyd von 3 0/10 in der Wärme eben gelöst und im Vakuum krystallisieren lassen. 0·4167 g, vakuumentrocknen, geben 0·3365 g BaSO₄.
- II. 3 g Brucinoxyd mit 80 cm³ Wasserstoffsperoxyd von 3 0/10 auf dem Wasserbad durch 1 Stunde erwärmt und im Vakuum krystallisieren lassen. 0·3021 g geben 0·3108 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₂₃H₂₆N₂O₆·H₂O+H₂O</u>	I	II
2 aktive O als BaSO ₄ ..	100·86	80·75	102·88

Die Feststellung der optischen Aktivität erfolgte wegen der in Wasser eintretenden Dissoziation in Lösung mit dreiprozentigem Wasserstoffsperoxyd, welches optisch inaktiv ist. Zwei gesondert hergestellte Präparate ergaben:

I. $c = 6\cdot04$, $l = 2\cdot2$ dm, $t = 21^\circ$, $\alpha = -0\cdot63^\circ$.

II. $c = 5\cdot60$, $l = 2\cdot2$ dm, $t = 20^\circ$, $\alpha = -0\cdot61^\circ$.

Daraus berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen:

$$\alpha_{[D]} = \text{I. } -5\cdot12^\circ, \text{ II. } -4\cdot95^\circ.$$

Für Brucinoxyd beträgt in wässriger Lösung $\alpha_{[D]} = -1\cdot63^\circ$ oder $-1\cdot66^\circ$.

Die Versuche der Salzbildung wurden mit Schwefelsäure ausgeführt, da Salzsäure wegen der Oxydation zu Chlor nicht brauchbar ist. Versetzt man eine wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so krystallisiert nur Brucinoxydsulfat aus, während die von den Krystallen getrennte Mutterlauge den ganzen »Peroxydsauerstoff« als Wasserstoffsperoxyd enthält. Aus einer angesäuerten Lösung in dreiprozentigem Wasserstoffsperoxyd scheidet sich neben wenig unverändertem Peroxyd hauptsächlich Brucinoxydsulfat aus; der Schwefelsäuregehalt des Salzes ist etwas geringer, hingegen der Gehalt an aktivem Sauerstoff größer als die Berechnung. Wird aber

die Wasserstoffsuperoxydkonzentration der Lösung über 6% erhöht, so enthalten die abgeschiedenen Krystalle nur ungefähr die Hälfte der berechneten Schwefelsäure, dafür aber um die Hälfte mehr aktiven Sauerstoff, als dem Brucinoxydsulfat entspricht. Das Brucinperoxyd vermag als solches keine Salze zu bilden, erst das durch Dissoziation entstandene Aminoxyd reagiert mit der Säure. Wird die zur Salzbildung erforderliche Dissoziation erschwert, so kann dadurch die Reaktion mit der Säure zum Teil gehindert werden. Die analytischen Bestimmungen erfolgten in der Weise, daß einmal die Schwefelsäure als solche mit Bariumchlorid in salzsaurer Lösung gefällt wurde und das andere Mal die Bestimmung der Gesamtmenge Bariumsulfat nach dem Behandeln mit Schwefeldioxyd erfolgte. Die Differenz entspricht dem Gehalt an aktivem Sauerstoff.

- I. Vakuumtrockene Krystalle aus der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung in Wasser. 0·3183 g geben direkt 0·1435 g BaSO_4 , 0·4575 g geben nach Einwirkung von SO_2 0·3998 g BaSO_4 .
- II. Vakuumtrockene Krystalle aus der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung in dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd. 0·3566 g geben direkt 0·1504 g BaSO_4 , 0·4580 g geben nach der Einwirkung von SO_2 0·4415 g BaSO_4 .
- III. u. IV. Vakuumtrockene Krystalle aus der mit überschüssiger H_2SO_4 versetzten Lösung in Wasserstoffsuperoxyd von 6% (und 8%). 0·3652 g geben direkt 0·1223 g BaSO_4 (0·4370 g geben 0·1156 g BaSO_4). 0·3723 g geben nach der Einwirkung von SO_2 0·3782 g BaSO_4 (0·4486 g geben 0·4329 g BaSO_4).

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Gefunden			
		I	II	III	IV
H_2SO_4 als BaSO_4	45·86	45·08	42·17	33·48	26·45
Aktiver O als BaSO_4	45·86	42·30	54·23	68·11	70·05

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd werden dem Peroxyd die beiden locker angelagerten Sauerstoffatome vollständig entzogen, wobei als Zwischenprodukt das Aminoxyd entsteht. Man kann dies in alkoholischer Lösung feststellen, wobei ein Gemisch der schwer löslichen Sulfate des Brucinoxyds und der Base ausfällt. Zur wässerigen Lösung setzt man zweckmäßig Salzsäure und Bariumchlorid zu, da sich sonst ein nicht näher untersuchter, unlöslicher, amorpher Körper abscheidet. Die aus

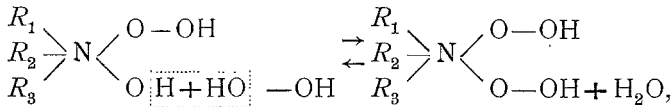
dem Peroxyd zurückerhaltene, vom aktiven Sauerstoff freie Base ergab bei der Untersuchung, daß sie in vakuumtrockenem Zustand die Zusammensetzung des Brucins besitzt, aber sich durch etwas höheren Krystallwassergehalt (16·82 und 17·04% gegen 15·45% bei krystallwasserhaltigem Brucin), Schmelzpunkt (krystallwasserhaltig bei 79 bis 80°, wobei gegen 130° Erweichen merklich ist) und das spezifische Drehungsvermögen ($\alpha_{[D]}$ = -112·3 in Chloroformlösung) unterscheidet. Das ganze Verhalten weist darauf hin, daß ein Gemisch von Brucin mit hauptsächlich Allobrucin zurückerhalten wurde. Die Umlagerung des Brucins über das Peroxyd zu Allobrucin wird verständlich, wenn man die zur Bildung des Allobrucins¹ führende Reaktion durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromcyan an Stickstoff mit der hier erfolgten Anlagerung und Wiederabspaltung von Sauerstoff vergleicht. Jedenfalls erfolgt aber im letzteren Falle die Umlagerung zu Allobrucin erst bei der Abspaltung, da Allobrucinperoxyd und Brucinperoxyd verschiedene Körper sind.

Aus der Mutterlauge, nach dem Abscheiden der Hauptmenge von Brucinperoxyd, lassen sich durch weiteres Einengen im Vakuum Krystalle erhalten, welche mehr als den für Peroxyd berechneten Gehalt an aktivem Sauerstoff enthalten. Der Gehalt wurde bei verschiedenen Präparaten etwas schwankend gefunden und betrug im höchsten Falle 140·36% als BaSO₄. Durch Umkrystallisieren aus dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd wird das Peroxyd mit dem entsprechenden Sauerstoffgehalt erhalten. Offenbar liegt in diesen Körpern eine mehr oder minder vollständige Krystallverbindung von Wasserstoffsuperoxyd an Stelle eines Wassermoleküls mit dem Peroxyd vor. Die Verbindung C₂₃H₂₆N₂O₆·H₂O + H₂O₂ würde 3 aktive Sauerstoffatome enthalten, entsprechend 146·2% BaSO₄, auch stimmt die Verbrennungsanalyse annähernd auf ein solches, Krystallwasserstoffsuperoxyd und Krystallwasser enthaltendes Brucinperoxyd.

Man könnte das Entstehen eines solchen, 3 aktive Sauerstoffatome enthaltenden Körpers auch in der Weise erklären,

¹ Monatshefte für Chemie, 31, p. 1.

daß das Aminperoxyd $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \rangle N \langle \begin{matrix} O-OH \\ OH \end{matrix}$ durch Wasserstoffsperoxyd weiter oxydiert wird nach



wonach die Formel $C_{23}H_{26}N_2O_7 \cdot H_2O + H_2O$ zu schreiben wäre. Ein solcher Körper kann aller Voraussicht nach in Lösung nur bei großem Gegendruck von Wasserstoffsperoxyd beständig sein, so daß schon dreiprozentige Wasserstoffsperoxydkonzentration den Zerfall nicht mehr zu hindern vermag.

Strychninperoxyd.

Die Bildung des Strychninperoxyds erfolgt viel schwieriger, da dieses ein bedeutend stärkeres Bestreben zur Dissoziation in Wasserstoffsperoxyd und Strychninoxid besitzt als das Brucinperoxyd. Die Konzentration des Wasserstoffsperoxyds muß mindestens 14% erreichen, wenn das Peroxyd frei von Aminoxyd auskrystallisieren soll. Direkt aus dem Strychnin läßt sich das Peroxyd nur schwierig gewinnen, da Strychnin weniger widerstandsfähig gegen Wasserstoffsperoxyd ist als Brucin und sich schon beim Auflösen von Strychnin in Wasserstoffsperoxyd Gelbfärbung einstellt. Diese, die Färbung verursachenden Verunreinigungen müssen durch Krystallisieren entfernt werden, da sie später die Erzielung der nötigen Konzentration des Wasserstoffsperoxyds verhindern. Zweckmäßig erwärmt man daher die nach dem Lösen von Strychnin in Wasserstoffsperoxyd erhaltenen und abgepreßten Krystalle, die ein Gemisch von Aminoxyd mit Aminperoxyd sind, neuerdings mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd ($5 g + 250 cm^3 H_2O_2$ von 3%), bis die Lösung auf mindestens 14% Wasserstoffsperoxyd konzentriert ist. Da beim Abkühlen rascheres Auskrystallisieren des schwer löslichen Strychninperoxyds eintritt, kann die Konzentration nicht im Vakuum erzielt werden.

Die erhaltenen Krystalle des Strychninperoxyds sind etwas gelblich gefärbt und in der Krystallform identisch mit denen

des Strychninoxids. Sie besitzen in lufttrockenem Zustand 4 Moleküle Krystallwasser, von denen 2 Moleküle im Vakuum abgegeben werden.

- I. 1·2712 g verlieren im Vakuum 0·1181 g.
- II. 1·2483 g verlieren im Vakuum 0·1169 g.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für 2 H ₂ O aus <u>C₂₁H₂₂N₂O₄·2H₂O+2H₂O</u>	Gefunden	
		I	II
H ₂ O	8·21	9·31	9·36

Das vakuumtrockene Strychninperoxyd besitzt die Zusammensetzung C₂₁H₂₂N₂O₄·2H₂O und enthält 2 Atome aktiven Sauerstoff.

- I. 0·2249 g geben 0·5120 g CO₂ und 0·1273 g H₂O.
- II. 0·2189 g geben 0·4992 g CO₂ und 0·1252 g H₂O.
- I. 0·3623 g liefern 0·3950 g BaSO₄.
- II. 0·4187 g liefern 0·4615 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₁H₂₂N₂O₄·2H₂O</u>	Gefunden	
		I	II
C	62·68	62·08	62·19
H	6·46	6·29	6·35
2 aktive O als BaSO ₄ ..	115·92	109·02	110·22

Die in vakuumtrockenem Zustand verbliebenen beiden Moleküle Krystallwasser lassen sich auch durch Erhitzen auf 100 oder 110° nicht abspalten, man erzielt durch andauerndes Erhitzen auf 110° höchstens eine geringe Gewichtsabnahme, die aber einem Sauerstoffverlust entspricht.

Das Strychninperoxyd schmilzt in lufttrockenem und vakuumtrockenem Zustand bei langsamem Erhitzen bei 178° unter Aufschäumen und Zersetzung, bei sehr raschem Erhitzen höher, bei 183°. Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als Strychninoxid (Strychninperoxyd zu 1·2%, Strychninoxid zu 1·8%), wobei fast vollständige Dissoziation eintritt. In Alkohol ist es ziemlich leicht, schwerer in Chloroform löslich, wobei diese Lösungsmittel keine Wasserstoffsperoxydabspaltung

bewirken. Die wässrige Lösung bläut augenblicklich Jodkalistärke und gibt mit Chromsäure-Äther Wasserstoffsperoxydreaktion.

In wässriger Lösung erfolgt, wie früher erwähnt, fast vollständige Dissoziation zu Wasserstoffsperoxyd und Strychninoxid. Dreiprozentige Wasserstoffsperoxydlösung vermag die Dissoziation nur auf die Hälfte zurückzudrängen, während die Dissoziation bei Brucinperoxyd vollständig gehindert wird.

- I. Lösung 1 : 10 in warmem Wasser. Die abgeschiedenen Krystalle geben vakuumtrocken aus 0·2856 g 0·2109 g BaSO₄.
- II. Lösung 1 : 10 in warmem Wasserstoffsperoxyd von 3⁰/₁₀. Die Krystalle geben vakuumtrocken aus 0·3224 g 0·2927 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₄ ·2H ₂ O	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	I	II
Aktiver O als BaSO ₄ .	115·92	66·57	73·84	90·78

Dem starken Dissoziationsbestreben entspricht die Notwendigkeit, die Wasserstoffsperoxydkonzentration der auskrystallisierenden Lösung bedeutend höher zu halten als wie bei Brucinperoxyd. Damit steht auch in Zusammenhang, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Strychninperoxyd nur das Sulfat des Strychninoxids erhalten wird, ohne daß auch durch sehr große Wasserstoffsperoxydkonzentration ähnlich wie bei Brucinperoxyd eine teilweise Verhinderung der Dissoziation und damit der Salzbildung möglich wäre.

Strychninperoxyd ist rechtsdrehend, während Strychnin und Strychninoxid ($\alpha_{[D]} = -1\cdot75^\circ$) die Ebene des polarisierten Lichtes nach links drehen. In zwei getrennt hergestellten Präparaten wurde unter Verwendung von 95prozentigem Alkohol als Lösungsmittel bestimmt:

- I. $c = 2\cdot77$, $l = 2\cdot2$ dm, $t = 20^\circ$, $\alpha = +0\cdot58^\circ$.
- II. $c = 4\cdot18$, $l = 2\cdot2$ dm, $t = 20^\circ$, $\alpha = +0\cdot90^\circ$.

Daraus berechnet sich eine spezifische Drehung:

$$\alpha_{[D]} = \text{I. } +9\cdot5^\circ, \quad \text{II. } +9\cdot7^\circ.$$

Eine Krystallanlagerung von inaktivem Wasserstoffsperoxyd an linksdrehendes Strychninoxyd könnte die Umkehrung der Polarisierung nicht erklären.

Das Strychninoxyd ist, so wie Brucinoxyd zu Brucinperoxyd, das Zwischenglied bei der Bildung des Aminperoxyds. Davon wurde auch bei der Darstellung Gebrauch gemacht. Umgekehrt kann das Brucinperoxyd in wässriger Lösung durch Erwärmen mit Platinmohr in das Strychninoxyd übergeführt werden.

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd werden beide aktive Sauerstoffatome abgespalten, die erhaltene Base ist nach der Verbrennungsanalyse und den festgestellten physikalischen Konstanten unverändertes Strychnin. Es mag erwähnt werden, daß auch die Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromcyan an Strychnin im Gegensatz zu Brucin zu keiner Umwandlung in eine isomere Base führte.