

gekehrt ist die Reihenfolge zwischen dem Lycophyll-ester und freiem Zeaxanthin.

2.105 mg Sbst.: 6.370 mg CO<sub>2</sub>, 2.119 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>72</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 82.68, H 11.19. Gef. C 82.53, H 11.26.

#### IV. Die quantitative Bestimmung von Lycoxanthin und Lycophyll in der Droe

geschieht nach dem Prinzip der Isolierungs-Vorschrift A). Man geht von 30 g frischen Beeren aus, verwendet ein Rohr von den Ausmaßen 200 × 40 mm und gießt so lange Benzol auf, bis 1 mm breite, weiße Intervalle zwischen den einzelnen Farbzenonen erschienen sind. Unter diesen Bedingungen genügt eine einzige Chromatographie. Man dampft die aus dem Eluat bereitete Benzol-Lösung wie oben ein, nimmt ihren Rückstand mit Benzin (Sdp. 70—80°) auf und mißt im Mikro-colorimeter, nach der Methode von R. Kuhn und H. Brockmann (l. c.).

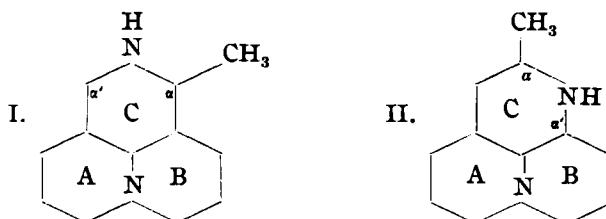
Einer Lösung von 145 mg Azobenzol in 100 ccm Alkohol entsprechen 0.0080 mg Lycoxanthin bzw. 0.0083 mg Lycophyll pro ccm Benzin<sup>18)</sup>, während die entsprechende Zahl für Lycopin bekanntlich 0.0078 mg beträgt.

#### 78. Kyosuke Tsuda: Über die Konstitution des Matrins (XVIII. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Kaiserl. Universität, Tokyo.]

(Eingegangen am 2. Januar 1936.)

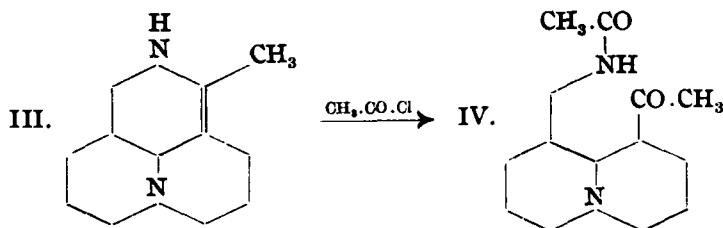
In der letzten Mitteilung<sup>2)</sup> wurden für die Konstitution des Dihydro- $\alpha$ -matrinidins die Formeln I und II aufgestellt. Der Ring C bildet beim



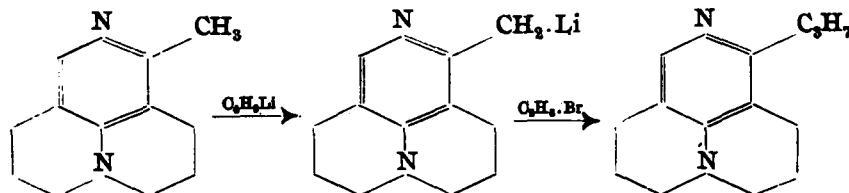
Dehydro- $\alpha$ -matrinidin einen  $\alpha$ -Picolin- und beim  $\alpha$ -Matrinidin einen  $\Delta^{\alpha}$ -Piperolein-Ring; dies wurde durch die Tatsache bestätigt, daß Dehydro- $\alpha$ -matrinidin mit Benzaldehyd ein Benzyliden-Derivat gibt und  $\alpha$ -Matrinidin beim Acylieren stets 1 Mol. Wasser mehr anlagert. Das Acetyl- $\alpha$ -matrinidin (IV) sollte also ein  $\delta$ -Acetylarnino-keton darstellen; diese Vermutung konnte ich nunmehr durch die Darstellung seines Semicarbazons vom Zers.-Pkt. 203° verwirklichen:

<sup>18)</sup> Schichtdicke der Standard-Lösung: stets 15 mm, der Versuchs-Lösung: am besten zwischen 4 und 12 mm.

<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> B. 68, 1899 [1935].



In Bezug auf die Konstitution der Base  $C_{14}H_{20}N_2$ , eines Dehydrierungsproduktes des Matrins mit Pd-Asbest<sup>3)</sup>, wurde angenommen, daß sie ein Derivat des Dehydro- $\alpha$ -matrinidins sei, dessen Methyl-Gruppe durch eine *n*-Propyl-Kette ersetzt ist. Sie ist identisch mit dem Dehydrierungsprodukt der Base  $C_{14}H_{26}N_2$ , die durch Reduktion des Descarbonyl-methyl-matrinen<sup>4)</sup> mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure ( $d = 2$ ) entstanden ist. Ich möchte sie also Dehydro-descarbonyl-matrinan<sup>5)</sup> nennen. Ihre Konstitution wurde durch partielle Synthese aus Dehydro- $\alpha$ -matrinidin bestätigt. Die Überführung der Methyl-Gruppe des Dehydro- $\alpha$ -matrinidins in eine *n*-Propyl-Kette konnte ich nach Ziegler<sup>6)</sup> über die Lithiumverbindung erreichen. Dehydro- $\alpha$ -matrinidin wurde mit einer Benzol-Lösung von Lithiumbutyl zur Reaktion gebracht und dann mit Bromäthyl umgesetzt:



Die so erhaltene Base  $C_{14}H_{20}N_2$  war identisch mit dem Dehydro-descarbonyl-matrinan, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist.

	$C_{14}H_{20}N_2$ aus $C_{14}H_{26}N_2$	Mischprobe	Dehydro- descarbonyl- matrinan
HCl-Salz .....	205—207°	207—209°	208—209°
HJ-Salz .....	193—194.5°	194—195.5°	194—195.5°
Pikrat .....	142°	142°	142°

Alle bisherigen Reaktionen des Dihydro- $\alpha$ -matrinidins lassen sich mit den beiden Formeln I und II gleich gut erklären. Der größte Unterschied zwischen beiden Formeln liegt darin, ob die  $\alpha'$ -Stellung im  $\alpha$ -Piperolin-Ring (C) frei (I) oder besetzt (II) ist. Die phylogenetische Überlegung spricht zugunsten der ersten Formel, weil in allen bekannten Leguminosen-Alkaloiden,

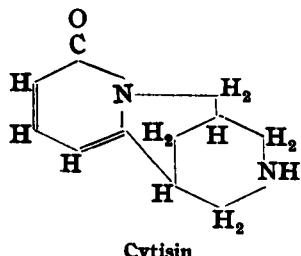
<sup>3)</sup> B. 68, 646 [1935].

<sup>4)</sup> Die frühere Bezeichnung Descarbonyl-methyl-matrinan fällt fort. Es muß Descarbonyl-methyl-matrinan heißen.

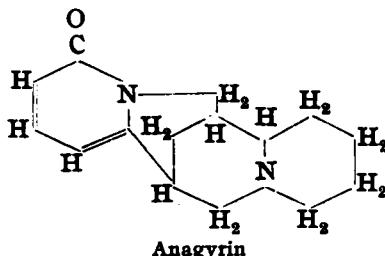
<sup>5)</sup> Die Base  $C_{14}H_{20}N_2$  ist also richtiger Descarbonyl-matrinan zu nennen.

<sup>6)</sup> A. 485, 180 [1931].

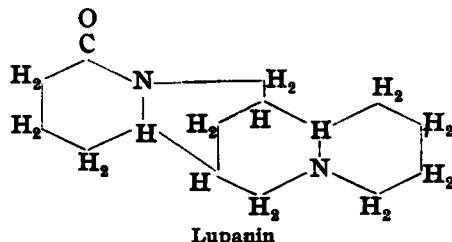
wie Cytisin, Anagyrin, Lupanin u. a. m., das zweite Stickstoffatom immer durch zwei Kohlenstoffatome mit dem Nor-lupinan-Skelett verbunden ist:



Cytisin

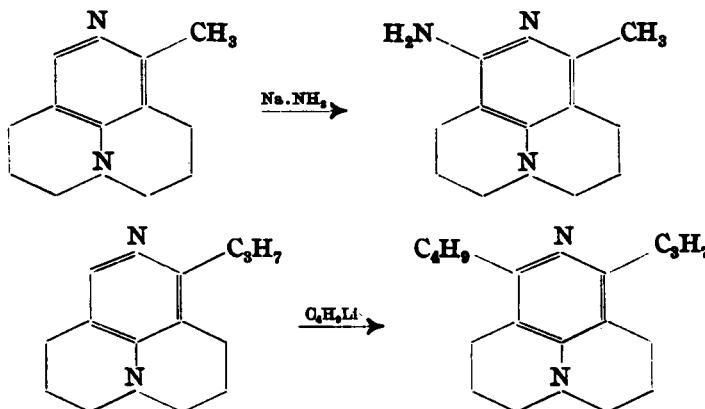


Anagyrin



Lupanin

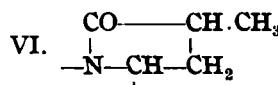
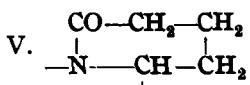
Wenn dies wirklich der Fall wäre, müßte man nach Tschitschibabin<sup>7)</sup> durch Einwirkung von Natriumamid auf Dehydro- $\alpha$ -matrinidin dessen  $\alpha'$ -Amino-Derivat und nach Ziegler<sup>8)</sup> durch Einwirkung von Lithiumbutyl auf Dehydro-descarbonyl-matrinan dessen  $\alpha'$ -Butyl-Derivat darstellen können:



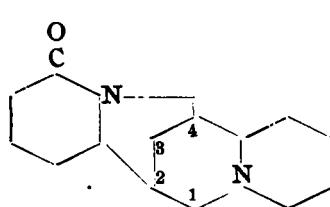
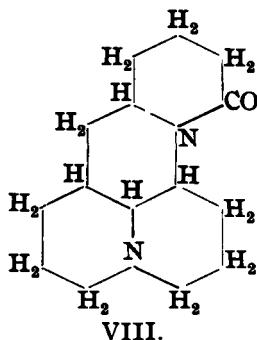
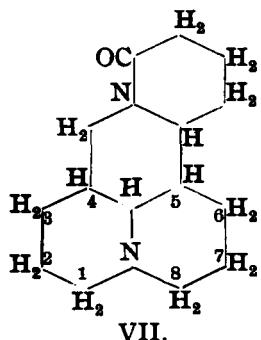
Die betr. Versuche fielen zwar negativ aus, doch möchte ich mir die Entscheidung der Frage vorbehalten, weil sterische Hinderung bei einem solchen Ringsystem nicht ausgeschlossen erscheint.

Es ist klar, daß die *n*-Propyl-Kette im Dehydro-descarbonyl-matrinan das abgebaute Lactim-Skelett des Matrins darstellt. Aus diesem Grunde wurden für den Lactim-Ring die folgenden beiden Formeln zur Auswahl gestellt<sup>9)</sup>:

<sup>7)</sup> C. 1915 I, 1064.<sup>8)</sup> A. 485, 180 [1931].<sup>9)</sup> B. 68, 1901 [1935].



Die Tatsache, daß das Natronkalk-Destillationsprodukt des Kalium-matrinats hauptsächlich aus  $C_{12}$ -Basen bestand und bisher keine  $C_{14}$ -Base isoliert wurde, kann man mit der  $\beta$ -Methyl-pyrrolidon-Formel (VI) besser erklären. Mit der Annahme eines Piperidon- bzw.  $\beta$ -Methyl-pyrrolidon-Ringes sollten bei der Oxydation Glutarsäure bzw. Brenzweinsäure entstehen, was aber nicht der Fall war. Im Oxydationsprodukt des Matrin-methylhydroxyds wurde außer Bernsteinsäure, weder Glutarsäure noch Brenzweinsäure nachgewiesen<sup>10)</sup>. Um die Frage sicher zu entscheiden, habe ich zuerst den Lactim-Ring aufgespalten und seinen Ester, das Methyl-matrinäure-methylester-methylhydroxyd, mit Kaliumpermanganat oxydiert. Aus dem Oxydationsprodukt konnte ich keine Brenzweinsäure, dagegen reichliche Mengen Glutarsäure und Bernsteinsäure isolieren. Der  $\beta$ -Methyl-pyrrolidon-Ring (VI) muß also ausscheiden und nur der Piperidon-Ring (V) als möglich übrig bleiben. Die Konstitution des Matrins kann also schließlich durch eine der Formeln VII oder VIII ausgedrückt werden.



Es bleibt aber merkwürdig, daß Ring C mit dem Nor-lupinan in 4.5-Stellung kondensiert sein soll, während bei allen Leguminosen-Alkaloiden, deren Konstitution ganz oder zum Teil aufgeklärt ist, die Kondensation in 2.4-Stellung erfolgte. Die Möglichkeit, daß Ring C im Matrin ebenso wie bei den anderen Alkaloiden in 2.4-Stellung anelliert ist (z. B. IX), und Matrin bei der pyrogenetischen Reaktion, sowie bei der katalytischen Dehydrierung oder der Natronkalk-Destillation eine Ringverschiebung erleidet, erscheint zwar nicht ganz ausgeschlossen, ist aber unwahrscheinlich, weil bei den Piperidin- oder Pyrrolidin-Derivaten hierbei gewöhnlich keine Ringverschiebung stattfindet, und sogar bei dem Abbau der Matrinsäure zum Dehydrodescarbonyl-matrinan eine solche Ringverschiebung kaum denkbar ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Acetyl- $\alpha$ -matrinidin-Semicarbazons.

100 mg Acetyl- $\alpha$ -matrinidin<sup>11)</sup> vom Schmp. 160° und 38 mg salzaures Semicarbazid wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit

<sup>10)</sup> B. 68, 1900 [1935].

<sup>11)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 266, 15; das Acetyl-derivat wurde damals aus  $\alpha$ -Matrinidin mit Essigsäure-anhydrid dargestellt; jetzt wurde mit besserer Ausbeute nach Schotten-Baumann acetyliert.

einigen Stückchen Pottasche versetzt. Nach etwa 10-tägigem Aufbewahren wurde filtriert und mit Pottasche stark alkalisch gemacht, wobei sich das Semicarbazon krystallinisch ausschied. Beim Umlösen in Alkohol wurden farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. 203° erhalten.

3.360 mg Sbst.: 0.680 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{15}H_{27}N_5O_2$ . Ber. N 22.6. Gef. N 23.03.

### Darstellung von Dehydro-descarbonyl-matrinan aus Dehydro- $\alpha$ -matrinidin.

4 g Dehydro- $\alpha$ -matrinidin wurden unter Kühlung mit 45 ccm nach Ziegler<sup>12)</sup> dargestellter benzolischer  $\frac{6}{10}$ -n. Lithiumbutyl-Lösung vermischt. Unter Erwärmung entstand eine rotbraune Lösung, die zunächst noch mehrere Stunden stehen gelassen und dann mit 2.6 g Bromäthyl versetzt wurde, wobei sich unter heftiger Reaktion reichliche Mengen Lithiumbromid ausschieden. Als das Reaktionsgemisch hiernach in der üblichen Weise aufgearbeitet wurde, ergab sich als Hauptprodukt eine unter 4 mm Druck bei 200—210° (Bad-Temperatur) siedende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.5 g.

Jodhydrat: Schmp. 193—194.5°.

3.391 mg Sbst.: 6.120 mg CO<sub>2</sub>, 1.819 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{14}H_{20}N_2$ , HJ. Ber. C 49.0, H 6.1. Gef. C 49.22, H 6.00.

### Verhalten von Dehydro- $\alpha$ -matrinidin gegen Natriumamid.

Eine Aufschwemmung von 3.2 g Natriumamid in 30 ccm Dekalin wurde auf 180° erhitzt und unter Turbinieren tropfenweise mit 5 g Dehydro- $\alpha$ -matrinidin versetzt. Nach 5-stdg. Kochen wurde mit verd. Salzsäure geschüttelt, die untere saure Schicht abfiltriert, mit Pottasche gesättigt und die abgeschiedene Base mit Äther ausgezogen. Der Äther-Rückstand ging unter 3 mm Druck bei 150° (Bad-Temperatur) über. Ausbeute: 2.5 g. Er gab ein Pikrat vom Schmp. 214°, welches durch eine Mischprobe mit dem des Ausgangsmaterials identifiziert wurde.

### Verhalten von Dehydro-descarbonyl-matrinan gegen Lithiumbutyl.

50 ccm benzolischer  $\frac{5}{10}$ -n. Lithiumbutyl-Lösung wurden mit 4 g Dehydro-descarbonyl-matrinan versetzt und im Rohr 2 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei sich ein reichlicher Niederschlag abschied. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde die Base in üblicher Weise isoliert und im Vakuum fraktioniert. Der Hauptteil ging bei 3 mm Druck und 190—195° (Bad-Temperatur) über. Ausbeute: 2.8 g. Sein Pikrat schmolz bei 142°; es war identisch mit dem des Ausgangsmaterials.

$\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -butyl-pyridin: 2.9 g Conyarin wurden mit 45 ccm benzolischer  $\frac{5}{10}$ -n. Lithiumbutyl-Lösung umgesetzt und die Lösung, die sich schwach rot gefärbt hatte, im Rohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt; dabei schied sich Lithiumhydrid als sehr feine Trübung ab. Nach dem Zersetzen mit Wasser erfolgte bald eine lebhafte Wasserstoff-Entwicklung. Die übliche Aufarbeitung lieferte zwei Fraktionen vom Sdp. 160—180° (0.8 g) und vom Sdp. 210—230° (1.8 g). Die zweite Fraktion bestand in der Hauptsache aus  $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -butyl-pyridin, das durch weitere Fraktionierung bei gewöhnlichem Druck schließlich rein (Sdp. 228—230°) erhalten wurde. Ausbeute: 1 g.

5.026 mg Sbst.: 6.902 mg CO<sub>2</sub>, 2.475 mg H<sub>2</sub>O, 1.296 mg Pt.

$(C_{12}H_{19}N, HCl)_2PtCl_4$ . Ber. C 37.8, H 5.25, Pt 25.5.

Gef. „, 37.45, „, 5.51, „, 25.79.

<sup>12)</sup> A. 479, 135 [1930].

### Oxydation des Methyl-matrinsäure-methylester-methylhydroxyds.

Eine Lösung von 11 g Methyl-matrinsäure-methylester-Jod-methylat in 100ccm Wasser wurde mit frisch dargestelltem Silberoxyd geschüttelt; zum Filtrat wurden 3000 ccm 1-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung unter Turbinieren bei 30–30,5° zugetropft (d. h. 11,5 O-Atome). Nach vollständiger Entfärbung wurde der Mangan-Schlamm abgesaugt und noch 2-mal mit heißem Wasser ausgezogen. Die wäßrigen Auszüge wurden auf dem Wasserbade weit eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Aus der schwach ammoniakalischen Lösung des Äther-Auszuges wurde durchersetzen mit  $\text{CaCl}_2$  die Oxalsäure ausgefällt und das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat von neuem mit Äther extrahiert. Der Extrakt gab eine Krystallmasse vom Schmelz-Bereich 70–163°, die sich durch Behandeln mit Äther in einen leicht und in einen schwer löslichen Teil zerlegen ließ. Der erstere zeigte den Schmp. 88–94° und schmolz bei der Mischprobe mit Glutarsäure vom Schmp. 95–96° bei 90–96°, während mit Brenzweinsäure vom Schmp. 115° sich ein Misch-Schmp. von 58–85° ergab. Die Säure wurde durch Erhitzen mit Anilin in ihr Dianilid vom Schmp. 222° übergeführt, welches durch die Mischprobe mit Glutarsäure-dianilid vom Schmp. 222° identifiziert wurde.

Der in Äther schwer lösliche Teil wurde aus Äther umkristallisiert. Er stellte Prismen vom Schmp. 184° dar und zeigte bei der Mischprobe mit Bernsteinsäure vom Schmp. 184° keine Depression.

Zum Schluß danke ich Hrn. Prof. H. Kondo und Hrn. Prof. E. Ochiai für ihre freundliche Leitung bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung.

### 79. Kurt Billig: Die Assoziation der Flüssigkeiten beim Siedepunkt.

(Eingegangen am 3. Januar 1936.)

In der Abhandlung „Die Assoziation im gasförmigen und flüssigen Zustand beim Siedepunkt“<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß der Siedepunkt einer Substanz direkt proportional ist dem Produkt aus Assoziationsfaktor und Molekularvolumen (Gleichung I):

$$T = 10^3 \cdot R \cdot f_{fl} \cdot M \cdot v_{fl} \dots \quad (I)$$

T bedeutet den Siedepunkt in absoluter Zählung, R die allgemeine Gaskonstante,  $f_{fl}$  den Assoziationsfaktor oder die Anziehungszahl der Flüssigkeit beim Siedepunkt, M das Molekulargewicht im ideal gasförmigen Zustand,  $v_{fl}$  das spezifische Volumen der Flüssigkeit beim Siedepunkt.

Aus den Werten von T, M,  $v_{fl}$  und R berechnet sich die Anziehungszahl zu:

$$f_{fl} = 10^3 \cdot R \cdot T / M \cdot v_{fl} = 82,1 \cdot T / M \cdot v_{fl} \dots \quad (II)$$

Auf einzelne Beziehungen der Assoziationsfaktoren zu anderen Größen der Substanzen wurde bereits hingewiesen, und zwar zum kritischen Druck und zur Verdampfungswärme. Hier will ich zeigen, daß die Anziehungszahlen außerdem mit den Capillaritäts-Eigenschaften der Flüssig-

<sup>1)</sup> B. 68, 591 [1935.]