

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

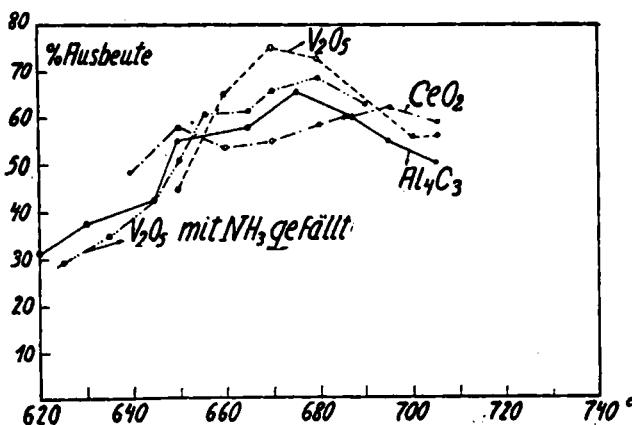


Fig. 2.

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 merkliche 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:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{CH}_2\text{:CO} + \text{CH}_4$ , 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; Oxydation 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 Verfahren<sup>1)</sup> beschrieben worden, nach dem man Strychnin und Brucin sulfonieren kann. Es besteht in der Einwirkung von schwefriger Säure auf die Alkaloide bei Gegenwart von Mangandioxid und liefert in quantitativer Ausbeute ein Gemisch von Isomeren. Daraus konnten beim Brucin 4 Stoffe  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$  (I—IV), beim Strychnin 3 Säuren  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$  (I—III) und ein Hydrat davon

<sup>1)</sup> 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  $R^1.CH_2.CH_2.R^2 + H.SO_3H + O = R^1.CH_2^+CH.(R^2)SO_3H$  und  $HO_3S.(R^1)^+CH.CH_2.R^2 + H_2O$  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 angeführt<sup>2)</sup> 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 Sulfosäuren 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 Chloratome<sup>3)</sup>. Ferner reagieren auch Brom- und Nitro-strychnin mit Braunstein und schwefliger Säure zu Gemischen von Sulfosäuren, die noch nicht näher untersucht sind.

Einen weiteren Grund gegen Benzol-sulfosäuren 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-sulfosäuren verwandelt, weil nur dann, wie beim Amino-strychnin<sup>4)</sup> gezeigt wurde, ein einigermaßen glatter Abbau erfolgt.

Man oxydierte also zunächst Amino-strychnin-sulfosäure 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  $C_{17}H_{19}O_5N_2.SO_3H$  mit  $\alpha = -82^\circ$  und 70 %  $C_{18}H_{19}O_4N_2.SO_3H$  mit  $\alpha = -185^\circ$ . Es handelt sich demnach um das Dioxo-nucin-sulfosäure-I-Hydrat und die Carboxy-aponucin-sulfosäure I. Die Verwandlung der  $C_{17}$ - in die  $C_{18}$ -Säure ging auch hier glatt nach unserem Verfahren mit Hilfe von Perhydro<sup>5)</sup>, das die Gruppe  $CO.CO_2H NH.CO$  (a) zu  $CO_2H|CO_2|NH.CO$  abbaut.

Bei der Brucin-sulfosäure I lieferte die Oxydation mit 31 Äquiv. Chromsäure ein ähnliches Krystall-Gemenge und dessen Trennung wieder die  $C_{17}$ - und  $C_{18}$ -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  $CO.CO_2H$  bzw.  $CO_2H$  übrig bleibt, und ergeben die strukturelle und sterische Zusammengehörigkeit der als I bezeichneten Sulfosäuren aus Brucin und Strychnin mit  $\alpha = -241^\circ$  und  $-233^\circ$ . Nach der gleichen Methode werden zurzeit die übrigen Isomeren untersucht. Bei den Säuren II liegen schon befriedigende Ergebnisse vor.

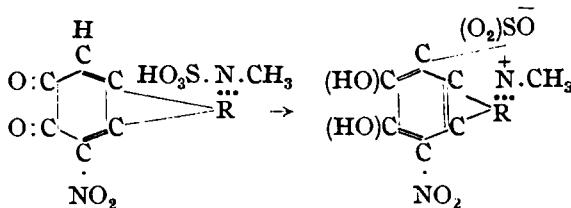
Abgeschlossen sind aber Versuche, bei denen ein schwarzvioletter Stoff  $C_{21}H_{21}O_7N_3(CH_3).SO_3H$  in ähnlicher Weise oxydiert wurde. Er entsteht

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

<sup>4)</sup> H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 62, 2146 [1929].

<sup>5)</sup> H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 63, 1052 [1930].

aus dem quartären Salz *N*-Methyl-kakothelin mit Natriumsulfit<sup>6)</sup>). 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 Methylbetaein 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  $40-95^\circ$ . 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  $-155^\circ$ , 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  $100^\circ$  in derbe Körner mit 13.8% Wasser ( $120^\circ$ , 15 mm) über, die sich in 30-40 Tln. lösten. Beim Abkühlen kam die alte Form, die sich bei  $20^\circ$  1 :  $\sim 250$  löst:

Verlust  $95^\circ$ , 15 mm: 20%,  $120^\circ$ : 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.

$[\alpha]_D^{20} = -82.3/d$  I.)  $-81.6/d$  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 Schwefelkohlenstoff und Eindampfen im Vakuum gewann man

<sup>6)</sup> 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° in einseitig domatischen, kürzeren oder längeren Säulen.

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

$C_{18}H_{20}O_8N_2S$  (38.4). 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°, schließlich über Nacht bei 90°. Wie sonst isolierte man ein sauer reagierendes Harz, das mit 10 ccm n-HClO<sub>4</sub> 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 sechseitigen, derben Tafeln: 2 g und 0.3\* g.

Ber. für 1  $H_2O$  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° (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° 10.7% und deren Drehung +46.3°/d war. Danach lag das unten beschriebene Salz  $C_{18}H_{25}O_{10}N_2Cl$  vor.

### Oxydation des violetten Nitro-hydrochinon-methylsulfits<sup>7)</sup>.

5.5 g Sulfit ( $1/_{100}$  Mol.) löste man in 20 ccm Schwefelsäure und füllte 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°. Das isolierte Harz gab aus 3 ccm 2-n. HClO<sub>4</sub> 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 3  $H_2O$  10.4. Gef. 9.9, 10.4, 9.5% (100°, 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.).

Semicarbazone: 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 schießen Prismen, auch 4- und 5-seitigen Täfelchen umlöste.

<sup>7)</sup> 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.  
 $[\alpha]_D^{20} = -0.14^0 \times 100/0.462 \times d = -30.2^0/d$  I.),  $-29.5^0/d$  II.).

Das Oxim wurde ebenso gewonnen und mit wenig *n*-HClO<sub>4</sub> ausgefällt. Man löste das Salz aus heißem Wasser zu Tetraedern um.

Ber. für 2H<sub>2</sub>O: 6.98. Gef. 7.2, 7.4% (100°, 15 mm).

$C_{18}H_{26}O_1N_3Cl$  (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 Silbersalz, 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dann entfernte man Reste von Jod und die Schwefelsäure und nahm endlich in 0.8 ccm 2-*n*. HClO<sub>4</sub> auf. Bei 0° kamen 0.15 g rechtwinklige Blättchen.

Ber. für 3H<sub>2</sub>O 10.4%. Gef. 10.8% (100°, 15 mm).

$C_{18}H_{26}O_1N_2Cl$  (464.5). Ber. C 46.52, H 5.38. Gef. C 46.85, H 5.53.

$[\alpha]_D^{20} = 0.28^0 \times 100/0.64 \times d = +42.8^0/d$ .

### Methylbetain des Carboxy-apo-nucins.

Das Salz  $C_{18}H_{20}O_4N_2(CH_3)_2ClO_4$  zersetzte man mit 1 Mol. *n*-KOH und entfernte das Kaliumperchlorat mit Methanol. Durch Umlösen des Betains daraus gewann man schräg abgeschnittene Blättchen<sup>8)</sup>, die bei 250° (unt. Zers.) schmolzen. Angabe<sup>8)</sup>: 250—252°.

$C_{17}H_{22}O_4N_2 + 2H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 10.17%. Gef. H<sub>2</sub>O 9.81%.

In Wasser war  $[\alpha]_D^{20} = -1.25^0 \times 100/1.33 \times d = -94^0/d$  statt  $-94^0$ <sup>8)</sup> und  $-92.6^0$ .

Das Methylbetain wurde auch mit Diazo-methan aus Carboxy-apo-nucin<sup>8)</sup> dargestellt und ins Perchlorat verwandelt: 0.3 g gaben mit 1 ccm 2-*n*. HClO<sub>4</sub> 0.15 g rhoimbische Tafeln.

Gef.: H<sub>2</sub>O 3.97%;  $[\alpha]_D^{20} = -79.4^0/d$ .

<sup>8)</sup> H. Wieland u. Münster, A. 480, 47 [1930].