

geltenden Nomenklatur als *l*-Verbindungen. Vor den Versuchen wurde die Drehung nachgeprüft.

*l*-Alanin:  $[\alpha]_D^{20} = +0.97^\circ \times 3.739 / 0.299 \times 1.00 \times 1.034 = +11.7^\circ$  (in *n*-HCl);

*l*-Leucin:  $[\alpha]_D^{20} = +0.59^\circ \times 6.333 / 0.248 \times 1.00 \times 1.112 = +13.5^\circ$  (in 20-proz. HCl).

### 3) Katalytische Versuche.

Spaltung der *d*-Campho-glyoxylsäure mit *d*, *l*-Alanin: 2.3 g der Säure wurden mit 0.1 g *d*, *l*-Alanin 20 Min. im Ölbad auf 150° erhitzt. Der Kolben-Inhalt wurde mit Wasserdampf destilliert und das übergehende Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen hinterblieben 0.295 g eines zähflüssigen Öles. Es ergab in Alkohol:

$$[\alpha]_D^{20} = +12.5^\circ \times 3.573 / 0.295 \times 1.00 \times 0.829 = +183^\circ.$$

Reiner *d*-Oxymethylen-campher hat in Alkohol  $[\alpha]_D^{20} = +186^{08})$ .

Die alkohol. Lösung gab mit Eisen (III)-chlorid eine dunkelrote Färbung.

In einem zweiten Versuch erhitzen wir 3 g *d*-Campho-glyoxylsäure mit 0.1 g *d*, *l*-Alanin 40 Min. auf 150°. Das übergehende Öl versetzten wir in wäßriger Suspension mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat und erhielten nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad 0.3 g *d*-Oxymethylen-campher-Semicarbazon von dem in der Literatur<sup>9)</sup> angegebenen Schmp. 217—218°.

Spaltung der *d*, *l*-Campho-glyoxylsäure mit *d*, *l*-Alanin: 3 g *d*, *l*-Campho-glyoxylsäure mit 0.2 g *d*, *l*-Alanin 15 Min. auf 150° erhitzt. Ausbeute 0.324 g *d*, *l*-Oxymethylen-campher. Wie zu erwarten, besaß das Reaktionsprodukt kein Drehungsvermögen.

Spaltung der *d*, *l*-Campho-glyoxylsäure mit *l*-Alanin: 3 g *d*, *l*-Säure mit 0.2 g *l*-Alanin 15 Min. auf 150° erhitzt. 0.351 g Oxymethylen-campher wurden erhalten.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.18^\circ \times 3.728 / 0.351 \times 1.00 \times 0.826 = -2.31^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Das Reaktionsprodukt enthielt also 1.24 % *l*-Oxymethylen-campher.

Ein zweiter Versuch ergab unter den gleichen Bedingungen 0.445 g Oxymethylen-campher.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.25^\circ \times 2.693 / 0.445 \times 1.00 \times 0.829 = -1.82^\circ.$$

Die alkohol. Lösung erstarrte beim Eindunsten zum größten Teil kristallin. Bei Verwendung von *l*-Leucin als Katalysator entstand ein Reaktionsprodukt, das kein deutliches Drehungsvermögen besaß.

## 46. Ernst Späth, Cedric Stanton Hicks und Emil Zajic: Über das *d*-Nor-nicotin.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Pharmakol. u. Physiol. Institut d. Universität Adelaide.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1935.)

Bei der Untersuchung des in *Duboisia Hopwoodii* F. v. Muell. enthaltenen Nor-nicotins konnten wir<sup>1)</sup> die optische Drehung seinerzeit nur bis  $[\alpha]_D^{24} = +38.3^\circ$  steigern, zeigten aber zugleich, daß das so erhaltene

<sup>9)</sup> W. J. Pope u. J. Read, Journ. chem. Soc. London **95**, 176 [1909].

<sup>9)</sup> O. Wallach u. A. Steindorff, A. **329**, 129 [1903].

<sup>1)</sup> E. Späth, C. S. Hicks u. E. Zajic, B. **68**, 1388 [1935].

*d*-Nor-nicotin zum größeren Teil racemisiert vorlag. Diesen Befund haben wir<sup>2)</sup> dadurch weiter sichergestellt, daß wir aus Tabak-Lauge durch ein geeignetes Verfahren optisch einheitliches *l*-Nor-nicotin isolierten. Dieses wies das spez. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{25} = -88.8^\circ$  auf, so daß das völlig reine *d*-Nor-nicotin den Drehwert  $+88.8^\circ$  zeigen mußte. Bei der Bearbeitung des *l*-Nor-nicotins aus Tabak machten wir die Erfahrung, daß die wirksamste Erhöhung des Drehungsvermögens durch Umfällung des Perchlorates aus Methylalkohol-Äther erzielt werden kann. Obgleich die uns noch zur Verfügung stehende Menge Duboisia-Nor-nicotin sehr gering war (0.8 g), versuchten wir, mit Hilfe des Perchlorates zum optisch einheitlichen *d*-Nor-nicotin zu gelangen.

0.8 g Duboisia-Nor-nicotin wurden in 5 ccm Äther gelöst und mit 1 ccm 70-proz. Perchlorsäure versetzt. Nach dem Vertreiben des Äthers wurde bei 1 mm über  $H_2SO_4$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, der Rückstand in 5 ccm absol. Methyl-Alkohol bei  $15-20^\circ$  gelöst und mit absol. Äther bis eben zur Trübung versetzt. Nach Kratzen und mehrstündigem Stehen im Eis-Schrank schieden sich Krystalle aus, die nach dem Trennen von der Mutterlauge mehrfach in der gleichen Weise umgelöst wurden. Das so gereinigte Perchlorat wurde nun in Wasser gelöst, mit starker kalter Natronlauge versetzt und mit Äther im Extraktor rasch ausgezogen. Die erhaltene Base wurde im Hochvakuum destilliert und die Drehung in einem 0.1-dm-Rohr bestimmt.

$$\alpha_D^{25} = +9.25^\circ, \text{ daher } [\alpha]_D^{25} = +86.3^\circ.$$

Von einer noch weitergehenden Reinigung mußte aus Mangel an Duboisia-Alkaloid abgesehen werden. Jedenfalls ist aber die Base fast optisch rein, wie aus dem Vergleich ihrer Drehung mit der des reinsten *l*-Nor-nicotins, welches ihr Antipode ist, hervorgeht.

Pikrat, Trinitro-*m*-kresolat und Pikrolonat der erhaltenen Base zeigten dieselben Schmelzpunkte ( $190-191^\circ$ ,  $200^\circ$  und  $252^\circ$ ) wie die entsprechenden Salze des *l*-Nor-nicotins.

#### 47. Ernst Späth, Léo Marion und Emil Zajic: Synthese des *l*-Nor-nicotins (IV. Mitteil. über Tabak-Basen).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1935.)

Das Nor-nicotin wurde in der letzten Zeit in beiden optisch aktiven Formen bekannt. Späth, Hicks und Zajic<sup>1)</sup> konnten in Duboisia Hopwoodii, einer australischen Solanacee, das *d*-Nor-nicotin vermisch mit *d*, *l*-Nor-nicotin auffinden, doch gelang damals nicht die Gewinnung des *d*-Nor-nicotins in optisch völlig reinem Zustande. In der voranstehenden Abhandlung wurde aber gezeigt, daß es möglich ist, aus dem rohen Duboisia-Alkaloid das *d*-Nor-nicotin rein abzuschcheiden. Ein *l*-Nor-nicotin von  $[\alpha]_D = -17.7^\circ$  hat Ehrenstein<sup>2)</sup> im Tabak gefunden, doch liegt hier bestenfalls ein Gemisch von etwa 20% *l*-Nor-nicotin mit 80% *d*, *l*-Nor-nicotin vor.

<sup>2)</sup> E. Späth u. E. Zajic, B. **68**, 1667 [1935].

<sup>1)</sup> E. Späth, C. S. Hicks u. E. Zajic, B. **68**, 1388 [1935].

<sup>2)</sup> M. Ehrenstein, Arch. Pharmaz. **269**, 627 [1931].