

gefunden. Das Maximum von 99% Enol wird bei beiden Diketonen nach 1 Min. erreicht. Im Falle des Benzoyl-acetons bleibt es freilich bestehen und bildet den Endwert, da auch freies Benzoyl-aceton praktisch vollkommen enolisiert ist.

Versuche, die Brom-Aufnahme der in Hexan suspendierten Acetessigester-Choleinsäure zu bestimmen, verliefen resultatlos. Andererseits führten Versuche, die Aufnahme von Brom durch feste Choleinsäure beim Überleiten eines brom-haltigen Stickstoffstromes zu bestimmen, zu gefärbten Substitutionsprodukten. Die feste, undissoziierte Acetessigester-Choleinsäure scheint also Brom nicht zu addieren. Dafür, daß sie nicht nur im festen, sondern auch im geschmolzenen Zustand keine merkliche Tautomerisation erleidet, spricht der folgende Versuch: Acetessigester-Choleinsäure (Schmp. 154° , kor.) wurde 5 Min. im Schmelzfluß ($160-170^{\circ}$) gehalten; ein noch längeres Verweilen würde zu merklichen Verlusten durch Verflüchtigung des Esters geführt haben. Die Schmelze wurde durch Abkühlung des Tiegels von außen abgeschreckt, pulverisiert, eingewogen und 30 Sek. nach der Auflösung in kaltem Alkohol mit Brom titriert (Tab. I, Vers. 4). Den gefundenen Enol-Gehalt von 54.2% vergleiche man mit dem niedrigen Wert, der innerhalb 5 Min. in gelöstem Zustande bei 30° erreicht wird (Tab. I, Vers. 3).

Es scheint, daß derartige Enol-Choleinsäuren nicht (oder nur teilweise) unmittelbar nach der Auflösung in Alkohol mit Brom titrierbar sind und erst eine Veränderung ihrer molekularen oder koordinativen Struktur erleiden müssen, bevor Brom an die Doppelbindung angelagert werden kann. Das Verhalten fester und geschmolzener Acetessigester-Choleinsäure legt den Schluß nahe, daß diese Veränderung nichts anderes ist als die molekulare Dissoziation der Koordinationsverbindung. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von einer höheren Größenordnung als die Geschwindigkeit der Tautomerisierung.

Die Übertragung dieses Versuchs auf die Acetessigsäure ist kaum durchführbar, da die Labilität dieser Substanz ihre Titrierung mittels der Meyerschen Methode verhindert. Wir glauben aber, daß die dargetane Affinität einer Gallensäure für die Enol-Form des Acetessigesters in dem Falle der freien β -Ketosäuren ihr Gegenstück finden mag, und daß den Gallensäuren eine Rolle bei dem β -oxydativen Abbau der Fettsäuren zufällt.

51. A. Orechoff und G. Menschikoff: Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla*, II. Mitteil.: Zur Konstitution des Anabasisins.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chemisch-pharmazeut. Forschungs-Instituts Moskau.]
(Eingegangen am 2. Dezember 1931.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß das Hauptalkaloid von *Anabasis aphylla* L., das Anabasin, $C_{10}H_{14}N_2$, bei der Dehydrierung einen Körper $C_{10}H_8N_2$ liefert, dessen Eigenschaften mit denen des α, β -Dipyridyls weitgehend übereinstimmen, und wir haben auch Versuche zur Identifizierung mit dem synthetischen Produkt angekündigt. Inzwischen haben wir diese Lücke in unserer Beweisführung ausgefüllt und gefunden, daß das aus *m*-Phenylendiamin über Phenanthrolin und Dipyridyl-dicarbon-

¹⁾ Orechoff u. Menschikoff, B. 64, 266 [1931].

säure dargestellte α,β -Dipyridyl²⁾ mit dem Dehydrierungsprodukt des Anabasins identisch ist. Dadurch wird die von uns für das Anabasin abgeleitete Formel eines α -Piperidyl- β -pyridins sichergestellt. Der einzige Einwand, der sich gegen diese Beweisführung erheben ließe, wäre der, daß die Dehydrierung vielleicht unter Ring-Erweiterung eines methylierten Pyrrolidin-derivates zum Pyridinkörper verlaufen könnte. Dieser Einwand wird aber durch die Resultate einer vor kurzem erschienenen Arbeit von M. Ehrenstein³⁾ in sehr willkommener Weise beseitigt. Dieser Verfasser fand nämlich, daß die *C*-methylierten Pyrrolidine sich zu den entsprechenden Pyrrolen, ohne jede Umlagerung, dehydrieren lassen. Obwohl Ehrenstein mit einem anderen Katalysator gearbeitet hat als wir, liegt doch u. E. keine Veranlassung vor, in unserem Falle eine derartige Umlagerung anzunehmen. Wir glauben demnach, unsere Anabasin-Formel als bewiesen betrachten zu können.

Fast gleichzeitig mit unserer ersten Mitteilung ist eine Abhandlung von C. Smith⁴⁾ erschienen, in der er eine aus den Einwirkungsprodukten von Natrium auf Pyridin isolierte Base $C_{10}H_{14}N_2$ beschreibt, der er auf Grund ihrer Hydrierbarkeit zum bekannten α,β -Dipiperidyl die Konstitution eines α -Piperidyl- β -pyridins zuschreibt und für die er den Namen „Neo-nicotin“ vorschlägt. Soweit die kurzen Smithschen Angaben einen Vergleich gestatten, sind die Eigenschaften seines Neo-nicotins denen des Anabasins sehr ähnlich. Da aber Smiths Produkt, seiner Bildungsart zufolge, selbstverständlich optisch-inaktiv sein muß, während das „natürliche“ Anabasin linksdrehend ist, ist eine vollständige Übereinstimmung aller Eigenschaften auch nicht zu erwarten. Wir sind zurzeit mit Racemisierungsversuchen des Anabasins beschäftigt und hoffen, bald darüber berichten zu können. Der Name „Neo-nicotin“ scheint uns übrigens wenig zweckmäßig zu sein, da der Körper, obwohl mit dem Nicotin isomer, sich doch von einem anderen Ringsystem ableitet und sich durch seinen sekundär-tertiären Charakter vom bitertiären Nicotin scharf unterscheidet.

Beschreibung der Versuche.

Phenanthrolin.

Knueppel⁵⁾ erwähnt kurz, daß das Phenanthrolin sich mit Hilfe von Arsensäure als Oxydationsmittel darstellen läßt. Wir haben diese Angabe nachgeprüft und bestätigt gefunden, aber die Ausbeute läßt zu wünschen übrig.

54 g *m*-Phenylendiamin, 125 g feinst gepulvertes As_2O_5 , 184 g Glycerin und 180 g konz. Schwefelsäure wurden 7 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, das auskrystallisierte Natriumsulfat abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Das wäßrige Filtrat wurde mehrmals mit einem Gemisch von Äther und Alkohol ausgeschüttelt, der Auszug mit dem Wasch-alkohol vereinigt und abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10-proz. Salzsäure kongo-sauer gemacht, von etwas Harz abfiltriert und bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbade eingedampft. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen (Ausbeute 13 g); sie erwiesen sich als unverändertes *m*-Phenylendiamin-Chlorhydrat. Die Mutter-

²⁾ Skraup, Monatsh. 3, 599 [1882]; Blau, B. 24, 327 [1891].

³⁾ Ehrenstein, B. 64, 1137 [1931].

⁴⁾ C. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 277 [1931].

⁵⁾ Knueppel, B. 29, 703 [1896].

lauge wurde auf ein kleines Volum eingedampft und mit der 3-fachen Menge Alkohol versetzt. Nach 2-tägigem Stehen wurde das ausgeschiedene Phenanthrolin-Chlorhydrat (31 g) abgesaugt, in Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit einer Lösung von 35 g Kaliumbichromat gefällt. Das abgesaugte Phenanthrolin-Chromat wurde mit Ammoniak zersetzt und die Base nochmals über das Chlorhydrat gereinigt. Sie stellte schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 77–78° (vakuum-trocken) dar.

Die Oxydation zur Dipyridyl-dicarbonssäure wurde im wesentlichen nach Skraups Angaben durchgeführt.

α , β -Dipyridyl.

Das α , β -Dipyridyl wird von Skraup als schwach basisches Öl vom Sdp. 287–289° beschrieben, das in Wasser fast unlöslich ist. Blau gibt für diesen Körper den Sdp. 295.5–296.5° an. Das von uns erhaltene Präparat destillierte bei 294–295° (F. g. i. D.), seine Löslichkeit in Wasser war aber ziemlich beträchtlich (etwa 3–4 g in 100 ccm). Mit der berechneten Menge Pikrinsäure lieferte es ein bei 153–154° schmelzendes Monopikrat, das mit dem aus Anabasin erhaltenen Produkt keine Schmelzpunkts-Depression aufwies. Mit überschüssiger Pikrinsäure gab das synthetische Dipyridyl ein bei 165–168° schmelzendes Dipikrat. Die Mischprobe desselben mit dem Dipikrat aus dehydriertem Anabasin gab ebenfalls keine Depression.

52. A. Orechoff und G. Menschikoff: Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla*, III. Mittel.: Über die hochsiedenden Basen.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chemisch-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 2. Dezember 1931.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir bereits darauf hingewiesen, daß das aus *Anabasis aphylla* isolierte Basengemisch sich durch Vakuum-Destillation in zwei Hauptteile zerlegen läßt. Die erste, niedrigsiedende Fraktion besteht, wie wir l. c. gezeigt haben, aus Lupinin und Anabasin, während die Zusammensetzung der hochsiedenden Basen damals unaufgeklärt blieb. Wir haben uns nunmehr dem Studium dieser hochsiedenden Alkaloide zugewandt und teilen die erhaltenen Resultate mit, obwohl dieselben noch keineswegs abgeschlossen sind.

Nachdem Trennungsversuche durch fraktionierte Vakuum-Destillation kein günstiges Resultat ergeben hatten, wandten wir das Verfahren des fraktionierten Alkalinisierens an, und zwar mit bestem Erfolg. Es gelang uns auf diese Weise, drei gut charakterisierte Alkaloide zu isolieren, von denen zwei in beträchtlichen Mengen im Basengemisch vorkommen, während das dritte nur in sehr geringer Menge darin enthalten ist. Damit ist aber der Alkaloid-Reichtum von *Anabasis aphylla* noch keineswegs erschöpft, da wir aus den Mutterlaugen größere Mengen amorpher Chlorhydrate erhielten, deren Untersuchung noch aussteht.

Das erste Alkaloid, das im Basengemisch am reichlichsten vorkommt, und das wir Aphyllin nennen wollen, läßt sich aus dem Gemisch mit Hilfe seines gut krystallisierenden Chlorhydrats isolieren. Es besitzt nach unseren Analysen die Formel $C_{15}H_{24}N_2O$, ist also mit dem Lupanin (aus

¹⁾ Orechoff u. Menschikoff, B. 64, 266 [1931].