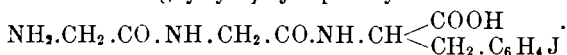


2. Diglycyl-*p*-jodphenyl-alanin.Chloracetyl-glycyl-*p*-jodphenyl-alanin.

Zu 2 g Glycyl-*p*-jodphenyl-alanin, gelöst in 9 ccm *n*-Natronlauge, wurden 1.1 g Chloracetylchlorid und 10 ccm *n*-Natronlauge gegeben. Nach dem Ansäuern scheidet sich das Kondensationsprodukt als bald erstarrendes Öl ab. Ausbeute 2.2 g. Schmp. 176.2° (korr.). Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol und in Essigäther, wenig löslich in Äther, sehr wenig löslich in Wasser.

0.1780 g Sbst.: 0.1600 g AgCl + AgJ = 0.0609 g AgCl, 0.0991 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClJ}$ (424.45). Ber. Cl 8.35, J 29.92.

Gef. > 8.46, > 30.12.

Diglycyl-*p*-jodphenyl-alanin.

Die Amidierung erfolgte durch Erhitzen mit der 10-fachen Menge 25-prozentigem wäßrigem Ammoniak im geschlossenen Rohr.

2 g Chlorkörper gaben 1.3 g Tripeptid. Das Diglycyl-*p*-jodphenyl-alanin ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heißem ziemlich löslich und kristallisiert beim Erkalten nicht wieder aus. In Alkohol ist die Substanz unlöslich, in [Eisessig in der Wärme löslich. Aus ammoniakalischer Lösung scheidet sie sich beim Eindunsten in feinen Nadelchen ab. Schmp. 240.3° (korr.).

0.2018 g Sbst.: 0.1160 g AgJ. — 0.2370 g Sbst.: 17.1 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. H_2SO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3\text{J}$ (405). Ber. N 10.36, J 31.35.

Gef. > 10.10, > 31.07.

500. Wilhelm Schneider: Zur Kenntnis des Cheirolins.

[Zweite vorläufige Mitteilung]¹⁾.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Das Cheirolin, ein schwefelhaltiger Bestandteil des Samens vom Goldlack, *Cheiranthus cheiri*, kommt, wie Ph. Wagner gefunden hat, auch im Samen einer Abart des Goldlacks, des *Erysimum nanum compactum aureum*, vor²⁾. Gelegentlich einer von mir unternommenen analytischen Prüfung der Identität dieses letzteren Produktes mit dem aus *Cheiranthus* gewonnenen, wurde der Schwefel-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 41, 4466 [1908].

²⁾ loc. cit. vergl. Fußnote.

gehalt viel höher gefunden. Da nun aber alle chemischen und physikalischen Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung zeigten und eine Identität der beiden Pflanzenstoffe von verschiedener Herkunft äußerst wahrscheinlich machten, so war auch das Cheirolin aus dem Goldlacksamen einer erneuten sorgfältigen analytischen Untersuchung zu unterwerfen. Hierbei ergab sich dann das unerwartete Resultat, daß der von mir in der ersten Mitteilung angegebene Schwefelgehalt des Cheirolins viel zu niedrig ist. Er beträgt weder 19.5 % (Wagner), noch 29.3 % (Schneider), sondern, wie aus den unten aufgeführten und begründeten Belegen zu ersehen ist, im Mittel 35.7 %. Der Grund für diesen abweichenden Befund liegt darin, daß das Cheirolin einen Teil seines Schwefels in einer Form gebunden enthält, die seine vollständige Oxydation zu Schwefelsäure durch rauchende Salpetersäure im Einschlußrohr erst bei längerem Erhitzen auf eine Mindesttemperatur von 300° gelingen läßt¹⁾. Aus der folgenden Tabelle ist dies mit Deutlichkeit zu ersehen²⁾.

Lfd. Nr.	Samenmaterial	abgewogene Substanz	Dauer des Erhitzens	Temperatur	erhalten BaSO ₄	gefunden
		g	Stdn.	° C	g	% S
1	Erysimum	0.1942	4	250	0.2903	20.73
2	»	0.1918	7	270	0.3450	24.70
3	»	0.1990	9	285	0.4347	30.01
4	Cheiranthus	0.1876	5	305	0.4520	32.91
5	»	0.1729	12	305	0.4448	35.32
6	»	0.1853	20	305	0.4827	35.77
7	»	0.1727	20	305	0.4505	35.82
8	Erysimum	0.1812	20	330	0.4700	35.63

¹⁾ Dem glücklichen Zufall, daß mit dem Bombenofen, der früher nur auf etwa 280° erhitzt worden war, bei den Schwefelbestimmungen im Cheirolin aus Erysimum Temperaturen bis zu 330° erzielt wurden, verdanke ich die Aufdeckung des Irrtums, in dem ich mich über den Schwefelgehalt des Cheirolins befunden hatte.

Ähnliche Fälle von besonders schwer zu oxydierenden organischen Schwefelverbindungen findet man bei Gabriel, diese Berichte **22**, 1154 [1889] und Marckwald, diese Berichte **29**, 2918 [1896].

²⁾ Ich bediente mich zur Ausführung der Schwefelanalysen mit Vorteil der von E. Rupp (Chem.-Ztg. **81**, 984 [1908]) vorgeschlagenen Modifikation der Cariusschen Methode. Rupp verfährt entsprechend wie bei den Halogenbestimmungen und gibt ca. 0.5—1.0 g gepulvertes Bariumnitrat zur Salpetersäure ins Rohr. Durch Kontrollversuche hatte ich mich von den großen Annehmlichkeiten und der absoluten Zuverlässigkeit dieser Methode überzeugt.

Die Analysen Nr. 6—8 geben offenbar den gesamten, wirklich im Cheirolin enthaltenen Schwefel an. Das Ergebnis der Wagner'schen Schwefelanalysen (19.5 %) dürfte damit auch seine Erklärung gefunden haben. (Vergl. Analyse Nr. 1).

Dieses Resultat der Schwefelbestimmungen machte natürlich auch eine sorgfältige Wiederholung der Analysen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff notwendig. Auch hierbei zeigte es sich, daß das Cheirolin eine nicht leicht zu verbrennende Substanz ist, weil es sich im Verbrennungsrohr bei einem scharf bestimmten Temperaturpunkte ziemlich plötzlich unter Gasentwicklung zersetzt. Der Kohlenstoff und der Wasserstoff werden daher anfangs leicht etwas zu niedrig, der Stickstoff sehr leicht etwas zu hoch gefunden. Konstante Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff konnte ich erst erhalten, als ich zur Verbrennung ein Rohr von der doppelten Länge der üblichen, unter Verwendung zweier hinter einander stehenden Verbrennungsöfen benutzte. Ich beschickte dabei die erste Hälfte des Rohres mit Kupferoxyd, die zweite, vordere Hälfte mit Bleichromat. Damit bei der Stickstoffbestimmung gut übereinstimmende Zahlen erhalten wurden, erwies es sich als wesentlich, die Substanz mit recht viel feinem Kupferoxyd zu mischen und sehr langsam zu verbrennen. Im großen und ganzen weichen aber die so erhaltenen neuen Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff nur wenig von den früher von Wagner und von mir veröffentlichten ab. Von den nachstehend angegebenen Analysen wurden die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung IV und die Stickstoffbestimmung II mit Cheirolin aus Goldlack, die übrigen mit Material aus Erysimum ausgeführt:

I. 0.2483 g Sbst.: 0.3038 g CO₂, 0.1158 g H₂O. — II. 0.3077 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.1452 g H₂O. — III. 0.2136 g Sbst.: 0.2648 g CO₂, 0.1015 g H₂O. — IV. 0.3105 g Sbst.: 0.3814 g CO₂, 0.1426 g H₂O. — I. 0.2577 g Sbst.: 18.1 ccm N (21°, 746 mm). — II. 0.2710 g Sbst.: 19.2 ccm N (23°, 746 mm).

C ₅ H ₉ O ₂ NS ₂ .	Ber.	C 33.48,	H 5.06,	N 7.82,	S 35.80.
	Gef. I.	» 33.37,	» 5.22,	» 8.00,	» 35.77.
	» II.	» 33.82,	» 5.28,	» 8.02,	» 35.82.
	» III.	» 33.81,	» 5.31,	—	» 35.63.
	» IV.	» 33.50,	» 5.14.		

Im Anschluß hieran füge ich die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen bei, die schon früher ausgeführt worden waren und mit den neuen Analysen in guter Übereinstimmung stehen. Daß sie bei etwas konzentrierteren Lösungen eine Assoziation der Cheirolin-Moleküle erkennen lassen, ist nicht weiter auffallend.

Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

In 13.65 g Benzol gelöst, gaben:

Substanz- menge g	Gefrierpunkts- erniedrigung °	Gefunden Mol.-Gew.
0.1315	0.259	186
0.3280	0.594	202
0.6260	1.002	229
0.9795	1.387	260

II. Siedepunktserhöhung in Benzol.

In 14.62 g Benzol gelöst, gaben:

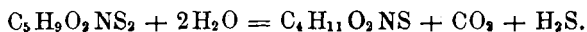
Substanz- menge g	Gefrierpunkts- erniedrigung °	Gefunden Mol.-Gew.
0.5195	0.435	220
1.0445	0.695	271

Auf Grund dieses neuen umfangreichen Analysenmaterials kommt dem Cheirolin die Formel $C_5H_9O_2NS_2$ zu. Für sie berechnet sich ein Molekulargewicht von 179. Die Formel von Wagner $C_9H_{16}O_7N_2S_2$ und ebenso die von mir an deren Stelle gesetzte $C_9H_{16}O_5N_2S_3$ sind aus der Literatur zu streichen.

Die neue Cheirolin-Formel $C_5H_9O_2NS_2$ beseitigt nun auch die Schwierigkeiten, die sich früher der Erklärung der Spaltung des Cheirolins durch Natronlauge entgegenstellten. Dieser Zerfall, bei dem bekanntlich das chemisch neutrale Cheirolin unter Abgabe von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in eine noch schwefelhaltige Aminbase $C_4H_{11}O_2NS$ übergeht, ist nunmehr leicht als einfache Verseifung zu verstehen. Die quantitative Durchführung wurde in exakterer Weise als früher wiederholt, und zwar wurden die beiden genannten Gase nach der Methode von Fresenius¹⁾ gewichtsanalytisch bestimmt:

0.5140 g Sbst.: 0.1220 g CO_2 , 0.0987 g H_2S .

Dieses Resultat deutet auf eine Umsetzung nach folgendem Schema hin:



¹⁾ Ztschr. für analyt. Chem. 10, 75.

Die Theorie verlangt in diesem Falle aus der angegebenen Substanzmenge die Entbindung von 0.1263 g CO₂ und 0.0976 g H₂S.

Alle Anzeichen deuten darauf hin, daß es sich hier um die Verseifung eines Senföls zum entsprechenden primären Amin handelt.

Nach dem Ausgeführten dürfte es wohl nicht mehr angebracht sein, das Cheirolin nach dem Vorgange Wagners als ein Alkaloid im eigentlichen Sinne zu bezeichnen, wenn es wohl auch sicherlich den Hauptträger der physiologischen Wirkung des Goldlacksamen-Extraktes darstellt. Ich besitze experimentelle Anhaltspunkte für die Annahme, daß das Cheirolin, ähnlich wie das gewöhnliche Allylsenföl, in Form eines Glykosids im Samen gebunden ist. Vielleicht handelt es sich dabei um das schon von Reeb aus dem Goldlacksamen isolierte Cheiranthin¹⁾. Mit dem Studium dieser Frage, sowie mit der weiteren analytischen Untersuchung des Cheirolins bin ich zurzeit beschäftigt.

501. Karl Löffler und Max Flügel: Über das ω -Oxy- α -propyl-piperidin und eine neue Synthese des Piperolidins (δ -Coniceins).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. August 1909.)

Von den drei theoretisch möglichen ω -Oxy- α -*n*-propylpiperidinen waren bis jetzt nur zwei bekannt, nämlich das von Engler und Bauer²⁾ dargestellte α -Piperidyl-äthylalkin, C₅H₁₀N·CH(OH)·CH₂·CH₃, und das von Ladenburg³⁾ synthetisch gewonnene α -Pipocolyl-methylalkin, C₅H₁₀N·CH₂·CH(OH)·CH₃.

Das primäre Alkin oder ω -Oxy- α -*n*-propyl-piperidin, C₅H₁₀N·CH₂·CH₂·CH₂·OH, war dagegen bisher noch unbekannt. Seine Darstellung erschien uns aus zweierlei Gründen interessant. Der eine⁴⁾ von uns hatte durch Wasserabspaltung aus α -Pipocolyl-methylalkin mit Hilfe von Phosphorpenoxyd zwei ungesättigte Basen

¹⁾ Archiv für exper. Pathol. u. Pharmak. **41**, 302 [1898].

²⁾ Engler und Bauer, diese Berichte **24**, 2530, 2536 [1891].

³⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. **301**, 144.

⁴⁾ Löffler und Friedrich, diese Berichte **42**, 107 [1909].