

Die weitere Steigerung der Ausbeute an Keten wird dadurch erschwert, daß bei größeren Keten-Konzentrationen die Zerfalls-Erscheinungen stärker

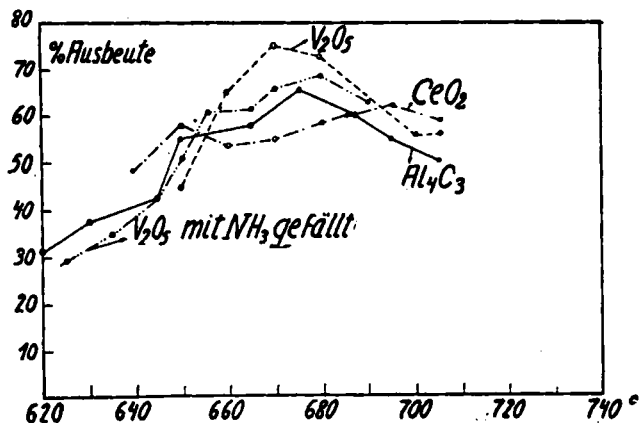


Fig. 2.

Keten-Ausbeute in Abhängigkeit von der Reaktions-Temperatur.

werden. Diese können nur dadurch zurückgedrängt werden, daß man einen großen Aceton-Überschuß durchsetzt, der das gebildete Keten vor weiterem Zerfall schützt. Eine weitere Verlustquelle liegt in der Neigung des Ketens, sich zu polymerisieren. Das rekondensierte Aceton enthält stets merkbare Anteile an Polymerisat, die beim abermaligen Verdampfen einen harzartigen Rückstand bilden. Errechnet man aus dem Methan-Gehalt der Reaktionsgase die Menge des gebildeten Ketens nach der Gleichung: $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = \text{CH}_2:\text{CO} + \text{CH}_4$, so ist die auf diesem Wege errechnete Keten-Ausbeute um ca. 10% höher als die durch Titration mit Lauge ermittelte. Dieser Verlust ist auf die Bildung von Polymerisationsprodukten zurückzuführen.

217. Hermann Leuchs, Gustav Schlempp und Walter Baur: Die Beziehung der Brucin- zu den Strychnin-sulfonsäuren; Oxy- dation von quartären Bruciniumsalzen. (Über Strychnos-Alkaloide, LXVII. Mitteil.).

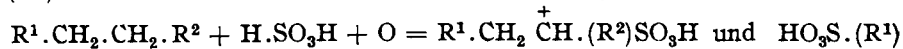
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juni 1932.)

Vor 24 Jahren ist ein eigenartiges Verfahren¹⁾ beschrieben worden, nach dem man Strychnin und Brucin sulfonieren kann. Es besteht in der Einwirkung von schwefliger Säure auf die Alkaloide bei Gegenwart von Mangandioxyd und liefert in quantitativer Ausbeute ein Gemisch von Isomeren. Daraus konnten beim Brucin 4 Stoffe $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (I–IV), beim Strychnin 3 Säuren $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (I–III) und ein Hydrat davon

¹⁾ H. Leuchs u. W. Schneider, B. **41**, 4393 [1908], **42**, 2681 [1909], **45**, 3686 [1912]; H. Leuchs u. W. Geiger, B. **42**, 3067 [1909], **44**, 3049 [1911].

(IV) isoliert werden. Die Reaktion wurde durch Oxydation nach dem Schema



$\overset{+}{CH} \cdot CH_2 \cdot R^2 + H_2O$ erklärt, das je 2 stereo- und strukturisomere Formen ergeben kann. Eine Substitution des Benzolkerns kam kaum in Frage. Wir möchten das nochmals betonen, weil die Entstehung dieser Säuren zu Unrecht als einer der Gründe für das Vorliegen des Benzolringes angeführt²⁾ wird. In der üblichen Weise werden diese Alkaloide wohl sulfierbar sein, jedoch sind definierte Produkte nicht bekannt. Aber bestimmt können so keine 4 Isomeren entstehen. Denn im Strychnin gibt es nur 4, im Brucin nur 2 aromatische H-Atome, und unsere Sulfonsäuren nehmen genau wie zuvor aromatische Substituenten auf, die aus Brucin etwa eine Nitrogruppe, die aus Strychnin diese ebenfalls oder 2, dazu noch Brom, oder Brom allein, oder 2 Chloratome³⁾. Ferner reagieren auch Brom- und Nitro-strychnin mit Braunstein und schwefliger Säure zu Gemischen von Sulfonsäuren, die noch nicht näher untersucht sind.

Einen weiteren Grund gegen Benzol-sulfonsäuren mußte der Hanssen-Abbau des aromatischen Kernes ergeben. Zugleich sollte er den Eintrittsort der SO_3H -Gruppe näher festlegen und die Beziehungen und Zusammengehörigkeit der Isomeren aus Brucin und Strychnin klären.

Die Säuren aus Brucin wurden ohne weiteres mit Chromsäure oxydiert, die aus Strychnin zuerst durch Nitrierung und Reduktion in Amino-sulfonsäuren verwandelt, weil nur dann, wie beim Amino-strychnin⁴⁾ gezeigt wurde, ein einigermaßen glatter Abbau erfolgt.

Man oxydierte also zunächst Amino-strychnin-sulfonsäure I mit 24 Äqu. Chromtrioxyd und konnte in der Tat gegen 40 % S-haltige Krystalle isolieren. Es lag aber ein Gemisch vor. Seine Zerlegung ergab 30 % der Säure $C_{17}H_{19}O_5N_2 \cdot SO_3H$ mit $\alpha = -82^\circ$ und 70 % $C_{16}H_{19}O_4N_2 \cdot SO_3H$ mit $\alpha = -185^\circ$. Es handelt sich demnach um das Dioxo-nucin-sulfonsäure-I-Hydrat und die Carboxy-aponucin-sulfonsäure I. Die Verwandlung der C_{17} - in die C_{16} -Säure ging auch hier glatt nach unserem Verfahren mit Hilfe von Perhydrol⁵⁾, das die Gruppe $CO \cdot CO_2H \cdot NH \cdot CO$ (a) zu $CO_2H \cdot CO_2 \cdot NH \cdot CO$ abbaut.

Bei der Brucin-sulfonsäure I lieferte die Oxydation mit 31 Äquiv. Chromsäure ein ähnliches Krystall-Gemenge und dessen Trennung wieder die C_{17} - und C_{16} -Säuren I, die durch Drehung, Krystallform usf. identifiziert wurden.

Diese Versuche beweisen erneut, daß SO_3H nicht im aromatischen Kern gebunden sein kann, von dem beim Abbau ja nur $CO \cdot CO_2H$ bzw. CO_2H übrig bleibt, und ergeben die strukturelle und sterische Zusammengehörigkeit der als I bezeichneten Sulfonsäuren aus Brucin und Strychnin mit $\alpha = -241^\circ$ und -233° . Nach der gleichen Methode werden zurzeit die übrigen Isomeren untersucht. Bei den Säuren II liegen schon befriedigende Ergebnisse vor.

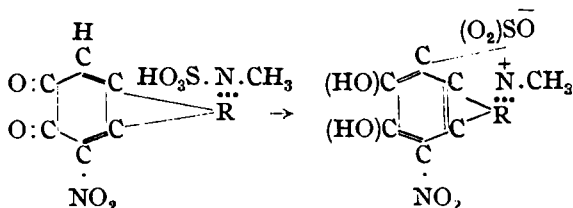
Abgeschlossen sind aber Versuche, bei denen ein schwarzvioletter Stoff $C_{21}H_{21}O_7N_3(CH_3) \cdot SO_3H$ in ähnlicher Weise oxydiert wurde. Er entsteht

²⁾ R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1910, 305, Bakerian Lecture, Proceed. Roy. Soc. 130, 437 [1931]. ³⁾ H. Leuchs u. P. Boll, B. 43, 2362 [1910].

⁴⁾ H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 62, 2146 [1929].

⁵⁾ H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 63, 1052 [1930].

aus dem quartären Salz *N*-Methyl-kakothelin mit Natriumsulfit⁶⁾. Die schweflige Säure ist darin selbst mit konz. Schwefelsäure nicht nachweisbar, daher komplex gebunden, und zwar so, daß zugleich infolge dieser Bindung die Nitro-chinon- in die Nitro-hydrochinon-Anordnung übergegangen ist:



Diese Verbindung gab mit Chromsäure schwefel-freie Stoffe, die mit Perchlorsäure krystallisiert abgeschieden die Zusammensetzung $C_{17}H_{22}O_6N_2(CH_3).ClO_4$ und $C_{16}H_{20}O_4N_2(CH_3).ClO_4$ hatten. Es handelt sich also um die quartären (b) *N*-Methyl-perchlorate der Wieland- und der Hanssen-Säure. Sie wurden durch Oxydation auch aus Brucin-dimethylsulfat erhalten, konnten ferner aus Carboxy-aponucin über das bekannte Methylbetain und aus dem Silbersalz der Wieland-Säure mit Methyljodid dargestellt werden.

Ihre Entstehung aus dem Stoff $C_{21}H_{21}O_7N_3(CH_3).SO_3H$ macht die Bindung der schwefligen Säure an den aromatischen Kern höchst wahrscheinlich.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von Gustav Schlempp.)

Sulfonsäure I des Dioxo-nucin-Hydrats und des Carboxy-aponucins.

4.27 g Amino-strychnin-sulfonsäure I ($1/100$ Mol.) in 120 ccm 3.6-*n*. H_2SO_4 oxydierte man mit 40 ccm 6-*n*. CrO_3 4 Stdn. bei 40–95°. Man isolierte nach Versetzen mit Ammoniak und Baryt, Eindampfen mit Überschuß davon und genaues Ausfällen 1.64 g farblose Krystalle.

Es lag ein Gemisch vor, nach der Drehung von -155° , von $7/10$ C_{16} - und $3/10$ C_{17} -Säure. Die Trennung durch Auskochen mit 10 Tln. Wasser ist unsicher, weil die an sich heiß löslichere C_{17} -Säure dabei meist auch eine schwer lösliche Form bildet. Deshalb läßt man besser langsam krystallisieren, schlämmt die leichten rechtwinkligen Blättchen (C_{17} -Körper) von den schweren Prismen ab und reinigt dann durch Auskochen mit Wasser. Die Blättchen gingen mit 10 Tln. Wasser von 100° in derbe Körner mit 13.8 % Wasser (120°, 15 mm) über, die sich in 30–40 Tln. lösten. Beim Abkühlen kam die alte Form, die sich bei 20° 1 : ≈ 250 löst:

Verlust 95°, 15 mm: 20%, 120°: 21.1% i. g. Ber. für 6 H_2O 20.8 %.

$C_{17}H_{20}O_8N_2S$ (412). Ber. C 49.52, H 4.85, S 7.77. Gef. C 49.39, H 4.76, S 7.57.

$[\alpha]_D^{20} = -82.3^\circ/d$ I.) $-81.6^\circ/d$ II.) (0.4 % in H_2O).

Durch Behandlung der Blättchen mit 3.3 Äquiv. Barytwasser und Perhydrol, wobei unter Erwärmung Carbonat fiel, Eingießen in heiße $n/10$ - H_2SO_4 , Versetzen mit Schwefeldioxyd und Eindampfen im Vakuum gewann man

⁶⁾ B. 51, 1383 [1918], 52, 2206 [1919], 55, 3937 [1922].

den C_{16} -Körper zumeist direkt, den Rest nach Entfernen der Schwefelsäure. Ebenso kann man auch das ursprüngliche Gemenge unter Verlust der C_{17} in die einheitliche C_{16} -Säure glatt überführen. Diese kam aus 25 Tln. Wasser von 100^0 in einseitig domatischen, kürzeren oder längeren Säulen.

Verlust bei 95^0 (u. 125^0), 15 mm: 8.6—8.9 %. Ber. für $2H_2O$ 8.6 %.

$C_{16}H_{20}O_7N_2S$ (384). Ber. C 50.0, H 5.21, Gef. C 50.13, 49.7, H 5.37, 5.2.

$[\alpha]_D^{20} = -185^0/d$ I.), $-185.6^0/d$ II.), $-184^0/d$ III.).

Die Oxydation von Brucin-sulfonsäure I mit 29 und 31 Äquiv. Chromsäure gab 40—50 % d. Th. an den gleichen Stoffen. Man zerlegte das Gemisch wie zuvor und gewann derbe Prismen mit $-183^0/d$ und Blättchen: $[\alpha]_D^{20} = -82.5^0/d$.

Oxydation von Brucin-dimethyl-sulfat

(Bearbeitet von Walter Baur).

10.4 g ($1/50$ Mol.) behandelte man in 500 ccm 3.6-n. H_2SO_4 mit 24 g Chromsäure (36 OH) zuerst bei 20^0 , schließlich über Nacht bei 90^0 . Wie sonst isolierte man ein sauer reagierendes Harz, das mit 10 ccm $n-HClO_4$ 2.5 g Krystalle abschied; das Filtrat gab noch 0.18 g und 0.12 g. Die erste Fraktion kam aus 10 ccm warmem Wasser in rhombischen, auch sechsseitigen, derben Tafeln: 2 g und 0.3* g.

Ber. für $1H_2O$ 4.12, Gef. 3.8, 3.7, 4.2* %.

$C_{17}H_{23}O_8N_2Cl$ (418.5). Ber. C 48.74, H 5.50, N 6.69.

Gef. „ 48.64, 48.92, „ 5.57, 5.63, „ 6.85, 6.62.

Aus 2-n. Säure fiel das Salz in derben Prismen. Schmp. gegen 240^0 (unt. Zers.).

$[\alpha]_D^{18} = -1.72^0 \times 200/4.37 \times d = -78.7^0/d$ I.), $-79.6^0/d$ II.), $-79.3^0/d$ III.).

Die 0.18 g gaben ebenfalls Tafeln, die 3.6 % verloren, die letzten 0.12 g aber dünne Blättchen, deren Verlust bei 100^0 10.7 % und deren Drehung $+46.3^0/d$ war. Danach lag das unten beschriebene Salz $C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl$ vor.

Oxydation des violetten Nitro-hydrochinon-methylsulfits⁷⁾.

5.5 g Sulfite ($1/100$ Mol.) löste man in 20 ccm Schwefelsäure und fällte es mit 200 ccm Wasser wieder als feines Pulver, das, mit 36.5 ccm 6-n. CrO_3 (22 OH) versetzt, sofort in Lösung ging. Man hielt 5 Stdn. bei $60-100^0$. Das isolierte Harz gab aus 3 ccm 2-n. $HClO_4$ zuerst 0.55 g Krystalle, die aus Wasser als derbe, meist domatische Prismen kamen:

Verlust: 3.7 %; gef. C 48.50, H 5.6; $\alpha = -78.5^0$.

Nach dem Absaugen der 0.55 g fielen noch 0.5 g, die sich aus 2 ccm Wasser in Form dünner, rechtwinkliger Blättchen abschieden: 0.33 g.

Ber. für $3H_2O$ 10.4, Gef. 9.9, 10.4, 9.5 % (100^0 , 15 mm).

$C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl$ (464.5). Ber. C 46.52, H 5.38, Gef. C 46.35, 46.47, H 5.48, 5.33.

$[\alpha]_D^{18} = +1.03^0 \times 200/4.13 \times d = +49.9^0/d$ I.), $+47.5^0/d$ II.).

Semicarbazon: Beim Eindampfen des reinen Salzes (oder des Gemisches) mit 1.5 Mol. Semicarbazidsalz entwich Salzsäure, und der feste Rest gab mit wenig Wasser 50 % Krystalle, die man aus 10 Tln. zu schiefen Prismen, auch 4- und 5-seitigen Täfelchen umlöste.

⁷⁾ B. 46, 3047 [1913].

Kaum Verlust bis 125° im Vakuum.

$C_{19}H_{26}O_5N_3(ClO_4)$ (503.5). Ber. C 45.28, H 5.16, N 13.90. Gef. C 45.01, H 5.50, N 14.0.

$[\alpha]_D^{25} = -0.14^\circ \times 100/0.462 \times d = -30.2^\circ/d$ I.), $-29.5^\circ/d$ II.).

Das Oxim wurde ebenso gewonnen und mit wenig $n-HClO_4$ ausgefällt. Man löste das Salz aus heißem Wasser zu Tetraedern um.

Ber. für $2H_2O$: 6.98. Gef. 7.2, 7.4 % (100°, 15 mm).

$C_{18}H_{26}O_{10}N_3Cl$ (479.5). Ber. C 45.04, H 5.42, N 8.75.

Gef. „ 45.37, 44.78, „ 5.63, 5.53, „ 9.09.

Methylperchlorat aus der Wieland-Säure.

0.66 g der Säure in 20 ccm Wasser erhitzte man in brauner Flasche mit 0.55 g Silbercarbonat und Glasperlen 1 Stde. auf 90° und filtrierte heiß. In der Kälte und beim Einengen im Exsiccator krystallisierte reichlich Silber-salz, das man in 20 ccm Methanol mit 2 ccm Methyljodid 1 Stde. kochte. Man filtrierte und verseifte den Rest bei 100° mit 10 ccm $n_{10}-H_2SO_4$. Dann entfernte man Reste von Jod und die Schwefelsäure und nahm endlich in 0.8 ccm 2-n. $HClO_4$ auf. Bei 0° kamen 0.15 g rechtwinklige Blättchen.

Ber. für $3H_2O$ 10.4 %. Gef. 10.8 % (100°, 15 mm).

$C_{18}H_{26}O_{10}N_3Cl$ (464.5). Ber. C 46.52, H 5.38. Gef. C 46.85, H 5.53.

$[\alpha]_D^{25} = 0.28^\circ \times 100/0.64 \times d = +42.8^\circ/d$.

Methylbetain des Carboxy-apo-nucins.

Das Salz $C_{16}H_{20}O_4N_2(CH_3).ClO_4$ zersetzte man mit 1 Mol. $n-KOH$ und entfernte das Kaliumperchlorat mit Methanol. Durch Umlösen des Betains daraus gewann man schräg abgeschnittene Blättchen⁸⁾, die bei 250° (unt. Zers.) schmolzen. Angabe⁸⁾: 250–252°.

$C_{17}H_{22}O_4N_2 + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.17 %. Gef. H_2O 9.81 %.

In Wasser war $[\alpha]_D^{25} = -1.25^\circ \times 100/1.33 \times d = -94^\circ/d$ statt -94° ⁸⁾ und -92.6° .

Das Methylbetain wurde auch mit Diazo-methan aus Carboxy-apo-nucin⁸⁾ dargestellt und ins Perchlorat verwandelt: 0.3 g gaben mit 1 ccm 2-n. $HClO_4$ 0.15 g rhombische Tafeln.

Gef.: H_2O 3.97%; $[\alpha]_D^{25} = -79.4^\circ/d$.

⁸⁾ H. Wieland u. Münster, A. 480, 47 [1930].