

22. Heisaburo Kondo und Hirotaro Katsura: Über die Konstitution des Lycorins, VII. Mitteil. (Über Lycoris-Alkaloide, XV. Mitteil.).

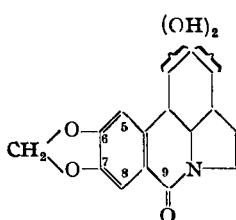
[Aus d. Chem. Laborat. „Itsuu“ Tokio.]

(Eingegangen am 5. Januar 1940.)

In der letzten Mitteil. haben wir angegeben¹⁾, daß die beiden Hydroxylgruppen des Lycorins benachbart sein müssen. Dies läßt sich, wie im folgenden gezeigt wird, auch in direkter Weise feststellen.

Es ist gezeigt worden²⁾, daß das Lycorammin bei der Titrierung mit Bleitetraacetat oder Perjodsäure trotz der benachbarten Stellung seiner Hydroxylgruppen kaum angegriffen wird. Auch bei anderen Alkaloiden haben wir dies häufig beobachtet. Beim Lycorin wurden unter den Bedingungen des Versuchsteils³⁾ 2 Mol. Bleitetraacetat verbraucht; dieses Ergebnis ist mit der angenommenen Struktur des Lycorins nicht zu vereinbaren. Um den Oxydationsverlauf zu klären, wurde ein entsprechendes Titrationsprodukt weiter aufgearbeitet und schließlich ein Dialdoxim isoliert.

Zu den Versuchen haben wir Dihydrolycorinon angewandt. Dieses ließ sich durch direkte Oxydation des Dihydrolycorins gewinnen, es wurde



aber wegen der schlechten Ausbeute über die Acetylverbindung dargestellt. Diacetyldihydrolycorin wurde mit KMnO_4 in Aceton oxydiert und die dabei erhaltene Acetylverbindung des Dihydrolycorinons verseift. Dihydrolycorinon $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}$ (s. nebenstehende Formel) besitzt ein Sauerstoffatom mehr als das Ausgangsmaterial, liefert jedoch kein *p*-Nitrophenylhydrazen. Dies zeigt, daß Dihydrolycorinon ein Lactam ist, wie ein solches auch bei der Oxydation des Dihydrocyanlycorinanhydrids¹⁾ oder des Lycoramins⁴⁾ entsteht.

Bei der Titration von Dihydrolycorinon mit Bleitetraacetat in Eisessig wurde kein krystallisiertes Produkt erhalten; dagegen konnten wir nach dem Erwärmen mit Bleitetraacetat in Benzol durch Weiterbehandlung des nicht in freiem Zustand isolierbaren Dialdehyds mit Hydroxylamin ein Dialdoxim $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}(\text{:NOH})_2$ fassen.

Durch Erhitzen der Benzollösung des Dialdehyds mit Peressigsäure auf etwa 50° erhielten wir eine Säure und eine neutrale Substanz. Die erstgenannte besaß die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$ und erwies sich als einbasische Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}(\text{CHO})\text{CO}_2\text{H}$. Die letztdenominerte wurde nicht krystallinisch erhalten. Ihr Verhalten gegen NaOH entsprach ungefähr der Natur eines Säureanhydrids.

Obwohl die zu erwartende Dicarbonsäure wegen Substanzmangels nicht erhalten werden konnte, deutet doch das Verhalten des Dihydrolycorinons darauf hin, daß die beiden Hydroxylgruppen des Lycorins benachbart sind und durch Bleitetraacetat eine Glykolspaltung erlitten haben.

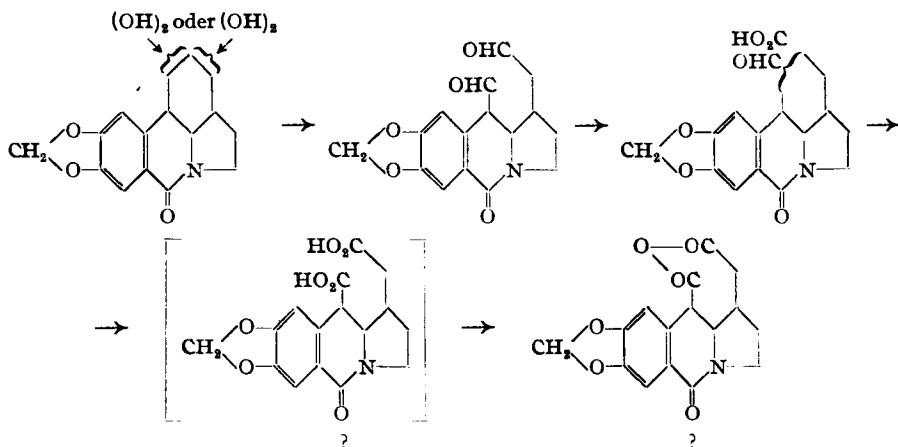
¹⁾ B. 72, 2083 [1939].

²⁾ B. 70, 2428 u. 2432 [1937].

³⁾ Journ. chem. Soc. Japan 59, 817 [1938].

⁴⁾ B. 70, 2427 [1937].

Im folgenden wird eine Übersicht über den vermutlichen Verlauf der Reaktionen angegeben:



Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung des Dihydrolycorinons.

a) 3.7 g Dihydrolycorin wurden mit Wasser innig vermischt und bei 1—2° unter tüchtigem Rühren 270 ccm 3-proz. KMnO₄-Lösung (entspr. 6 O) eingetropft. Das Ganze wurde vom MnO₂ abfiltriert und eingedampft, wobei sich beim Erkalten Krystalle ausschieden. Diese, mit 2-proz. Salzsäure und dann mit Wasser gut gewaschen, schmolzen bei 243—244°. Durch Umlösen aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 246°. Prismen. Ausb. 0.55 g.

3.457 mg Sbst.: 8.048 mg CO₂, 1.780 mg H₂O.

C₁₆H₁₇O₆N. Ber. C 63.4, H 5.6. Gef. C 63.53, H 5.76.

b) 1.4 g Diacetyldihydrolycorin wurden in 40 ccm Aceton gelöst und bei 1—2° unter Rühren eine 1-proz. Lösung von 0.95 g KMnO₄ (120 % d. Th., entspr. 2.4 O) zugesetzt. Die vom MnO₂ abfiltrierte Acetonlösung wurde bis zur Ausscheidung von Krystallen eingedampft. Diese wurden mit einer kleinen Menge Aceton und dann mit Essigester nachgespült und aus Essigester umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 130°. Ausb. etwa 0.95 g.

3.110 mg Sbst.: 7.050 mg CO₂, 1.665 mg H₂O. — 3.330 mg Sbst.: 0.122 ccm N (27°, 759 mm).

C₂₀H₃₁O₇N. Ber. C 62.0, H 5.4, N 3.6. Gef. C 61.83, H 5.99, N 4.20.

Durch Verseifung mit *n*-alkohol. KOH wurde Dihydrolycorinon vom Schmp. 246° erhalten.

Aus der Mutterlauge der Diacetylverbindung ließ sich ein Sirup gewinnen, der durch Erhitzen mit *n*/₂-alkohol. Kalilauge Krystalle vom Schmp. 240° lieferte. Diese erwiesen sich als identisch mit dem Dihydrolycorinon (Schmp. 246°). (Mischprobe.) Ausb. 0.2 g.

II. Reaktionen des Dihydrolycorinons.

a) Verhalten gegen SeO₃: Eine Eisessiglösung des Dihydrolycorinons wurde mit einer wässr. Lösg. von Selenoxyd vermischt, 1 Stde. im Wasserbad und dann einige Minuten mit direkter Flamme erhitzt. Es fand keine Veränderung statt. Bei einem Kontrollversuch mit Aceton trat beim Erhitzen im Wasserbade sogleich eine rote Fällung ein.

b) Kalium-methyl-osmiat⁵⁾: Die blaue Lösung von Kalium-methyl-osmiat wurde mit einer methylalkohol. Lösung von Dihydrolycorinon (oder Dihydrolycorin) vermischt. Es fand keine Farbänderung statt. Beim Kontrollversuch mit Pinakon ging die blaue Färbung sogleich in Hellviolettt über.

c) Verhalten gegen CrO₃: 0.5 g Dihydrolycorinon wurden in 25 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst und mit Beckmannschem Gemisch (entspr. 2 O), zuerst bei Zimmertemp., dann bei 45° sehr lange erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck abdestilliert, der Rückstand mit Wasser behandelt, die dabei nicht gelöste Substanz aus Methanol, dann Essigester umgelöst und chromatographisch gereinigt. Dabei ließen sich zuerst Ausgangs-Substanz, dann Oxydationsprodukt eluieren. Das letztere wurde noch einmal chromatographiert und aus Methanol umgelöst. Es bildeten sich Krystalle, die bei 182—183° sinterten und sich bei 186° zersetzen. Die Substanzmenge genügte nicht zur Analyse, leistete jedoch zur colorimetrischen Prüfung auf α-Dioxoverbindung gute Dienste.

1) Eine Probe wurde mit Hydroxylamin und Natriumacetat 3 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Ein in dieser Lösung eingetauchtes Filterpapier wurde mit einigen Tropfen Nickellösung versetzt: es trat keine Rotfärbung ein. Beim Kontrollversuch mit Diacetylidoxim trat sogleich deutliche Rotfärbung auf.

2) Die Diazoreaktion dieser Probe war negativ.

d) Bleitetraacetat-Reaktion: Es wurde zuerst eine quantitative Bestimmung in Eisessig³⁾ ausgeführt. 0.1233 g Dihydrolycorinon wurden in 20 ccm n/10-Pb(OAc)₄ gelöst, nach 2-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemp. 20 ccm einer Lösung von Kaliumjodid und Natriumacetat zugesetzt, der ausgeschiedene gelbe Niederschlag durch Zusatz von überschüssigem n/10-Na₂S₂O₈ in Lösung gebracht, und die klare Lösung mit n/10-Jod zurücktitriert.

Verbr.: 2.48 ccm n/10-Na₂S₂O₈ ($F = 1.038$) = 2.57 ccm ($F = 1$) und 2.12 ccm n/10-Jod ($F = 0.9083$) = 1.93 ccm ($F = 1$); nicht verbr.: 0.64 ccm n/10-Pb(OAc)₄ ($F = 1$).

20 ccm n/10-Pb(OAc)₄ entsprachen 19.79 ccm n/10-Na₂S₂O₈ ($F = 1$), demnach wurden 19.79—0.64 = 19.15 ccm n/10-Pb(OAc)₄ ($F = 1$) bei der Titration verbraucht.

0.1233 g Sbst.: Ber. für 1 Mol Pb(OAc)₄ 9.11 ccm n/10-Pb(OAc)₄ ($F = 1$),
„ 2 Mol Pb(OAc)₄ 18.21 ccm n/10-Pb(OAc)₄ ($F = 1$),

Dieses Resultat entspricht nicht der für Lycorin angenommenen Struktur.

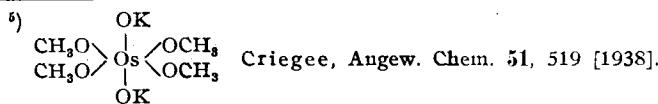
III. Dialdehyddioxim aus Dihydrolycorinon.

0.5 g Dihydrolycorinon und 0.73 g Pb(OAc)₄ wurden in 50 ccm Benzol⁷⁾ gelöst und 3 Stdn. erhitzt (reagierte nicht in der Kälte). Nach Beendigung der Reaktion (geprüft mit Jodzinkstärkepapier) wurde die Flüssigkeit von dem dabei gefällten Niederschlag, Pb(OAc)₂, abgetrennt, welcher mit 50 ccm Benzol ausgekocht und abfiltriert wurde. Die Benzollösung zeigte zwar die für Aldehyde charakteristische Silberspiegel-Reaktion und eine Färbung mit Fuchsin-Schweifliger Säure, wir konnten jedoch den Dialdehyd selbst nicht isolieren.

Die Lösung wurde daher mit Hydroxylamin erhitzt und das gebildete Dioxim nach dem Isolieren chromatographisch und dann durch 2-maliges Umlösen aus Alkohol gereinigt. Nadeln vom Zers.-Punkt 233°.

3.045 mg Sbst.: 6.450 mg CO₂, 1.475 mg H₂O. — 3.570 mg Sbst.: 0.382 ccm N (13°, 751 mm).

C₁₆H₁₂O₅N₂. Ber. C 58.0, H 5.1, N 12.7. Gef. C 57.77, H 5.41, N 12.62.

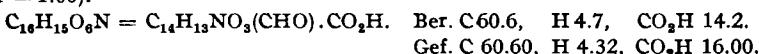


⁷⁾ B. 71, 1892 [1938].

IV. Peressigsäure-Oxydation des Dialdehyds.

0.95 g Dihydrolycorinon und 1.53 g $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (110% d. Th.) wurden in 75 ccm Benzol 3 Stdn. digeriert, sodann wurde die Reaktionsflüssigkeit von dem dabei gefällten Niederschlag abgetrennt, der Niederschlag mit 75 ccm und 50 ccm Benzol ausgekocht; die Benzollösungen wurden vereinigt. Diese Aldehydlösung wurde mit 1.38 ccm 17.6-proz. Peressigsäure ($1\frac{1}{2}$ d. Th.) vermischt und über Nacht stehen gelassen. Da dann immer noch unveränderte Peressigsäure vorhanden war, wurde noch bis zur Beendigung der Reaktion mehrere Stdn. erhitzt. Dann wurde der Rest der berechneten Menge Peressigsäure zugefügt und bei 50° 8 Stdn. und dann bei 55° 10 Stdn. erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit 5-proz. Na_2CO_3 -Lösg. in einen sauren Teil (A) und einen neutralen Teil (B) getrennt. A wurde mit 5-proz. Salzsäure angesäuert und mit Chloroform geschüttelt. Der Chloroformauszug wurde in 1-proz. NaHCO_3 -Lsg. gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Der Niederschlag lieferte, aus Alkohol und dann aus Essigester wiederholt umgelöst, Krystalle vom Zers.-Punkt 245° . Ausb. nur 20 mg.

3.130 mg Sbst.: 6.955 mg CO_2 , 1.210 mg H_2O . — 3.392 mg Sbst.: 1.22 ccm n_{100} -
 NaOH ($F = 1.00$).



B löste sich nicht in kalter, jedoch in heißer Natronlauge und schied sich beim Erkalten nicht wieder aus. Bei Zusatz von Salzsäure trat Ausscheidung ein; diese löste sich nicht in kalter Lauge.

23. Kurt Hess und Lauge W. Lauridsen*): Über die Konstitution des Lichenins (IV**).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1939.)

1. Einleitung.

Die Endgruppenbestimmung für Polysaccharide nach der Methode von K. Hess und F. Neumann hat bei Cellulose¹⁾ und Kartoffelstärke²⁾ zu dem bemerkenswerten Ergebnis geführt, daß in den natürlichen Cellulosefasern eine Endgruppe überhaupt nicht nachweisbar ist, in den natürlichen Stärkekörnern hingegen ein namentlich im Hinblick auf die Viscosität der Präparate unverhältnismäßig hoher Endgruppengehalt vorkommt (1 Endgruppe/ ~ 50 Glucosegruppen). Es hat ein besonderes Interesse, nach dieser sehr zuverlässigen Methode nunmehr auch den Endgruppengehalt des verbreiteten Flechtenkohlenhydrats Lichenin³⁾ zu ermitteln, das nach seinen Eigenschaften eine Zwischenstellung zwischen Cellulose und Stärke einnimmt.

*) Dissertation. L. W. Lauridsen, T. H. Berlin, Dezember 1939 (D 11).

) I. Mitteil. K. Hess, Ztschr. angew. Chem. **37, 1002 [1924]; II. Mitteil. K. Hess u. G. Schultze, A. **448**, 116 [1926]; III. Mitteil. K. Hess u. H. Friese, A. **455**, 180 [1927].

¹⁾ B. **70**, 728 [1937]. ²⁾ K. Hess u. K. H. Lung, B. **71**, 815 [1938].

³⁾ J. J. v. Berzelius, Schweiggers Journ. **7**, 342 [1813]; Ann. Chim. **90**, 277 [1814]; P. Karrer, M. Staub u. J. Staub, Helv. chim. Acta **7**, 159 [1924].