

Äthers verbleibende Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisiert. Braunrote Nadeln, die bei  $270^{\circ}$  noch nicht schmelzen; sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Mit Salzsäure entsteht eine rote Verbindung.

0.0492 g Subst.: 0.1164 g  $\text{CO}_2$ , 0.0186 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3321 g Subst.: 0.0648 g Se.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NSe}$ . Ber. C 64.99, H 4.19, Se 19.50.

Gef. „ 64.53, „ 4.23, „ 19.51.

#### $\alpha$ -Anthrachinonyl-phenyl-selenid.

Zu der berechneten Menge Phenyl-magnesiumbromid in absol. Äther wird 1 g  $\alpha$ -Anthrachinonyl-selenbromid gegeben und längere Zeit gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende rotbraune Rückstand ist in Benzol, Chloroform, Methanol, Äther oder Eisessig löslich. Aus Eisessig gelborange Nadeln, Schmp.  $178^{\circ}$ .

0.0599 g Subst.: 0.1448 g  $\text{CO}_2$ , 0.0179 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Se}$ . Ber. C 66.08, H 3.30. Gef. C 65.93, H 3.34.

#### $\alpha$ -Anthrachinonyl-selenensäure.

$\alpha$ -Anthrachinonyl-selenchlorid oder -bromid wird mit mehr als der berechneten Menge Silberacetat in Methylalkohol so lange gekocht, bis das gesamte Halogen als Silberhalogenid abgespalten ist. Die Lösung wird noch heiß vom gebildeten Silberhalogenid abfiltriert. Nach dem Erkalten scheidet sich die Selenensäure in schönen, himbeerroten Nadeln aus, die meist schon völlig rein sind. Sie lassen sich aus Methanol umkrystallisieren. Die Selenensäure ist über  $250^{\circ}$  noch nicht geschmolzen. Durch Oxydationsmittel wird sie in die Seleninsäure übergeführt.

0.0553 g Subst.: 0.1123 g  $\text{CO}_2$ , 0.0149 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1266 g Subst.: 0.0330 g Se.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3\text{Se}$ . Ber. C 55.41, H 2.64, Se 26.12.

Gef. „ 55.38, „ 3.02, „ 26.07.

### 23. Hermann Leuchs und Hans Beyer: Über ein Isomeres des Benzal-dihydro-strychnins (Über Strychnos-Alkaloide, LXXVIII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

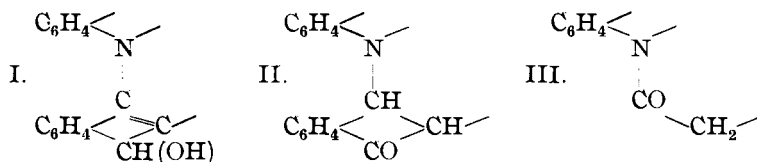
Theoretische Bedenken haben uns veranlaßt, die Oxydations-Versuche mit Benzal-dihydro-strychnin von M. Kotake und T. Mitsuwa<sup>1)</sup> nachzuarbeiten. Bei der Bereitung des Benzal-Derivates konnten wir nicht die angegebene Ausbeute von 75–80% (d. Theorie?) erreichen; indes erhielten wir um so mehr, je weniger Alkohol als Lösungsmittel verwendet wurde. Es ergab sich weiter, daß stets, besonders reichlich bei der Natriumäthylat-Kondensation in verd. Lösung, ein anderer Stoff entsteht, von dem dann 30–45% gut krystallisiert gewonnen wurden. Während das gelbe Benzal-Derivat bei  $255^{\circ}$  schmilzt, tut dies das neue farblose Produkt bei  $187$ – $189^{\circ}$ , und es hat in Chloroform  $\alpha = -665^{\circ}/d$  gegen  $-159.7^{\circ}/d$  des gelben Stoffes. Nach der Analyse ist es isomer mit dem Benzal-Körper und hat die einfache Formel  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$ . Es gab ein Jod-

<sup>1)</sup> A. 505, 205 [1933].

methylat  $C_{28}H_{28}O_2N_2$ ,  $CH_3J$ , während einfache Salze nicht gut krystallisierte, schwer lösliche Niederschläge bildeten. Der Stoff erwies sich gegen Permanganat in Aceton ziemlich beständig und nahm in kalter essigsaurer Lösung mit Platinosyd keinen Wasserstoff auf, während in der Wärme, besonders in  $HCl$ -saurem Medium, stoßweise 12—14 Atome verbraucht wurden. Das Produkt ist bisher harzig geblieben, und so war die wirkliche Aufnahme nicht sicher festzustellen.

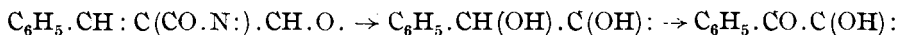
Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß eine weniger reaktionsfähige Lücken-Bindung als im Benzal-Derivat vorhanden ist, das leicht oxydiert und hydriert wird, daß sie aber wohl doch Sauerstoff oder Wasserstoff anlagern kann, in diesem Falle unter gleichzeitiger Hydrierung der beiden aromatischen Kerne.

Auffallend ist, daß das Isomere  $C_{28}H_{28}O_2N_2$  weder die Farbreaktion von Otto, noch eine mit Eisenchlorid zeigt. Bei seiner Bildung muß also die Säure-amid-Gruppe des Strychnins beteiligt sein. Dem entsprechen die Formeln I und II; III ist der entsprechende Strychnin-Teil. II wird



durch das Verhalten bei der Reduktion und Oxydation nicht ganz ausgeschlossen, mehr durch die Tatsache, daß der Stoff weder mit Hydroxylamin, noch mit Semicarbazid reagierte, hingegen mit Acetanhydrid eine Monacetyl-Verbindung  $C_{30}H_{30}O_3N_2$  vom Schmp. 159° lieferte. Dies läßt uns Formel I einstweilen als den besten Ausdruck aller Feststellungen erscheinen, und wir sind bemüht, sie durch weitere Reaktionen zu stützen.

Die Oxydation des wirklichen Benzal-dihydro-strychnins nach der Vorschrift I der japanischen Chemiker<sup>1)</sup> — in Aceton mit Eisessig durch Permanganat — verlief wie angegeben. Allein das zu 70 % isolierte Hauptprodukt vom Schmp. 268° (unkorr.) statt 280°<sup>1)</sup>, das wir einfacher zunächst als Sulfat gewannen und als solches umlöst, ergab uns bei der Analyse die Formel  $C_{28}H_{30}O_4N_2$  (allenfalls  $C_{28}H_{28}O_4N_2$ ), aber nicht  $C_{28}H_{28}O_5N_2$ , und übereinstimmend damit war das Perchlorat  $C_{28}H_{30}O_4N_2 \cdot HClO_4$ . Diese Formel entspricht der Aufnahme von 2 Hydroxylen an der Benzalgruppe (bzw. der Weiter-oxydation des einen):



In der Tat reagierte das Produkt mit Acetanhydrid: man gewann ein Derivat, das 1 oder eher 2 Acetyle aufgenommen hat; sich aber jedenfalls von unserer Formel ableitet. Übrigens ist, da Dihydro-strychnin selbst gegen Permanganat beständig ist, kaum eine weitere Stelle vorhanden, die ein 3. O-Atom ohne Abspaltung des Benzal-Restes aufnehmen könnte. Indes wird auch bei diesem Verfahren schon Benzaldehyd gebildet, und als weiteres Produkt isolierten wir aus dem Mangandioxyd-Schlamm mit 2-n.  $NH_3$  eine geringe Menge (4 %) Säure vom Schmp. gegen 300°, die offenbar mit dem von den Japanern nach ihrer Vorschrift II gewonnenen Produkt identisch war. Auch bei diesem Verfahren — Oxydation in Aceton mit etwas

Wasser — erhielten wir die Hauptmenge (33 %) der Säure aus dem Mangandioxyd durch Ausziehen mit 2-*n*.  $\text{NH}_3$ , während im Aceton-Filtrat nur 3 % enthalten waren. Dies wäre also die ganze Menge, die die erwähnten Autoren haben gewinnen können. Leider finden sich weder hier, noch sonst Angaben über die Ausbeuten an den Oxydationsprodukten. Die Aceton-Lösung hat uns ferner etwa 3 % neutralen Stoff geliefert, den wir aber nicht für den beschriebenen Körper  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$  halten, sondern für die Verbindung  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ . Schon die N-Analyse des Rohproduktes ergab 6.1 %, während für die fraglichen Formeln 8.0 % und 6.11 % berechnet sind. Ferner ist anzuführen, daß der für  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$  angegebene Schmp.  $263^\circ$  und der des salzsauren Salzes  $233^\circ$  den von uns beim  $\text{C}_{28}$ -Stoff gefundenen Punkten:  $265\text{--}268^\circ$  und  $233\text{--}236^\circ$  sehr nahe liegen. Übrigens scheint auch das Platinchlorid-Doppelsalz vom vermeintlichen Stoff  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_2$  mit dem Schmp.  $233^\circ$  einfach das salzsaure Salz von  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$  gewesen zu sein, denn es ist kaum anzunehmen, daß ein Chloroplatinat „farblose Nadeln“ bildet.

Unsere vorläufigen Analysen-Werte der erwähnten Säure zeigen, daß die angegebenen Zahlen<sup>1)</sup> wohl zutreffen werden. Trotzdem scheint uns die abgeleitete Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$  aus dem gleichen Grunde wie zuvor nicht ganz sicher, und wir möchten prüfen, ob etwa eine ähnliche Reaktion eingetreten ist, nach der die Strychnin-*p*-carbonsäure entsteht, oder ob die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$  strukturell anders zu deuten ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Iso-benzal-dihydro-strychnin.

Nach der Vorschrift der Japaner<sup>1)</sup> gewann man bis zu 60 % der Base an Benzal-dihydro-strychnin; für die Bereitung des Isomeren verfuhr man so: 10 g Dihydro-strychnin löste man in 50–80 ccm heißem absol. Alkohol und 1 Mol. Benzaldehyd, versetzte mit 0.3–0.4 g Natriumäthylat und kochte die gelbe Lösung längere Zeit, bis sich gelbe Prismen abschieden: 4–2 g. Schmp.  $255^\circ$  nach dem Umlösen aus Aceton oder Chloroform. Das Filtrat goß man zu 120 ccm *n*-HCl und ätherte aus; es schied dann beim Stehen noch ein gelbes Hydrochlorid ab, woraus man weitere 0.5–0.2 g Benzal-Derivat gewann. Die Rest-Lösung zerlegte man mit Ammoniak und Chloroform, dessen Rückstand aus Aceton krystallisierte: 3–4.5 g. Durch Umlösen aus dem gleichen Mittel erhielt man farblose, zu Büscheln vereinigte, 6-seitige Tafeln und Blättchen vom Schmp.  $187\text{--}189^\circ$ . Sie sind in den Alkoholen, Eisessig, Chloroform leicht löslich, schwer in Aceton, Benzol, sehr schwer in Äther, reagieren basisch gegen Lackmus;  $\text{FeCl}_3$  färbt nicht, Otto-Reaktion negativ, höchstens bräunliche Färbung.

Verlust bei  $100^\circ$ , 15 mm: 0.5 %.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 79.24, H 6.60, N 6.60,  $(\text{OC}_2\text{H}_5)$  0, Mol.-Gew. 424.  
Gef. „ 79.03, 79.32, „ 6.42, 6.7 (M), „ 6.58, „ 0, „ 459\*.

\* In gefrierendem Eisessig.

$[\alpha]_D^{17} = -2.7^\circ \times 200 / 1.667 \times d = -324^\circ/d$  I.),  $-325.1^\circ/d$  II.) (in absol. Alkohol);  
 $[\alpha]_D^{19} = -665^\circ/d$  (1.3 % in  $\text{CHCl}_3$ ). — Zum Vergleich: Benzal-dihydro-strychnin:  $[\alpha]_D^{19} = -159.7^\circ/d$  (0.6 % in  $\text{CHCl}_3$ ).

Jodmethylat: In Aceton dargestellt, bildete es neutrale, derbe, 3-seitige Täfelchen, die bei 278—280° (unt. Zers.) schmolzen. In Methanol leicht löslich, aus Aceton unlösbar.

Verlust bei 100°, Hoch-Vak.: 1.5 %.

$C_{28}H_{28}O_2N_2, CH_3J$  (556). Ber. C 61.48, H 5.47.

Gef. „ 61.78, „ 5.44 (M).

Acetyl-Derivat: Die 2 Stdn. bei 100° gehaltene Anhydrid-Lösung verdampfte man im Vakuum-Kolben, zuletzt unter Zusatz von Eisessig, und zerlegte mit *n*-KHCO<sub>3</sub> und Chloroform bei 0°. Dessen Rückstand kam aus Aceton in farblosen, z. T. zugespitzten Prismen vom Schmp. 157—159°. In den Alkoholen leicht löslich; Reaktion basisch; Ottosche Probe negativ Ausbeute: 80 %.

Kein Verlust 100°, 15 mm.

$C_{30}H_{30}O_3N_2$  (466). Ber. C 77.25, H 6.44.

Gef. „ 76.80, „ 6.70.

$[\alpha]_D^{17} = -1.76^\circ \times 200/1.193 \times d = -295^\circ/d$  (absol. Alkohol).

#### Benzal-dihydro-strychnin und Kaliumpermanganat in Aceton.

1) Man behandelte nach Vorschrift I 2 g Base in 50 ccm Aceton und 1.5 ccm Eisessig bei 5—10° (oder 20—25°) mit 1 g (oder 1.25 g) Permanganat<sup>1)</sup>. Das Aceton-Filtrat enthielt etwas in Äther gehenden Benzaldehyd, sonst nichts Verwertbares. Den Mangan-Schlamm zog man kalt mit 2-*n*. NH<sub>3</sub> aus, dann mit 10-proz. Essigsäure. Da diese aber nur wenig derselben Base mit  $\alpha = -25.6^\circ/d$  aufnahm, wie sie die Auflösung des Restes in schwefliger und Schwefelsäure als Salz lieferte, arbeitete man besser sofort mit diesen Mitteln, die 1.8 g farblose Nadeln des Sulfats abschieden. Sie verloren 8.8 % Wasser, ihr C-Wert von 63.3 % lag zwischen den für ein saures und neutrales Salz berechneten Zahlen: 66.3 und 60.5 %.

Das Sulfat löste man in 160 Tln. heißem Wasser und fällte mit Ammoniak winzige Nadeln, die man mit Wasser und Aceton auswusch. Sie schmolzen bei 265—268° (unt. Zers.) und gaben die Strychnin-Reaktion.

Verlust bei 100° (u. 125°), 15 mm: 0—1 %.

$C_{28}H_{30}O_4N_2$  (458). Ber. C 73.38, H 6.54, N 6.11.

Gef. „ 72.91, 73.12\*, „ 6.71, 6.3, „ 6.25.

\* Aus Ameisensäure mit Wasser oder Ammoniak<sup>1)</sup>.

$C_{28}H_{28}O_4N_2$  (456). Ber. C 73.69, H 6.14.

$[\alpha]_D^{20} = -25.6^\circ/d$  (1.8 % in 95-proz. H.CO<sub>2</sub>H).

Das Hydrochlorid fiel aus essigsaurer Lösung der Base mit 5-*n*. HCl in derben, auch tafelförmigen Prismen vom Schmp. 233—236°, das Perchlorat ebenso in derben Prismen mit Kerben, manchmal in verwachsenen Tafeln.

Verlust bei 100°, 15 mm: 0—1.1 %.

$C_{28}H_{30}O_4N_2, HClO_4$  (558.5). Ber. C 60.16, H 5.55, N 5.01.

Gef. „ 60.46, 59.91, „ 5.63, 5.64, „ 4.93.

Acetylierung: Man kochte 0.3 g Base mit 0.3 g Acetat und 60 ccm Anhydrid bis zur Lösung, verdampfte im Vakuum-Kolben, löste in Essigsäure und fällte kalt mit 2-*n*. HClO<sub>4</sub> sehr kleine, derbe, 3- und 5-seitige Tafeln.

Verlust bei 100°, 15 mm: 3.5 %.

$C_{30}H_{32}O_5N_2, HClO_4$  (600.5). Ber. C 59.95, H 5.49, N 4.66.  
Gef. „ 59.40, „ 5.40 (M), „ 4.68.

$C_{32}H_{34}O_6N_2, HClO_4$  (642.5). Ber. C 59.76, H 5.45, N 4.36.

Das Salz gab in kaltem Wasser mit Natriumbicarbonat ein krystallines Pulver vom Schmp. 242–245°.

Verlust bei 100°, Hoch-Vakuum: 1 %.

$C_{32}H_{34}O_6N_2$  (542). Ber. C 70.85, H 6.27.  
Gef. „ 70.51, „ 5.99 (M).

$C_{30}H_{32}O_5N_2$  (500). Ber. C 72.00, H 6.4.

Aus dem ammoniakalischen Auszug des Mangan-Schlammes gewann man durch Eindampfen im Vakuum 0.08 g bräunliche Krystalle der Säure, die man in 6 ccm  $n/_{30}$ -NaOH mit Tierkohle behandelte und durch wenig Essigsäure in Form von derben, rechtwinkligen Prismen wieder abschied: 0.04 g. Schmp. 295–300° (Gasabgabe).

Kein Verlust bei 100°, 15 mm.

Gef. C 64.06, H 5.72 (M).

Mit  $n-HClO_4$  fielen glänzende, schief-4-seitige Blättchen.

2) Man oxydierte nach Vorschrift II 6 g Benzal-dihydro-strychnin und zog den Niederschlag wieder mit 2- $n$ .  $NH_3$  aus. Die Lösung schüttelte man mit Tierkohle und dampfte sie ein; der Rest gab, in Wasser aufgenommen, beim Einleiten von Kohlendioxyd 1.4 g farblose Krystalle der Säure, das Filtrat mit einigen Tropfen Essigsäure noch 0.8 g mit der gleichen Drehung, und dem Schmp. gegen 300° (Aufschäumen). Man fällte die Säure aus  $n-NH_3$  durch  $CO_2$ -Gas zu derben, auch zugespitzten Prismen um. Otto-Reaktion positiv.

Kaum Verlust bei 100°, 15 mm.

Gef. C 64.07, H 6.07, N 7.43.

$[\alpha]_D^{18} = +1.62^\circ \times 200/3.55 \times d = +91.3^\circ/d$  (in 1 Mol.  $n/_{10}$ -NaOH; c = Säure).

Das Aceton-Filtrat des Mangan-Schlammes gab beim Einengen 0.15 g farblose Krystalle, weiter 0.12 g und mit  $CO_2$  0.1 g. Mit  $n-NH_3$  löste sich Fraktion III völlig, von I und II blieben 0.15 g zurück. Schmp. 256° (Rohprodukt).

$C_{28}H_{30}O_4N_2$ . Ber. N 6.11. Gef. N 6.11.

$C_{21}H_{22}O_3N_2$ . Ber. N 8.00.

Die Menge aus einer anderen Darstellung wurde aus viel Chloroform umkrystallisiert. Schmp. 263–264°.

Gef. N 5.97.

$[\alpha]_D^{17} = -0.16^\circ \times 200/1.04 \times d = -30.8^\circ/d$  (in 95-proz.  $H.CO_3H$ ).

Die letzte Aceton-Mutterlauge enthielt, neben Benzaldehyd, noch 0.15–0.25 g unverändertes gelbes Benzal-dihydro-strychnin: Schmp. 255°, Mischprobe; flache Nadeln und Prismen aus Aceton.

In dem ausgewaschenen Mangandioxyd ließen sich nach Auflösen in schwefliger Säure noch 5 cg  $C_{28}$ -Stoff als Perchlorat nachweisen.