

erhitzt. Das durch Zusatz wäßriger Natronlauge ausgefällte Oxyd wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid, dann über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Oxydation mit Jod wurde in Alkohol bei Gegenwart von Bicarbonat ausgeführt; ber. für $C_{24}H_{20}ON_2As_2$ (Mol.-Gew. 502.096) 6 Äquiv. Jod.

0.1749 g Sbst.: 20.24 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 5.968 Äquiv. — 0.2998 g Sbst.: 35.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 5.896 Äquiv. — 0.2307 g Sbst.: 27.82 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 6.055 Äquiv.

Im Durchschnitt also 5.9731 Äquiv. Jod, d. h. 99.55 % d. Th. Beim Ansäuern der oxydierten Lösung schied sich Phenarsazinsäure ab.

0.2996, 0.2090 g Sbst.: 21.20, 15.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg.

$C_{12}H_{10}O_2NAs$. Ber. As 27.25. Gef. As 27.44, 27.27.

96. A. Orechoff und D. Brodsky: Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla*, VI. Mitteil.: Über die Hydrierung des Anabasins¹⁾.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 31. Januar 1933.)

Bei der Verfolgung unserer Studien über das Anabasin war es, namentlich vom pharmakologischen Standpunkte aus, von Interesse, sein Hydrierungsprodukt — das α, β -Dipiperidyl — darzustellen. Da man dabei von optisch-aktivem Anabasin ausgeht, so war die Bildung eines ebenfalls aktiven Dipiperidyls zu erwarten. Andererseits war auch, da bei der Hydrierung ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom geschaffen wird, mit der Möglichkeit der Bildung von mehreren Stereoisomeren zu rechnen. Schließlich konnte aber die Hydrierung auch weiter gehen und zu Körpern mit aufgespaltenen Ringen führen, ähnlich wie dies beim Nicotin der Fall ist²⁾.

Der Versuch zeigte nun, daß sowohl bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid, als auch bei der Ladenburgschen Reduktion mit Natrium und Alkohol, ein Gemisch von Basen entsteht. Aus diesem ließ sich mit Hilfe seines in Alkohol schwerlöslichen und luft-beständigen Chlorhydrats ein optisch-aktives, und zwar linksdrehendes, Dipiperidyl abscheiden. Die äußerst hygroskopische Base wurde durch die Darstellung einiger Salze, sowie des Dinitroso- und des Dibenzoylderivates charakterisiert.

Ein optisch-inaktives α, β -Dipiperidyl vom Schmp. 68—69° ist vor längerer Zeit von Blau³⁾ dargestellt worden. Von Derivaten beschreibt er nur das Chloroplatinat (Schmp. 211—212°) und das Dinitrosoderivat vom Schmp. 87.5—88.5°. Der von uns erhaltene Körper besitzt fast denselben Schmp. von 66—68°, der übrigens wegen der Hygroskopizität der Substanz schwer genau zu bestimmen ist; das Chloroplatinat und das Dinitrosoderivat weisen aber höhere Schmelzpunkte auf (231—232° resp. 113—114°). Bemerkenswert ist die starke Zunahme des Drehungsvermögens des Dibenzoylderivates im Vergleich zu demjenigen der freien Base. Während man nämlich für letztere den Wert $[\alpha]_D = -5^\circ$ findet, besitzt das Dibenzoylderivat eine spez. Drehung von -180° .

¹⁾ Frühere Mitteilungen B. 64, 266 [1931], 65, 232, 234, 724, 1126 [1932].

²⁾ Harlan u. Hixon, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3385 [1930]; Windus u. Marvel, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2543 [1930].

³⁾ Blau, Monatsh. Chem. 13, 333 [1892]; B. 24, 327 [1891].

Wie bereits oben erwähnt, bilden sich neben diesem optisch-aktiven Dipiperidyl noch andere Hydrierungsprodukte, die als leicht lösliche Chlorhydrate in der Mutterlauge bleiben. Da aber, wie der Versuch zeigte, die pharmakologische Aktivität des Anabasins durch die Hydrierung eine starke Abnahme erleidet und das Dipiperidyl in dieser Hinsicht kein größeres Interesse beansprucht, so haben wir den Gegenstand nicht weiter verfolgt und auf die Isolierung der übrigen Reaktionsprodukte verzichtet.

Beschreibung der Versuche.

1. Katalytische Hydrierung des Anabasins.

8 g Anabasin werden in 120 ccm $n/7$ -Salzsäure gelöst, mit Adamschem Platinoyd-Katalysator (aus 1 g H_2PtCl_6) versetzt und, unter schwachem Überdruck, in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. In 18 Stdn. wurden 3.7 l Wasserstoff absorbiert (ber. 3.3 l), worauf die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand kam. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und das Gemenge von Chlorhydraten (11.5 g) mit absol. Alkohol behandelt, wobei ein Teil derselben als farbloses Krystallpulver zurückblieb. Das so erhaltene α, β -Dipiperidyl-Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, schwerlöslich in 95-proz. Alkohol. Es ist vollkommen luft-beständig und schmilzt bei 300° noch nicht.

0.1900 g Subst.: 15.6 ccm $n/10$ - $AgNO_3$ -Lösung.

$C_{10}H_{20}N_2, 2HCl$. Ber. Cl 29.45. Gef. Cl 29.15.

l- α, β -Dipiperidyl: Das Chlorhydrat wurde mit konz. Natronlauge zersetzt, mit Äther aufgenommen, mit Pottasche und festem Kali getrocknet und das Lösungsmittel unter Feuchtigkeits-Ausschluß abdestilliert. Man erhält so die Base in Form eines farblosen Krystallpulvers, das in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Aus wenig kaltem Äther läßt sie sich in farblosen Nadeln erhalten, die in der zugeschmolzenen Capillare bei $66-68^\circ$ schmelzen. Die Base ist sehr hygroskopisch und zieht begierig Kohlensäure an. Sdp.₅ 113–114⁰.

0.60 g, zu 10 ccm in Alkohol gelöst ($l = 1$): $\alpha_D^{20} = -0.35^\circ$; $[\alpha_D^{20}] = -5^\circ$.

Pikrat: Fällt beim Vermischen wäßriger Lösungen der Komponenten als rasch erstarrendes Öl aus und läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Schmp. 214–215⁰ (unt. Zers.). — Chloraurat: Fällt beim Zusatz von Goldchlorid zu einer salzsauren Lösung der Base sofort krystallinisch aus. Nach 1-maligem Umlösen aus heißem Wasser Schmp. 211–212⁰ (unt. Zers.). — Chloroplatinat: Die mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzte Lösung des Chlorhydrats scheidet beim Einengen im Vakuum orangegelbe, große Krystalle aus, die bei 231–232⁰ unt. Zers. schmelzen.

Dinitroso-*l*- α, β -dipiperidyl: 0.5 g Chlorhydrat wurden in 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure gelöst und allmählich mit einem großen Überschuß (1.5 g) Natriumnitrit versetzt. Das Dinitrosoderivat scheidet sich allmählich als farbloses Krystallpulver aus. Nach 6-stdg. Stehen bei 15–20⁰ wurde abgesaugt. Ausbeute 0.35 g. Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sowie in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Aus heißem Wasser krystallisiert er in langen Nadeln; Schmp. 112–113⁰.

$C_{16}H_{18}N_4O_2$. Ber. N 24.77. Gef. N 24.53.

Dibenzoyl-*l*- α, β -dipiperidyl: Das Chlorhydrat (3 g) wurde nach Schotten-Baumann mit überschüssigem Benzoylchlorid (3.5 g) benzyliert. Das ausfallende Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und der krystallinisch er-

starrte Äther-Rückstand aus heißem Petroläther umkrystallisiert. Man erhält so sehr schöne, farblose Prismen vom Schmp. 149—150°.

0.6482 g Subst., zu 15 ccm in Alkohol gelöst ($l = r$): $\alpha_D^{20} = -7.8^\circ$; $[\alpha_D^{20}] = -180^\circ$.
 $C_{24}H_{28}N_2O_2$. Ber. N 7.45. Gef. N 7.58, 7.56.

2. Hydrierung mit Natrium und Alkohol.

In eine siedende Lösung von 10 g Anabasin in 100 ccm absol. Alkohol wurden allmählich 16 g Natrium eingetragen. Nach Auflösung des Metalls wurden noch 100 ccm absol. Alkohol und weitere 8 g Natrium hinzugegeben, dann wurde mit 10-proz. Salzsäure kongosauer gemacht, der Alkohol im Vakuum verdampft, der Rückstand mit 33-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und wiederholt ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche und festem Kali gut getrocknet, abdestilliert und der ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge (5 g) geht bei 113—114° (unter 5 mm) über; ein geringer Teil (1 g) siedet bei 114—120°.

Die Fraktion 113—114° (5 mm) erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse, die unscharf zwischen 30—55° schmilzt. Diese Fraktion wurde in 70 ccm absol. Alkohol gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei ein farbloses Krystallpulver ausfiel (3.5 g), das abgesaugt, mit absol. Alkohol nachgewaschen und aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert wurde. Das so gewonnene schneeweiße Chlorhydrat, das bei 300° noch nicht schmolz, erwies sich als mit dem auf katalytischem Wege erhaltenen identisch. Zur Identifizierung wurde daraus das Dinitrosoderivat (Schmp. 112—113°), sowie das Dibenzoylderivat (Schmp. 149—150°) dargestellt.

97. M. H. Palomaa und Vilho Aalto: Studien über äther-artige Verbindungen, IX. Mitteil.¹⁾: Hydrolysen-Geschwindigkeit einiger Äther- und Oxyäther-acetale.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finland).]
 (Eingegangen am 15. Februar 1933.)

Es wurde früher festgestellt, daß der Sauerstoff als Oxy-, Äther- und Oxo(= Carbonyl)-Sauerstoff in bestimmter Entfernung von der Ester-Funktion, nämlich in der β -Stellung, ein Geschwindigkeits-Minimum der sauren Hydrolyse bewirkt²⁾. So sind z. B. von den [Äther-alkohol]-estern $R.O.[CH_2]_n.O.CO.R'$ die β -Verbindungen $R.O.CH_2.CH_2.O.CO.R'$ und von den [Äther-säure]-estern $R.O.[CH_2]_n.CO.O.R'$ die β -Verbindungen $R.O.CH_2.CH_2.CO.O.R'$ durch ein solches Minimum charakterisiert. Man konnte folglich erwarten, daß der Sauerstoff auch die Hydrolyse der Acetale entsprechend herabsetzt, was bei den Formalen $CH_2(O.CH_2.CH_2.O.R)_2$ tatsächlich zutrifft³⁾. Vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Frage, in welchem Grade in den Acetalen $R.O.CH_2.CH(O.R')_2$, bei welchen der Sauerstoff somit auf der Seite der Aldehyd-Komponente liegt, eine Herabsetzung der Hydrolysen-Geschwindigkeit durch Sauerstoff stattfindet. Wir haben zu diesem Zwecke folgende Acetale synthetisiert und auf

¹⁾ VIII. Mitteil.: Palomaa u. Herna, B. 66, 305 [1933].

²⁾ Palomaa, Annal. Acad. Scient. Fennicae A IV, Nr. 2 [1913], und X, Nr. 16 [1917] (C. 1913, II 1936, 1918, I 1144).

³⁾ Salmi, Dissertat., Turku 1932, und Annal. Univ. Aboensis A III, Nr. 3 [1932].