

345. R. Konowalowa und A. Orechhoff: Über Senecio-Alkaloide, III. Mitteil.¹⁾: Abbau des Platynecins zum Heliotridan.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 2. Juli 1936.)

In der vorhergehenden Mitteilung über das Platyphyllin $C_{18}H_{27}O_5N$ ²⁾ wurde bereits angegeben, daß dieses bei der alkalischen Hydrolyse in Platynecin $C_8H_{15}O_3N$ und Platynecinsäure $C_{10}H_{14}O_4$ zerfällt. Das Platynecin $C_8H_{15}O_3N$ enthält zwei Hydroxylgruppen, was sowohl durch das Resultat der Zerewitinoff-Bestimmung, als auch durch die Darstellung eines Mono- und Dibenzoyl-Derivats bewiesen wird. Beim Versuch aus diesem Glykol 2 Mol. Wasser abzuspalten und so (nach Hydrierung der entstandenen Doppelbindungen) zum sauerstoff-freien Grundkörper $C_8H_{15}N$ zu gelangen, wurde konstatiert, daß dabei nur 1 Mol. Wasser, unter Bildung des recht beständigen Anhydro-platynecins $C_8H_{13}ON$ abgespalten wird. Die Eigenschaften des letzteren (indifferenter Charakter des Sauerstoffs) zeigen deutlich, daß an seiner Bildung beide Hydroxylgruppen beteiligt sind. Die Hydroxyle scheinen sich also in einer, zur gegenseitigen Reaktion besonders geeigneten Stellung (γ oder δ) zu befinden. Um nun dieser Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylen vorzubeugen, wurde versucht, eines von ihnen durch Benzoylierung zu schützen, um dann das zweite Hydroxyl in Form von Wasser abzuspalten. Nach der Hydrierung der so entstandenen Doppelbindung und Verseifung der Benzoylgruppe mußte ein Monooxy-Derivat $(HO)C_8H_{14}N$ entstehen, das dann durch neuerliche Wasserabspaltung und Hydrierung den Grundkörper $C_8H_{15}N$ liefern müßte. Eine derartige stufenweise Entfernung der Hydroxyle gelang aber nicht, da Phosphorpentoxyd (in siedender Benzol- oder Toluol-Lösung) das Monobenzoyl-platynecin unverändert ließ, während bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure Verseifung der Benzoylgruppe und Bildung von Anhydro-platynecin eintrat.

Es wurde nun versucht, das freie Hydroxyl des Monobenzoyl-platynecins durch Chlor zu ersetzen und letzteres entweder durch Wasserstoff zu ersetzen oder es als Salzsäure abzuspalten. Die Darstellung des Monochlorbenzoyl-platynecins $C_8H_{13}N(O.CO.C_6H_5)Cl$ gelang leicht durch Einwirkung von Thionylchlorid, aber das Chloratom erwies sich als sehr fest gebunden. Bei der Reduktion in saurer Lösung (Zinkstaub oder Magnesiumpulver mit Salz-, Essig- oder Jodwasserstoffsäure) oder auf katalytischem Wege (mit Pt oder Pd) wurde das Chlorid unverändert zurückgewonnen. Bei alkalischer Reduktion (Natrium und Alkohol) trat Verseifung der Benzoylgruppe und Bildung von Anhydro-platynecin ein. Die Versuche, das Chlor durch Kochen mit Chinolin als Salzsäure abzuspalten, blieben ebenfalls erfolglos.

Nach diesen Versuchen gingen wir dazu über, beide Hydroxyle des Platynecins durch Chlor zu ersetzen, um durch Reduktion des so erhaltenen Dichlorids zum sauerstoff-freien Grundskelett zu gelangen. Die Darstellung dieses Dichlorids hat uns unerwartet große Schwierigkeiten bereitet. Phosphortri-, -penta- und -oxy-chlorid wirkten ausschließlich wasserab-

¹⁾ Frühere Mitteil. B. 68, 650, 1886 [1935].

²⁾ Infolge eines bedauerlichen Schreibfehlers ist in unserer II. Mitteil. (I. c. S. 1886) die Formel des Platyphyllins überall mit H_{26} anstatt mit H_{27} geschrieben. Wir benutzen diese Gelegenheit, um diesen Fehler richtig zu stellen.

spaltend und führten zu Anhydro-platynecin. Nur durch Einwirkung von reinem, über Baumwollsaamenöl destilliertem Thionylchlorid, gelang es schließlich das gesuchte Dichlorid mit einer Höchstaussbeute von 10% d. Th. zu fassen (als Hauptprodukt entstand auch hier das Anhydro-platynecin). Das so dargestellte, schön krystallisierte und beständige Dichlorid erwies sich nun bei der katalytischen Hydrierung (mit Platin oder Palladium) als durchaus beständig, und nur durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gelang es, die Chloratome zu entfernen, wobei ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Basen erhalten wurde, das, katalytisch nachhydriert, zu einer farblosen, permanganatbeständigen Base $C_8H_{16}N$ führte. Da ihr Pikrat wie das des von Menschikoff³⁾ durch Abbau des Heliotrins dargestellten Heliotridans bei 237—238° schmolz und mit diesem keine Schmelzpunktsdepression gab, wurde die Identität des Abbauproduktes des Platynecins mit dem Heliotridan recht wahrscheinlich. Zur Identifizierung wurden noch einige weitere Salze unseres Abbauproduktes dargestellt und mit den entsprechenden Heliotridansalzen verglichen. Unter diesen zeichnen sich das Pikrolonat (Schmp. 152—153°) und das Chloraurat (Schmp. 199—200°) durch gute Krystallisationsfähigkeit und scharfe Schmelzpunkte aus. Der Vergleich ergab, daß die aus Heliotridan und aus unserer Base dargestellten Salze in ihren Schmelzpunkten genau übereinstimmen und daß die damit angestellten Mischproben keine Depression zeigten.

Schließlich haben wir noch die spezif. Drehung unserer Abbaubase in alkohol. Lösung bestimmt und gleich -52.9° gefunden. Das nach Menschikoff dargestellte Heliotridan besaß in alkohol. Lösung eine spezif. Drehung von -51.03° .

Damit ist bewiesen, daß das aus den Borraginaceen-Alkaloiden Heliotrin⁴⁾, Lasiocarpin⁵⁾ und Trichodesmin⁶⁾ erhaltene Heliotridan, mit der Abbaubase $C_8H_{16}N$ aus Platyphyllin identisch ist. Da, wie wir später zeigen werden, auch das Seneciphyllin¹⁾ sich von dem gleichen Stammkern ableitet, so ist somit die nahe chemische Verwandtschaft zwischen den Borraginaceen- und den Senecio-Alkaloiden erwiesen, die sich sämtlich von demselben Grundskelett $C_8H_{16}N$ ableiten und sich durch die Stellung der Hydroxylgruppen in demselben, durch den Sättigungsgrad sowie durch die Natur der esterifizierenden Säuren unterscheiden. Mit Versuchen zur Ermittlung der Stellungen der Hydroxylgruppen im Platynecin sind wir z. Zt. beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

Dibenzoyl-platynecin.

1 g Platynecin wurde in 10 ccm Pyridin teilweise gelöst und tropfenweise, unter Kühlung mit 4 g Benzoylchlorid versetzt, wobei das Platynecin rasch in Lösung ging. Nach 24-stdg. Stehenlassen wurde die intensiv violettrot gefärbte Lösung in kaltes Wasser gegossen, die saure Lösung mit Äther ausgeschüttelt, mit 25-proz. Ammoniak alkalisch gemacht und wieder aus-

¹⁾ B. 66, 875 [1933].

⁴⁾ Menschikoff, B. 65, 974 [1932]; 66, 875 [1933].

⁵⁾ Menschikoff u. Schdanowitsch, B. 69, 1110 [1936].

⁶⁾ Menschikoff u. Rubinstein, B. 68, 2039 [1935].

geäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das mitgelöste Pyridin im Vakuum verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, mit alkohol. Salzsäure neutralisiert und mit wasserfreiem Äther versetzt. Das Chlorhydrat des Dibenzoyl-platynecins fiel dabei zunächst harzig aus, verwandelte sich aber rasch in ein graues Krystallpulver. Ausbeute 1.9 g. Aus Alkohol-Äther erhielt man es als farbloses Krystallpulver vom Schmp. 228—230°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton.

$C_{22}H_{23}O_4N$, HCl. Ber. Cl 9.06. Gef. Cl 9.11, 9.15.

Die freie Base ist ölig und konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Beim Versuch, das Dibenzoyl-platynecin mit Hilfe des Adamsschen Katalysators zu hydrieren, wurde es unverändert zurückgewonnen.

Wasserabspaltungsversuche mit dem Monobenzoyl-platynecin.

1) Mit Phosphorpentoxyd.

1 g Monobenzoyl-Derivat wurde in 20 ccm trockenem Benzol allmählich mit 1.3 g Phosphorpentoxyd versetzt. Nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade und Stehenlassen über Nacht wurde mit Eiswasser versetzt, die wäßr. Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb unverändertes Monobenzoyl-platynecin vom Schmp. 118—119° zurück. Ein in siedender Toluol-Lösung durchgeführter Versuch ergab ebenfalls nur unverändertes Ausgangsmaterial.

2) Mit konz. Schwefelsäure.

1 g Monobenzoyl-platynecin wurde in 2 g konz. Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen und die braune Lösung 3 Tage bei Zimmertemperatur stengelassen. Beim Aufgießen auf Eis fielen 0.3 g Benzoessäure aus. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein Öl isoliert, das mit Hilfe des charakteristischen Jodmethylats (Schmp. 211° bis 212°) und des Pikrats (Schmp. 260—263°) mit Anhydro-platynecin¹⁾ identifiziert werden konnte.

Monobenzoyl-platynecinchlorid.

Zu 1 g feingepulvertem, in einer Kältemischung gekühltem Monobenzoyl-platynecin gab man tropfenweise 2 g Thionylchlorid, wobei es sich allmählich zu einer dunklen Flüssigkeit auflöste. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und auf Eis gegossen, wobei ein dunkelfarbiger Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und 3-mal mit warmem Wasser (50—60°) ausgezogen wurde. Das Filtrat und die wäßr. Auszüge wurden mit Äther ausgeschüttelt, mit 25-proz. Ammoniak alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers blieb ein Öl, das im Vakuum krystallisierte. Ausbeute 0.7 g. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. Aus Petroläther (Sdp. 30—60°) krystallisierte das Chlorid in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Schmp. 73—74°.

5.824, 5.810 mg Subst.: 0.269, 0.261 ccm N (21°, 755 mm). — 5.103, 5.485 mg Subst.: 2.593, 2.857 mg AgCl.

$C_{18}H_{18}O_2NCl$. Ber. N 5.00, Cl 12.70.

Gef. „ 5.21, 5.09, „ 12.57, 12.88.

Pikrat: Fällt beim Vermischen ätherischer Lösungen der Komponenten krystallinisch aus. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 185—186°.

Pikrolonat: Wird durch Vermischen alkohol. Lösungen der Komponenten erhalten. Nach dem Umlösen aus heißem Alkohol Schmp. 198—199°.

Chlorhydrat: Die alkohol. Lösung der Base wird mit alkohol. Salzsäure neutralisiert und mit wasserfreiem Äther vorsichtig versetzt, wobei ein farbloser, fein-krystallinischer Niederschlag ausfällt. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Schmp. 203° bis 204°.

Jodhydrat: Beim Versetzen einer wäßrigen Chlorhydrat-Lösung mit festem Jodnatrium fällt das Jodhydrat als farbloser, krystallinischer Niederschlag vom Schmp. 176° bis 177° aus.

Reduktionsversuche mit dem Benzoyl-platynecinchlorid.

1) Mit Natrium und Alkohol: 5 g Chlorid wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und allmählich mit 20 g Natrium unter Zufließenlassen von weiteren 150 ccm Alkohol versetzt. Nach Auflösung des Metalls wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, der saure Rückstand stark konzentriert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des ätherischen Auszuges blieb Benzoesäure (Schmp. 120—121°) zurück. Die ausgeätherte Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ 1.1 g eines Öls, das durch die Bildung des charakteristischen Jodmethylats vom Schmp. 211—213° und des Pikrats vom Schmp. 260—265° mit Anhydro-platynecin identifiziert wurde.

2) Mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure: 0.5 g Chlorid wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* 1.5) vermischt; das Jodhydrat schied sich dabei als harziger Klumpen aus, der zu einem gelben Pulver zerrieben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, wobei das Jodhydrat sich auflöste und die Lösung farblos wurde. Nach 24 Stdn. wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroform-Rückstand gab ein bei 185—186° schmelzendes Pikrat und ein bei 198—199° schmelzendes Pikrolonat, die mit den entsprechenden Salzen des Ausgangschlorids keine Depression gaben.

Reduktionsversuche mit Zinkstaub und Salz- oder Essigsäure sowie mit Magnesiumpulver und Jodwasserstoffsäure gaben ebenfalls nur unverändertes Chlorid. Ebenso verliefen Hydrierungsversuche mit katalytisch angeregtem Wasserstoff, die sowohl mit dem Adamsschen Platinoxid-Katalysator als auch mit Palladium-Calciumcarbonat (nach Busch und Stoeve) durchgeführt wurden.

Einwirkung von Salzsäure auf das Monobenzoyl-platynecinchlorid.

0.5 g Chlorid wurden mit 20 ccm 10-proz. Salzsäure 2 Stdn. gekocht. Beim Erkalten schied sich Benzoesäure (Schmp. 120—121°, Mischprobe) aus. Aus der alkalisch gemachten Lösung extrahierte Äther ein Öl, das mit Hilfe des Pikrats (Schmp. 262—265°), Pikrolonats (Schmp. 225—227°) und Jodmethylats (Schmp. 211—213°) als Anhydro-platynecin erkannt wurde.

Platynecin-dichlorid: 12 g feingepulvertes Platynecin wurden in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung abgekühlt und tropfenweise (im Verlauf einer Stde.) mit 24 g Thionylchlorid versetzt. Das Platynecin färbte sich dabei dunkel und ging allmählich in Lösung. Man beließ das Reaktionsgemisch

noch $\frac{1}{2}$ Stde. in der Kältemischung, erwärmte zuerst auf Zimmertemperatur und dann auf dem Wasserbade langsam (3 Stdn.) bis zum Sieden. Nach Aufhören der Gasentwicklung ließ man erkalten, goß die dunkle Masse auf Eis und filtrierte von einem dunklen Niederschlag ab. Das saure Filtrat wurde durch Ausschütteln mit Äther gereinigt, mit 25-proz. Ammoniak alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde auf 10–15 ccm konzentriert und 3-mal mit 10-proz. Salzsäure (20, 15 und 10 ccm) ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Lösungen wurden mit 40-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und 1-mal mit Äther ausgeschüttelt. Dieser erste, mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug gab beim Abdampfen ein rasch krystallinisch erstarrendes Öl. Ausbeute 1.2 g. Das so erhaltene Chlorid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Petroläther (Sdp. 30–60°), leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln. Zur Reinigung wurde es aus warmem Petroläther mit Tierkohle umkrystallisiert und so in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 63–64° erhalten.

4.143, 4.163 mg Sbst.: 0.264 ccm N (21°, 739 mm), 0.264 ccm N (19°, 737 mm). — 3.499, 2.800 mg Sbst.: 5.264, 4.178 mg AgCl.

$C_8H_{12}NCl_2$. Ber. N 7.21, Cl 36.70.
Gef. „ 7.02, 7.07, „ 37.22, 37.02.

Chlorhydrat: Beim Versetzen einer alkohol., mit alkohol. Salzsäure neutralisierten Lösung des Chlorids mit Aceton fällt das Chlorhydrat als farbloses Krystallpulver aus. Nach Umlösen aus heißem Aceton schmilzt es bei 186–187°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton.

Pikrat: Fällt beim Vermischen ätherischer Lösungen der Komponenten als gelbes Pulver aus. Nach Umlösen aus heißem Alkohol Schmp. 205–206°.

Die 1-mal ausgeätherte Lösung (s. oben) gab bei weiterem Ausäthern ein teilweise krystallisierendes Öl (Gemisch von Dichlorid und Anhydroplatynecin); die letzten ätherischen Auszüge gaben nur flüssiges Anhydroplatynecin, das als Jodmethylat (Schmp. 211–213°) identifiziert wurde.

Reduktion des Platynecin-dichlorids.

3.7 g reines, aus Petroläther umgelöstes Dichlorid (Schmp. 63–64°) wurden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und die heiße Lösung allmählich mit 10 g Natrium in kleinen Stückchen versetzt. Es wurden dann noch 50 ccm Alkohol zugegeben, bis zur Auflösung des Natriums erwärmt, mit 20-proz. Salzsäure kongosauer gemacht und der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Die übrige liebene Lösung wurde mit 40-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht, von neuem mit Wasserdampf destilliert und das alkalisch reagierende Destillat mehrmals ausgeäthert. Eine Probe der ätherischen Lösung gab beim Abdampfen ein Öl, das Permanganat stark reduzierte. Die ätherische Lösung wurde deshalb mit 10-proz. Salzsäure (10.5 und 5 ccm) ausgeschüttelt, die saure Lösung mit dem Adamsschen Katalysator (aus 0.4 g H_2PtCl_6) versetzt und in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoff-Absorption ging rasch vonstatten und blieb nach Verbrauch von etwa 200 ccm Wasserstoff stehen. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, mehrmals ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther, unter Verwendung eines Dephlegmators abgedampft. Das zurückbleibende Öl, das gegen Permanganat stundenlang

beständig blieb, wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Es wurden 2 Fraktionen erhalten:

I. 160—170°: 1.1 g farbloses Öl (750 mm).

II. 170—180°: 0.6 g gelbliches Öl (750 mm).

Bei nochmaliger Destillation ging die Base bei 169—171° über.

0.2126 g zu 2.5 ccm in Alkohol gelöst. $l = 0.2$ dm; $\alpha_D = -0.90^\circ$; $[\alpha]_D = -52.91^\circ$.

4.257, 2.460 mg Sbst.: 0.414 ccm N (19°, 747 mm), 0.239 ccm N (20°, 751 mm).

$C_8H_{10}N$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.07, 11.18.

Pikrat: Fällt beim Vermischen alkohol. Lösungen der Komponenten krystallinisch aus. Aus heißem Alkohol erhält man kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 237—238° (unt. Zers. und Dunkelfärbung).

Pikrolonat: Aus der ätherischen Lösung der Komponenten erhält man ein hellgelbes Krystallpulver. Nach 2-maligem Umlösen aus heißem Wasser schmilzt es bei 152—153°.

Chloraurat: Beim Versetzen einer Lösung der Base in 10-proz. Salzsäure mit Goldchlorid-Lösung fällt das Salz sofort krystallinisch aus. Aus heißer 10-proz. Salzsäure erhält man goldglänzende, kleine Blättchen vom Schmp. 199—200°.

Das zum Vergleich mit dieser Base dargestellte Heliotridan wurde nach Menschikoffs Vorschrift, durch Hydrierung des Heliotrins zum Oxy-heliotridan, Wasserabspaltung aus letzterem und katalytische Hydrierung des so erhaltenen Heliotridens erhalten.

Spezif. Drehung der bei 169—171° siedenden Base:

0.2028 g Sbst. zu 2.3 ccm, in Alkohol gelöst. $l = 0.2$ dm; $\alpha_D = -0.90^\circ$; $[\alpha]_D = -51.03^\circ$.

Das wie oben dargestellte Pikrat schmolz bei 237—238° und gab mit obigem Pikrat gemischt keine Depression.

Das Pikrolonat und Chloraurat wurden in der oben beschriebenen Weise dargestellt und schmolzen bei 153—154° bzw. 199—201°. Mischproben ebenfalls bei 153—154° bzw. 199—201°.

346. J. J. Postowsky, B. P. Lugowkin und G. Th. Mandryk: Über die Reaktion des Selendioxyds mit einigen Aryl-Hydrazinen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Uraler Industrie-Instituts, Swerdlowsk.]

(Eingegangen am 13. Juli 1936.)

In der Hoffnung, ein mildes Oxydationsverfahren für Amine aufzufinden, haben wir einige Versuche mit Selendioxyd ausgeführt, wobei wir uns vorerst auf die Untersuchung der Oxydation der Aryl-hydrazine beschränkten.

Bei der Einwirkung einer wäBr. Lösung von Selendioxyd auf Chlorhydrate von Phenylhydrazin, *p*-Brom-phenylhydrazin, *m*-Nitro-phenylhydrazin, α -Naphthyl- und β -Naphthyl-phenylhydrazin in wäBr. Lösung (u. U. Zusatz von verd. Salzsäure) entstehen unter