

nommen, mit Äther gefällt und aus Wasser umkristallisiert. Zers.-Pkt. 310—312°.

0.1449 g Sbst.: 0.1055 g AgJ.

$C_{13}H_{28}N_2$ . Ber. J 39.04. Gef. J 39.36.

Die mit  $Ag_2O$  hergestellte quartäre Base spaltet sich beim Destillieren, einerlei ob mit oder ohne Zusatz von Alkali gearbeitet wird<sup>9)</sup>, so gut wie ausschließlich unter Abgabe von Methylalkohol. Für das in der üblichen Weise isolierte tertiäre Amin fanden wir:

Sdp.  $12$  91°,  $d_4^{20} = 0.8604$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +72.8^{\circ}$ .

0.0307 g Sbst.: 2.02 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{12}H_{25}N$ . Ber. N 7.64. Gef. N 7.65.

Das Pikrat schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 176°.

Destilliert man das Amin im  $CO_2$ -Strom mit sirupöser Phosphorsäure, so geht ein Öl über, das zur Hälfte aus unveränderter Base, zur Hälfte aus einem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  besteht. Nach der Trennung mit Hilfe verd.  $H_2SO_4$  fanden wir für den Kohlenwasserstoff:

Sdp.  $760$  154—157°,  $d_4^{20} = 0.8153$ ,  $n_D^{20} = 1.4548$ , Mol.-Refrakt. ber. für  $C_{10}H_{18}$  45.95, gef. 45.71.

0.0284 g Sbst.: 0.0902 g  $CO_2$ , 0.0327 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}$ . Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 86.62, H 12.88.

Der Geruch ist unangenehm petroleum-ähnlich. Aus den physikalischen Daten geht hervor, daß die Verbindung von der durch Halogenwasserstoff-Entzug entstehenden sicher verschieden ist; unentschieden bleibt aber die Frage, ob nicht beide Kohlenwasserstoffe Gemische darstellen. Dafür spricht beim Kohlenwasserstoff vom Sdp. 175° die Lichtbrechung ( $n_D^{20} = 1.4655$ , Mol.-Refrakt. ber. für  $C_{10}H_{18}$  45.95, gef. 45.29), beim Isomeren vom Sdp. 153—157° die Tatsache, daß  $\frac{1}{2}$  Mol. Brom glatt ohne  $HBr$ -Entwicklung aufgenommen wird, bei weiterem Zusatz jedoch  $HBr$ -Abgabe beginnt. Es wird wohl für das Studium des Doppelring-Systems des Camphers nicht ohne Interesse sein, der Frage nach der Konstitution und dem Bildungs-Mechanismus der beiden Kohlenwasserstoffe weiter nachzugehen.

---

## 289. Hermann Leuchs, Hans Beyer und Helmut Schulte Overberg: Über Versuche mit Methoxymethyl-dihydro-neo-brucidin und -strychnidin. Über die Dekahydrierung des Strychnidins (Über Strychnos-Alkaloide, LXXVI. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 28. August 1933.)

Die Methyläther der Überschrift sind durch Einwirkung von Kali in Methanol auf Brucidin- bzw. Strychnidin-dimethylsulfat<sup>1)</sup> erhalten worden. Dabei erfolgt am b-N-Atom Öffnung eines Ringes nach dem Schema  $(CH_3.SO_4)(CH_3) : \ddot{N} - CH_2 \rightarrow CH_3 \cdot \ddot{N} | (CH_3O).CH_2$ , und zugleich wird die Lückenbindung nach einer anderen Stelle verschoben, tritt Übergang in die „Neoform“ ein. Diese Bindung ist beim Brucidin-Derivat  $C_{25}H_{34}O_4N_2$

<sup>9)</sup> vergl. J. v. Braun, W. Teuffert u. K. Weissbach, A. 472, 121 [1929].

<sup>1)</sup> Gulland, W. H. Perkin, R. Robinson, R. Clemo, Journ. chem. Soc. London 1927, 1642, 1647, 1602, 1654.

durch Permanganat in Aceton<sup>1)</sup> oxydiert worden und 2 isomere Produkte  $C_{25}H_{34}O_6N_2$ , vielleicht Diketone, haben sich in 30-proz. Ausbeute isolieren lassen. Durch Behandlung des Methyläthers selbst mit Chromsäure konnten wir in geringer Menge ein Produkt als gut krystallisiertes Perchlorat  $C_{19}H_{28}O_5N_2 \cdot HClO_4$  erhalten, das durch Abbau des aromatischen Kerns entstanden ist und wohl als Methoxymethyl-dihydro-neo-dioxo-nucidinhydrat zu bezeichnen ist.

Die katalytische Hydrierung des  $C_{25}$ -Äthers nach Adams gab als Endprodukt den Stoff  $C_{25}H_{36}O_4N_2$ , der bisher nur durch elektrolytische Reduktion<sup>1)</sup> dargestellt ist. Ein vermeintliches Nitro-methoxymethyl-dihydro-neo-brucidin<sup>1)</sup> erwies sich als das um  $CH_2$  ärmere *N*-Methyl-neo-brucidiniumnitrat mit nur 2 Methoxylen. Die Wirkung der verd. Salpetersäure hatte also bloß in der Abspaltung von Methanol bestanden, und das zugefügte starke Alkali hatte einfach das quartäre Nitrat ausgesalzen. Perchlorsäure fällte entsprechend ein Salz mit nur 2 N-Atomen.

Auch das sog. Dioxy-methoxymethyl-dihydro-neo-brucidin (Z-Form oder Z-Y-Gemisch) haben wir mit Chromsäure oxydiert. Wir gewannen in einer Menge von 25% schöne Krystalle vom Schmp.  $230^0$ , die  $+228^0$  drehten. Nach ihrer Formel  $C_{19}H_{28}O_6N_2$  müssen sie ohne Abspaltung des 3. Methoxyls in einer der Bildung des Dioxo-nucidins ähnlichen Weise entstanden sein und können vielleicht auch aus dieser Base mit Dimethylsulfat und Methanol-Kali dargestellt werden. Das Produkt wäre demnach als das Dioxy-methoxymethyl-neo-dihydro-dioxo-nucidin anzusehen, und entsprechend zeigte es Keton-Reaktionen. Mit Hydroxylamin setzte es sich zu einem Monoxim um, gab ein Monosemicarbazone und nahm, katalytisch oder nach Clemmensen hydriert, 2 H-Atome auf. Der so gewonnene Stoff enthält wohl die Gruppe  $CH(OH)\cdot CO\cdot N(a)\cdot CH_2$ . Bemerkenswert ist dabei, daß die der C : C-Bindung angefügten 2 O-Atome bei diesen Reaktionen passiv bleiben, obwohl sie nach der Theorie der englischen Chemiker als Ketogruppen vorhanden sein sollten.

Der weitere Abbau der Anordnung  $CO\cdot CO\cdot N(a)\cdot CH_2$  durch Barium-peroxyd zu  $CO_2H$  |  $CO_2$  |  $NH\cdot CH_2$  verlief nicht glatt, immerhin wurde deutlich Kohlendioxyd abgespalten.

Die Permanganat-Oxydation des Methoxymethyl-neo-dihydrostrychnidins in Aceton-Lösung scheint noch nicht ausgeführt zu sein. Wir arbeiteten ähnlich wie beim Brucidin-Derivat und konnten aus den harzigen Produkten mit Perchlorsäure in 60-proz. Ausbeute ein gut krystallisiertes Salz isolieren. Es hatte die analoge Formel  $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot HClO_4$  und schien einheitlich zu sein, so daß hier Isomere entweder nicht entstanden oder in der Mutterlauge geblieben sind. Die  $CrO_3$ -Oxydation müßte dasselbe Produkt geben wie das oxydierte Brucidin-Derivat; der Versuch wurde nicht ausgeführt.

Die schon erwähnte katalytische Reduktion des Methyläthers  $C_{25}H_{34}O_4N_2$  aus Brucidin ließ sich kaum über die Dihydrierung hinausführen. Ganz anders verhielt sich das Methoxymethyl-neo-dihydro-strychnidin. Hier erfolgte nach schnellem Verbrauch von  $H_2$  bei  $20-60^0$  eine stetige Absorption von weiteren 3 Wasserstoff-Molekülen. Man gewann das Produkt als Salz  $C_{23}H_{38}O_2N_2 \cdot 2 HClO_4$  und daraus die freie, bei  $120^0$  schmelzende Base, die keine Reaktion mit Eisenchlorid mehr zeigte, und die als

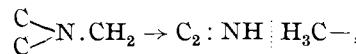
Methoxymethyl-dekahydro-strychnidin anzusehen ist. Also auch bei dem Derivat des Strychnidins wird die bei der Base selbst beobachtete, erheblich größere Neigung zur Reduktion des aromatischen Kernes offenbar.

Beim Strychnidin geht sie indes, wie der eine von uns inzwischen mit Hrn. Schulte Overberg gesichert hat, noch weiter und in anderer Richtung. Es ist schon erwähnt<sup>2)</sup>, daß der Verbrauch 4.4 Mol. Wasserstoff statt der für Oktahydro-strychnidin erwarteten 4 Mol. betragen habe, und daß die Isolierung der freien Okta-Base nicht glatt verlaufen war. Dies kommt daher, daß das hydrierte Alkaloid bisher harzig geblieben ist, und allein die im Roh-Perchlorat enthaltenen Beimengungen wenig krystallisierte Basen lieferten. Um diese völlig zu erfassen, wurde die Hauptmenge der Okta-Base als Diperchlorat entfernt und das Filtrat sofort mit Alkali und Chloroform zerlegt. Beim Aufnehmen von dessen Inhalt in Aceton blieben dann 33–36% feste Stoffe, die unscharf vor 215–245° schmolzen, während sich im Aceton noch harzige Okta-Base befand.

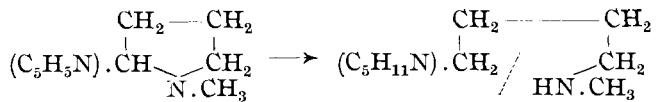
Aus dem vorliegenden Gemisch fester Alkaloide ließen sich durch Auswaschen mit Chloroform gegen 16% des eingesetzten Strychnidins als scharf bei 264–265° (im Vak.) schmelzender Stoff mit  $\alpha = -62^\circ/d$  rein gewinnen; auch der Rest schien überwiegend aus ihm zu bestehen. Durch mühsame Fraktionierung aus Alkohol wurde aber eine weitere Base rein abgeschieden: sie schmolz bei 269–271° (im Vak.) und hatte, ebenfalls in Chloroform,  $+22^\circ/d$ .

Die Analyse der -- Base ergab die Formel  $C_{21}H_{34}ON_2$  eines Dekahydrostrychnidins. Ihr Diperchlorat war nach Form, Krystallwasser und der Drehung von  $+28^\circ/d$  verschieden von dem beschriebenen gereinigten Salz der Okta-Base mit  $\alpha = +16^\circ/d$ . Das Gleiche war der Fall bei den mit Jodmethyl erhaltenen Dijodmethylaten  $C_{21}H_{34}ON_2$ ,  $2CH_3J$  und  $C_{21}H_{32}ON_2$ ,  $2CH_3J$ .

Die Umsetzung mit Methyljodid läßt die Frage erheben, in welcher Weise die 2 weiteren H-Atome aufgenommen sind: dafür bestehen 2 Möglichkeiten: Spaltung am b-N-Atom nach dem Schema



für die als Analogie die Oktahydrierung des Nicotins<sup>3)</sup> anzuführen ist:



In diesem Falle hätte mit Jodmethyl auch das Dijodmethylat einer N-Methyl-Base oder ein Hydrojodid davon entstehen können.

Die andere mögliche Reaktion ist die Hydrierung der Äthergruppe (a)  $N \cdot CH_2 \cdot CH - O - CH_2 \cdot CH_2$  etwa zu  $N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \mid CH_3 \cdot CH_2 -$ .

Eine sichere Entscheidung konnte die Acetylierung bringen. Dabei gewann man nun ein Monoderivat, das ein Diperchlorat mit  $\alpha = +63^\circ$  bildete.

<sup>2)</sup> H. Leuchs u. H. Schulte Overberg, B. 66, 954 [1933].

<sup>3)</sup> Windus u. Marvel, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2543 [1930]; Harlan u. Hixon, ebenda 52, 3385 [1930].

Dies spricht dafür, daß keine N-, sondern eine O-Acetyl-Verbindung vorliegt, weil sonst nur ein Monoperchlorat denkbar ist.

Die nur in geringer Menge rein isolierte  $\pm$ -Base ( $269-271^0$ ) hatte ebenfalls die Formel  $C_{21}H_{34}ON_2$ . Wir haben aber nicht feststellen können, ob sie ein Hydroxyl oder die NH-Gruppe enthält. Das erste halten wir für wahrscheinlich, da ja verschiedene strukturelle und sterische, auch *cis-trans*-Ring-Isomere möglich sind.

Wir vermuten, daß auch etwa weiter vorhandene feste Basen der Formel  $C_{21}H_{34}ON_2$  entsprechen, da das Mehr an Wasserstoff-Verbrauch von 40-50% solche Stoffe erwarten läßt. Daß die letzte Stufe der Hydrierung nicht zu 100% erreicht wird, liegt offenbar daran, daß dies nur so lange geschieht, als noch andere Gruppen hydriert werden.

Diese Versuche müßten noch in einigen Punkten ergänzt werden. Da uns Hr. E. Späth (Wien) aber in freundlicher Weise mitgeteilt hat, daß sich sein Mitarbeiter Hr. Bretschneider seit längerer Zeit mit dem gleichen Problem beschäftigt, veröffentlichen wir die bisherigen Ergebnisse in der Meinung, selbst zur Ausarbeitung der von uns gefundenen und zuerst beschriebenen Reaktion verpflichtet und berechtigt zu sein.

Für die Gewährung eines Stipendiums an Hrn. Dr. H. Beyer sind wir der Justus-Liebig-Gesellschaft zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von Hans Beyer.)

#### Methoxymethyl-dihydro-neo-brucidin.

1. Hydrierung nach Adams: Sie führte bei der in 1 Mol  $n/10$ -HCl oder in 10 Molen  $n$ -HCl gelösten Base sehr schnell unter Aufnahme von  $H_2$  zu dem bisher nur elektrolytisch gewonnenen Tetrahydro-Derivat<sup>1)</sup>, ging dann aber auch in der Wärme und mit neuem Katalysator kaum weiter. Das Produkt schmolz bei  $133-135^0$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -7.6^0/d$  (1.6% in Alkohol).

2. sog. Nitro-methoxymethyl-dihydro-neo-brucidin: Der Stoff wurde nach Vorschrift<sup>1)</sup> dargestellt und aus absol. Alkohol zu Prismen und Nadeln umgelöst: 0.5 g aus 1 g. Die asche-freie Substanz reagierte neutral, war in Wasser leicht löslich und schmolz, bei  $110^0$ , 15 mm getrocknet, bei  $276-278^0$  (unt. Zers.) wie angegeben<sup>1)</sup>.

Langsamer Verlust: 8.1%.

$C_{24}H_{31}O_6N_3$  (457). Ber.  $(OCH_3)_2$  13.6. Gef.  $OCH_3$  13.6.

Mit  $n$ -HClO<sub>4</sub> fiel sofort das Di-Salz: 0.26 g aus 0.2 g. Man löste es aus 100 Tln. heißem Wasser unter Ansäuern in der Kälte um: fast farblose, rechtwinklige Prismen und Tafeln.

Verlust  $110^0$ , 15 mm: 3.2%.

$C_{24}H_{32}O_{11}N_2Cl_2$  (595.5). Ber. N 4.72. Gef. N 4.66.

Bei dem vermeintlichen Nitroderivat handelt es sich also um das *N*-Methyl-neo-brucidiniumnitrat.

3. Oxydation mit Chromsäure: 2.1 g Base (0.005 Mol) in 100 ccm 3.6-*n*.  $H_2SO_4$  versetzte man mit 25 ccm 6-*n*.  $CrO_3$  (30 Äquiv.). Der amorphe Niederschlag löste sich bei  $60-80^0$  völlig. Nach  $1/2$  Stde. fällte man mit Ammoniak und Baryt. Das rotbraune Filtrat engte man im Vakuum-Kolben ein, gab wenig Ammoniak zu und zog öfters mit Chloroform aus. Dessen

Rest gab, in Alkohol und 2-n.  $\text{HClO}_4$  aufgenommen, bei längerem Stehen im Eis Krystalle, die aus n- $\text{HClO}_4$  in derben Polyedern kamen: etwa 40 mg.

Verlust 100°, 1 mm: 0.8 %.

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_4$  (464.5) Ber. C 49.08, H 6.24, (OCH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> 6.67.  
Gef. „, 48.65, „, 6.29 (M), „, 6.70 (M).

4. Oxydation mit Kaliumpermanganat: Sie wurde nach den Angaben<sup>1)</sup> ausgeführt. Man gewann durch Lösen des harzigen Rohproduktes in Alkohol ein bei 112—114° schmelzendes Gemisch, das, aus Wasser oder aus Alkohol umkrystallisiert, Prismen vom Schmp. 184—186° lieferte: Isomeres I (V):  $[\alpha]_D^{25} = -20.1^\circ/d$  I. (1.5 % in Alkohol) (aus Alkohol krystallisiert),  $-20.6^\circ/d$  II. (aus Wasser krystallisiert).

Die Vieböck-Analyse ergab 20.1 % (OCH<sub>3</sub>) statt 20.3 % (für 3OCH<sub>3</sub> ber.).

Das nach Vorschrift mit Äther isolierte Isomere II (Z) kam aus Alkohol in quadratischen Tafeln und Blättchen vom Schmp. 114—117° (Aufschäumen).

$[\alpha]_D^{25} = +54.9^\circ/d$  I.),  $+56.3^\circ/d$  II.) (1.8 % in Alkohol).

Das erwähnte Gemisch (112—114°) verlor bei 80°, 15 mm 4.5, 4.8 %. Es zeigte  $[\alpha]_D^{25} = +17.1^\circ/d$  (Alkohol).

Die Ausgangsbase dreht in 1.5-proz. alkohol. Lösung  $-77.6^\circ/d$ .

### Dioxy-methoxymethyl-dihydro-neo-brucidin.

1) Oxydation mit Chromsäure: 2.3 g (<sup>1</sup>/<sub>200</sub> Mol) (Z oder Gemisch YZ)<sup>4)</sup> in 100 ccm 3.6-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hielt man mit 25 ccm 6-n.  $\text{CrO}_3$  45 Min. bei 70—80° (30 Äquiv.). Man behandelte dann wie sonst, engte das bräunliche Filtrat im Vakuum-Kolben ein, wobei es grün wurde, nahm den Rückstand in wenig  $\text{NH}_3$ -Wasser auf und zog 10-mal mit Chloroform aus. Dessen Rest kam aus Methanol in rhombischen Tafeln: Ausbeute 25 %. Umlösen aus dem gleichen Mittel mit Tierkohle gab farblose, glänzende Krystalle vom Schmp. 228—230°. Sie reagieren neutral, sind in Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol oder Aceton, kaum in Äther.  $\text{HClO}_4$  scheidet kein Salz ab.

Verlust bei 95°, 15 mm: 2.1, 2.3, 1.5 %.

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$  (378). Ber. C 60.32, H 6.88, N 7.4, (OCH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> 8.2.  
Gef. „, 59.91, „, 6.97 (M), „, 7.4, 7.23 (M), „, 9.07, 9.15.

$[\alpha]_D^{25} = +228.6^\circ/d$  I.),  $+228.3^\circ/d$  II.) (1 % in Wasser),  $+198.2^\circ/d$  III.),  $+198.4^\circ/d$  IV.) (0.95 % in Alkohol).

a) Hydrierung: 0.001 Mol nahmen in 15 ccm Wasser mit 50 mg Platinoxyd 2 Aquiv. Wasserstoff auf und auch in der Wärme nicht mehr. Man dunstete im Vakuum ein und krystallisierte das Produkt zu 6-seitigen Säulen und derben Prismen, die bei 227—229° klar schmolzen, im Gemisch mit dem Ausgangsstoff bei 216—218°. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, reagieren neutral.

Kein Verlust bei 95°, 15 mm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$  (380). Ber. C 60.00, H 7.37, (OCH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> 8.16.  
Gef. „, 59.87, „, 7.51 (M), „, 8.86.

$[\alpha]_D^{25} = +99.6^\circ/d$  I.),  $+97.5^\circ/d$  II.) (1.2 % in Wasser).

<sup>4)</sup> Am besten verwendet man gleich das ganze Produkt der Permanganat-Oxydation.

b) Reduktion mit Zink-Amalgam: 0.1 g Substanz in 3 ccm 6-n. HCl hielt man mit Amalgam  $1\frac{1}{2}$  Stdn. bei  $100^{\circ}$ . Man isolierte das Produkt mit 13-n. NH<sub>3</sub> und Chloroform und erhielt aus Alkohol-Ligroin verdruste Prismen vom Schmp. 226—228 $^{\circ}$ . Nach den Mischproben mit den Stoffen C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> und C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> lag dieser vor.

Bei 95 $^{\circ}$  trat kein Verlust ein, und  $[\alpha]_D^{25}$  war +94.6°/d.

c) Monoxim: Es wurde durch öfters Eindampfen von 0.15 g Substanz mit 0.1 g Hydroxylamin-Salz auf dem Wasserbade dargestellt. Man isolierte mit 3-n. NH<sub>3</sub> und Chloroform. Dessen Harz-Rest krystallisierte aus absolutem Alkohol: farblose, rechteckige, z. Tl. schwabenschwanz-artige Tafeln, die nach Bräunung von 268—271 $^{\circ}$  schaumig schmolzen, sich in Wasser und Aceton lösten.

Kaum Verlust bei 100 $^{\circ}$ , 0.1 mm.

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (393). Ber. C 58.01, H 6.87, N 10.68, (OCH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> 7.9. Gef. ., 57.81, ., 6.95 (M), ., 10.37 (M), ., 8.7.

$[\alpha]_D^{25} = +258^{\circ}/d$  (1.2 % in Wasser).

d) Monosemicarbazone: Man arbeitete wie bei c). Das Produkt kam aus Alkohol in länglichen, 6-seitigen Tafeln: 80 %. Sie reagieren neutral, lösen sich leicht in Wasser. Aceton, Methanol, schmelzen nach Sintern bei 272—276 $^{\circ}$  (unt. Zers.).

Kein Verlust bei 95 $^{\circ}$ , 15 mm.

C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub> (435). Ber. C 55.17, H 6.67. Gef. C 55.14, H 6.61 (M).

$[\alpha]_D^{25} = +240^{\circ}/d$  (1.3 % in Wasser).

e) Beim Abbau mit Baryt und Wasserstoffperoxyd bildete sich ein Niederschlag von Bariumcarbonat. Jedoch verlief auch in der Hitze die Reaktion unvollständig.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Methoxyl-Bestimmung nach Vieböck bei der Base C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, ihrem Oxim und Dihydro-Derivat um 0.7—1 % zu hohe Werte liefert hat. Es ist möglich, daß auch der Rest (b)N.CH<sub>3</sub> z. Tl. gespalten wird, oder daß die Hydrolyse der Äthergruppe einen gewissen Beitrag an flüchtigem Jodid liefert. Indes verhielt sich die ursprüngliche Dioxy-Verbindung normal.

### Methoxymethyl-dihydro-neo-strychnidin.

i) Oktahydrierung: 2 MM. Neo-strychnidin-Derivat<sup>5)</sup> in 4 ccm n-HCl und 16 ccm Wasser hydrierte man unter Zufügung von 3—4-mal 40 mg Platinoxyd. 2 H-Äquiv. wurden sehr schnell aufgenommen, die weiteren 6 langsam bei 50—60 $^{\circ}$ ; verbraucht wurden in 12 Stdn. 204 ccm, weiter auch mit neuem Katalysator nichts mehr. Man engte im Exsiccator ein und fällte mit 6 ccm n-HClO<sub>4</sub> 0.7 g Krystalle. Man löste sie aus 20 Tln. heißem, nachher angesäuertem Wasser um: 0.5 g farblose Prismen ohne Reaktion mit Eisenchlorid.

Verlust bei 95 $^{\circ}$ , 15 mm: 2.1 %.

C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.2HClO<sub>4</sub> (575). Ber. C 48.00, H 6.99, (OCH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> 5.38. Gef. ., 47.82, ., 7.28, ., 5.31.

Auf Zusatz von Natronlauge zum gelösten Salz fiel die bald erstarrende Base, die aus reinem Alkohol (10 R.-Tln.) oder verdünntem in Form von Quadern oder Tetraedern vom Schmp. 119—120 $^{\circ}$  kam.

C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (374). Ber. C 73.8, H 10.16. Gef. C 73.3, H 9.96 (M).

<sup>5)</sup> Darstellung nach Journ. chem. Soc. London 1927, 1602; nur nahm man das abfiltrierte Rohprodukt ohne Abpressen auf Ton in Chloroform auf und krystallisierte dessen Harzrest aus Methanol.

2) Oxydation: 7.5 g Base löste man in 300 ccm Aceton und versetzte bei  $-10^{\circ}$  unter Röhren nach und nach mit 8.6 g Permanganat (8 Äquiv.). Die Temperatur ließ man schließlich auf  $+10^{\circ}$  steigen. Die vom Mangan-Schlamm filtrierte Lösung dampfte man ein und nahm den bräunlichen Harz-Rest in 20 ccm Alkohol auf. Da Wasser nur ein gelbliches Öl fällte, machte man mit 2-n.  $\text{HClO}_4$  kongo-sauer, worauf winzige Würfel auskrystallisierten:  $2.5 + 1.5 + 0.5$  g. Man löste sie aus Alkohol-Wasser 1:1 unter Zufügung von Säure bis zur Normalität um: derbe, domatische Tafeln und Quader, die man mit n-Säure und Aceton wusch. Reaktion gegen Lackmus sauer.

Kaum Verlust bei  $100^{\circ}$ , 15 mm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $\text{HClO}_4$  (498.5). Ber. C 55.36, H 6.22, N 5.6,  $(\text{OCH}_3)_1$  6.2.  
Gef., 54.81, 55.24, .. 6.48, 6.57, .. 5.62, .. 6.25,  
 $[\alpha]_D^{25} = -59.1^{\circ}/d$  I.),  $-58.5^{\circ}/d$  II.) (0.65 % in Wasser).

### Reaktion von Strychninsäure mit Benzoylchlorid<sup>6)</sup>.

Dabei soll in alkalischer Lösung ein gemischtes Anhydrid beider Säuren entstehen, das aus Xylol-Petroläther in goldgelben Aggregaten kleiner Stäbchen vom Schmp.  $215-218^{\circ}$  krystallisiert. Die aus Strychnin und Benzoësäure in Alkohol erhaltenen farblosen Prismen des Benzoats der gleichen Formel vom Schmp.  $217-220^{\circ}$  sind damit offenbar identisch. Sie lassen sich ebenfalls aus Xylol-Petroläther umlösen. Die gelbe Farbe ist auch bei einem gemischten Anhydrid nicht zu erwarten; sie stammt aus Verunreinigungen der Strychninsäure. Bei ähnlichen Versuchen, aus dieser Säure mit Acetanhydrid die von uns beschriebene Acetyl-strychninsäure<sup>6)</sup> zu erhalten, entstand auch nur Strychninsalz.

(Bearbeitet von H. Schulte Overberg.)

#### Hydrierung des Strychnidins.

9.6 g Base (30 MM.) in 60 ccm n-HCl hydrierte man bei Gegenwart von 110 mg (oder 110 + 110 mg) Platinoxyd unter Erwärmen auf  $50-60^{\circ}$ . Die Wasserstoff-Aufnahme war nach 5 Stdn. beendet und betrug gegen 9 Äquiv. Aus der filtrierten Lösung fällte man mit 40 ccm 2-n.  $\text{HClO}_4$  6 g Salz (a). Volumen 160 ccm. Die Mutterlauge zerlegte man bei  $0^{\circ}$  mit Natronlauge und Chloroform. Dessen Rückstand gab beim Aufnehmen in Aceton (A)  $3.2-3.6$  g krystallinisches Pulver vom Schmelzbereich  $215-245^{\circ}$ . Man reinigte es durch Digerieren mit 16-18 ccm Chloroform (B), wobei 1.2-1.4 g vom Schmelzbereich  $240-257^{\circ}$  ungelöst blieben. Durch Umfällen aus essigsaurer Lösung mit Ammoniak erhielt man 90 % bei  $259-261^{\circ}$  schmelzende Krystalle: Dekahydro-strychnidin I.

Die Aceton-Lösung (A) verdampfte man, löste den Harz-Rest in Benzol, entfernte wenig Krystalle und Schmiere, führte das Gelöste in das essigsame Salz über, kochte mit Tierkohle und schied dann das Perchlorat ab: 3 g (b). Ausbeute an Salz (a + b) 9 g (statt 16.5 g) = 54 % d. Th.

Aus dem Chloroform-Filtrat (B), das etwa 2 g Basen enthielt, ließen sich durch Einengen, durch Umfällen mit Essigsäure und Ammoniak oder Fraktionieren als Perchlorat nur Präparate erhalten, die höchstens bei  $251^{\circ}$

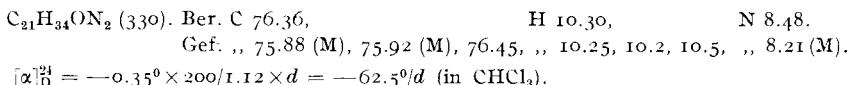
<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 2392, 2409; vergl. dazu B. 64, 2156 [1931].

schmolzen. Eine teilweise Trennung konnte man durch fraktionierte Krystallisation der 2 g Gemisch aus Alkohol durchführen. Nach einigen stark linksdrehenden Abscheidungen erhielt man 0.1—0.2 g feine Nadeln vom Schmelzbereich 245—262° und der Drehung +16°/d in Chloroform: ziemlich reines Dekahydro-strychnidin II.

### Dekahydro-strychnidin I.

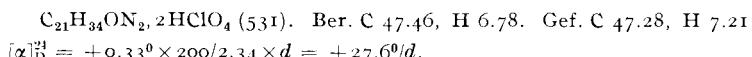
Man kann die Minus-Base aus wenig Alkohol umlösen oder sie aus n-Essigsäure durch Ammoniak in lanzetten- und kuchen-förmigen Krystallen ausfällen. Sie schmilzt im Vakuum bei 264—265°, mit der Plus-Base gemischt von 240—248°.

Kaum Verlust bei 95°, 15 mm,



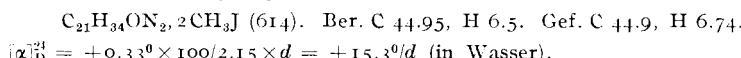
Das Diperchlorat ist in n-Säure sehr schwer löslich; es bildet 6-seitige Prismen und Tafeln. Zers.-Pkt. 285—290°.

Kaum Verlust bei 95°, 15 mm.



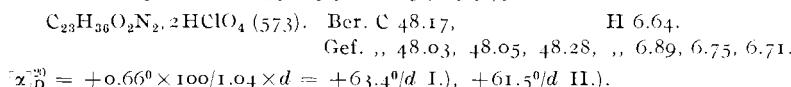
*Di-jodmethylat:* 0.2 g Base in 10 ccm Methanol und 1 ccm Methyljodid lieferten bei 20° eine neutrale Lösung und 100% klare, derbe, in der Mitte verdickte Tafeln und sargdeckel-artige Krystalle, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Kaum Verlust bei 95°, 15 mm.



*O (?) -Acetyl-Derivat:* 0.5 g Base hielt man mit 5 ccm Acetanhydrid und 0.05 g Acetat 1 Stde. bei 100°, dunstete im Exsiccator ein, kochte in Wasser mit Tierkohle, engte wieder vorsichtig ein und machte mit 2-n.  $\text{HClO}_4$  kongo-sauer. 0.42 g und 0.33 g meist 6-seitige Blättchen und Tafeln mit +63.4° und +50°. Man löste sie ebenso um.

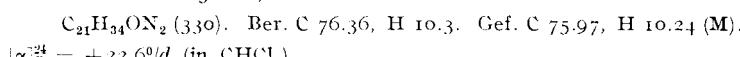
Verlust bei 15 mm, 20—95°: 5.5, 6.0, 5.3, 5.3%.



### Dekahydro-strychnidin II.

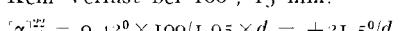
Die Plus-Base kam aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 269—271° (im Vak.).

Kein Verlust bei 15 mm, 100°.



Das Diperchlorat bildete schief abgeschnittene und 6-seitige, lange Prismen.

Kein Verlust bei 100°, 15 mm.



### Oktahydro-strychnidin-dijodmethyлат.

Die harzige Base aus 0.35 g Diperchlorat ließ man in 10 ccm Methanol mit 0.5 ccm Methyljodid bei 20° reagieren. Man erhielt > 0.27 g Büschel von Lanzetten, die, in Wasser ziemlich leicht löslich, daraus als derbe, neutrale Prismen kamen.

Verlust bei 95°, 15 mm: 0.5 %.

$C_{21}H_{32}ON_2 \cdot 2CH_3J$  (612). Ber. C 45.1, H 6.2. Gef. C 44.94, H 6.36.

$[\alpha]_D^{24} = +11.5^\circ/d$  (in Wasser).

## 290. Fritz Kröhnke: Weitere Spaltungen an Pyridiniumsalzen und eine neue Bildungsweise von $\alpha$ -Keto-aldehyden.

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

(Eingegangen am 26. August 1933.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> wurde über einen Abbau von Phenacyl-pyridinium-salzen und ähnlichen Verbindungen unter dem Einfluß von Alkali berichtet,

bei dem nach  $R.CO.CH_2^+ \cdot N(C_6H_5)_2 + H_2O \rightarrow R.COOH + H_3C.N(C_6H_5)_2^+$  eine C-C-Bindung hydrolytisch unter Bildung von Säuren und Alkyl-pyridiniumsalzen gesprengt wird. Weder verd., noch konz. Bromwasserstoff-säure konnte bei Siedehitze eine derartige Spaltung bewirken. Es ist nun gelungen, auch in saurer Lösung eine glatte Hydrolyse durchzuführen mit ähnlichem Endresultat und quantitativer Ausbeute an abgespaltener Säure. Bromwasser wirkt bei 80–90° auf die wäßrigen Lösungen der Phenacyl-pyridiniumsalze nach folgender Endgleichung ein:  $R.CO.CH_2^+ \cdot N(C_6H_5)_2 Br(I) + 3Br_2 + 3H_2O \rightarrow R.COOH + CO_2 + HN(C_6H_5)_2 Br + 6HBr$ .

Der Mechanismus dieses Vorganges ließ sich in den wesentlichen Zügen aufklären: Die erste Einwirkung des Bromwassers auf I ( $R = C_6H_5$ ) führt zu einem gelben, bereits früher erwähnten Perbromid. Es geht leicht, zum Beispiel in wenigen Sekunden beim Animpfen mit einer inzwischen gefundenen, stabilen, roten Form, in diese über. Näheres darüber s. bei den Versuchen. (Ein drittes, auf anderen Wegen erhaltenes Perbromid enthält nur 1 Atom Per-Brom je Molekül von I.). Weiterhin bildet sich das in der Methylengruppe monobromierte Salz  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(Br) \cdot N(C_6H_5)_2 Br$  (II), das beim Arbeiten in Eisessig auch isoliert wurde; dann über dessen Perbromid hinweg, wohl das (nicht isolierte) Dibromprodukt mit  $-CO.CBr_2-$ , das zu Pyridinsalz, Benzoe- und Ameisensäure hydrolysiert wird. Daneben tritt in einem gewissen Umfang eine Aufspaltung des Pyridinringes ein (s. Versuchs-Teil). Eine Hydrolyse von II zu Benzoësäure, Formaldehyd und Pyridin-Hydrobromid findet in saurer und neutraler Lösung höchstens in sehr geringem Umfang, etwas reichlicher anscheinend in alkalischer, statt. Dagegen erleidet II schon beim Kochen mit Wasser eine andere, sehr eigenartige Spaltung, die zu Phenyl-glyoxal führt:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(Br) \cdot N \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO + HN \rightleftharpoons$

<sup>1)</sup> F. Kröhnke, B. 66, 604 [1933]; vergl. auch Babcock, Nakamura u. Fuson, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4407 [1932], sowie F. Krollpfeiffer u. A. Müller, B. 66, 739 [1933].