

## II. Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

|                 |   |       |     |     |             |   |       |     |     |
|-----------------|---|-------|-----|-----|-------------|---|-------|-----|-----|
| β-Carotin ..... | B | 483.0 | 452 | 426 | Lutein..... | B | 478   | 447 | 418 |
|                 | A | 483.0 | 452 | 426 |             | A | 478   | 447 | 418 |
| Lycopin.....    | B | 506   | 475 | 446 | Zea-xanthin | B | 483.5 | 452 | 425 |
|                 | A | 506   | 475 | 446 |             | A | 483.5 | 452 | 425 |

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir aufrichtig für die Überlassung von Apparaten.

### 174. A. Orechoff und N. Proskurnina: Über die Alkaloide von *Salsola Richteri*.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-Pharmazent. Forschungs-Institutes, Moskau.]  
(Eingegangen am 21. April 1933.)

In der Familie der Chenopodiaceae ist bisher ein einziger alkaloid-führender Vertreter, nämlich *Anabasis aphylla*<sup>1)</sup> bekannt geworden, und es war deshalb von Interesse nach weiteren Alkaloid-Pflanzen in dieser Familie zu suchen. Bei der Untersuchung einiger mittelasiatischer Chenopodiaceen fanden wir nun, daß zwei *Salsola*-Arten, nämlich *Salsola Richteri* Karel. und *Salsola subaphylla* C.A.M. alkaloid-haltig sind. Bisher haben wir uns nur mit *Salsola Richteri* etwas eingehender befaßt. Diese *Salsola*-Art ist eine typische Wüstenpflanze, die auf ganz trocknen, sandigen Böden gedeiht. Das von uns untersuchte Material stammte aus der großen Sandwüste Karakum im südlichen Turkmenistan und wurde im Sommer 1932 gesammelt. Als wir die Extraktion in etwas größerem Maßstab ausführten, gelang es uns, daraus ein krystallinisches Alkaloid abzuscheiden, dessen Analysen sehr genau auf die Formel  $C_{11}H_{15}O_2N$  stimmen und dem wir den Namen Salsolin geben. Diese neue Base ist optisch inaktiv und gibt ein gut krystallisierendes Chlorhydrat. Von den zwei Sauerstoffatomen ist das eine in Form einer Methoxylgruppe gebunden, was durch die quantitative Bestimmung nach Zeisel-Vieböck bewiesen wurde. Das zweite Sauerstoffatom liegt in Form einer phenolischen Hydroxylgruppe vor, da die Base in Ätzalkalien löslich ist und sich aus ätzalkalischer Lösung mit Chloroform nicht ausschütteln läßt. Bei der Benzoylierung des Salsolins nach Schotten-Baumann erhält man nebeneinander zwei Benzoylderivate: ein säureunlösliches und alkali-lösliches Monobenzoylderivat und ein Dibenzoylderivat, das sich weder in Säuren noch in Alkalien auflöst. Da der erste Körper seine Alkali-Löslichkeit nicht verloren hat, so muß in ihm das phenolische Hydroxyl unangegriffen geblieben sein und die Benzoylgruppe muß am Stickstoff haften, wie dies aus der Einbuße der basischen Eigenschaften hervorgeht. Im Dibenzoylderivat, das weder saure noch basische Eigenschaften aufweist, muß sowohl das Hydroxyl, als auch der Stickstoff benzoyliert sein.

Methyliert man das Salsolin mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung, so entsteht ein gut krystallisierendes, neutral reagierendes Salz das beim Trocknen (bei 120°) an Gewicht nichts verliert und dessen Jodgehalt mit der Formel  $C_{13}H_{20}O_2NJ$  gut übereinstimmt. Vergleicht man diese Formel mit derjenigen des Alkaloides  $C_{11}H_{15}O_2N$ , so sieht man, daß dieses Jodmethylat

<sup>1)</sup> Orechoff u. Menschikoff, B. 64, 266 [1931].

durch Eintritt einer Methylgruppe und Addition eines Mol. Methyljodid entstanden gedacht werden kann. Das Jodmethylat ist alkali-löslich und läßt sich zu einem alkali-unlöslichen Körper benzoylieren, so daß die neu eingetretene Methylgruppe sicher nicht an den Sauerstoff getreten ist. Dieses Verhalten, sowie dasjenige bei der Benzoylierung läßt uns annehmen, daß der Stickstoff des Salsolins sekundärer Natur ist. Die Formel desselben kann also zunächst in  $C_{10}H_{10}(NH)(OH)(OCH_3)$  aufgelöst werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Alkaloids.

14 kg des trockeren, feingemahlten Krautes von *Salsola Richteri* wurden mit essigsäure-haltigem Alkohol (2%  $CH_3.CO_2H$ ) bis zur Erschöpfung im Perkulator extrahiert. Der ca. 76 l betragende Auszug wurde zunächst auf dem Wasserbade bis auf 6 l abdestilliert und schließlich im Vakuum völlig eingedampft. Der harzige Rückstand wurde mit 700 ccm 2-proz. Salzsäure behandelt und solange mit Benzol ausgeschüttelt, bis letzteres sich nicht mehr färbte. Die so gereinigte salzsaure Lösung wurde mit fester Pottasche gesättigt und 12-mal mit je 1 l Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb das Roh-alkaloid in Form einer braunen, festen Masse zurück, die 2-mal mit je 25 ccm Aceton behandelt wurde. Dabei gehen die braunen Verunreinigungen leicht in Lösung, und das Alkaloid hinterbleibt in Form eines hellgelben Pulvers. Ausbente 22 g (= 0.16% vom Pflanzenmaterial).

Zur Reinigung wurde das rohe Salsolin mit 2.5-n. alkohol. Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wozu 49 ccm Säure erforderlich waren, und das entstandene Chlorhydrat in 120 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fällt das Chlorhydrat als schwach-gelbliches Pulver aus. Das nochmals aus Alkohol umgelöste Chlorhydrat wurde in Wasser gelöst und mit 25-proz. Ammoniak stark alkalisch gemacht. Die Base fällt dabei als farbloses feinkristallinisches Pulver aus, das zur Reinigung nochmals aus heißem Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp.  $218^{\circ}-221^{\circ}$ . Schwer löslich in Wasser und Benzol, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform. Die Lösung der Base in 10-proz. Schwefelsäure entfärbt Permanganat. Leicht löslich in verd. Natronlauge.

0.1438, 0.1200 g Sbst.: 0.3586, 0.3002 g  $CO_2$ , 0.1008, 0.0852 g  $H_2O$ . — 0.1376 g Sbst.: 10.1 ccm N ( $18^{\circ}$ , 744 mm). — 0.1160, 0.1287 g Sbst.: 35.5, 39.6 ccm  $n'_{10}Na_2S_2O_3$  (Vieböck).

$C_{10}H_{12}ON(OCH_3)$ . Ber. C 68.39, H 7.77, N 7.25,  $OCH_3$  16.06.

Gef. „ 68.01, 68.22, „ 7.79, 7.89, „ 7.21, „ 15.86, 15.51.

Salsolin-Chlorhydrat: Dieses Salz wurde durch Zugabe von alkohol. Salzsäure zu einer ebensolchen Lösung des Salsolins bis zur sauren Reaktion erhalten. Es kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die gegen  $141-152^{\circ}$  unscharf schmelzen und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten, von dem bei  $100-105^{\circ}$  nur 1 Mol. entweicht. Das getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch.

0.3728 g Sbst. (luft-trocken) gaben bei  $100-105^{\circ}$  0.0264 g Gewichtsverlust. — 0.2201 g Sbst. (luft-trocken): 8.5 ccm  $n'_{10}AgNO_3$ .

$C_{11}H_{13}O_2N.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. für  $1H_2O$  7.29%. Gef. 7.10%. Ber. Cl 14.07. Gef. Cl 14.10.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in Aceton und Chloroform. Eine 4-proz. wäßrige Lösung des Chlorhydrats erwies sich, im 1-dm-Rohr untersucht, als optisch-inaktiv.

Benzoylierung des Salsolins: 2.4 g Salsolin wurden in 7.00 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und tropfenweise, unter starkem Schütteln, mit 2.8 g Benzoylchlorid versetzt. Es fällt dabei ein weißer, käsiger Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde (Ausbeute 2 g). Vollständig unlöslich in Ätzalkalien und in Säuren. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, worin das Dibenzoylderivat ziemlich schwer löslich ist, wurde es in farblosen Krystallen vom Schmp. 166°—168° erhalten.

0.2000 g Sbst.: 6.2 ccm N (12°, 772 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N(CO.C_6H_5)_2$ . Ber. N 3.49. Gef. N 3.73.

Die alkalische Mutterlauge von diesem Dibenzoylderivat wurde mit Salzsäure neutralisiert, wobei ein gelblicher Niederschlag entsteht (Ausbeute 2 g), der nach 3-maligem Umlösen aus heißem Alkohol in farblosen Kryställchen erhalten wurde. Schmp. 172—174°. Leicht löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in Säuren.

0.1485 g Sbst.: 6.6 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N(CO.C_6H_5)$ . Ber. N 4.71. Gef. N 4.99.

Jodmethylat des Methyl-salsolins: 3 g Salsolin wurden in 200 ccm Methylalkohol gelöst, mit 7 ccm Methyljodid versetzt und 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols bleibt eine harzige Masse zurück, die in heißem absol. Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten fällt ein schwach-gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus (Ausbeute 2.9 g), der nach 2-maligem Umlösen aus heißem Alkohol in farblosen Krystallen erhalten wurde (Ausbeute 1.7 g). Schmp. 232—235°. Leicht löslich in Wasser und verd. Natronlauge. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Bei 120° verliert das Salz nichts an Gewicht.

0.2858 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 8.1 ccm  $n'_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{13}H_{20}O_2NJ$ . Ber. J 36.40. Gef. J 36.00.

Jodmethylat des Monobenzoyl-methyl-salsolins: 1 g Methyl-salsolin-jodmethylat wurde in 12 ccm 1-proz. Natronlauge gelöst und tropfenweise mit 0.7 g Benzoylchlorid versetzt. Das als weißer, käsiger Niederschlag ausfallende Benzoylderivat wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und 2-mal aus heißem Alkohol umkrystallisiert (Ausbeute 0.6 g). Schmp. 249—253°.

Beim Trocknen bei 140° im Vakuum verliert der Körper nichts an Gewicht.

0.3213 g Sbst.: 7.0 ccm  $n'_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{13}H_{19}O_2NJ(CO.C_6H_5)$ . Ber. J 28.03. Gef. J 27.67.