

Etwa 0.0005 g der zu prüfenden Substanz wird in $1/2$ ccm des reinen Eisessigs gelöst und mit einigen Tropfen einer ca. $n/10$ -Lösung von Bleitetacetat in dem gleichen Lösungsmittel etwa 1 Min. mäßig stark erwärmt. Zur Entfernung etwaigen überschüssigen Oxydationsmittels werden nach dem Verdünnen mit etwas Wasser einige Tropfen schwefliger Säure zugesetzt. Dann setzt man ohne Rücksicht auf das ausgefallene Bleisulfat einige ccm fuchsinschweifliger Säure zu. Nach kurzer Zeit erscheint bei Anwesenheit von Glykolen die Rotfärbung. Es ist unbedingt geboten, zu jeder Probe einen Blindversuch anzustellen.

Will man weiterhin feststellen, ob unter den benachbarten Hydroxylen des Glykols eine endständige, primäre Alkoholgruppe sich befindet, so setzt man die rotgefärbte Lösung nunmehr mit einigen Tropfen konz. Salzsäure. In letzterem Fall bleibt die (durch Formaldehyd hervorgerufene) Färbung bestehen, während sie sonst nach einigen Minuten verschwindet.

**39. A. Orechoff und G. Menschikoff:
Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla* L. (I. Mitteil.)**

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 4. Dezember 1930.)

Die Chenopodiacee *Anabasis aphylla* L. ist eine in Mittelasien weitverbreitete mehrjährige Pflanze, deren giftige Eigenschaften den Einwohnern dieser Gegenden gut bekannt sind. Vom weidenden Vieh wird das Kraut sorgfältig gemieden. Chemische Untersuchungen über die wirksamen Bestandteile dieser Pflanze scheinen aber nicht vorzuliegen; wenigstens konnten wir in der uns zugänglichen Literatur keinerlei Angaben darüber auffinden.

Da uns eine gewisse Menge *Anabasis*-Kraut (aus dem Kasakstan stammend) zur Verfügung stand, haben wir dessen Studium aufgenommen. Nachdem die ersten Vorversuche gezeigt hatten, daß die Pflanze reichliche Mengen (etwa 2%) Alkaloide enthält, haben wir deren Extraktion in etwas größerem Maßstabe durchgeführt und sind so in den Besitz von ca. 300 g eines Alkaloid-Gemisches gelangt¹⁾. Die Untersuchung dieses flüssigen Basen-Gemenges ergab sofort, daß es sich durch Vakuum-Destillation scharf in zwei Teile zerlegen läßt. Die Hauptmenge (ca. 85%) geht gegen 130—140° über, während der Rest (ca. 15%) erst gegen 200° siedet.

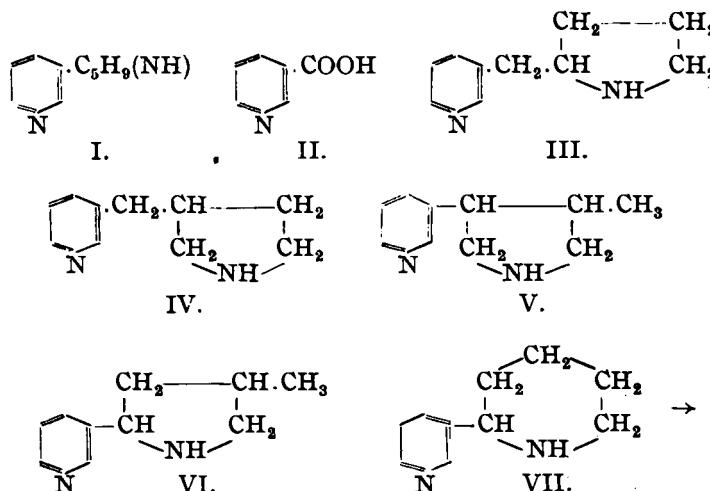
Wir haben uns bis jetzt hauptsächlich mit dem niedrigsiedenden Teil befaßt, wobei es uns gelungen ist, dessen Zusammensetzung vollständig aufzuklären. Die Trennung des niedrigsiedenden Alkaloid-Gemisches in seine Bestandteile gelang mit Hilfe der Benzoylierung. Dabei geht ein Teil in eine schön krystallisierende Benzoylverbindung über, während der Rest unangegriffen bleibt und sich vom Benzoylderivat durch Vakuum-Destillation leicht trennen läßt. Die Einwirkung der salpetrigen Säure erlaubt ebenfalls, die Trennung durchzuführen: ein Teil gibt dabei eine ölige Nitrosoverbindung, während der Rest nicht in Reaktion tritt. Beide Körper lassen sich ebenfalls durch Vakumm-Destillation voneinander trennen. Das ursprüngliche Basen-Gemisch besteht also aus einem tertiären Amin, das bei diesen Reaktionen unangegriffen bleibt, und einem sekundären Amin, das ein Benzoylderivat und ein Nitrosamin gibt.

¹⁾ Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die stark entwickelten Wurzeln der Pflanze nur 0.3% Alkaloide enthalten.

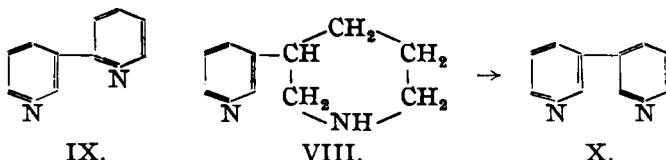
Das auf diese Weise abgetrennte tertiäre Amin stellt einen kristallinischen Körper vom Schmp. 68–69° dar, der die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}NO$ besitzt und eine Hydroxylgruppe enthält. Sämtliche Eigenschaften dieses Körpers (Schmp., Sdp., spezif. Drehung, Schmp. des Chlorhydrats usw.) stimmen vollständig mit denen des aus *Lupinus luteus* isolierten Lupinins²⁾ überein. Leider stand uns kein Vergleichspräparat von reinem Lupinin zur Verfügung, um einen direkten Vergleich ausführen zu können. Die Übereinstimmung der Eigenschaften ist aber so weitgehend (s. experim. Teil), daß man über die Identität unseres Alkaloids mit Lupinin kaum im Zweifel sein kann. Wir hoffen, uns im nächsten Sommer eine genügende Menge Lupinen-Samen verschaffen und den Vergleich unseres Alkaloids mit authentischem Lupinin durchführen zu können.

Was nun das zweite Alkaloid betrifft, das in Gestalt seines Benzoylderivates oder seines Nitrosamins abgetrennt wurde, so stellt es, nach der Regenerierung aus diesen Derivaten, einen unzersetzten siedenden, ölichen Körper von stark basischen Eigenschaften dar, der linksdrehend ist und sich mit Wasserdampf verflüchtigt. Die Zusammensetzung dieses Alkaloids entspricht scharf der Formel $C_{10}H_{14}N_2$, d. h. es ist ein Isomeres des Nicotins. Die Eigenschaften dieser Base stimmen mit keiner in der Literatur beschriebenen Verbindung von dieser Zusammensetzung überein, so daß wir berechtigt sind, dieses Alkaloid als einen neuen Körper aufzufassen, für den wir den Namen Anabasin vorschlagen.

Zur Konstitutions-Aufklärung wurde nun das Anabasin zunächst der Permanganat-Oxydation unterworfen, wobei, mit guter Ausbeute, Nicotinsäure (II) (Pyridin- β -carbonsäure) entstand. Das Anabasin ist also, ähnlich dem Nicotin, ein in β -Stellung substituiertes Pyridin-Derivat. Da es andererseits ein sekundäres Amin ist, so kann seine Formel zunächst im Sinne von I



²⁾ Behrend, Arch. Pharmaz. **235**, 272 [1897]; Willstätter u. Fourneau, B. **35**, 1910 [1902]; Schöpf u. Schmid, A. **465**, 97 [1928]; Karrer, Zohner u. Widmer, Helv. chim. Acta **11**, 1062 [1928]; Clemo u. Leitch, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1811; Clemo u. Raper, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1927; Karrer u. Vogt, Helv. chim. Acta **13**, 1073 [1930].



aufgelöst werden. Für die Konstitution des Restes $C_5H_9(NH)$ ist theoretisch eine ganze Reihe von Möglichkeiten denkbar. Es kann sich offenbar entweder um eine offene Kette mit einer Doppelbindung oder um ein monocyclisches System handeln. Die Eigenschaften des Anabasins schließen aber die erste Möglichkeit sofort aus. Es stellte sich nämlich heraus, daß dieses Alkaloid gegen Permanganat in verdünnt-schwefelsaurer Lösung stundenlang beständig ist. Diese Willstättersche Probe deutet also auf das Fehlen von Doppelbindungen hin.

Es ist also im hohen Grade wahrscheinlich, daß der Rest $C_5H_9(NH)$ des Anabasins ein monocyclisches Gebilde darstellt. Sehen wir von dem wenig wahrscheinlichen Vorliegen von 3- bis 4-gliedrigen Ringen ab, so bleibt nur noch übrig anzunehmen, daß das Anabasin entweder einen hydrierten fünfgliedrigen Ring oder einen hydrierten Sechsring enthält.

Nehmen wir die Existenz eines Pyrrolidin-Ringes an, so könnte dieselbe mit dem Pyridin-Ring durch Vermittlung einer Methylengruppe verbunden sein, was zu den Formeln III und IV führt. Man kann aber auch annehmen, daß beide Ringe untereinander direkt verbunden sind, in welchem Falle der Pyrrolidin-Ring noch eine Methylgruppe tragen müßte. Diese letztere Annahme führt zu einer längeren Reihe isomerer Formen, wie z. B. V und VI. Nehmen wir schließlich an, daß der Rest $C_5H_9(NH)$ einen Piperidin-Ring darstellt, so kommen für diesen Fall nur zwei Formeln (VII und VIII) in Betracht, da die dritte Formel, in welcher der Piperidin-Ring durch das γ -Kohlenstoffatom mit dem Pyridin-Ring verbunden wäre, wegen des Fehlens eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms ausscheidet.

Um nun eine Auswahl zwischen diesen zahlreichen Möglichkeiten zu treffen, gingen wir von folgenden Überlegungen aus: Unterwirft man ein Pyrrolidin-Derivat vom obigen Typus der Dehydrierung, so wird, unter Abspaltung von vier Wasserstoffatomen, ein Pyrrolring gebildet. So geht z. B. das Nicotin durch Dehydrierung in das Nicotyrin über³⁾. Dehydriert man aber ein Piperidin-Derivat vom Typus VII oder VIII, so wird, unter Abspaltung von sechs Wasserstoffatomen, ein zweiter Pyridin-Ring entstehen müssen. Je nachdem also das Anabasin $C_{10}H_{14}N_2$ bei der Dehydrierung 4 oder 6 Wasserstoffatome abspaltet, wird es in einen der Körper $C_{10}H_{10}N_2$ oder $C_{10}H_8N_2$ übergehen müssen. Die prozentuale Zusammensetzung dieser beiden Körper unterscheidet sich aber um 1.2% für den Wasserstoff und um 0.97% für den Kohlenstoff; die Auswahl kann also durch die Elementaranalyse leicht getroffen werden.

Von diesen Erwägungen ausgehend, haben wir das Anabasin der Dehydrierung unterworfen und zwar nach zwei Methoden: I. durch Er-

³⁾ Blau, B. 27, 2538 [1894]; Wibaut u. Overhoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 935 [1928].

hitzen mit Silberacetat nach Tafel⁴⁾) und z. nach einer von uns aufgefundenen neuen Methode, nämlich durch Kochen des Alkaloids unter Rückfluß mit Zinkstaub⁵⁾. In beiden Fällen erhielten wir ein und denselben Körper, dessen Analysen scharf auf die Formel $C_{10}H_8N_2$ stimmende Werte ergeben haben. Es sind also bei der Dehydrierung sechs Wasserstoffatome abgespalten worden, woraus folgt, daß das Anabasin einen Piperidin-Ring enthalten muß.

Wenn dem so ist, so bleiben für dieses Alkaloid nur noch die Formeln VII und VIII zur Verfügung. Bei der Dehydrierung müssen dieselben in die entsprechenden Dipyridyle (α , β' - oder β , β' , IX bzw. X) übergehen. Die beiden letzteren Körper sind aber vor längerer Zeit von Skraup und Vortmann⁶⁾ beschrieben worden, die sie aus den entsprechenden Dicarbonsäuren erhalten haben. Das α , β' -Dipyridyl siedet nach diesen Autoren bei 295—296° und gibt ein bei 149.5° schmelzendes Pikrat, während das β , β' -Isomere den Sdp. 291—292° besitzt und ein erst bei 232° schmelzendes Pikrat liefert. Das von uns erhaltene dehydrierte Anabasin destillierte nun bei 293—294° und gab ein Pikrat, das bei 151—152° schmolz. Wir halten uns danach zur Annahme berechtigt, daß das dehydrierte Anabasin mit dem α , β' -Dipyridyl identisch ist. Dem Anabasin selbst käme dann mit größter Wahrscheinlichkeit die Konstitution eines α -Piperidyl- β' -pyridins (VII) zu. Leider stand uns kein Vergleichspräparat von α , β' -Dipyridyl zur Verfügung; andererseits ist dieser Körper von Skraup und Vortmann nur sehr flüchtig charakterisiert worden, und als einziges krystallisiertes Derivat wird von ihnen nur das obenerwähnte Pikrat beschrieben. Wir haben es deshalb unternommen, die Arbeit von Skraup und Vortmann zu wiederholen, um so einen direkten Vergleich mit unserem „Dehydro-anabasin“ ausführen zu können. Andererseits werden wir uns selbstverständlich bemühen, den oben gegebenen Konstitutions-Beweis noch durch andere Reaktionen zu ergänzen und zu erhärten. Jedenfalls glauben wir, die oben angegebene Konstitution des Anabasins als höchstwahrscheinlich ansehen zu können. Es sei bemerkt, daß diese Konstitution vermutungsweise von A. Pictet⁷⁾ dem Nicotimin, einem Nebenalkaloid des Tabaks, zugeschrieben worden ist. Von diesem Nicotimin ist das Anabasin sicherlich verschieden. Schließlich möchten wir noch darauf hinweisen, daß *Anabasis aphylla* die erste Pflanze aus der Familie der Chenopodiaceen ist, die sich als alkaloid-führend erwiesen hat. Andererseits ist das Vorkommen von Lupinin in dieser Pflanze bemerkenswert, da dieses Alkaloid bisher nur in der Papilionacee *Lupinus luteus* aufgefunden worden ist. Es liegt hier also der verhältnismäßig seltene Fall des Vorkommens ein und desselben Alkaloids in zwei Pflanzen vor, die verschiedenen Familien angehören.

Das weitere Studium der *Anabasis*-Alkaloide behalten wir uns vor.

⁴⁾ Tafel, B. 25, 1619 [1892].

⁵⁾ Nach einem vorläufigen Versuch läßt sich auch das Nicotin auf diese Weise, wenn auch etwas langsamer, dehydrieren. Diese Beobachtung soll weiter verfolgt und auf andere analoge Körper ausgedehnt werden.

⁶⁾ Skraup u. Vortmann, Monatsh. Chem. 3, 599 [1882].

⁷⁾ A. Pictet, Arch. Pharmaz. 244, 388 [1906].

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Roh-Alkaloide.

14 kg grob gemahlenes, trocknes Pflanzenmaterial wurden mit 95-proz. Alkohol, dem 2% Ammoniak zugesetzt waren, bei gewöhnlicher Temperatur perkoliert. Zur Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion werden ca. 50 ccm des Auszuges auf dem Wasserbade verdampft, mit einigen ccm 2-proz. Salzsäure aufgenommen, filtriert und mit Kieselwolframsäure-Lösung geprüft. Gibt die Lösung nur noch eine geringe Trübung, so kann die Extraktion als beendet angesehen werden.

Der ca. 65 l betragende alkoholische Auszug wird auf dem Wasserbade abdestilliert und der dunkelgrüne, dickflüssige Rückstand in 3 l 10-proz. Salzsäure aufgenommen. Die ausgeschiedenen harzigen Massen werden abfiltriert und noch 2-mal mit je 3 l 2-proz. Salzsäure behandelt. Die klaren sauren Auszüge werden in Portionen von 1 l mit je 500 ccm 50-proz. Natronlauge versetzt, wobei sich die Basen teilweise als dunkles Öl abscheiden. Man schüttelt 6-mal mit je 500 ccm Äther aus⁸). Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit ausgeglühter Pottasche gut getrocknet und auf dem Wasserbade abdestilliert. Das Alkaloid-Gemisch bleibt in Form eines dunklen, dickflüssigen Öles zurück. Ausbeute: 327 g (= 2.33%).

Bei der Vakuum-Destillation beginnt das Öl gegen 136° (unter 12 mm) zu sieden, und die Hauptmenge (279 g) geht bei 136–138.5° als schwach gelbliches Öl über. Der Rückstand (48 g) destilliert unter demselben Druck erst gegen 200° und scheidet beim Erkalten Krystalle aus. Die Untersuchung dieser hochsiedenden Anteile ist noch nicht abgeschlossen.

Trennung des niedrigsiedenden Alkaloid-Gemisches.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, besteht der niedrigsiedende Teil des Alkaloid-Gemisches aus Lupinin und Anabasin, die sich durch Benzoylierung trennen lassen: das sekundäre Anabasin geht dabei in eine krystallinische Benzoylverbindung über, während der größte Teil des Lupinins unangegriffen bleibt. Ein kleiner Teil des Lupinins geht hierbei allerdings in die *O*-Benzoylverbindung über, die sich aber vom Benzoyl-anabasin leicht trennen lässt. 278 g des bei 136–138.5° (12 mm) siedenden Alkaloid-Gemisches werden in 1200 ccm Wasser gelöst und abwechselnd, in kleinen Portionen, mit 340 g Benzoylchlorid und einer Lösung von 99 g Natriumhydroxyd in 600 ccm Wasser allmählich versetzt, wobei sich ein dickflüssiges Öl ausscheidet. Die schwach alkalische Lösung wird mit einem Überschuss an 25-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit reichlichen Mengen Äther (3–4 l) mehrmals ausgeschüttelt⁹). Die ätherische Lösung wird mit ausgeglühter Pottasche getrocknet und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Beim Fraktionieren im Vakuum geht ein Teil (70 g) bis 127° (3 mm Druck) über; dann steigt die Temperatur rasch auf 220°, und die Hauptmenge (331 g) folgt zwischen 225–227° (3 mm). Im Kolben bleibt ein geringer harziger Rückstand.

⁸) Durch Verwendung eines kontinuierlich wirkenden Extraktions-Apparates ließe sich diese Operation beschleunigen; leider stand uns aber ein solcher Apparat nicht zur Verfügung.

⁹) Es ist notwendig, die Äther-Menge reichlich zu bemessen, da sonst beim Trocknen ein Teil des Benzoyl-anabasins auskrystallisiert.

Die erste Fraktion, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte, wurde in heißem Petroläther gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert, etwas konzentriert und in Eiswasser abgekühlt, wobei sich farblose Krystallnadeln ausschieden, die abgesaugt und mit kaltem Petroläther gewaschen wurden. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther: Schmp. 68–69°; Sdp.₇₆₉ 265–266° (F. g. i. D.); $[\alpha]_D^{20} = -23.62^\circ$ (25-proz. Lösung in Wasser). Ausbeute 43 g.

0.1641 g Sbst.: 0.4257 g CO₂, 0.1661 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 12.9 ccm N (11°, 7.38 mm). — 0.1859 g Sbst.: 25.2 ccm CH₄ (nach Zerewitinoff).

C₁₀H₁₉NO. Ber. C 70.92, H 11.32, N 8.28, OH 1.
Gef. .. 70.9, .. 11.32, .. 8.39, .. 1.032.

Das in der üblichen Weise dargestellte Chlorhydrat schied sich aus Alkohol in großen, prismatischen Krystallen ab. Schmp. 211.5–212.5°.

Das durch Einwirkung von Thionylchlorid erhaltene Chlor-lupinan hatte Sdp., 113° und $[\alpha]_D^{20} = -33.19^\circ$ und gab ein bei 146–147° schmelzendes Pikrat.

Die vereinigten Mutterlaugen, die, wie ein Versuch zeigte, neben Lupinin noch etwas unverändertes Anabasin enthielten, wurden vom Petroläther vollständig befreit und nochmals in der oben angegebenen Weise benzoyliert. Das im Vakuum destillierte Benzoylierungsprodukt wurde mit heißem Petroläther aufgenommen, wobei sich die Hauptmenge leicht auflöste und ca. 5 g eines dicken Öls zurückließ. Letzteres erstarrte beim Reiben und erwies sich als Benzoyl-anabasin (s. weiter unten). Die petroätherische Lösung wurde mit 5-proz. Salzsäure durchgeschüttelt, wobei sich weiße Krystalschuppen von *O*-Benzoyl-lupinin-Chlorhydrat ausschieden. Dieselben wurden mit 25-proz. Salzsäure 2–3 Std. auf 100° erhitzt, wobei vollständige Verseifung eintrat. Die mit 25-proz. Natronlauge alkalisch gemachte und mit Äther erschöpfend ausgezogene Lösung gab noch 16 g vollständig krystallisierendes Lupinin.

Die zweite Fraktion, die beim Erkalten keine Krystalle ausschied, wurde mit 300–400 ccm kaltem Petroläther sorgfältig verrieben, wobei sie allmählich zu einer schwach gelblichen Krystallmasse erstarrte. Nach 24-stdg. Stehen wurden die Krystalle abgesaugt, 2-mal mit je 11 Petroläther gut verrieben, nochmals scharf abgesaugt und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 312 g fast reines Benzoyl-anabasin.

Die petroätherischen Mutterlaugen vom Benzoyl-anabasin wurden durch Abdestillieren konzentriert und mit 5-proz. Salzsäure durchgeschüttelt, wobei sich noch 8 g schwerlösliches Chlorhydrat des *O*-Benzoyl-lupinins ausschieden, die wie oben auf freies Lupinin verarbeitet wurden. Die Gesamtausbeute an Lupinin beträgt also 63 g oder rund $1/4$ der ursprünglichen Alkaloid-Menge.

Benzoyl-anabasin: Das rohe Benzoyl-anabasin wird in einer größeren Menge Äther heiß gelöst, mit Tierkohle 20 Min. gekocht, abfiltriert und durch Abdestillieren stark konzentriert. Beim Stehen krystallisiert das reine Benzoyl-anabasin in großen, farblosen, nadelförmigen Krystallen aus¹⁰⁾. Schmp. 82–83°; Sdp.₂ = 222°; $[\alpha]_D^{20} = -127.23^\circ$ (10.34-proz. Lösung in Al-

¹⁰⁾ Man kann auch die konzentrierte ätherische Lösung mit Petroläther versetzen, wobei das Benzoyl-anabasin zunächst ölig ausfällt, nach kurzem Stehen aber zu großen Krystallnadeln erstarrt. Das so erhaltene Produkt ist ebenfalls analyserein.

kohol). Das Benzoyl-anabasin ist unlöslich im Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Benzol.

0.1794, 0.1687, 0.1754 g Sbst.: 0.5030, 0.4760, 0.4928 g CO₂, 0.1122, 0.1046, 0.1084 g H₂O. — 0.2389 g Sbst.: 21.0 ccm N (8°, 764 mm).

C₁₇H₁₈N₂O. Ber. C 76.68, H 6.81, N 10.53.
Gef. , 76.45, 76.95, 76.63, , 6.99, 6.93, 6.91, , 10.62.

Anabasin.

Das oben beschriebene Benzoyl-anabasin wird mit der 5-fachen Menge konz. Salzsäure ($d = 1.19$) in einer Druckflasche 20 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, die ausgeschiedene Benzoësäure abfiltriert, mit 33-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Die über geglühter Pottasche getrocknete Äther-Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen das reine Anabasin als schwach gelbliches Öl, das bei 104—105° (2 mm) fast farblos übergeht. Sdp.₇₆₀ = 276° (F. i. D.); $d_{20}^{20} = 1.0455$, $n_{D}^{20} = 1.5430$, $[\alpha]_D^{20} = -82.20^0$; M.-R. Ber. 49.14, gef. 48.88.

Das Anabasin stellt ein fast farbloses Öl von charakteristischem Geruch und stark alkalischer Reaktion dar. In Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung ist es stundenlang beständig. Mit Wasserdampf ist es ziemlich schwer flüchtig.

0.1956, 0.1664 g Sbst.: 0.5260, 0.4506 g CO₂, 0.1532, 0.1295 g H₂O. — 0.1759, 0.1970 g Sbst.: 26 ccm N (13°, 747 mm), 29.7 ccm N (11°, 747 mm). — 0.3103, 0.2890 g Sbst.: 19, 17.7 ccm n_{10}^{10} -HCl (Methylrot).

C₁₀H₁₄N₂. Ber. C 73.99, H 8.64, N 17.27, Mol.-Gew. 162.2.
Gef. , 73.35, 73.84, , 8.76, 8.71, , 17.59, 17.56, , 163.3, 163.3.

Die Salze des Anabasins mit Mineralsäuren sind leicht löslich und sehr hygroskopisch. Das Chlorhydrat fällt beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in eine absolut-ätherische Anabasin-Lösung in farblosen Krystallflocken aus, die an der Luft momentan zerfließen. Im Gegensatz zu der linksdrehenden Base, sind die Salze rechtsdrehend. Wir fanden für eine Lösung von 0.3888 g Anabasin in 11.7 ccm verd. HCl (enthaltend 0.9544 g HCl) die Drehung $[\alpha]_D^{20} = +9.23^0$.

Das Pikrat des Anabasins scheidet sich beim Vermischen einer wässrigen Anabasin-Lösung mit heißgesättigter Pikrinsäure-Lösung zunächst ölig aus, erstarrt aber bald und wird aus heißem Wasser in schönen, gelben Nadeln erhalten. Aus heißem Alkohol kry stallisiert es in gelben, glänzenden Blättchen. Schmp. unscharf bei 200—205°. Trotz mehrfachen Umkristallisierens aus verschiedenen Lösungsmitteln ist es uns nicht gelungen, das Pikrat auf einen schärferen Schmelzpunkt zu bringen.

0.1749 g Sbst.: 26.4 ccm N (7°, 758 mm). — Ber. N 18.06. Gef. N 18.18.

Nitroso-anabasin: Eine Lösung von 8.5 g Anabasin in 8.5 ccm 10-proz. Salzsäure wurde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 5.6 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser versetzt. Man läßt über Nacht stehen, macht mit 25-proz. Natronlauge stark alkalisch und äthert aus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers bleibt ein gelbes Öl zurück, das scharf bei 176° (4 mm) übergeht. Ausbeute: 7 g. $[\alpha]_D^{20} = -155.0^0$ (ohne Lösungsmittel); $d_{20}^{20} = 1.1777$; $n_{D}^{14} = 1.5698$.

0.1772 g Sbst.: 0.4051 g CO₂, 0.1093 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 28.0 ccm N (12°, 742 mm).

C₁₀H₁₃ON₃. Ber. C 62.77, H 6.85, N 21.99. Gef. C 62.34, H 6.90, N 21.97.

Oxydation des Anabasins.

Eine Lösung von 3 g Anabasin in 150 ccm Wasser wurde bei Zimmer-Temperatur mit einer Lösung von 15 g Permanganat in 450 ccm Wasser allmählich versetzt. Nach Zugabe der Gesamtmenge des Permanganats wurde die Lösung bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erwärmt und dann noch 10—15 Min. lang gekocht. Die Manganoxyde wurden heiß abfiltriert und 2-mal mit je 150 ccm Wasser ausgekocht. Filtrat und Waschwasser wurden auf dem Wasserbade stark eingedampft, mit Salzsäure gegen Lackmus neutralisiert und mit Kupferacetat-Lösung versetzt. Das ausfallende grüne Kupfersalz wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff entkupfert und das farblose Filtrat vom Schwefelkupfer auf eine kleines Volum eingedampft. Beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle von Nicotinsäure aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser schmolz die Säure bei 232° und gab, mit reiner Nicotinsäure gemischt, keine Depression. Ausbeute 1.2 g.

Dehydrierung des Anabasins.

I. Nach Tafel: 10 g Anabasin, 7.5 g Eisessig, 62 ccm Wasser und 67.5 g Silberacetat wurden, auf 3 Einschmelzröhren verteilt, 6 Stdn. auf 180° erhitzt. Das dabei entstehende Dipyridyl ist vom unveränderten Anabasin auf Grund seiner schwachen Basizität zu trennen; aus schwach lackmus-saurer Lösung läßt es sich mit Äther leicht ausschütteln, während das stark basische Anabasin in der wäßrigen Lösung bleibt. Der Röhreninhalt wurde von dem ausgeschiedenen Silber abfiltriert, mit 33-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wurde in Wasser gelöst, mit $n/1$ -Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion auf Lackmus versetzt (verbraucht 12 ccm $n/1$ -HCl) und 7-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das fast ohne Rückstand bei 135—137° (4 mm) überging. Ausbeute: 6 g. Bei gewöhnlichem Druck geht der Körper bei 293.5—294.5° unzersetzt über.

0.1728, 0.2085 g Sbst.: 0.4845, 0.5869 g CO₂, 0.0809, 0.0982 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 27.4 ccm N (22°, 742 mm).

C₁₀H₈N₂. Ber. C 76.82, H 5.13, N 17.95.
Gef., 76.45, 76.76, .. 5.24, 5.27, .. 18.09.

Versetzt man eine alkohol. Lösung des Dehydrierungsproduktes mit 1 Mol. Pikrinsäure, so scheidet sich ein in dünnen, gelben, verfilzten Nadelchen krystallisierendes Pikrat aus, das bei 151—152° schmilzt. Verwendet man aber einen Überschuß von Pikrinsäure, so erhält man ein in kurzen Prismen krystallisierendes Pikrat, das bei 165—168° flüssig wird; krystallisiert man letzteres aus heißem Wasser um, so verwandelt es sich in die bei 151—152° schmelzenden, verfilzten Nadelchen. Das bei 165—168° schmelzende Salz scheint also ein Dipikrat zu sein, während die bei 151—152° schmelzenden Nadeln das Monopikrat darstellen.

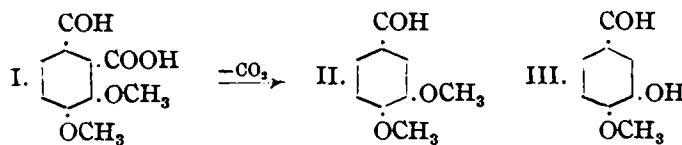
2. Dehydrierung mit Zinkstaub: 3 g Anabasin und 10 g Zinkstaub werden unter Rückfluß zum schwachen Sieden erhitzt und die entweichenden Gase über Wasser aufgefangen. Nach 5-stdg. Kochen hatten sich ca. 750 ccm Wasserstoff abgespalten (das Gasvolumen wurde nur ganz roh gemessen). Das Gemisch wurde mit Äther verdünnt, vom Zinkstaub

abfiltriert, der Äther abdestilliert, das zurückbleibende Öl in Wasser gelöst, mit $n/1$ -HCl bis zur schwach lackmus-sauren Reaktion versetzt (verbr. 7 ccm) und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl zurück, das ein bei $151-152^\circ$ schmelzendes Pikrat gab, welches in feinen, verfilzten Nadelchen krystallisierte und mit dem oben beschriebenen Pikrat keine Schmelzpunkts-Depression gab.

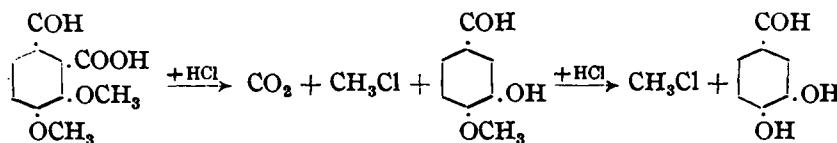
40. Paul Schorigin, W. Issaguljanz und W. Below:
Untersuchungen im Gebiete der Opiansäure, I.: Über die Spaltung der Opiansäure (und anderer Oxy-carbonsäuren, sowie ihrer Äther und Ester) beim Erhitzen mit Wasser unter Druck.

(Eingegangen am 5. Dezember 1930.)

Ungeachtet einer großen Anzahl von Arbeiten, welche der Opiansäure gewidmet sind, bietet diese interessante Substanz, die zu manchen Alkaloiden in so naher Beziehung steht, noch ein weites Feld für Untersuchungen verschiedener Art. Wir haben unsere Aufmerksamkeit zuerst auf die Umwandlungen gelenkt, welche diese Säure bei der Abspaltung von CO_2 erleidet. Beziiglich solcher Zersetzung findet man in der Literatur nur spärliche Angaben. So haben z. B. Beckett und Wright¹⁾ eine geringe Menge von Methyl-vanillin (II) bei der trocknen Destillation von opiansaurem Natrium mit Natronkalk (bzw. von opiansaurem Barium mit Ätzbarium) erhalten:



Wegscheider²⁾ hat die Bildung von Iso-vanillin (III) beim Erhitzen von opiansaurem Kalium mit Alkohol und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr beobachtet; nach seiner Meinung ist die Abspaltung einer Methylgruppe durch die Wirkung von Jodwasserstoff, welcher sich im Verlaufe der Reaktion bildet, bedingt; eine Bestätigung seiner Auffassung erblickt dieser Forscher in seiner Beobachtung, daß eine Zersetzung von opiansaurem Kalium beim Erhitzen mit Alkohol allein, ohne CH_3J , selbst bei 180° nicht stattfindet³⁾; anderseits liefert Opiansäure beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf $160-170^\circ$ Iso-vanillin und Protocatechu-aldehyd⁴⁾:



¹⁾ Journ. chem. Soc. London **29**, 287, 290 [1876].

²⁾ Monatsh. Chem. **3**, 356 [1882].

³⁾ ibid., 789.

⁴⁾ ibid., 791.