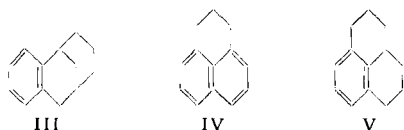
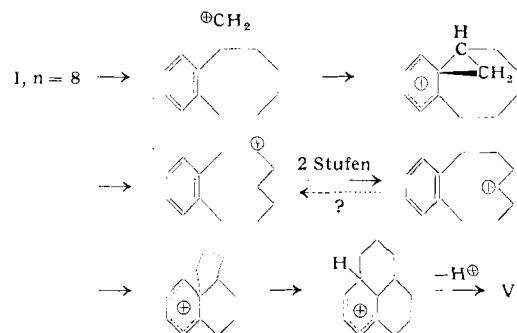


Der Verdacht einer transannularen Cyclisierung von I,  $n=8$  zu 2,3-Benzo-bicyclo-[1.3.3]-nonen III wurde durch Synthese eines Vergleichspräparats widerlegt.



Überraschenderweise lieferte die Permanganat-Oxydation des Solvolys-Kohlenwasserstoffs Benzol-1.2.3-tricarbonsäure. Die Dehydrierung mit Palladiumkohle gab kristallisiertes Perinaphthan IV; Fp und UV-Absorption sowie die Fp des Pikrats und Trinitrobenzols stimmten mit authentischen Präparaten überein. Die Eigenschaften des Ketons  $C_{13}H_{14}O$  sind die des Tetrahydro-perinaphthanons, so daß für den Kohlenwasserstoff nur die Formel V bleibt. Das IR-Spektrum bewies die Identität.

Wie hat man sich die Bildung des Tetrahydro-perinaphthans V bei der Formolyse von I,  $n=8$  vorzustellen? Das Formelschema skizziert eine Arbeitshypothese:



Die im 9-gliedrigen Ring sehr geringe Neigung, die Koordinationszahl eines trigonalen Zentrums zu erhöhen, verhindert eine Reaktion des Carbonium-Ions mit dem nur schwach nucleophilen Lösungsmittel. Von der Konstitutionsermittlung des bei der Hydrolyse von I,  $n=8$  entstehenden Carbinols versprechen wir uns die Klärung. Eingegangen am 6. Mai 1957 [Z 464]

## Partielle katalytische Hydrierung von quartären Pyridinium- und Isochinolinium-Salzen

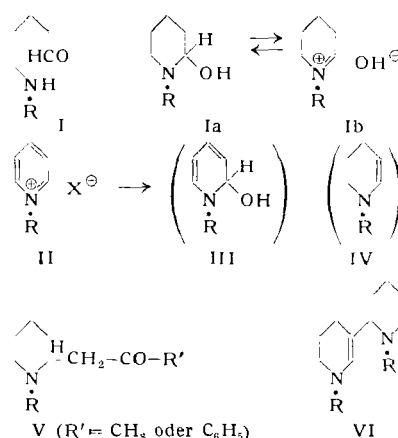
Von Prof. Dr. CLEMENS SCHÖPF,  
Dipl.-Chem. G. HERBERT, Dr. R. RAUSCH und Dipl.-Chem.  
G. SCHRÖDER

Institut für organische Chemie der T. H. Darmstadt

Lösungen der in der tautomeren Form Ia (bzw. Ib) reagierenden  $\omega$ -Alkylamino-valeraldehyde (I) sind bisher immer durch Verseifung der entsprechenden, synthetisch nur umständlich zugänglichen Acetale<sup>1)</sup> oder durch Reduktion der N-Alkyl-piperidone<sup>2)</sup> dargestellt und zu Synthesen verwendet worden. Wir haben gefunden, daß sich Lösungen, die die Verbindungen I (bzw. Ia oder b) enthalten, sehr leicht und in den meisten Fällen mit guter Ausbeute darstellen lassen, wenn man die durch Anlagerung von Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten oder Toluolsulfonsäureestern an Pyridin leicht und quantitativ erhältlichen N-Alkyl-pyridiniumsalze II in wäßriger oder alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwa 1 Äquivalent Alkali bei niedriger Temperatur der katalytischen Hydrierung am besten mit Raney-Nickel unterwirft und die Hydrierung nach Aufnahme der für 2 Mol Wasserstoff berechneten Menge unterbricht<sup>3)</sup>. Im allgemeinen, insbes. beim Arbeiten in methanolischer Lösung, verlangsamt sich die Hydrierungsgeschwindigkeit an dieser Stelle merklich.

Formal stellt sich die Reaktion als eine katalytische Hydrierung der beiden Doppelbindungen der Pseudobasen III der N-Alkyl-pyridiniumsalze II dar. Die Bildung solcher, wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht in Substanz isolierbarer Pseudobasen aus II muß man aus Analogie z. B. zum Verhalten der Salze des Cotarnins und Hydrastinins gegen Alkali und wegen der leichten Oxydierbarkeit der N-Alkyl-pyridiniumsalze mit alkalischen Oxydationsmitteln

zu N-Alkyl- $\alpha$ -pyridonen<sup>4)</sup> annehmen. Daß Verbindungen der Konstitution Ia bzw. Ib in den so durch alkalische, partielle Hydrierung gewonnenen wäßrigen oder alkoholischen Lösungen vorliegen, läßt sich auf zweierlei Weise nachweisen.



Bei Zusatz von  $\beta$ -Ketosäuren wie Acet- oder Benzoyl-essigsäure entstehen unter zellmöglichen Bedingungen in Analogie zu der Umsetzung von  $\Delta^1$ -Piperidein mit diesen Säuren<sup>5)</sup> in etwa 60proz. Ausbeute, bezogen auf das quartäre Pyridiniumsalz die entsprechenden, in  $\alpha$ -Stellung substituierten N-Alkyl-piperidine der Formel V<sup>1, 2)</sup>, aus N-Methyl-pyridiniumsalzen also das Methyl-isopelletierin (V;  $R=R'=CH_3$ ) bzw. das N-Methyl- $\alpha$ -phenacyl-piperidin (V;  $R=CH_3$ ,  $R'=C_6H_5$ ). Verbindungen dieses Typs sind so ausgehend vom Pyridin sehr leicht zugänglich geworden.

Beim Aufarbeiten der Hydrierungslösung durch Zusatz von mehr Alkali und Äusäthern wird z. B. aus N-Methyl-pyridiniumsalzen an Stelle der erwarteten, Ia entsprechenden Anhydrosäure der Formel IV, in 70proz. Ausbeute eine Base  $C_{12}H_{22}N_2$  der Konstitution VI ( $K_{p13}$  124°C) erhalten. Diese schon mehrfach beschriebene<sup>6)</sup> Verbindung bildet sich offenbar durch eine spielend leicht erfolgende und daher nicht zu vermeidende Aldol-Kondensation zwischen dem Aldehydammoniak Ia und der reaktionsfähigen Methylengruppe in Ib und anschließenden Übergang in die Anhydrobase VI. Löst man die Base VI in Säuren und kondensiert diese Lösung unter zellmöglichen Bedingungen z. B. mit Acetessigsäure, so reagiert sie unter Zerfall in 2 Mol Ia bzw. Ib; aus 1 Mol der Base VI werden dementsprechend 88% der für die Bildung von 2 Mol berechneten Menge an Methyl-isopelletierin erhalten. Über weitere auffallende Reaktionen der Base werden wir später berichten.

Für das Gelingen der Hydrierung ist es im übrigen wesentlich, daß man wegen der Zersetzlichkeit alkalischer Lösungen von II unter Kühlung auf 0–5°C und mit einem Katalysator arbeitet (mit Raney-Nickel oder auch mit Palladiumhydroxyd auf Bariumsulfat), der einerseits so rasch hydriert, daß die Selbstzersetzung der Pseudobase III nicht in Erscheinung tritt, andererseits aber auch wieder nicht so rasch, daß die Hydrierung ohne merkliche Verlangsamung bis zur Endstufe der N-Alkyl-piperidine durchgeht.

Auch N-Alkyl-isochinoliniumsalze VII lassen sich unter diesen Bedingungen partiell hydrieren. Die auf Zusatz von Alkali entstehenden Pseudobasen müssen hier die Konstitution VIII haben, weil bei der Oxydation alkalischer Lösungen von z. B. N-Methyl-isochinoliniumsalzen das Isochinolon der Formel IX entsteht<sup>7)</sup>. Der nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff in der Hydrierungslösung vorliegenden Substanz kann aber nicht die Konstitution einer Dihydro-Verbindung von VIII zukommen. Aus der Lösung wird nämlich bei der Kondensation mit Benzoylessigsäure nicht das dann zu erwartende N-Methyl-1-phenacyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin X, sondern die isomere 3-Phenacyl-Verbindung XI erhalten, deren Konstitution wir durch Reduktion zur sauerstoff-freien Verbindung und durch deren Synthese bewiesen haben.

Hieraus folgt, daß in der partiell hydrierten Lösung die Pseudobase der Formel XIIa bzw. das entsprechende quartäre Salz XIIb vorliegen muß, und weiter, daß die Hydrierung quartärer Isochinoliniumsalze in alkalischer Lösung so verlaufen muß, daß in der im Gleichgewicht vorliegenden Pseudobase VIII nicht etwa die Doppelbindung hydriert, sondern daß die Hydroxy-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt wird unter Bildung der Anhydrobase

<sup>1)</sup> E. Anet, G. K. Hughes u. E. Ritchie, Nature [London] 164, 501 [1949]; Austral. J. Sci. Res., Ser. A 3, 336, [1950]; nach Chem. Zbl. 1952, 7344; vgl. R. Lukeš u. J. Kovář, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 27, 1317 [1956].

<sup>2)</sup> F. Galinovsky, A. Wagner u. R. Weiser, Mh. Chem. 82, 551 [1951]; R. Lukeš u. J. Kovář, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 19, 1215, 1227 [1954].

<sup>3)</sup> Das Verfahren ist Gegenstand der Patentanm. K 22551 IVc/12p vom 14. Juni 1954.

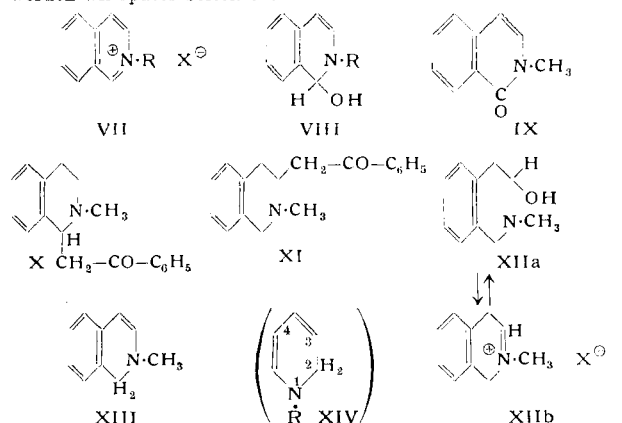
<sup>4)</sup> H. Decker u. A. Kaufmann, J. prakt. Chem. [2] 84, 432 [1911].

<sup>5)</sup> C. Schöpf, diese Ztschr. 61, 31 [1949]; G. Dummer, Diplomarbeit T. H. Darmstadt 1950.

<sup>6)</sup> Vgl. F. Galinovsky, A. Wagner u. R. Weiser, Mh. Chem. 82, 553, 558 [1951] sowie Lukeš u. Kovář<sup>2)</sup>.

<sup>7)</sup> H. Decker, J. prakt. Chem. [2] 47, 37 [1893]; E. Bamberger u. W. Frew, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 205 [1894].

XIII<sup>8)</sup>, die bei der weiteren Verarbeitung der Lösung in das Gleichgewicht zwischen XIIa- und XIIb übergeht. Über den Übergang von XII in den Substanzen VI analoge dimere Verbindungen werden wir später berichten.



Für den Mechanismus der Hydrierung quartärer Pyridiniumsalze in alkalischer Lösung folgt entsprechend, daß zunächst auch hier die durch die Nachbarschaft des Stickstoffs und der Doppelbindungen gelockerte Hydroxy-Gruppe in III durch Wasserstoff ersetzt wird unter Bildung des unter unseren Bedingungen nicht faßbaren Zwischenprodukts XIV, das dann an der 3,4-ständigen Doppelbindung weiter hydriert wird zu der Anhydrobase IV, die schließlich in Ia bzw. Ib bzw. in VI übergeht.

Das neue Verfahren ermöglicht es, in denkbar einfacher Weise Lösungen von äußerst reaktionsfähigen Verbindungen des Typs Ia bzw. XIIa darzustellen, die sich unter mildesten Bedingungen mit beliebigen Substanzen mit genügend reaktionsfähigen Wasserstoff-Atomen kondensieren lassen. Wir sind damit beschäftigt, das Gebiet nach verschiedenen Richtungen weiter auszubauen. Das Verfahren ist u. a. auch von J. Thesing bei einer neuen Synthese der Verbindung XV verwandt worden<sup>9)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Vereinigung von Freunden der T. H. Darmstadt danken wir für die Unterstützung der vorstehenden Arbeit.

Eingegangen am 25. April 1957 [Z 462]

<sup>8)</sup> Sie läßt sich in diesem Falle als i.V. destillierbares Öl isolieren und ist identisch mit der von H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 32, 960 [1949] aus N-Methyl-isocholinoliniumjodid mit LiAlH<sub>4</sub> dargestellten Verbindung.

<sup>9)</sup> J. Thesing, H. Ramloch, C. H. Wittersinn u. F. H. Funk, diese Ztschr. 68, 387 [1956].

## Ein zweiter Schwefel-haltiger Stoff aus dem Milchsaff von Calotropis procera

Von Prof. Dr. G. HESSE und  
Dipl. Chem. G. LETTENBAUER

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Unter den Giftstoffen des Ushari, des zu Pfeilgiften benutzten Milchsaffes von *Calotropis procera*, ist das Usharin ohne Zweifel der interessanteste. Es gehört zu den wenigen Steroiden, die Stickstoff enthalten, und es hat überdies Schwefel in organischer Bindung. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind beide Heteroatome in einem Thiazolin- $\Delta^3$ -System der glykosidischen Komponente angegliedert<sup>1)</sup>.

Usharin ist mit 0,8 % auch mengenmäßig der wichtigste Giftstoff im Milchsaff, aus dem insgesamt 2,4 % Herzgifte kristallisiert werden können. Durch Papierechromatographie konnte nun im Roh-Usharin ein Begleiter gefunden werden, dessen Menge im Milchsaff auf 14 % des Usharins geschätzt wird (K. Mix). Zur Anreicherung eignet sich die Chromatographie an saurem Aluminiumoxyd, Akt. IV (M. Woelm, Eschwege). Da er hier, wie auf dem Papierstreifen, stets vor dem Usharin erscheint, nennen wir ihn vorläufig „Vorusharin“. Zur Reindarstellung ist diese Methode aber wenig geeignet. Eine gute Reinigung gelang erst durch Anwendung von Girard-Reagenz, das von T. Reichstein in die Isolierung der Herzgifte eingeführt wurde.

Sowohl Usharin wie Vorusharin reagieren mit Girard-Reagens T. Ersteres wird dabei jedoch gespalten, während Vorusharin aus dem löslichen Hydrazone unverändert regeneriert werden kann. Nachdem aus einem solchen Ansatz die ersten Kristalle der neuen Substanz isoliert worden waren, gelang es in der Folge immer, sie direkt durch Animpfen der geeigneten Fraktionen aus der Tonerdssäule, die im Papierechromatogramm erkannt wurden, zu erhalten.

Das Vorusharin bildet farblose Kristallnadeln, Fp 165 °C,  $[\alpha]_D^{20}$  in Äthanol  $-80,6 \pm 3,5^\circ$ . Die Analyse paßt gut auf die Zusammensetzung C<sub>33</sub>H<sub>47</sub>O<sub>3</sub>NS, die wir noch mit Vorbehalt angeben. Der Schwefel ist in ihm wesentlich fester gebunden als im Usharin; Plumbit-Lösung scheidet auch beim Kochen keine Spur von Bleisulfid ab. Das UV-Spektrum läßt neben dem Butenolid-Maximum (218 m $\mu$ , log  $\epsilon = 4,2$ ) noch ein zweites schwächeres Maximum bei 305 m $\mu$  (log  $\epsilon = 2,7$ ) erkennen, das in der Lage einer Aldehyd-Gruppe an C<sub>10</sub> entspricht. (Strophanthidin 305 m $\mu$ , log  $\epsilon = 1,4$ ). Die Höhe der Extinktion verlangt aber jedenfalls noch weitere Gruppen, die in diesem Bereich absorbieren. Auch die Bildung eines Oxims ist gesichert.

Eingegangen am 25. April 1957 [Z 463]

<sup>1)</sup> G. Hesse u. H. W. Gamp, Chem. Ber. 85, 933 [1952]; F. Asinger, M. Thiel u. E. Pallas, Liebigs Ann. Chem. 602, 37 [1957].

## Versammlungsberichte

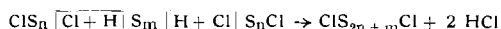
### Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten in Münster/Westf.

vom 1. bis 3. April 1957

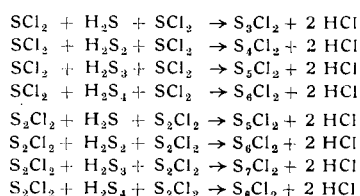
am 1. April

F. FEHÉR, Köln: Über die homologe Reihe der Chlorsulfane (gemeinsam mit Lisellore Meyer, K. Naused, S. Ristić und Helmut Weber).

Höhere Schwefel-Homologen des SCl<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entstehen durch eine unter HCl-Abspaltung verlaufende Kondensation zwischen Sulfanen H<sub>2</sub>S<sub>m</sub> und Chlorsulfanen S<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub>. Diese Reaktion, die im allgemeinen zu Homologen-Gemischen führt, läßt sich durch Anwendung eines großen Überschusses an Chlorsulfan so leiten, daß direkt nahezu formelreine höhere Chlorsulfane nach



entstehen. Die Verunreinigung des Produktes ClS<sub>2n+m</sub>Cl durch Weiterreaktion ist vernachlässigbar, da im wesentlichen die im großen Überschuß vorliegende Ausgangskomponente S<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>S<sub>m</sub> reagiert. Unter Verwendung der flüchtigen und deshalb leicht entfernbaren Komponenten SCl<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden nach:



die Chlorsulfane S<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub> mit n = 3–8 in guter Reinheit und Ausbeute synthetisiert.

Die Ramanspektren und die physikalisch-chemischen Konstanten der Produkte beweisen eindeutig ihre Individualität und zeigen, daß es sich um konstitutionell gleichartige Glieder einer homologen Reihe kettenförmiger Verbindungen handelt.

Die Stoffe wurden auch durch chemische Umsetzungen charakterisiert. Mit p-Tolylsulfonaten entstanden bekannte, bereits anderweitig dargestellte höhere Sulfide. Umsetzungen mit Hg(SCN)<sub>2</sub> ergaben höhere Homologe in der Reihe der Cyansulfane. Aus S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH wurde Diäthylpentasulfid erhalten. Interessant ist die Synthese höherer Polythionsäuren, die durch Papierechromatographie charakterisiert werden konnten. U. a. konnte dabei die Identität des Weitzschen Hexathionats mit der von Stamm und Goehring dargestellten, von Weitz als „Pseudo-hexathionat“ bezeichneten Verbindung bewiesen werden. Weiter läßt sich das Reaktionsprinzip für die Darstellung definierter Bromsulfane S<sub>n</sub>Br<sub>2</sub> sowie höherer Sulfane H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> anwenden.

Sicher sind die höheren Chlorsulfane wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Handhabung präparativ gut verwendbar.

A. DORNOW, Hannover: Eine hydrierende Spaltung von C–C-Bindungen.

Einheitlich verlaufende hydrierende Spaltungen von C–C-Bindungen wurden bei mehreren Vertretern einer Körperklasse bisher nicht beobachtet. Solche Spaltungen gelingen mit Hilfe von Lithium-aluminiumhydrid.