

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.

#### $\alpha$ , $\beta$ -Dipyridyl.

Das  $\alpha$ ,  $\beta$ -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 Mitteilung<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> Orechoff u. Menschikoff, B. 64, 266 [1931].

verschiedenen Lupinen-Arten) und dem Matrin (aus *Sophora angustifolia*) isomer. Das aus dem reinen Chlorhydrat abgeschiedene Aphyllin stellt einen ziemlich schwer krystallisierenden Körper vom Schmp. 52–53° und schwacher Rechtsdrehung ( $[\alpha]_D = +10.3^\circ$ ) dar.

Das zweite Alkaloid, das sich aus den entsprechenden Fraktionen direkt in krystallisiertem Zustande ausscheidet, und das wir Aphyllidin nennen, besitzt die Zusammensetzung  $C_{15}H_{22}N_2O$ . Obwohl der Unterschied zwischen den für  $C_{15}H_{22}N_2O$  und  $C_{15}H_{22}N_2O$  berechneten Prozentzahlen kein sehr großer ist (0.56% C und 0.73% H) sprechen doch unsere Analysen unzweideutig für die wasserstoff-ärmere Formel. Das Aphyllidin ist ein prächtig krystallisierter Körper vom Schmp. 100–103° und ist ebenfalls schwach rechtsdrehend ( $[\alpha]_D = +27^\circ$ ).

Das dritte Alkaloid endlich, das ebenfalls schön krystallisiert ist und bei 137° schmilzt, gab bei der Analyse Zahlen, die auf  $C_{16}H_{26}N_2O_2$  oder  $C_{16}H_{24}N_2O_2$  zu stimmen scheinen. Diese Formeln, die wir nur unter allem Vorbehalt geben, bedürfen noch weiterer Nachprüfung. Wegen dieser Unsicherheit haben wir diesem Alkaloid vorläufig keinen Namen gegeben und bezeichnen es als „Base V“. In ihren chemischen Eigenschaften zeigen das Aphyllin und das Aphyllidin eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Matrin und Lupanin. Gleich diesen sind es einsäurige Basen, die mit 1 Äquiv. Säure Salze bilden und Mono-jodmethyleate liefern. Benzoylierenden Agenzien gegenüber verhalten sie sich indifferent und entwickeln mit Methyl-magnesiumjodid kein Methan. Der Sauerstoff liegt also in reaktions-unfähiger Form vor. Durch alkohol. Kali werden die beiden Alkaloide, im Gegensatz zum Matrin, nicht angegriffen. Versuche, das Aphyllidin durch katalytische Hydrierung in Aphyllin überzuführen, hatten bisher ebenfalls keinen Erfolg.

In ihrem Verhalten beim Hofmannschen Abbau unterscheiden sich die neuen Alkaloide scharf vom Matrin und Lupanin, welche sich bekanntlich nach dieser Methode nicht aufspalten lassen. Wie bereits oben erwähnt, gibt das Aphyllin ein krystallinisches Jodmethyleat; wird dieses mit Silberoxyd entjodet und die Lösung der Ammoniumbase eingedampft, so erhält man sehr leicht und mit ausgezeichnete Ausbeute (80%) die entsprechende *des*-Base. Die Aufspaltung erfolgt so leicht, daß die Behandlung mit Silberoxyd nicht nötig ist: sie erfolgt mit derselben Leichtigkeit beim Kochen des Jodmethyleats mit alkohol. Kali. Das schön krystallisierte *des-N*-Methyl-aphyllin,  $C_{16}H_{26}N_2O$ , gibt ein ebenfalls krystallisiertes Jodmethyleat, das bei der Aufspaltung in das flüssige *des-N*-Dimethyl-aphyllin übergeht. Letzteres gibt seinerseits ein krystallinisches Jodmethyleat, das aber einen ziemlich unscharfen Schmelzpunkt besitzt, was auf seine eventuelle Uneinheitlichkeit hinzuweisen scheint. Entjodet man dieses und destilliert die Ammoniumbase im Vakuum, so tritt Abspaltung von Trimethylamin ein, und es entsteht das Hemi-aphyllin,  $C_{15}H_{21}NO$ . Letzteres ist flüssig und besitzt nur sehr schwache basische Eigenschaften. Die Tatsache, daß die Trimethylamin-Abspaltung erst nach 3-maliger Wiederholung des Hofmannschen Abbaues erfolgt, beweist, daß das basische Stickstoffatom des Aphyllins, ähnlich wie beim Lupinin und Spartein, bicyclisch gebunden ist.

Der Hofmannsche Abbau des Aphyllidins ist im wesentlichen demjenigen des Aphyllins analog. Die erste Phase verläuft mit derselben Leichtigkeit und gibt, mit fast theoretischer Ausbeute, das schön krystallisierte

*des-N*-Methyl-aphyllidin. Das Jodmethylat des letzteren gibt beim Entjoden und Destillieren im Vakuum ein öliges *des-N*-Dimethyl-aphyllidin, das einen unscharfen Siedepunkt (innerhalb 150°) aufweist und ein nicht krystallisierbares Jodmethylat gibt. Dieses ölige Jodmethylat wurde nun entjodet und destilliert, wobei unter Trimethylamin-Abspaltung ein öliges, unscharf siedender Körper von stark alkalischer Reaktion entstand. Die damit vorgenommenen Stickstoff-Bestimmungen ergaben Werte, die zwischen denjenigen liegen, die sich für das Spaltungsprodukt  $C_{15}H_{19}NO$  und für die Ausgangsbasis  $C_{17}H_{23}N_2O$  berechnen (für  $C_{15}H_{19}NO$  ber. N 6.11; für  $C_{17}H_{23}N_2O$  ber. N 10.22; gef. N 8.4). Es scheint also, daß die Reaktion nur teilweise unter normaler Trimethylamin-Abspaltung verlaufen ist, während der Rest der Substanz in anderer Richtung verändert worden ist. Obwohl, also der Abbau nicht so eindeutig wie beim Aphyllin verläuft und noch weiterer Durcharbeitung bedarf, beweist doch sein Verlauf zur Genüge, daß die Bindungsart des basischen Stickstoffatoms im Aphyllidin ebenfalls eine bicyclische ist.

Die oben dargelegten Tatsachen genügen offenbar noch nicht, wenn man sich eine begründete Vorstellung vom strukturellen Bau der neuen Alkaloide machen will; wir verzichten deshalb darauf, uns schon jetzt auf Spekulationen darüber einzulassen.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Trennung der Alkaloide.

Als Ausgangsmaterial dienten uns die nach dem Abdestillieren des Anabasin und Lupinins zurückbleibenden Rückstände. Dieselben stellen eine dunkle, dickölige Masse dar.

418 g dieser Rückstände wurden mit 2-n. HCl bis zur kongo-sauren Reaktion versetzt, wozu 1610 ccm Säure erforderlich waren. Die dunkelbraune Lösung wurde von etwas ungelöstem Herz abfiltriert und in 5 Fraktionen mit 2-n. Natronlauge versetzt. Nach jedem Alkali-Zusatz wurde erschöpfend ausgeäthert, die ätherischen Auszüge mit Pottasche getrocknet und abdestilliert. Es wurden so folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I (zugegeben 330 ccm 2-n. NaOH). Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben 10 g eines dunklen Harzes zurück.

Fraktion II (330 ccm 2-n. NaOH). Der Äther hinterläßt 25 g eines krystallinisch erstarrenden Öles.

Fraktion III (330 ccm 2-n. NaOH). Gibt 123 g eines ebenfalls krystallinisch erstarrenden Öles.

Fraktion IV (330 ccm 2-n. NaOH). Gibt 127 g eines nicht erstarrenden Öles.

Fraktion V (330 ccm 2-n. NaOH). Gibt 85 g eines nicht erstarrenden Öles.

Die schließlich zurückbleibende Lauge wurde mit 800 ccm 50-proz. Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Der getrocknete Äther hinterließ 107 g eines nicht krystallisierenden Öles.

#### Reinigung der Fraktionen:

Fraktion I stellt eine dunkle, harzige Masse dar. Versuche, krystallisierte Salze darzustellen, blieben erfolglos. Bei der Vakuum-Destillation tritt vollständige Zersetzung ein. — Fraktion II, eine öldurchtränkte Krystallmasse, wurde mit 10 ccm kaltem Petroläther verrieben, abgesaugt und mit etwas Petroläther nachgewaschen. Man erhält

so 5 g Roh-Aphyllidin (Reinigung s. weiter unt.). Die Mutterlauge wird vom Petroläther befreit und alles bis 160° (unter 2 mm) Siedende im Vakuum abdestilliert. Man erhält so 3 g niedrig siedende Basen (Anabasin und Lupinin). Der Destillations-Rückstand wird in 2-n. Salzsäure gelöst, filtriert und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, den man scharf absaugt, mit etwas absol. Alkohol nachwäscht und im Vakuum trocknet. Man erhält so 6 g Roh-Aphyllin-Chlorhydrat (Schmp. gegen 200°). — Fraktion III wurde in derselben Weise behandelt und ergab 26 g Roh-Aphyllidin, 12 g niedrigsiedende Basen und 22 g rohes Aphyllin-Chlorhydrat. — Fraktion IV wurde zunächst im Vakuum abdestilliert, wobei bis 160° (2 mm) 20 g niedrigsiedende Basen übergingen. Der Rückstand wurde in 2-n. Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft. Der beim Erkalten ausgeschiedene Krystallbrei wurde abgesaugt, mit wenig absol. Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten 52 g rohes Aphyllin-Chlorhydrat. — Fraktion V wurde genau wie IV behandelt und ergab 34 g niedrigsiedende Basen und 25 g rohes Aphyllin-Chlorhydrat. — Aus Fraktion VI wurden in derselben Weise 73 g niedrigsiedende Basen und 4 g rohes Aphyllin-Chlorhydrat gewonnen.

Die aus allen Fraktionen stammenden niedrigsiedenden Basen wurden nochmals einer sorgfältigen Vakuum-Destillation unterworfen, wobei sich herausstellte, daß sie zu 90–95 % aus Anabasin und Lupinin bestehen. Aus dem dabei erhaltenen Destillations-Rückstand ließen sich noch 4 g rohes Aphyllin-Chlorhydrat isolieren. Schließlich wurden aus dem Wasch-alkohol noch 6 g desselben Chlorhydrats erhalten.

Im ganzen erhielten wir also: Rohes Aphyllidin 31 g, rohes Aphyllin-Chlorhydrat 119 g, Anabasin + Lupinin 120 g. Die wäßrigen Mutterlaugen vom Aphyllin-Chlorhydrat gaben beim Eindampfen eine kolophonum-artige Masse. Diese amorphen Chlorhydrate enthalten zweifelsohne noch weitere Alkaloide, deren Untersuchung noch aussteht.

### Reindarstellung der Alkaloide.

**Aphyllidin:** Das wie oben angegeben erhaltene rohe Aphyllidin wird aus der 5-fachen Menge heißen Petroläthers unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich die Base in prächtigen, rhomboedrischen Krystallen vom Schmp. 96–102° aus. Nach nochmaligem Umlösen aus Petroläther steigt der Schmp. auf 100–103° und ändert sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Petroläther (1:16), sehr schwer in Wasser. Die wäßrig-alkohol. Lösung reagiert auf Lackmus stark alkalisch. Durch Zugabe von konz. Natronlauge zu den Lösungen der Base in verd. Säuren fällt das Alkaloid in schönen, farblosen Nadeln aus.

Die spezif. Drehung wurde in 20-proz. methylalkoholischer Lösung bestimmt:  $[\alpha]_D^{20} = +27.5^\circ$ .

0.1452, 0.1439 g Sbst.: 0.3899, 0.3870 g CO<sub>2</sub>, 0.1171, 0.1163 g H<sub>2</sub>O. — 0.2036 g Sbst.: 19.8 ccm N (10°, 748 mm). — 0.3032 g Sbst.: 12.2 ccm n/10-HCl (Methylrot).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 73.11, H 9.01, N 11.38, Molgew. 246.2.

Gef. „ 73.23, 73.35, H 9.02, 9.04, „ 11.40, „ 248.5.

**Pikrolonat:** Scheidet sich beim Vermischen der heißen alkohol. Lösungen der Komponenten in kleinen, gelben Prismen aus. Schmp. 235–236°.

0.1813 g Sbst.: 26.2 ccm N (11°, 740 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. N 16.47. Gef. N 16.69.

**Jodmethylat:** 15 g Base, 20 g Jodmethyl und 45 ccm Methylalkohol werden 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das sich beim Erkalten ausscheidende Jodmethylat krystallisiert aus heißem Methylalkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 217–220° Ansbeute 20.5 g. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

0.3019 g Sbst. (8 Stdn. bei 100°, 8 mm getrocknet): 7.75 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>OJ. Ber. J 32.71. Gef. J 32.58.

**Aphyllin:** Das bei der Fraktionierung erhaltene rohe Aphyllin-Chlorhydrat wird in heißem Alkohol (1:1.5) mit Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so große, rhomboedrische Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zur Darstellung der freien Base wird das Chlorhydrat in Wasser gelöst, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein schwach gelbliches Öl, das bei 4 mm Druck gegen 200° farblos übergeht und beim Reiben krystallinisch erstarrt. Schmilzt bei 52–53° zu einem trüben Öl, das bei 57° klar wird. Wegen der großen Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln gelang es nicht, den Körper umzukrystallisieren.

Die spezif. Drehung wurde in 20-proz. methylalkohol. Lösung bestimmt:  $[\alpha]_D^{20} = +10.3^\circ$ .

0.1453, 0.1472 g Sbst.: 0.3849, 0.3900 g CO<sub>2</sub>, 0.1244, 0.1255 g H<sub>2</sub>O. — 0.1970 g Sbst.: 18.9 ccm N (11°, 767 mm). — 0.2282 g Sbst.: 9.2 ccm n<sub>10</sub>-HCl (Methylrot).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 72.51, H 9.47, N 11.29, Molgew. 248.2.

Gef. „ 72.23, 72.26, „ 9.58, 9.54, „ 11.43, „ 248.

**Chlorhydrat:** Die Base wird in 2-n. HCl gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Das Chlorhydrat enthält Krystallwasser, das bei 100° im Vakuum langsam entweicht.  $[\alpha]_D^{20} = +13.6^\circ$  (25-proz. wäßrige Lösung).

0.2920 g Sbst. (exsiccator-trocken): 9.5 ccm n<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösung. — 0.2504 g Sbst. (10 Stdn. bei 100°, 14 mm getrockn.): 8.6 ccm n<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O, HCl. Ber. Cl 12.45. Gef. Cl 11.53, 12.45.

**Pikrolonat:** Dargestellt aus 1 g Base, 0.7 g Pikrolonsäure und 20 ccm Alkohol. Krystallisiert aus heißem Alkohol in kleinen, gelben Prismen. Schmp. 230–231° (unt. Zers.).

0.1835 g Sbst.: 25.1 ccm N (9°, 766 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. N 16.41. Gef. N 16.50.

**Jodmethylat:** 14 g Aphyllin, 18 g Jodmethyl und 45 ccm Methylalkohol werden 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Jodmethylat in großen, nadelförmigen Krystallen aus. Ausbeute 18.2 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol erhält man große, farblose Nadeln vom Schmp. 212–213° (unt. Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Das Jodmethylat scheint Krystall-Lösungsmittel zu enthalten, da die Analyse einen zu niedrigen Jodgehalt ergab. Beim Trocknen im Vakuum bei 100° tritt allmählich Gelbfärbung und teilweise Zersetzung ein.

0.3024 g Sbst. (vakuum-trocken): 7.5 ccm n<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>OJ. Ber. J 32.53. Gef. J 31.48.

**Base V:** Wird das rohe, nicht umkrystallisierte Aphyllin-Chlorhydrat, so wie es bei der Fraktionierung erhalten wird, mit Natronlauge zersetzt und mit Äther aufgenommen, so scheidet die ätherische Lösung nach mehrtägigem Stehen eine kleine Menge farbloser Krystalle aus. Aus 35 g Chlorhydrat erhält man ca. 0.5 g dieses Körpers. Die Base ist schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. Die wäßrig-alkohol. Lösung reagiert auf Lackmus stark alkalisch. Farblose Tafelchen aus Benzol + Petroläther. Schmp. 137° unter Gasentwicklung.

0.1605, 0.1611 g Sbst.: 0.4075 g, 0.4121 g CO<sub>2</sub>, 0.1311, 0.1326 g H<sub>2</sub>O. — 0.1852 Sbst.: 15.25 ccm N (8°, 765 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.07, H 9.42, N 10.07.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.56, H 8.77, N 10.15.

Gef. „ 69.24, 69.55, „ 9.14, 9.18, „ 10.07.

## Hofmannscher Abbau des Aphyllins.

*des-N*-Methyl-aphyllin: 10 g Aphyllin-Jodmethylat wurden in Wasser gelöst und mit aus 5 g Silbernitrat dargestelltem Silberoxyd behandelt. Nach 24-stdg. Stehen wurde der Silber-Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei scheidet sich die gebildete *des*-Base in weißen Nadeln aus. Zur Vervollständigung der Spaltung wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Äther aufgenommen. Die mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung hinterläßt beim Abdestillieren ein sofort erstarrendes Öl. Ausbeute 5.5 g (82% d. Th.). Zur Reinigung wurde die *des*-Base aus heißem Petroläther (1:5) 2-mal umkrystallisiert und so in schön ausgebildeten, farblosen Nadeln erhalten. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Petroläther, sehr schwer in Wasser. Schmp. 113–115°.

0.1609, 0.1628, 0.1612 g Sbst.: 0.4341, 0.4400, 0.4331 g CO<sub>2</sub>, 0.1456, 0.1547, 0.1457 g H<sub>2</sub>O. — 0.1824 g Sbst.: 16.9 ccm N (6°, 731 mm). — 0.2505 g Sbst.: 9.6 ccm n<sub>10</sub>-HCl (Methylrot).

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 73.28, H 10.00, N 10.69, Molgew. 262.  
Gef. „ 73.72, 73.72, 73.28, „ 10.13, 10.01, 10.11, „ 10.80, „ 260.

Spaltung des Aphyllin-Jodmethylats durch alkohol. Kali: 4.5 g Jodmethylat wurden mit 15 ccm 25-proz. methylalkohol. Kali 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die getrocknete Äther-Lösung hinterließ beim Verdampfen ein sofort erstarrendes Öl, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 113–115° schmolz und mit der oben beschriebenen *des*-Base identisch war. Ausbeute 2.4 g (80% d. Th.).

Jodmethylat des *des-N*-Methyl-aphyllins: 10 g Base, 15 g Jodmethyl und 30 ccm Methylalkohol wurden 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Auf Zusatz von etwas Wasser erstarrte die erkaltete klare Lösung zu einem dichten Krystallbrei, der abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Das vakuum-trockne Produkt schmilzt unscharf bei 159–164° und enthält Krystall-Wasser (oder -Alkohol).

0.3009 g Sbst.: 7.3 ccm n<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösg.  
C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OJ + ½ H<sub>2</sub>O. Ber. J 30.75. Gef. J 30.79.

Nach dem Trocknen bei 100° unter 15 mm erhöhte sich der Schmp. auf 223–226°, und die Analyse ergab nunmehr den richtigen Jodgehalt.

0.3013 g Sbst.: 7.4 ccm n<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösg.  
C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OJ. Ber. J 31.42. Gef. J 31.17.

*des-N*-Dimethyl-aphyllin: 12 g *des-N*-Methyl-aphyllin-Jodmethylat wurden in Wasser gelöst und mit frisch dargestelltem Silberoxyd (aus 5.5 g Silbernitrat) entjodet. Die nach dem Abfiltrieren des Silber-Niederschalles erhaltene Lösung wurde im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft und die erhaltene amorphe Masse im Vakuum mit freier Flamme übergetrieben. Das überdestillierte Öl wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und nochmals destilliert. Die *des*-Base geht gegen 230° (6 mm) als gelbes, in Wasser schwer lösliches Öl über. Ausbeute 6 g (73% d. Th.).

0.2422 g Sbst.: 20.9 ccm N (8°, 738 mm).  
C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 10.14, Gef. N 10.07.

Jodmethylat: 5 g *des*-Base, 8 g Jodmethyl und 15 ccm Methylalkohol wurden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Äther versetzt, wobei das Jodmethylat sich als gelbes Krystallpulver vom Schmp. 167—172° ausscheidet.

0.3009 g Sbst.: 7.25 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.

C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>OJ. Ber. J 30.36. Gef. J 30.58.

Hemi-aphylliden: 6 g *des*-*N*-Dimethyl-aphyllin-Jodmethylat wurden mit Silberoxyd (aus 2.8 g Silbernitrat) behandelt und die wäßrige Lösung der Ammoniumbase im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich eine starke Trimethylamin-Entwicklung bemerkbar machte. Die zurückgebliebene amorphe Masse wurde mit freier Flamme im Vakuum übergetrieben, das erhaltene Öl mit Äther aufgenommen, getrocknet und nochmals im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge des Produktes geht bei 217—220° (7 mm) in Form eines gelben, ziemlich dickflüssigen Öles über. Der Körper ist leicht löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Die wäßrig-alkohol. Lösung reagiert auf Lackmus neutral. In verdünnten (etwa 1-proz.) Säuren ist der Körper so gut wie unlöslich, während konzentriertere Säuren (etwa 10-proz.) ihn ziemlich leicht aufnehmen. Durch Ammoniak-Zusatz zu diesen sauren Lösungen fällt der Körper wieder ölig aus.

0.2053 g Sbst.: 10.9 ccm N (8°, 746 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NO. Ber. N 6.06. Gef. N 6.26.

#### Hofmannscher Abbau des Aphyllidins.

*des* - *N* - Methyl - aphyllidin: 12.8 g Aphyllidin - Jodmethylat wurden in Wasser gelöst und mit Silberoxyd (aus 6.6 g Silbernitrat) behandelt. Nach 24-stdg. Stehen wurde der Silber-Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft. Nachdem etwa die Hälfte des Wassers verdampft war, begann die *des*-Base, sich in Form weißer Nadeln auszuschcheiden. Die Destillation wurde unterbrochen und der Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 7.5 g. Die wäßrige Mutterlauge gab beim Verdampfen zur Trockne einen nur ganz unbedeutenden Rückstand. Ein Teil der *des*-Base hatte sich bereits beim Stehen in der Kälte gebildet und war im Silber-Niederschlag verblieben, aus welchem er sich durch Ausziehen mit Äther gewinnen ließ (0.5 g). Gesamtausbeute also 8.0 g (93% d. Th.). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Petroläther erhält man die *des*-Base in großen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 121—122°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Petroläther, unlöslich in Wasser.

Die spezif. Drehung wurde in 16-proz. methylalkohol. Lösung bestimmt:  $[\alpha]_D^{20} = -18.1^\circ$ .

0.1840, 0.1607 g Sbst.: 0.5010, 0.4353 g CO<sub>2</sub>, 0.1552, 0.1342 g H<sub>2</sub>O. — 0.1836 g Sbst.: 17.3 ccm N (20°, 745 mm). — 0.2523 g Sbst.: 9.75 ccm  $n_{10}$ -HCl.

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 73.84, H 9.30, N 10.76, Molgew. 260.2.

Gef. „ 74.25, 73.89, „ 9.44, 9.34, „ 10.64, „ 258.7.

Jodmethylat: 8 g *des*-Base, 12 g Jodmethyl und 24 ccm Methylalkohol wurden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten fällt man das Jodmethylat durch Zusatz von Äther als rasch krystallinisch erstarrendes Öl aus. Ausbeute 12 g. Aus Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, krystallisiert das Jodmethylat in großen, gelblichen Nadeln.

Beim Erhitzen verhält sich der Körper sehr charakteristisch: er schmilzt zunächst bei  $115^{\circ}$ , erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweitenmal bei  $225^{\circ}$ .

Das Jodmethylat scheint Krystallwasser zu enthalten, da das exsiccator-trockne Produkt bei der Analyse einen zu niedrigen Jodgehalt ergab.

0.3009 g Sbst.: 7.2 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>OJ. Ber. J 31.57. Gef. J 30.38.

Nach 10-stdg. Trocknen im Vakuum bei  $100^{\circ}$  blieb der doppelte Schmelzpunkt unverändert, aber die Jod-Bestimmung ergab nunmehr richtige Werte.

0.2692 g Sbst.: 6.65 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>OJ. Ber. J 31.57. Gef. J 31.34.

*des-N*-Dimethyl-aphyllidin: 12.5 g *des-N*-Methyl-aphyllidin-Jodmethylat wurden mit Silberoxyd (aus 5.5 g Silbernitrat) entjodet, filtriert und das Filtrat im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückgebliebene ölige Masse wurde im Vakuum überdestilliert, mit Äther aufgenommen, getrocknet und nochmals destilliert. Der Körper siedet in ziemlich weiten Grenzen von  $230-245^{\circ}$  (6 mm) und stellt ein gelbes, stark alkalisch reagierendes Öl dar.

0.1856 g Sbst.: 16.4 ccm N ( $16^{\circ}$ , 758 ccm).

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 10.22. Gef. N 10.32.

Jodmethylat: 3 g *des*-Dimethylbase, 5 g Jodmethyl und 9 ccm Methylalkohol wurden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bei Zusatz von Äther fällt das Jodmethylat als dickes Öl aus.

Spaltung: Da alle Krystallisations-Versuche scheiterten, wurde das ölige Jodmethylat (6 g) in Wasser gelöst und mit Silberoxyd (aus 2.5 g Silbernitrat) behandelt. Nach dem Filtrieren wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand im Vakuum übergetrieben, getrocknet und nochmals destilliert. Der Körper ging zwischen  $235-255^{\circ}$  (11 mm) in Form eines dicken, dunkelgelben Öles von stark alkalischer Reaktion über.

0.2741, 0.1727 g Sbst.: 20.2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 757 mm), 13.0 ccm N ( $20^{\circ}$ , 752 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>NO. Ber. N 6.11. — C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 10.22. — Gef. N 8.35, 8.48.

### 53. P. Lipp und G. Stutzinger: Racemisierungs-Erscheinungen am Camphen und ihr Reaktions-Mechanismus (I. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1931.)

Die Chemie des Camphens weist eine Reihe von überraschenden Racemisierungs-Erscheinungen auf. Schon die Gewinnung des Kohlenwasserstoffes aus optisch aktivem Bornylchlorid führt, je nach der Arbeitsweise, zu aktivem Camphen oder zur *d, l*-Form. Kalium-phenolat als HCl-Abspaltungsmittel z. B. liefert den aktiven Kohlenwasserstoff, Anilin dagegen ergibt, wie der eine von uns gefunden hat, zunächst aktives, nach längerer Einwirkung dagegen inaktives Camphen. Spaltet man aus optisch aktivem Isoborneol mittels ZnCl<sub>2</sub> Wasser ab, so tritt, wie schon vor Jahren berichtet<sup>2)</sup>, gleichfalls Inaktivierung ein. Umgekehrt lagert optisch aktives

<sup>1)</sup> Vorgetragen am 24. Oktober 1931 auf der Tagung der Nordwestdeutschen Chemie-Dozenten in Hamburg.

<sup>2)</sup> Kunststoffe 1, 7 [1911].