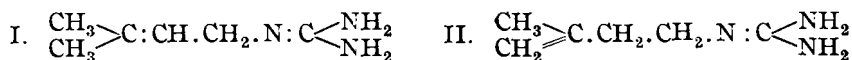


#### 415. Ernst Späth und Wolfgang Spitzzy: Die Synthese des Galegins.

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

(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

Vor etwa 1 $\frac{1}{2}$  Jahren haben Späth und Prokopp<sup>1)</sup> Beweise dafür erbracht, daß dem Galegin, dem Alkaloid von Galega officinalis, die Formel I zukommt.



Etwa gleichzeitig erschien eine interessante Abhandlung von Barger und White<sup>2)</sup>, die denselben Gegenstand betraf. Diese Autoren kommen im allgemeinen zu den gleichen Ergebnissen wie Späth und Prokopp. Sie halten ebenfalls die Formel I für den Ausdruck der Konstitution des Galegins, meinen aber, daß auch die Formel II möglich sein könnte, da nach den Erfahrungen von Harries bei Oxydationsprozessen durch Ozonisierung infolge Wanderung der Doppelbindung gelegentlich Abbauprodukte entstehen, die der ursprünglichen Lage der Doppelbindung nicht mehr gerecht werden. Da wir bei unseren Versuchen feststellten, daß die Oxydation des Galegins durch Kaliumpermanganat fast momentan verläuft und hierbei nur Aceton und keine Spur Formaldehyd auftritt, glauben wir sicher annehmen zu können, daß dem Galegin die Formel II nicht zukommt. Diese Konstitution wäre nur dann einigermaßen denkbar, wenn während der in wenigen Sekunden sich abspielenden Oxydation des Galegins eine völlige Verschiebung der Doppelbindung entsprechend einem Übergange von II in I stattfinden würde, was wohl ausgeschlossen erscheint.

Wir waren nun bemüht, das Galegin synthetisch darzustellen. Da wir schon früher ebenso wie Barger und White festgestellt hatten, daß Isoamylamin und  $\beta$ -Isoamylenylamin, das wir durch Spaltung von Galegin erhielten, mit Natrium-Cyanamid nach der bekannten Umsetzung in ziemlich glatter Weise unter Bildung von Dihydro-galegin und von Galegin reagierten, war nur noch die Synthese des  $\beta$ -Isoamylenylamins,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , durchzuführen, um die künstliche Darstellung des Galegins zu einer vollständigen zu machen. Zur Lösung dieser Frage haben wir zunächst eine Reihe von vergeblichen Versuchen vornehmen müssen.

So haben wir  $\beta$ -Jod-propionsäure-ester mit Methyl-magnesiumjodid zu einem tertiären Alkohol von der Konstitution  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$  umgesetzt und versucht, durch Wasser-Abspaltung aus dieser Verbindung ein  $\beta$ -Isoamylenyljodid von der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$  zu erhalten. Durch Einwirkung von Ammoniak auf diese Verbindung konnte man das gesuchte  $\beta$ -Isoamylenylamin erwarten. Nun führte aber die Abspaltung von Wasser aus dem tertiären Alkohol, die wir mit Zinkchlorid, Zinkjodid, sowie durch Ersatz der OH-Gruppe gegen Jod und darauffolgende Ablösung von Jodwasserstoff vorzunehmen versuchten, zu keinem guten Ergebnis. Bei allen diesen Versuchen konnten wir beobachten, daß entweder Verharzungserscheinungen auftraten oder daß sich größere Mengen von freiem Jod abschieden. Eine kleine Menge des zu erwartenden  $\beta$ -Isoamylenyl-

<sup>1)</sup> B. 57, 474 [1924].

<sup>2)</sup> Biochem. Journ. 17, 827 [1923].

jodids erhielten wir, als wir den jodierten tertiären Alkohol direkt destillierten. Unter Bildung von Jod und Jodwasserstoff ging eine braune Flüssigkeit über, aus der eine Fraktion vom Sdp.<sub>10</sub> 40–55° abgetrennt werden konnte, die das gesuchte  $\beta$ -Isoamylenyljodid enthielt. Dies wurde durch Umsetzen dieser Substanz mit Ammoniak bewiesen, wobei die Spaltbase des Galegins, die wir durch das Pikrat identifizierten, auftrat. Wenn auch damit die prinzipielle Lösung der Synthese des Galegins durchgeführt war, blieb zu bedenken, daß der eingeschlagene Weg mühsam und mit schlechten Ausbeuten verbunden war.

Auch eine Reihe sonstiger synthetischer Versuche verliefen nicht gerade glücklich: So die Bromierung von Isoamylamin und die darauffolgende Abspaltung von Bromwasserstoff, die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf  $\beta$ -Amino-propionsäure-ester, die Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit  $\beta$ -Oxy-propionsäure-ester und ferner der Hofmannsche Säureamid-Abbau an der Brenzterebinsäure. Da wir nicht alle die genannten Reaktionen endgültig durchprüfen konnten, wäre es wohl möglich, daß bei Ermittlung besonders günstiger Versuchsbedingungen die eine oder die andere derselben zum Ziele führt.

In der folgenden Weise kamen wir schließlich zu einem brauchbaren Ergebnis: Zunächst haben wir  $\beta$ -Chlor-propionsäure, die wir der Freundlichkeit der Firma Röhm & Haas A.-G., Darmstadt, verdankten, mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff verestert. Unter bestimmten Bedingungen erhielten wir aus diesem Ester und Methylmagnesiumbromid in guter Ausbeute einen tertiären Alkohol von der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ . Mit dieser Verbindung führten wir die Amin-Synthese mittels Phthalimid-Kaliums aus. Hierzu wurde fein gepulvertes, vollkommen entwässertes Phthalimid-Kalium mit der entsprechenden Menge Dimethyl- $\beta$ -chloräthyl-carbinol bei Anwesenheit von Xylol im Einschlußrohr im Pseudocumol-Bad 8 Stdn. auf etwa 169° erhitzt, wobei die Abspaltung von Chloralkalium und die Bildung von substituierten Phthalimiden eintrat. Anschließend führten wir die Wasser-Abspaltung durch, indem wir das Einschlußrohr 3¼ Stdn. im siedenden Naphthalin-Bad auf 218° erhitzen. Wenn man nun die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes durch verd. Lauge vom zurückgebildeten Phthalimid befreit und alle leichter flüchtigen Stoffe entfernt, so bleibt ein Rückstand, der im Vakuum glatt destilliert und aus wäßrigem Methylalkohol das gut krystallisierende Isoamylenyl-phthalimid mit der gewünschten Lage der Doppelbindung in einer Ausbeute von 10.4% liefert. Das in den Mutterlaugen befindliche ölige Produkt gibt beim neuerlichen Erhitzen auf 218° weitere Mengen des Isoamylenyl-phthalimids, sei es nun, daß hierbei eine teilweise Wanderung der Doppelbindung in die richtige Stellung eintritt oder daß die Wasser-Abspaltung an dem möglicherweise noch vorhandenen Alkohol vor sich geht. Das erhaltene Isoamylenyl-phthalimid gibt beim Destillieren mit wäßrigem Ätzbaryt unter ständigem Ersatz des verdampfenden Wassers eine flüchtige Base, die beim sorgfältigen Neutralisieren mit Salzsäure und Eindampfen im Vakuum 98% der berechneten Menge von Isoamylenylamin-Chlorhydrat liefert. Die daraus hergestellten Verbindungen — Pikrat, Platinsalz und *m*-Nitrobenzoylprodukt — waren mit den entsprechenden Derivaten der Spaltbase des Galegins identisch. Zur Synthese des Galegins wurde nun das aus dem Isoamylenyl-phthalimid gewonnene  $\beta$ -Isoamylenylamin-Chlorhydrat mit Natrium-

Cyanamid reagieren gelassen und aus dem Reaktionsgemisch mit Natriumpikrat Galegin-Pikrat gefällt. Auch die aus dieser synthetischen Verbindung sonst dargestellten Abkömmlinge — das 2,4,6-Trinitro-*m*-kresolat, das Sulfat und das Di-*m*-nitrobenzoyl-Produkt — waren mit den entsprechenden Derivaten des natürlichen Galegins nach Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt durchaus identisch.

### Beschreibung der Versuche.

Synthetische Versuche mit Dimethyl- $\beta$ -jodäthyl-carbinol.

Dieser Alkohol wurde aus  $\beta$ -Jod-propionsäure-ester, den wir von Kahlbaum bezogen hatten, dargestellt. Zu einer Lösung von 54.4 g des Esters in 170 ccm absol. Äthyläther, die in einer Eis-Kochsalz-Mischung stark gekühlt war, wurde eine aus 12.2 g Magnesium und 71.4 g Jodmethyl in 300 ccm absol. Äther bereitete Methyl-magnesiumjodid-Lösung im Laufe von 10 Min. unter Umschütteln und weiterer guter Kühlung hinzutropfen gelassen. Dann wurde aus der Kältemischung herausgenommen und die Reaktion durch 10 Min. langes Stehen bei Zimmertemperatur zu Ende geführt. Nun wurde durch vorsichtiges Eintragen des Gemisches in Eis zersetzt, die ausgeschiedenen Magnesiumsalze durch verd. Salzsäure in Lösung gebracht und die ätherische Schicht von der wäßrigen getrennt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl wurde im Vakuum destilliert, wobei außer einem geringeren Vor- und Nachlauf 27 g bei 12 mm und 80–90° übergingen. Die Hauptmenge siedete bei 12 mm und 81–83°. Die Jod-Bestimmung weist darauf hin, daß das Dimethyl- $\beta$ -jodäthyl-carbinol vorliegt.

0.1529 g Subst.: 0.1671 g AgJ (nach Carius).

$C_6H_{11}OJ$ . Ber. J 59.31. Gef. J 59.07.

Die Versuche, aus dieser Verbindung Wasser abzuspalten, führten zu keinem besonders brauchbaren Ergebnis. Bei der Destillation mit  $P_2O_5$  trat tiefgreifende Zersetzung unter Jod-Abscheidung ein. Einwirkung von Jod und Phosphor und darauffolgendes mehrstündiges Erhitzen auf 100° lieferte ein zähes, offenbar polymeres Produkt, aus dem mit Wasserdampf nur wenig flüchtige Substanzen angetrieben werden konnten.

Die Destillationsversuche des jodierten Alkohols unter Atmosphärendruck verliefen etwas günstiger. Unter Ausscheidung von Jod und Jodwasserstoff ging ein braunes Öl über, aus dem durch Destillation im Vakuum eine bei 10 mm und 40–55° siedende Fraktion erhalten werden konnte, die zum Teil das gesuchte  $\beta$ -Isoamylenyljodid vorstellte. Wenn auch diese Verbindung nicht völlig gereinigt und analysiert werden konnte, bewies die Umsetzung mit Ammoniak die Richtigkeit dieser Annahme.

0.8 g der genannten Fraktion des unreinen  $\beta$ -Isoamylenyljodids wurden mit 6 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak 48 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Bombeneinhalt wurde mit Salzsäure gerade neutralisiert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Hierauf wurde mehrfach mit Chloroform ausgezogen. Das beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende harzige Produkt wurde mit wenig Wasser behandelt und die durch Filtration erhaltene klare Lösung im Vakuum eingedunstet. Durch Versetzen der wäßrigen Lösung dieses Salzes mit Natriumpikrat und längerem Stehen wurde ein bei 138–139° schmelzendes Pikrat erhalten, welches mit dem Pikrat der Spaltbase des Galegins identisch war. Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt der beiden Verbindungen waren die gleichen. Eine Kondensation dieses Salzes mit Natrium-Cyanamid zu Galegin haben wir an dieser Stelle nicht ausgeführt.

Dimethyl- $\beta$ -chloräthyl-carbinol.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde  $\beta$ -Chlor-propionsäure verestert und dann Methyl-magnesiumbromid einwirken gelassen. Mit Rücksicht auf das Vorliegen einer wertvolleren Säure haben wir zunächst die Veresterung einer kleineren Menge der  $\beta$ -Chlor-propionsäure mit ätherischer Diazo-methan-Lösung versucht. Aber abgesehen von dem hohen Preise des verwendeten Nitroso-methylurethans haben wir noch eine Einschränkung der Ausbeute infolge der Flüchtigkeit des  $\beta$ -Chlor-propionsäure-methyl-esters mit dem Äther in Kauf nehmen müssen. Aus diesem Grunde haben wir die Veresterung in gewohnter Weise mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff vorgenommen, ähnlich, wie dies bereits durch Moureau<sup>3)</sup> geschah. 94 g  $\beta$ -Chlor-propionsäure wurden mit 150 ccm absol. Methylalkohol vermischt und dann Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 1-tägigem Stehen wurde 1½ Stdn. am Rückflußkühler gekocht, das abgekühlte Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen und von den gebildeten Schichten die untere, die in der Hauptsache den Ester vorstellte, abgetrennt. Die durch Ausschütteln der wäßrigen Lösung mittels Äthers erhaltene Flüssigkeit wurde mit dem rohen Ester vereinigt, dann durch Behandeln mit wäßrigem Natriumbicarbonat von Säuren befreit und schließlich nach dem Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert. 80.6 g gingen bei 10 mm und 40° bis 42° als farblose Flüssigkeit über. Moureau fand den Sdp. 155–157° bei Atmosphärendruck.

0.0612 g Sbst.: 0.1146 g AgJ (nach Zeisel).

$C_4H_7O_2Cl$ . Ber.  $CH_3O$  25.32. Gef.  $CH_3O$  24.74.

Zur Darstellung des tertiären Alkohols wurden auf 1 Mol. des Esters 2½ Mole Methyl-magnesiumbromid einwirken gelassen. Das verwendete Methyl-magnesiumbromid wurde aus 40.4 g Magnesiumspänen, 190 g Brommethyl und 500 g Äther (absolut) unter allmählichem Eintragen des Halogenalkyls zum Magnesium und ständiger Kühlung dargestellt. Die erhaltene Lösung wurde durch Glaswolle in einen Scheidetrichter filtriert und von dort in den  $\beta$ -Chlor-propionsäure-ester, der in 200 ccm absol. Äther gelöst und durch Eis-Kochsalz-Gemisch gut gekühlt war, im Laufe von 20 Min. unter Umschwenken einfließen gelassen. Nun wurde noch 10 Min. auf Zimmertemperatur gebracht und dann durch langsames Aufgießen auf Eis zersetzt. Durch Hinzugeben von verd. Salzsäure wurden die ausgeschiedenen Magnesiumverbindungen in Lösung gebracht. Die abgetrennte ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Außer einem kleinen Vor- und Nachlauf siedete die Hauptmenge (60 g) bei 14 mm und 62–63°. Die Analyse stimmte auf die erwartete Verbindung.

0.1110 g Sbst.: 0.1292 g AgCl (nach Carius).

$C_5H_{11}OCl$ . Ber. Cl 28.94. Gef. Cl 28.78.

1-Amino-3-methyl-buten-(2) ( $\beta$ -Isoamylenylamin).

Zur Gewinnung dieser Base haben wir Dimethyl- $\beta$ -chloräthyl-carbinol mit Phthalimid-Kalium umgesetzt, aus dem Reaktionsprodukt Wasser abgespalten und das so erhaltene Isoamylenyl-phthalimid mit Baryt-lauge zersetzt. Das für die Umsetzung verwendete Phthalimid-Kalium

<sup>3)</sup> A. ch. [7] 2, 157 [1894].

wurde nach Cohn<sup>4)</sup> dargestellt, dann fein gepulvert und bei 100° im Vakuum von Lösungsmitteln befreit. Drei Bombenröhren mit je 6.34 g des Dimethyl- $\beta$ -chloräthyl-carbinols, 8.65 g des vollkommen trocknen Phthalimid-Kaliums und 10 ccm wasserfreiem Xylol wurden zunächst 8 Stdn. auf 169° erhitzt. Während dieser Zeit wurden die Röhren mehrmals herausgenommen und durchgeschüttelt. Schließlich wurde das Erhitzen im Naphthalin-Bad (218°) 3 $\frac{1}{4}$  Stdn. fortgesetzt. Daß bereits bei 169° Reaktion stattgefunden hatte, war an den körnigen Krystallen des ausgeschiedenen Chlorkaliums erkennbar. Nach dem Erhitzen im Naphthalin-Bad konnte man Wassertröpfchen deutlich unterscheiden. Der Inhalt der Einschlußröhren wurde durch Äther und Wasser in einen Scheidetrichter gespült und das als Suspension vorhandene oder im Äther gelöste Phthalimid durch Behandeln mit verd. Kalilauge entfernt. Nachdem festgestellt worden war, daß beim Schütteln der ätherischen Lösung mit verd. Kalilauge eine Fraktion erhalten wurde, die beim Ansäuern keine Fällung von Phthalimid mehr aufwies, wurde die ätherische Schicht abgetrennt, der Äther abdestilliert und der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 13 mm und 180–190° (Thermometer bis 30° im Dampf) gingen 7.46 g einer schwach gelblichen, dicklichen Flüssigkeit über, die beim Behandeln mit Methylalkohol zunächst in Lösung ging, bald aber kompakte, weiße Krystalle vom Schmp. 98.5–99° in einer Ausbeute von 3.45 g abschied. Die Mutterlauge lieferte nach dem Entfernen des Methylalkohols ein Öl, welches neuerlich im Naphthalin-Bad 3 Stdn. auf 218° erhitzt wurde. Aus diesem Produkt wurden durch Behandeln mit Methylalkohol noch 1.32 g der bei 99° schmelzenden Substanz erhalten. Durch Umlösen aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 100°. Die Analyse stimmt auf ein  $\beta$ -Isoamylenyl-phthalimid.

4.256 mg Sbst.: 11.278 mg CO<sub>2</sub>, 2.316 mg H<sub>2</sub>O (nach Pregl). — 5.233 mg Sbst.: 0.307 ccm N (17°, 744 mm) (nach Pregl).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 72.52, H 6.09, N 6.51. Gef. C 72.29, H 6.09, N 6.75.

Das  $\beta$ -Isoamylenyl-phthalimid wurde mit Barytlauge aufgespalten. 3 g dieser Verbindung wurden mit 50 g krystallisiertem Barythydrat und 170 ccm Wasser am absteigenden Kühler erhitzt, wobei das abdestillierende Wasser durch Zutropfenlassen ersetzt wurde. Das Destillieren wurde so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Die vereinigten Destillate wurden mit Salzsäure gerade neutralisiert und dann im Vakuum bei 40° eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde durch mehrmaliges Hinzufügen von reinem Alkohol und neuerliches Destillieren im Vakuum von den geringen Resten der Salzsäure befreit. Nun wurde in wenig Wasser gelöst, klar filtriert und im Vakuum in einer Krystallisierschale zur Trockne eingedunstet. Wir erhielten so schöne, farblose Krystalle, welche das gesuchte  $\beta$ -Isoamylenylamin-Chlorhydrat bereits in ziemlicher Reinheit vorstellten. Die Ausbeute war 1.65 g, während man 1.69 g erwarten konnte.

Zur Charakterisierung dieser Verbindung und zum Vergleich mit der Spaltbase des Galegins wurden einige Derivate dargestellt. 0.12 g des synthetischen  $\beta$ -Isoamylenylamin-Chlorhydrates wurden in wenig Wasser gelöst und mit der entsprechenden Menge von wäßrigem Natriumpikrat versetzt. Da anfangs keine Fällung eintrat, wurde im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<sup>4)</sup> A. 205, 301 [1880].

eingengt. Im Laufe der Zeit schieden sich gelbe Kryställchen aus, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser im Vakuum getrocknet wurden. Der anfänglich beobachtete Schmp. 125—130° konnte durch Umlösen aus wenig Wasser auf 139—140° gesteigert werden.

0.1442 g Sbst.: 0.2208 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 42.02, H 4.49. Gef. C 41.76, H 4.39.

Das Pikrat der Spaltbase des Galegins, das wir seinerzeit als eine bei 140° schmelzende Substanz dargestellt hatten, zeigte nach dem Vermischen mit dem Pikrat des synthetischen β-Isoamylenylamins denselben Schmelzpunkt.

In der gleichen Weise waren auch die *m*-Nitrobenzoylprodukte der beiden Amine und ihre Platinsalze identisch. 0.046 g des Chlorhydrates der Spaltbase des Galegins und 0.5 g *m*-Nitrobenzoylchlorid wurden in einer Schüttelflasche auf etwa 60° erwärmt. Dann wurden 50 ccm 5-proz. Kalilauge, welche vorher auf 50° gebracht worden war, hinzugefügt und 10 Min. kräftig geschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen wurde an der Pumpe abgesaugt, der Rückstand in Alkohol gelöst und das Filtrat nach dem Zusatz von verd. Kalilauge 1/2 Stde. sich selbst überlassen, um die leicht verseifbaren Abkömmlinge der *m*-Nitrobenzoesäure wasserlöslich zu machen. Nun wurde durch Stehenlassen im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Hauptteil des Alkohols aus der mit etwa der gleichen Menge Wassers versetzten Lösung vertrieben, wobei eine krystallinische Abscheidung des *m*-Nitrobenzoylproduktes eintrat. Die erhaltene Verbindung wog 0.06 g und schmolz bei 100°. Durch Umlösen aus wäßrigem Alkohol wurde keine Änderung des Schmelzpunktes erzielt.

0.0511 g Sbst.: 5.6 ccm N (22°, 744 mm) (nach Dumas).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.97. Gef. N 12.33.

Die Umsetzung des synthetischen β-Isoamylenylamin-Chlorhydrates mit *m*-Nitrobenzoylchlorid wurde in der eben beschriebenen Weise vorgenommen und hierbei das gleiche Produkt erhalten. Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt der so dargestellten Verbindung lagen bei 100°.

Das Platinsalz der synthetischen Base schmolz im evakuierten Röhrchen bei 191—192° und gab nach dem Vermischen mit der entsprechenden Verbindung der aus dem Galegin erhaltenen Base den gleichen Schmelzpunkt. Das Schmelzen verläuft unter Bläschenbildung und teilweiser Schwärzung. Der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens etwas abhängig.

### Synthese des Galegins.

Zur Durchführung der Synthese des Galegins brauchte man nur das synthetisch erhaltene β-Isoamylenylamin-Chlorhydrat mit Cyanamid in der bekannten Weise umzusetzen. 0.6 g des reinen Chlorhydrates des β-Isoamylenylamins wurden mit 0.42 g fein verriebenen Dinatrium-Cyanamids und 10 ccm Äthylalkohol 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurden 4.3 ccm einer Lösung von HCl in Alkohol (1 ccm = 0.0418 g HCl) hinzugefügt, 2 Stdn. am Rückfluß gekocht und dann nochmals in der gleichen Weise verfahren. Die vom Niederschlag getrennte alkoholische Lösung wurde von Alkohol befreit und der Rückstand in kaltem Wasser gelöst. Die klar filtrierte Lösung gab beim Versetzen mit Natriumpikrat einen reichlichen gelben Niederschlag, der 0.6 g wog. Für die Ausbeute scheint die Temperatur, bei welcher die Reaktion stattfindet, eine Rolle zu spielen. Bei einem Versuch, der im

Sommer vorgenommen worden war, erwies sich die Ausbeute schlechter. Der Schmelzpunkt des Pikrats lag nach dem Umlösen aus heißem Wasser bei 180—181°.

0.1366 g Sbst.: 0.2022 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 40.43, H 4.53. Gef. C 40.37, H 4.95.

Der Misch-Schmelzpunkt dieser Verbindung mit Galegin-Pikrat, das bereits Tanret als eine bei 180° schmelzende Verbindung erhalten hatte, lag bei 180—181°.

Wir haben auch einige andere Abkömmlinge des synthetischen Galegins dargestellt und mit den entsprechenden Verbindungen des natürlichen Alkaloids verglichen. Zu diesem Behufe mußte eine Methode gefunden werden, aus dem synthetischen Galegin-Pikrat ein für Umsetzungen geeigneteres Salz des Galegins darzustellen, was wegen der Schwerlöslichkeit des Pikrats und wegen einiger anderer Gründe zunächst auf Schwierigkeiten stieß. In der folgenden Weise kamen wir zum Ziel:

0.1 g synthetisches Galegin-Pikrat wurde in der eben ausreichenden Menge heißen Wassers gelöst, rasch abgekühlt und, bevor noch Ausscheidung des Pikrats eingetreten war, mit verd. Schwefelsäure, die 1 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthielt, versetzt. Nun wurde in einem gut wirkenden Extraktionsapparat rasch mit Äther extrahiert, bis die Salzlösung infolge der Entfernung der Pikrinsäure vollkommen farblos geworden war. Dann wurde die wäßrige Lösung mit reinem Barytwasser bis zum Eintreten der alkalischen Reaktion versetzt, klar filtriert und nach vorsichtigem Neutralisieren mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum bei 30° eingedampft. Der mit wenig Wasser versetzte Rückstand wurde nochmals filtriert, wieder auf ein kleines Volumen eingeeengt und nun mit einer konz. Lösung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, wobei nach eintägigem Stehen eine Ausscheidung der charakteristischen Krystalle des Galegin-Sulfats eintrat. Die Ausbeute war 0.045 g. Durch Umlösen aus ganz wenig Wasser wurde gereinigt und hierdurch ein im evakuierten Röhrchen bei 225—226° schmelzendes Salz erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt mit natürlichem Galegin-Sulfat lag bei der gleichen Temperatur.

Durch Versetzen des natürlichen Galegin-Sulfats mit 2.4.6-Trinitro-*m*-kresol-Natrium fielen gelbe Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 160.5—161.5° schmolzen.

0.1380 g Sbst.: 0.2122 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 42.14, H 4.90. Gef. C 41.94, H 5.74.

Das aus dem synthetischen Galegin-Sulfat erhaltene 2.4.6-Trinitro-*m*-kresolat zeigte den gleichen Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt.

Das Di-*m*-nitrobenzoyl-galegin wurde aus Galegin-Sulfat, wäßrigem Ätzkali und *m*-Nitrobenzoylchlorid als eine aus Äthylalkohol unlösliche, bei 163—164° schmelzende Krystallmasse erhalten.

0.1215 g Sbst.: 18.1 ccm N (19°, 740 mm) (nach Dumas).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 16.47. Gef. N 16.92.

Nach Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt war die aus synthetischem Galegin-Sulfat erhaltene Di-*m*-nitrobenzoyl-Verbindung mit dem eben genannten Stoff identisch.