

cis-7-Aldehydo- π -apo-campher.

Bei der Oxydation von *cis*- π -Oxy-campher mit Bichromat bildet sich der *cis*-7-Aldehydo- π -apo-campher, der, aus Petroläther umgelöst, bei 205° schmilzt. An der Luft oxydert er sich rasch zu *cis*- π -Apo-campher-7-carbonsäure.

Di-semicarbazone: Wird aus Eisessig durch Wasser als krystallinisches Pulver vom Schmp. 256° gefällt.

3.480 mg Sbst.: 0.870 ccm N (15.5°, 766 mm).
 $C_{12}H_{20}O_2N_6$. Ber. N 30.00. Gef. N 29.81.

l- π -Borneol aus *cis*- π -Oxy-campher.

2.5 g *cis*- π -Oxy-campher-Semicarbazone werden mit Natriumäthylat (2 g Na + 15 ccm Alkohol) im Rohr 20 Stdn. auf 170–180° erhitzt. Das Produkt wird durch Wasserdampf-Destillation und Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Es bildet campher-artig riechende, lange Prismen vom Schmp. 200.5°.

0.3340 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = -0.56^\circ$ (1-dm-Rohr, 16°); $[\alpha]_D^{16} = -16.77^\circ$.

Als je 1 mg *d*- und *l*- π -Borneol in Alkohol gelöst und verdampft wurden, schmolz auch der Rückstand bei 200–200.5°.

5.102 mg Sbst.: 14.565 mg CO₂, 5.367 mg H₂O.
 $C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.92, H 11.69. Gef. C 77.88, H 11.77.

 π -Campher aus *l*- π -Borneol.

Bei der Oxydation von *l*- π -Borneol mit Chromsäure-Eisessig wurde eine Substanz erhalten, die ein bei 214–215° unt. Zers. schmelzendes Semicarbazone gab. Der aus dem letzteren regenerierte π -Campher schmolz bei 172–173°. Er bildet das Spiegelbild des π -Camphers aus *d*- π -Borneol; an einer 2-proz. alkohol. Lösung konnten wir aber keine Drehung beobachten.

18. A. Orechoff und N. Proskurnina: Über Sophora-Alkaloide, IV. Mitteil.¹⁾: Über die Alkaloide der Samen von Sophora pachycarpa.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
 (Eingegangen am 11. Dezember 1933.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gezeigt, daß das Kraut von *Sophora pachycarpa* etwa 2% Alkaloide enthält, von welchen etwa die Hälfte aus dem niedrigsiedenden Pachycarpin, $C_{15}H_{24}N_2$, besteht. Es war von Interesse, auch andere Teile derselben Pflanze, vor allem die Samen, die uns in größerer Menge zur Verfügung standen, zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, daß diese Samen ungefähr dieselbe Menge Alkaloide enthalten, wie das Kraut, daß aber in dem aus ihnen gewonnenen Basen-Gemenge niedrigsiedende Teile vollständig fehlen. Die Trennung des Alkaloid-Gemisches in seine Bestandteile bot anfangs ziemlich große Schwierigkeiten, da die einzelnen Alkaloide sich in ihrer Löslichkeit nur wenig unterscheiden und in unreinem Zustande schwer krystallisieren. Nach zahlreichen Vorversuchen gelang es, die Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 66, 621, 625, 948 [1933].

der Jodhydrate in allerdings ziemlich mühsamer Weise durchzuführen. Das Basen-Gemisch zerfiel dabei fast restlos in zwei gut charakterisierte und schön krystallisierte Basen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2O$.

Das erste Alkaloid, das wir Sophocarpin nennen, unterscheidet sich von den bekannten Isomeren dieser Reihe durch seine Fähigkeit, mit 1 Mol. Wasser zu krystallisieren, das im Vakuum bei Zimmer-Temperatur leicht abgegeben wird. Das neue Alkaloid ist linksdrehend, und zwar findet man in wässriger Lösung $[\alpha]_D = -29.4^\circ$. In seinem allgemeinen Verhalten ähnelt es sehr den bereits bekannten Basen dieser Reihe: es ist eine starke einsäurige Base, die gut krystallisierende Salze und ein ebenfalls gut krystallisierendes Mono-jodmethylestergibt. Der Sauerstoff, sowie das zweite Stickstoffatom liegen in indifferenter, reaktions-unfähiger Form vor. Gegen alkohol. Kali ist die Base vollkommen beständig und nähert sich in dieser Beziehung den anderen Alkaloiden der Gruppe.

Was nun das zweite, von uns isolierte Alkaloid betrifft, dem wir den Namen Sophocarpidin gegeben haben, so weist es ebenfalls die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2O$ auf, ist aber, im Gegensatz zum Sophocarpin, rechtsdrehend. In seinen Eigenschaften zeigt es eine auffallende Ähnlichkeit mit dem von H. Kondo²⁾ aus Sophora angustifolia (S. flavescens) isolierten Matrin. So liegt der Schmelzpunkt des Sophocarpidins bei $73-76^\circ$, während er für die α -Modifikation des Matrins zu 76° angegeben wird. Ebenso kommt die spez. Drehung des Sophocarpidins, $[\alpha]_D = +38.3^\circ$, der für das Matrin angegebenen, $[\alpha]_D = +39.1^\circ$, recht nahe. Das Matrin existiert nach Kondo in drei isomorphen Formen (α : Schmp.: 76° , β und δ : Schmp. 84°) vor; uns ist es nicht gelungen bei unserem Alkaloid solche verschiedenen Formen zu beobachten. Eine andere, recht charakteristische Eigenschaft des Matrins, durch die es sich von den übrigen Alkaloiden der Reihe $C_{15}H_{24}N_2O$ scharf unterscheidet, besteht darin, daß es sich durch alkohol. Kali leicht zu einer Amino-säure $C_{15}H_{26}N_2O_2$ — der Matrinsäure — aufspalten läßt. Das Sophocarpidin verhält sich nun gegen dieses Reagens in genau derselben Weise und gibt dabei die Sophocarpidinsäure, $C_{15}H_{26}N_2O_2$, die fast genau dasselbe spez. Drehungsvermögen wie die Matrinsäure aufweist, sich aber im Schmp. von dieser nicht unwesentlich unterscheidet³⁾. Diese Übereinstimmung in den Eigenschaften ließ den Gedanken an eine eventuelle Identität unseres Alkaloids mit dem Matrin aufkommen. Um diese Vermutung näher nachzuprüfen, haben wir eine größere Reihe von Salzen und Derivaten unserer Base dargestellt, um sie mit den von Kondo beschriebenen Matrin-Salzen zu vergleichen. Die Resultate stellen wir in Tabelle I zusammen.

Tabelle I.

	Matrin	Sophocarpidin
Freie Base	α : Schmp. 76° , β : Schmp. 87° , δ : Schmp. 84° , $[\alpha]_D = +39.11^\circ$	Schmp. $73-76^\circ$, $[\alpha]_D = +38.3^\circ$
Chloroplatinat	Schmp. 249°	Schmp. $228-230^\circ$

²⁾ H. Kondo, Arch. Pharmaz. **266**, 1 [1928].

³⁾ Auf dieser Aufspaltbarkeit wird sich künftig ein Trennungs-Verfahren von Sophocarpin und Sophocarpidin gründen lassen.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	Matrin	Sophocarpidin
Chloroaurat	Schmp. 199°	zersetzt sich sofort nach der Darstellung
Jodmethylat	Schmp. 211°	Schmp. 208—209°
Aufspaltungs-Säure	{ Schmp. 222°, [α] _D = +19.87°	Schmp. 200—202°, [α] _D = +19.16°
Natriumsalz der Säure	Schmp. 201°	Schmp. 200—201°
Kaliumsalz der Säure	Schmp. 239°	Schmp. 222—226°
Chloroplatinat der Säure	Schmp. 245°	Schmp. > 250°
Chloroaurat der Säure	Schmp. 181°	Schmp. 194—195°
Jodmethylat des Säure-esters	Schmp. 217—219°	Schmp. 212—214°

Diese Zusammenstellung zeigt nun, daß die Resultate dieses Vergleichs nicht ganz eindeutig ausfallen: während man bei einigen Salzen eine weitgehende Übereinstimmung beobachtet, sind bei einer Reihe anderer nicht zu vernachlässigende Differenzen zu konstatieren. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die meisten von uns erhaltenen Salze krystallwasser-haltig sind, was von H. Kondo für die entsprechenden Matrin-Derivate nirgends erwähnt wird. Leider gibt H. Kondo nicht an, ob und bei welcher Temperatur er die von ihm analysierten Substanzen getrocknet hat, wodurch ein genauer Vergleich erschwert wird. In Anbetracht der beobachteten Differenzen, besonders aber, weil es uns nicht gelungen ist, die drei isomorphen Modifikationen zu erhalten, glauben wir, daß das von uns isolierte Alkaloid von dem Matrin doch verschieden ist, und haben ihm deshalb einen besonderen Namen gegeben. Eine genaue Beantwortung der Frage nach seiner Identität mit dem Matrin wird nur durch direkten Vergleich beider möglich sein. Wir hoffen, daß es uns im kommenden Sommer gelingen wird, uns eine genügende Menge von *Sophora flavescens* zu beschaffen, um beide Alkaloide einem exakten Vergleich unterwerfen zu können.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Roh-Alkaloide.

Die getrockneten und mittelfein gemahlenen Samen von *Sophora pachycarpa* wurden in Portionen von 10 kg mit essigsäure-haltigem (2 % CH_3COOH) Alkohol bis zur Erschöpfung perkoliert. Der etwa 50 l betragende alkohol. Auszug wurde mit Ammoniak neutralisiert, auf dem Wasserbade abdestilliert und die zurückbleibende, dicke Masse mit 2500 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt. Das abgeschiedene Harz wurde abfiltriert und die saure Lösung so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis letzterer sich nicht mehr färbte. Die so gereinigte Lösung wurde mit fester Pottasche gesättigt und 7-mal mit je 2 l Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des mit geglühter Pottasche getrockneten Äthers blieb das Alkaloid-Gemenge in Form einer dicken, hellgelben Masse zurück, die beim längeren Stehen allmählich krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute betrug 223 g (= 2.23 % unseres Pflanzen-Materials).

Trennung der Alkaloide: 100 g der Roh-Alkaloide wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit Jodwasserstoffsäure (wässrige 65-proz. Säure, mit dem doppelten Volumen Alkohol verdünnt) bis zur kongo-sauren Reaktion versetzt. Nach einigem Stehen beginnt die Ausscheidung eines

krystallinischen Niederschlages. Ohne darauf Rücksicht zu nehmen, wird das Gemisch im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft; die ausgeschiedenen, schwach gelben Krystalle werden abgesaugt und mit 25 ccm Aceton gewaschen. Man erhält so 24.5 g eines schwach gelblichen Jodhydrats I (= rohes Sophocarpin-Jodhydrat). Die Mutterlauge wird im Vakuum zur Trockne verdampft, die braune Krystallmasse mit 25 ccm Aceton verrieben, abgesaugt und 2-mal mit je 10 ccm Aceton nachgewaschen. Man erhält so 57.7 g eines gelblichen Salzes (Gemisch von viel Sophocarpidin- mit wenig Sophocarpin-Jodhydrat). Diese 57.7 g Salz werden in 520 ccm heißem Alkohol gelöst, die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle von Sophocarpin-Jodhydrat abgesaugt, die Mutterlauge verdampft und der Rückstand wieder in heißem Alkohol aufgenommen. Nach 10-maliger, derart durchgeführter fraktionierter Krystallisation erhält man schließlich 47.3 g reines Sophocarpidin-Jodhydrat (leicht löslich) und 4.5 g Sophocarpin-Jodhydrat (schwer löslich).

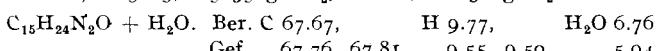
Reindarstellung der Alkaloide:

Sophocarpin: Das oben beschriebene rohe Sophocarpin-Jodhydrat (24.5 g) wurde mit 245 ccm absol. Alkohol ausgekocht, das Ungelöste (18.7 g) heiß abgesaugt und 2-mal aus je 900 ccm absol. Alkohol umgelöst. Man erhält so 15.3 g vollkommen reines, farbloses Sophocarpin-Jodhydrat. Die Mutterlauge werden, wie oben angegeben, einer fraktionierten Krystallisation unterworfen und liefern weitere Mengen Sophocarpin-, neben ein wenig Sophocarpidin-Jodhydrat.

15 g des reinen Sophocarpin-Jodhydrats wurden in 75 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst und die warme Lösung mit fester Pottasche gesättigt, wobei das Sophocarpin in Form eines weißen, krystallinischen Niederschlages ausfiel (Ausbeute 10.5 g). Das aus wässriger Lösung ausgeschiedene Sophocarpin enthält 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 81–82°. Das Krystallwasser ist ziemlich fest gebunden und wird beim Umlösen aus Petroläther (Sdp. 40–60°) nur teilweise abgegeben.

1.1013 g Sbst. (aus Wasser umkrystallisiert, luft-trocken), in Alkohol zu 11 ccm gelöst (1 = 1): $\alpha_D^{18} = -2.80^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -29.44^\circ$.

0.2507 g Sbst. (luft-trocken) verloren im Vakuum 0.0149 g. — 0.1298, 0.1228 g Sbst. (luft-trocken): 0.3225, 0.3053 g CO_2 , 0.1116, 0.1050 g H_2O .



Stellt man das wasser-haltige Sophocarpin in einen Vakuum-Exsiccator, so zerfließt es rasch zu einem farblosen Öl, das aber nach kurzem Stehen wieder krystallinisch erstarrt. Das so erhaltene wasser-freie Sophocarpin schmilzt bei 54–55° und geht beim Umlösen aus Wasser wieder in die bei 81–82° schmelzende Form über. Aus Petroläther, worin es schwer löslich ist, krystallisiert das Sophocarpin in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; beim Erwärmen nimmt die Löslichkeit zu, erreicht aber bei 70–80° ein Maximum, so daß die klare Lösung sich bei höherem Erhitzen wieder trübt und Öltröpfchen ausscheidet. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Von alkohol. Kalilauge wird es nicht angegriffen und nach mehrstündigem Kochen damit unverändert zurückgehalten.

0.1207, 0.1138 g Sbst. (vakuum-trocken): 0.3193, 0.3006 g CO₂, 0.1012, 0.0980 g H₂O. — 3.668, 3.245 mg Sbst.: 0.363 ccm N (20°, 743 mm), 0.330 ccm N (24°, 744 mm).

C₁₅H₂₄N₂O. Ber. C 72.58, H 9.68, N 11.29.
Gef., 72.15, 72.04, „ 9.34, 9.57, „ 11.08, 11.19.

Das Chlor- und Bromhydrat des Sophocarpins werden durch Neutralisieren einer alkohol. Lösung der Base mit der betreffenden Säure und Eindunsten im Vakuum in krystallinischer Form erhalten. Diese Salze sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, lassen sich aber aus Isoamylalkohol gut umkristallisieren. Gegen 230—240° beginnen sie, sich dunkel zu färben, sind aber bei 300° noch nicht geschmolzen.

Das Jodhydrat, das uns zur Isolierung des Alkaloids diente und dessen Darstellung bereits beschrieben wurde, ist sehr schwer löslich in absolut. Alkohol und scheidet sich daraus in kleinen, derben Kräställchen ab. Gegen 240° beginnt es, sich dunkel zu färben, schmilzt aber bis 300° noch nicht.

0.4292 g Sbst. (exsiccator-trocken): 11.20 ccm n₁₀-AgNO₃-Lösg.
C₁₅H₂₄N₂O, HJ. Ber. J 33.75. Gef. J 33.12.

Chloroaurat: Beim Versetzen einer salzauren Sophocarpin-Lösung mit Goldchlorid fällt ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag vom Schmp. 166—170° aus. Beim Versuch, das Salz aus heißer, verd. Salzsäure umzukristallisieren, trat Zersetzung unter Gold-Abscheidung ein.

0.4981 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1670 g Au.
C₁₅H₂₄N₂O, HAuCl₄. Ber. Au 33.50. Gef. Au 33.53.

Chloroplatinat: Beim Versetzen einer salzauren Lösung der Base mit überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure fällt das Salz als orangefarbener Niederschlag aus. Aus verd., heißer Salzsäure scheidet es sich langsam in orangefarbene, tafelförmige Kräställchen ab. Schmp. 209—212° (unt. Zers.).

Pikrat: Fällt beim Vermischen heißer alkohol. Lösungen der Komponenten in Form eines flockigen, gelben Niederschlages aus. Nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser erhält man es in gelben Kräställchen vom Schmp. 155—157°.

Jodmethyлат: 1.5 g Sophocarpin und 2 g Jodmethyl wurden 3 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyлатs erhaltene, amorphe Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Pottasche gesättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Vertreiben des Chloroforms verbliebene Rückstand (1.7 g) krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 200—202°.

0.1129 g Sbst. (exsiccator-trocken): 10.50 ccm n₁₀-AgNO₃-Lösg.
C₁₅H₂₄N₂O, CH₃J. Ber. J 32.54. Gef. J 32.27.

Sophocarpidin: 47 g reines Sophocarpidin-Jodhydrat wurden in 75 ccm Wasser gelöst, mit fester Pottasche gesättigt und die ölig ausgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des mit Pottasche getrockneten Äther-Auszuges hinterbleibt das Sophocarpidin als schwach gelbliches Öl, das beim Stehen über Nacht krystallinisch erstarrt (Ausbeute 30.6 g). Zur Reinigung wird die Base in kaltem Petroläther gelöst, von etwas unlöslichem Harz abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Alkaloid in vollkommen farblosen, langen Nadeln aus. Zur Analyse wurde noch 2-mal aus Petroläther umgelöst: Schmp. 73—76°.

1.1194 g Sbst. (exsiccator-trocken), in absolut. Alkohol zu 11.2 ccm gelöst (1 = 1): $\alpha_D^{20} = +3.60^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +38.38^\circ$.

Das Sophocarpidin ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Äther, noch schwerer in Petroläther. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich; beim Erwärmen nimmt die Löslichkeit

beträchtlich ab, so daß die kalt gesättigte Lösung sich beim Erwärmen trübt.

0.1510, 0.1208 g Sbst. (vakuum-trocken): 0.4005, 0.3199 g CO₂, 0.1323, 0.1052 g H₂O. — 3.5078, 3.1150 mg Sbst.: 0.352 ccm N (19⁰, 762 mm), 0.313 ccm N (17⁰, 760 mm).

C₁₅H₂₄N₂O. Ber. C 72.58, H 9.68, N 11.29.
Gef. , 72.33, 72.22, , 9.74, 9.68, , 11.58, 11.62.

Das Chlor-, Brom- und Jodhydrat des Sophocarpidins wurden durch Ansäuern der alkohol. Lösung mit der betreffenden Säure und Eindampfen im Vakuum erhalten. Diese Salze sind gut krystallisiert und spielend löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aceton und Isoamylalkohol.

Beim Versetzen einer wäßrigen Chlorhydrat-Lösung mit Goldchlorid entsteht im ersten Augenblick ein gelber Niederschlag, der sich aber sofort dunkel färbt und unter Gold-Abscheidung zersetzt.

Chloroplatinat: Beim Versetzen einer wäßrigen Chlorhydrat-Lösung mit Platin-chlorwasserstoffsäure fällt das Salz sofort als dichte, orangefarbene Krystallmasse aus. Aus heißer 10-proz. Salzsäure krystallisiert es in Tafeln vom Schmp. 228—230⁰.

0.6003 g Sbst. (luft-trocken) verloren bei 105⁰ 0.0452 g.

C₁₅H₂₄N₂O, H₂PtCl₆ + 3 H₂O. Ber. H₂O 7.58. Gef. H₂O 7.53.

0.5452 g Sbst. (bei 105⁰ getr.): 0.1593 g Pt.

C₁₅H₂₄N₂O, H₂PtCl₆. Ber. Pt 29.63. Gef. Pt 29.22.

Jodmethyлат: 2.5 g Sophocarpidin, 3 g Jodmethyl und 5 ccm Aceton wurden im Rohr 3 Stdn. auf 100⁰ erhitzt. Die nach dem Abdestillieren des Acetons zurückbleibende, harzige Masse wurde in Wasser gelöst, mit Pottasche gesättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der rasch abgetrennten Chloroform-Lösung beginnt nach kurzem Stehen das Jodmethyлат, sich als farbloses Krystallpulver auszuscheiden (Ausbeute 1.8 g), das aus absol. Alkohol umgelöst wird. Das Jodmethyлат ist sehr hygroscopisch und zerfließt rasch beim Liegen an der Luft.

0.5701 g Sbst. (vakuum-trocken) verloren bei 105⁰ 0.1120 g.

C₁₅H₂₄N₂O, CH₃J + 2C₂H₅.OH. Ber. C₂H₆O 19.08. Gef. C₂H₆O 19.65.

0.3242 g Sbst. (bei 105⁰ getr.): 8.20 ccm n/10-AgNO₃-Lösg.

C₁₅H₂₄N₂O, CH₃J. Ber. J 32.55. Gef. J 32.10.

Einwirkung von alkohol. Kalilauge auf Sophocarpidin.

5 g Sophocarpidin werden mit einer Lösung von 2 g Kali in 20 ccm absol. Alkohol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim teilweisen Abdestillieren des Alkohols fallen aus der konzentrierten Lösung farblose Nadelchen des Kaliumsalzes aus (Ausbeute 4.2 g), die 2-mal aus Wasser umkrystallisiert werden. Man erhält so lange, seidenglänzende Nadeln, die in krystallwasserhaltigem Zustande bei 160—165⁰ schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aceton. Bei 105⁰ verliert das Salz 3 Mol. Wasser, während bei 125⁰ noch ein viertes Mol. abgegeben wird. Das sehr hygroscopische wasser-freie Salz schmilzt bei 222—226⁰ und ändert den Schmp. bei wiederholter Reinigung nicht.

0.3150 g Sbst. (luft-trocken) verloren bei 105⁰ 0.0476 g.

C₁₅H₂₅N₂O₂K + 4H₂O. Ber. für 3H₂O 14.36. Gef. H₂O 15.11.

0.3150 g Sbst. (luft-trocken) verloren bei 125⁰ 0.0570 g.

C₁₅H₂₅N₂O₂K + 4H₂O. Ber. für 4H₂O 19.15. Gef. H₂O 18.09.

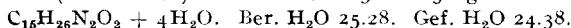
0.1824 g Sbst. (bei 105⁰ getr.): 0.0482 g K₂SO₄.

C₁₅H₂₄N₂O₂K + H₂O. Ber. K 12.11. Gef. K 11.86.

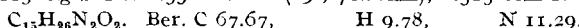
Sophocarpidinsäure: 3.5 g reines Kaliumsalz werden mit gesättigter Chlorammonium-Lösung 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die freie Sophocarpidinsäure als farbloses Pulver ausfällt, das heiß abgesaugt und aus Wasser umgelöst wird (Ausbeute 2.5 g). Die Säure krystallisiert in farblosen Prismen, die in krystallwasser-haltigem Zustande bei 170—175° schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, fast unlöslich in Aceton. Bei 105° verliert die Säure 4 Mol. Wasser; sie schmilzt wasser-frei bei 200—202° und ändert diesen Schmp. bei wiederholter Reinigung nicht mehr.

0.5511 g Sbst. (luft-trocken), in Wasser zu 10 ccm gelöst (1 = 1): $\alpha_D^{18} = +1.0^0$;
 $[\alpha]_D^{18} = +19.16^4$

0.7530 g Sbst. (luft-trocken) verloren bei 105° 0.1836 g.



0.1527, 0.1219 g Sbst. (bei 105° getr.): 0.3758, 0.3007 g CO₂, 0.1350, 0.1081 g H₂O.
 — 4.1994, 3.1115 mg Sbst.: 0.352 ccm N (19°, 762 mm), 0.313 ccm N (17°, 760 mm).



Gef. ,, 67.12, 67.28, ,, 9.82, 9.85, ,, 11.58, 11.62.

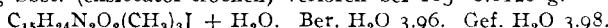
Chloroaurat: Beim Versetzen einer salzauren Lösung der Sophocarpidinsäure mit Goldchlorid fällt ein feinkristallinischer, gelber Niederschlag aus. Aus heißer 10-proz. Salzsäure krystallisiert das Salz in feinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 194° bis 195°.

Chloroplatinat: Beim Versetzen einer salzauren Lösung der Sophocarpidinsäure mit Platinchlorwasserstoff-säure fällt das Salz in kleinen, orangefarbenen Kräställchen aus, die aus heißer 10-proz. Salzsäure in orangefarben, bei 250° noch nicht schmelzenden Nadeln herauskommen.

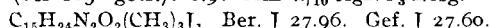
Einwirkung von Jodmethyl auf das Kaliumsalz der Sophocarpidinsäure.

2.8 g des reinen Kaliumsalzes wurden in 15 ccm Methylalkohol gelöst, mit 4 g Jodmethyl versetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Pottasche gesättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroform-Rückstand erstarnte beim Verreiben mit Aceton krystallisch und wurde durch Umlösen aus heißem Aceton gereinigt. Farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 212—214°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser und Aceton.

0.3013 g Sbst. (exsiccator-trocken) verloren bei 105° 0.0120 g.



0.3173 g Sbst. (bei 105° getr.): 6.90 ccm $n/10$ -AgNO₃-Lösg.



Rückverwandlung der Sophocarpidinsäure in Sophocarpidin.

2 g der Säure wurden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser versetzt, mit Pottasche gesättigt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein farbloses Öl, das rasch krystallinisch erstarnte (Ausbeute 1.2 g) und nach dem Umlösen aus Petroläther bei 85—87° schmolz. Ein Gemisch mit dem ursprünglichen, bei 73—76° schmelzenden Sophocarpidin verflüssigte sich gegen 80°. Das daraus gewonnene Chloroplatinat schmolz, wie das früher erhaltene Salz, bei 228—230°. Das in der oben beschriebenen Weise dargestellte Jodmethylat schmolz bei 208—209°.