

freies Glykol gegeben und mehrere Stdn. ein lebhafter Sauerstoff-Strom durchgeleitet. Es wurde mit Wasser verdünnt, worauf zunächst ein dunkelbrauner Niederschlag ausfiel, der abfiltriert wurde. Aus der Mutterlauge krystallisierten dann äußerst kleine, rhombische Tafeln von lachsroter Farbe. Schmp.  $212-213^{\circ}$ .

0.0336 g Subst.: 0.0741 g  $\text{CO}_2$ , 0.0146 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Fe}$ . Ber. C 60.14, H 5.28. Gef. C 60.15, H 4.86.

Acetyl-aceton-Eisen(II) + Glykol: Übergießt man Acetyl-aceton-Eisen(II) mit entwässertem Glykol, in dem es unlöslich ist, so geht seine braunrote Farbe allmählich in dunkles Braun über. Es wurde nun mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz ist schwer löslich in Benzol, leichter löslich in Chloroform und Alkohol. Die Lösungen oxydieren sich rasch, während die trockne Substanz ziemlich beständig ist. Mikroskopische, kurze Prismen.

0.0420 g Subst.: 0.0695 g  $\text{CO}_2$ , 0.0235 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Fe} \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ . Ber. C 45.57, H 6.38. Gef. C 45.13, H 6.26.

## 56. G. Menschikoff, A. Grigorovitch und A. Orechhoff: Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla*, VII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Aminierung des Anabasins und *N*-Methyl-anabasins mit Natrium-amid.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazent. Forschungs-Instituts, Moskau.]  
(Eingegangen am 15. Januar 1934.)

Bei der Fortführung der von uns begonnenen allseitigen Untersuchung der Anabasin-Derivate haben wir auch die Tschitschibabin-Seidesche Aminierungs-Methode mit Natrium-amid auf dieses Alkaloid angewandt. Es zeigte sich dabei, daß die Reaktion in siedender Xylol-Lösung zwar leicht eintritt, aber wenig glatt verläuft und von reichlicher Harzbildung begleitet wird. Immerhin gelang es uns, aus der Reaktionsmasse das gesuchte Amino-anabasin, wenn auch mit geringer Ausbeute (etwa 5 %), in reiner Form zu isolieren. Dieses Amino-anabasin, dem man aus Analogie-Gründen die Konstitution I zusprechen darf, stellt einen schön krystallisierten Stoff vom Schmp.  $111^{\circ}$  dar.

Wahrscheinlich ist es die sekundäre Aminogruppe des Anabasins, die diese starke Verharzung hervorruft, da im Falle des *N*-Methyl-anabasins<sup>2)</sup> die Verhältnisse sich viel günstiger gestalten. Man erhält in diesem Falle, mit einer Gesamtausbeute von 45–50 %, ein Gemisch von zwei Amino-*N*-methyl-anabasinen, von denen das eine schön krystallisiert, das andere aber ein dickes Öl ist.

Für das krystallisierte Amino-*N*-methyl-anabasin (Schmp.  $95^{\circ}$ ) konnte die Konstitution II dadurch einwandfrei bewiesen werden, daß bei der Diazotierung desselben in stark salzsaurer Lösung ein Chlor-*N*-methyl-anabasin (III) entstand, das bei der Oxydation die bekannte  $\alpha$ -Chlor-nicotinsäure (V)<sup>3)</sup> vom Schmp.  $192^{\circ}$  ergab.

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: B. **66**, 466 [1933].

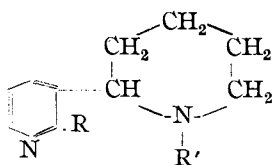
<sup>2)</sup> Orechhoff u. Norkina, B. **65**, 726 [1932].

<sup>3)</sup> Karrer, Helv. chim. Acta **9**, 458 [1926].

Tschitschibabin und Kirssanoff<sup>4)</sup> haben bei der Aminierung des Nicotins ebenfalls zwei isomere Amino-nicotine erhalten, von denen das eine die Aminogruppe in  $\alpha$ -, das andere sie in  $\alpha'$ -Stellung enthält. Das zweite von uns gewonnene flüssige Amino-*N*-methyl-anabasin trägt die Amino-Gruppe höchstwahrscheinlich ebenfalls in  $\alpha'$ -Stellung und entspricht der Formel IV.

Hervorgehoben sei, daß die Aminierungs-Reaktion von einer vollständigen Racemisierung begleitet ist. Sowohl die aminierten Basen, als auch der nicht in Reaktion getretene Teil des Ausgangskörpers ist optisch inaktiv. Das zurückgewonnene Anabasin erwies sich durch sein bei 211–213° schmelzendes Pikrat als mit dem von uns früher beschriebenen *racem.* Anabasin<sup>5)</sup> identisch.

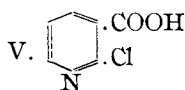
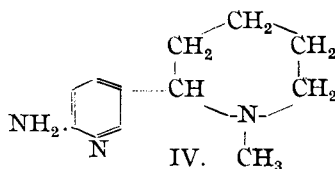
Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.



I. R = NH<sub>2</sub>; R' = H

II. R = NH<sub>2</sub>; R' = CH<sub>3</sub>

III. R = Cl; R' = CH<sub>3</sub>.



### Beschreibung der Versuche.

#### Aminierung des Anabasins.

50 g Anabasin wurden in 100 ccm trockenem Xylol gelöst, mit 25 g feingepulvertem Natrium-amid versetzt und unter Feuchtigkeits-Abschluß im Ölbad auf 150° erhitzt. Die Wasserstoff-Entwicklung beginnt nach 20–30 Min. und ist nach 6-stdg. Erhitzen beendet. Die erkaltete Masse wird zur Zerstörung des überschüssigen Natrium-amids mit kaltem Wasser versetzt, mit 20-proz. Salzsäure kongo-sauer gemacht und die Xylol-Schicht abgetrennt. Wird die saure wäßrige Lösung mit 25-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht, so scheidet sich in großer Menge ein dunkles Harz ab. Die alkalische Lösung wurde mehrmals ausgeäthert, der ätherische Auszug mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Öl ergab bei der Fraktionierung im Vakuum 2 Hauptfraktionen: I) 130–150° (4 mm) ... 16 g, II) 150–175° (4 mm) ... 6 g. Die I. Fraktion geht bei nochmaliger Destillation hauptsächlich bei 132–135° (4 mm) in Form eines schwach gelblichen, optisch-inaktiven Öles über. Das daraus dargestellte Pikrat schmilzt sowohl allein, als auch im Gemisch mit *racem.* Anabasin-Pikrat bei 211–213°. Die II. Fraktion erstarrt beim Erkalten zu einer öl-durchtränkten Krystallmasse. Die Krystalle wurden vom Öl durch Absaugen getrennt und aus heißem Ligroin umgelöst. Man erhält

<sup>4)</sup> Tschitschibabin u. Kirssanoff, B. **57**, 1163 [1924].

<sup>5)</sup> Orechhoff u. Norkina, B. **65**, 1126 [1932].

so dünne, farblose, tafelförmige Krystalle vom Schmp.  $111^{\circ}$ . Optisch inaktiv. Ausbeute 2.6 g (= 4.8 % d. Th.).

2.7682, 2.3678 mg Subst.: 0.574 ccm ( $17^{\circ}$ , 748 mm), 0.490 ccm N ( $18^{\circ}$ , 754 mm).  
 $C_{10}H_{15}N_3$ . Ber. N 23.71. Gef. N 23.66, 23.69.

#### Aminierung des *N*-Methyl-anabasin.

40 g *N*-Methyl-anabasin wurden in 80 ccm trockenem Xylol gelöst, mit 20 g feingepulvertem Natrium-amid versetzt und 10 Stdn. im Ölbad auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser und Salzsäure versetzt, die abgetrennte saure Lösung mit 20-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet; er hinterließ ein Öl, das bei der Vakuum-Destillation folgende drei Hauptfraktionen ergab: I)  $100-110^{\circ}$  (6 mm) ... 7 g, II)  $110-140^{\circ}$  (6 mm) ... 12 g, III)  $140-163^{\circ}$  (6 mm) ... 12 g. Die Fraktion I ging bei nochmaliger Destillation bei  $100-102^{\circ}$  (6 mm) in Form eines farblosen Öles über und gab ein bei  $231-232^{\circ}$  schmelzendes Pikrat. Die Fraktion II erstarrte beim Erkalten zu einer öl-durchtränkten Krystallmasse. Die scharf abgesaugten Krystalle wurden 3-mal aus heißem Ligroin mit Tierkohle umgelöst und so in Form von farblosen Krystallen vom Schmp.  $95-95.5^{\circ}$  erhalten. Ausbeute 10 g (23 % d. Th.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroin, leicht in Äther und Alkohol. Optisch-inaktiv.

1.9216, 2.1198 mg Subst.: 0.362 ccm ( $16^{\circ}$ , 762 mm), 0.400 ccm N ( $16^{\circ}$ , 762 mm).  
 $C_{11}H_{17}N_3$ . Ber. N 21.98. Gef. N 22.02, 22.10.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol und hat den Schmp.  $234-235^{\circ}$  (unt. Zers.).

Die III. Fraktion stellt ein farbloses, äußerst dickflüssiges Öl dar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin. Aus heißem Petroläther kommt der Körper beim Erkalten wieder ölig heraus. Das Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch und zerfließt rasch an der Luft. Ausbeute 10 g.

2.2138, 1.3216 mg Subst.: 0.418 ccm ( $14^{\circ}$ , 757 mm), 0.247 ccm N ( $12^{\circ}$ , 756 mm).  
 $C_{11}H_{17}N_3$ . Ber. N 21.98. Gef. N 22.11, 22.04.

Das Pikrat kann aus Alkohol umkrystallisiert werden und schmilzt bei  $220-221^{\circ}$ .

Die aus dem Pikrat regenerierte und nochmals im Vakuum destillierte Base blieb ebenfalls flüssig.

#### $\alpha$ -Chlor-*N*-methyl-anabasin.

4 g  $\alpha$ -Amino-*N*-methyl-anabasin (Schmp.  $95^{\circ}$ ) wurden in 20 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) gelöst und unter fortwährendem Einleiten von Salzsäuregas mit 4 g gepulvertem Natriumnitrit allmählich versetzt. Nach Zugabe des Nitrits wurde mit 25-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand ging bei 8 mm Druck bei  $145-146^{\circ}$  als farbloses Öl über. Ausbeute 2.7 g (= 61 % d. Th.).

3.3904, 2.3306 mg Subst.: 0.403 ccm ( $16^{\circ}$ , 744 mm), 0.276 ccm N ( $17^{\circ}$ , 748 mm). —  
0.1052, 0.1180 g Subst.: 0.0695, 0.0784 g AgCl.

$C_{11}H_{15}N_2Cl$ . Ber. N 13.29, Cl 16.83.  
Gef. „ 13.56, 13.51, „ 16.34, 16.43.

2.4 g  $\alpha$ -Chlor-*N*-methyl-anabasin wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 23.3 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser allmählich versetzt. Anfangs erfolgt die Entfärbung des Permanganats sehr rasch, später wird sie träger. Nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade

wurde das überschüssige Permanganat mit Methylalkohol zerstört, der Braunstein abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden mit verd. Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion abgestumpft und auf 30 ccm eingengt. Das ausgefallene Kaliumsulfat wurde abgesaugt und das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert. Der dabei ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und aus 50 ccm heißem Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen tafelförmigen Krystalle von  $\alpha$ -Chlor-nicotinsäure schmolzen bei raschem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Capillare bei 192° und änderten ihren Schmp. bei weiterem Umkrystallisieren nicht. Ausbeute 1.07 g (= 60 % d. Th.).

**57. Rudolf Pummerer und Hermann Stärk: Über die A. R. Kempische Methode der Jodzahl-Bestimmung bei Kautschuk (XVI. Mitteil. über Kautschuk)<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Januar 1934.)

R. Pummerer und F. Mann haben im Jahre 1929 über die Jodzahl-Bestimmung des Kautschuks mit Hilfe von Chlorjod in Chloroform-Lösung berichtet<sup>2)</sup>. Sie bezeichnen dort H. L. Fisher und A. E. Gray irrtümlich als die Urheber dieser Methode, weil von diesen die erste zugängliche Publikation über den Gegenstand herrührt<sup>3)</sup>. Dabei haben sie aber übersehen, daß diese Autoren in einer Fußnote mitteilen, daß diese Methode nicht von ihnen, sondern von A. R. Kemp, New York City, Bell Telephone Laboratories, stamme. Wir sind Hrn. Kemp sehr zu Dank verpflichtet, daß er uns auf den Irrtum, der sich auch in unserer XIV. Mitteilung findet, aufmerksam gemacht hat. Die erste Originalmitteilung von Kemp darüber ist ein Jahr später<sup>4)</sup> erschienen und enthält die genauen Angaben. Er arbeitet mit einer Eisessig-Lösung von Chlorjod und einer Schwefelkohlenstoff-Lösung von Kautschuk bei 0° und hat schon 1927 gezeigt, daß ein nach Weber, Caspari und Feuchter<sup>5)</sup> mit Petroläther (Sdp. 35–60°) aus Crepe extrahierter und dann mit Alkohol gefällter Kautschuk recht gute Jodzahlen (99.43–99.76 % d. Th.) liefert. Bei 15–20° tritt störende Substitution auf.

Wir haben in unserer XIV. Mitteilung<sup>6)</sup> eine Abänderung unserer früheren Methode (X. Mitteil.) beschrieben, die darin besteht, daß man das Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff, den Kautschuk dagegen in Chloroform auflöst und keinen größeren Chlorjod-Überschuß als 20 % verwendet. Dann findet keine merkliche Substitution des Kautschuks, auch nicht bei Zimmer-Temperatur, statt. Manchmal tritt überhaupt keine Halogenwasserstoffsäure auf, meist findet man einige Prozente des angelagerten Jods durch Hydrolyse als Säure, ohne daß die Jodzahl durch Substitution gefälscht wäre.

Wir haben jetzt die Kempische Methode der Jodzahl-Bestimmung nachgeprüft und sie als ebenfalls ausgezeichnet brauchbar befunden. Sie

<sup>1)</sup> XV. Mitteil.: B. **66**, 1107 [1933].      <sup>2)</sup> B. **62**, 2636 [1929].

<sup>3)</sup> Ind. engin. Chem. **18**, 414 [1926]; s. besonders Fußnote 14.

<sup>4)</sup> Ind. engin. Chem. **19**, 531 [1927].

<sup>5)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. **19**, 215 [1900], **32**, 1041 [1913]; Kolloidchem. Beih. **20**, 434 [1925].

<sup>6)</sup> B. **64**, 825 [1931].