

369. A. D. Rosenfeld und D. G. Kolesnikov:
Über *l*-Peganin aus Blüten und Stengeln von *Peganum Harmala L.*,
Bemerkungen zu den Arbeiten von E. Späth über Peganin.

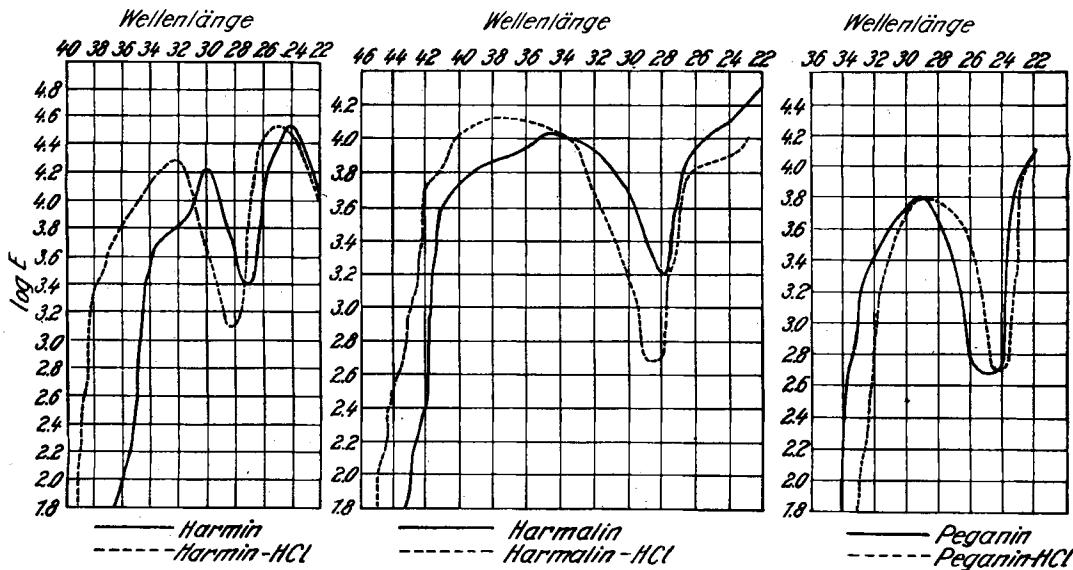
[Aus d. Ukrainischen Institut für experimentelle Pharmazie, Charkow.]
 (Eingegangen am 30. Juni 1936.)

E. Späth und Mitarbeiter haben in der letzten Zeit eine Reihe von Arbeiten¹⁾ über ein von der Firma Merck aus Mutterlaugen bei technischer Darstellung von Harmin und Harmalin erhaltenes Alkaloid Peganin veröffentlicht. Das von ihnen untersuchte Peganin erwies sich als ein optisch inaktives Racemat, das von E. Späth in 2 aktive Formen²⁾ gespalten werden konnte. Späth meinte, daß dieses Alkaloid sich in der Pflanze selbst in aktiver Form vorfindet; es gelang ihm aber nicht, aktives Peganin aus *Peganum Harmala L.* zu isolieren.

Im Zusammenhang damit halten wir es für notwendig, über die Ergebnisse unserer Forschungen über *Peganum Harmala* zu berichten.

Schon im Jahre 1932 haben wir bei der Untersuchung von verschiedenen Pflanzenteilen aus Blüten und Stengeln ein neues Alkaloid isoliert, das wir Peganin nannten. Eine vorläufige Mitteilung über das neue Alkaloid wurde auf dem VI. Mendelejeff-Kongreß in Charkow 1932 gemacht³⁾. Das von uns gewonnene Peganin stellt ein optisch aktives Alkaloid dar.

Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 206°. Das aus Aceton frisch umkristallisierte Chlorhydrat schmilzt bei +106°. Die wäsr. Lösung des Chlorhydrats, im Gegensatz zu Harmin und Harmalin, fluoresciert im ultravioletten



¹⁾ B. 67, 45, 868, 1494 [1934]; 68, 497, 699 [1935]; 69, 384 [1936].

²⁾ B. 68, 1384 [1935].

³⁾ Thesen der Berichte zum VI. Mendelejeff-Kongreß, III. Teil, Ausgabe V, 316—317 (Verlag „Koks und Chemie“, Charkow 1932).

Licht nicht. Wir haben dann auch die Absorptions-Spektra des Harmins, Harmalins und Peganins im Ultraviolett untersucht⁴⁾ (s. die Figuren).

Der Mangel an Ausgangs-Pflanzenstoff nötigte uns, die Erforschung des Peganins zeitweilig aufzugeben. Nachdem wir im Jahre 1934—1935 beträchtliche Mengen dieses Alkaloids dargestellt hatten, konnten wir folgende weitere Daten erhalten:

2.720, 3.337, 5.127 mg Sbst.: 7.068, 8.614, 13.305 mg CO₂, 1.640, 1.911, 2.808 mg H₂O. — 3.109 mg Sbst.: 0.415 ccm N (24°, 748 mm).

| | | | |
|----------------------|--|---------|----------|
| $C_{11}H_{12}ON_2$. | Ber. C 70.21, | H 6.38, | N 14.89. |
| | Gef. ,, 70.86, 70.39, 70.77, ,, 6.69, 6.33, 6.21, ,, 15.1. | | |

Die Base schmilzt nach Sublimation im Hochvakuum bei 212°, das wasserfreie Chlorhydrat bei 206—207°. Der Schmp. des Pikrats ist 211°, des Chloroaurats 132°.

Drehung der Base in Chloroform: $[\alpha]_D^{24} = -211.0^\circ$ (c = 1.74).

Wir haben also schon 1932 aus den Blüten und Stengeln von *Peganum Harmala L.* ein optisch aktives Alkaloid erhalten, das wir Peganin genannt haben, und das nach seiner Formel, dem Schmelzpunkt der Base und des Chlorhydrats den Angaben von E. Späth über sein Peganin entspricht, sich aber von letzterem durch optische Aktivität unterscheidet. Dieses von uns erhaltene Alkaloid scheint mit dem *l*-Peganin, das von E. Späth aus *Adhatoda Vasica Nees*⁵⁾ erhalten wurde, identisch zu sein.

370. G. W. Tschelinzew und B. M. Dubinin: Amid-Kondensationen, II. Mitteil.: Umwandlungen des Acetessigsäure-diphenylamids.

[Aus d. „Lasyn“-Laborat. d. Akad. d. Wissenschaft. d. U. d. S. S. R. für Erforsch. u. Synth. pflanzl. u. tier. Stoffe.]

(Eingegangen am 11. Juli 1936.)

Das Acetessigsäure-diphenylamid ist von G. W. Tschelinzew und E. D. Ossetrowa¹⁾ nach dem neuen Verfahren der Amid-Kondensationen dargestellt worden. Alkyl-amide der Acetessigsäure sind schwer zugänglich. Aromatische Amide, Acetoacetyl-anilid, Acetoacetyl-toluuidide und Acetoacetyl-naphthylamid, die von Knorr²⁾ durch Erhitzen von Acetessigester mit den aromatischen Aminen dargestellt worden sind, konnten für C-Alkylierung und -Acylierung nicht verwendet werden, da sie am Stickstoff bewegliche Wasserstoffatome enthalten. Unser Versuch, das Acetoacetyl-diphenylamid nach Knorr darzustellen, blieb erfolglos: bei anhaltendem Erwärmen von Acetessigester mit Diphenylamin blieb dieses unverändert.

¹⁾ Die spektrographischen Aufnahmen wurden von P. L. Grinberg im Laborat. d. Hrn. Prof. Dr. N. A. Waljaschko ausgeführt, dem wir hier dafür unseren Dank aussprechen.

²⁾ B. 69, 384 [1936].

²⁾ B. 16, 2593 [1883]; 17, 540, 2870 [1884]; A. 236, 75 [1886]; 245, 360 [1888].