

198. A. Orechhoff: Über die Alkaloide des Krautes von *Sophora alopecuroides* (III. Mitteil. über *Sophora*-Alkaloide¹⁾).

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-Pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 27. Mai 1933.)

Vor einiger Zeit habe ich²⁾ über die Untersuchung der aus dem Kraute von *Sophora pachycarpa* isolierten Alkaloide berichtet; es war nun von Interesse, auch die zweite in Mittelasien ebenfalls sehr verbreitete *Sophora*-Art nämlich *Sophora alopecuroides* L., in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen. Beide Arten stehen sich morphologisch recht nahe und unterscheiden sich lediglich durch Form und Größe ihrer Früchte. Das von mir verarbeitete Material wurde im Herbst 1931 in der Umgegend der Stadt Tockmak im Kasakstan gesammelt. Die Untersuchung des Krautes zeigte, daß es viel ärmer an Alkaloiden ist, als das von *Sophora pachycarpa*: es konnten nämlich aus dem trocknen Kraute etwa 0.75%, gegen fast 3% bei *Sophora pachycarpa*, isoliert werden.

In seiner Zusammensetzung unterscheidet sich das erhaltene Basengemisch ganz wesentlich von demjenigen der *Pachycarpa*-Basen durch das Fehlen einer niedrigsiedenden Fraktion. Destilliert man das dickkölige Alkaloidgemisch im Vakuum, so steigt die Temperatur sofort auf etwa 200°, und alles geht bei 200–240° als hellgelbes, sehr dickflüssiges Öl über. Das in *Sophora pachycarpa* aufgefundene *Pachycarpin*, $C_{15}H_{26}N_2$, ist also in *Sophora alopecuroides* nicht vorhanden.

Die Isolierung reiner Alkaloide aus dem öligen Gemenge bot ziemlich große Schwierigkeiten, und die restlose Aufarbeitung ist mir noch nicht gelungen. Immerhin konnte ich zwei neue Alkaloide, auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Petroläther, in reiner und schön kristallisierter Form isolieren.

Das erste Alkaloid, für welches ich den Namen *Sophoridin* vorschlage, ist eine gut kristallisierte, linksdrehende Base vom Schmp. 109–110°, deren Analysen am besten auf die Formel $C_{15}H_{26}N_2O$ passen. Da aber die Wasserstoff-Zahlen etwas zu niedrig ausgefallen sind, wäre vielleicht auch die wasserstoff-ärmere Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ nicht ganz ausgeschlossen, weshalb ich die Formel $C_{15}H_{26}N_2O$ mit einem gewissen Vorbehalt gebe. Das *Sophoridin* konnte durch einige gut kristallisierende Salze charakterisiert werden.

Das zweite Alkaloid, das ich *Sophoramin* nennen will, besitzt unzweideutig die Formel $C_{15}H_{20}N_2O$, ist also mit dem kürzlich beschriebenen *Thermopsin*³⁾ isomer. Dieses neue Alkaloid kristallisiert ebenfalls sehr schön in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 164–165°, ist linksdrehend, besitzt stark ungesättigten Charakter und gibt eine Reihe schön kristallisierender Salze.

Das allgemeine Verhalten dieser neuen Alkaloide ist dem der übrigen Basen der Reihe $C_{15}H_xN_2O$ ($x = 20, 22, 24$ und 26) — *Lupanin*, *Matrin*, *Thermopsin*, *Aphyllin* und *Aphyllidin* — durchaus analog. Beide sind starke, einsäurige Basen von tertiärem Charakter, die weder Hydroxyl- noch Methoxylgruppen enthalten. Das zweite Stickstoffatom und der Sauerstoff liegen also in indifferenten Form vor. Das *Sophoridin* wird weder durch Säuren, noch durch Alkalien verändert. Das Verhalten des *Sophoramins* wurde noch

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 66, 621, 625 [1933].

²⁾ vergl. B. 66, 621 [1933].

³⁾ Orechhoff, Norkina u. Gurewitsch, B. 66, 625 [1933].

nicht näher untersucht. Über ihren Zusammenhang mit den übrigen Alkaloiden dieser Reihe läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen.

Das Sophorin und das Sophoramin machen nur einen Bruchteil des Alkaloid-Gemenges aus; man erhält daneben größere Mengen öligere Basen, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Vorliegende Arbeit wurde in Gemeinschaft mit Dr. D. Brodsky begonnen, welchem die Isolierung des Sophoridins gelang. Nach dem Übertritt des Dr. Brodsky in eine andere Stellung habe ich die Arbeit allein fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Roh-alkaloide.

10 kg trocknes, feingemahltes Kraut von *Sophora alopecuroides* wurden mit 10-proz. Ammoniak gut durchfeuchtet und mit Benzol bis zur Erschöpfung perkoliert. Die braunen benzolischen Auszüge wurden mit 5-proz. Salzsäure 2-mal ausgeschüttelt, die vereinigten sauren Lösungen filtriert, mit 50-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Pottasche und Abdestillieren des Äthers blieben die Alkaloide in Form eines braunen, sehr dickflüssigen Öles, in einer Ausbeute von 75 g (= 0.75 % vom Pflanzenmaterial) zurück. Das ölige Alkaloid-Gemenge wurde 3-mal mit je 200 ccm Petroläther (Sdp. 60–90°) gut durchgeschüttelt und das ungelöste Öl abgetrennt.

Aufarbeitung des in Petroläther löslichen Teils. Isolierung des Sophoridins: Die abgetrennte ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade abdestilliert; sie hinterließ ein hellgelbes Öl, das beim Stehen in der Kälte allmählich zu einer öl-durchtränkten Krystallmasse erstarrte. Das so erhaltene Roh-Sophoridin wurde, soweit als möglich, von der dick-ölgigen Mutterlauge durch scharfes Absaugen getrennt, und durch Umkrystallisieren aus warmem Petroläther (Sdp. 40–60°) gereinigt. Bei den ersten Krystallisationen scheidet sich neben den Krystallen ein dickes Öl aus, das durch jedesmaliges Absaugen abgetrennt wird. Nur durch mehrmalige, sehr verlustreiche Wiederholung dieser Reinigung, gelang es, das Sophoridin schön krystallisiert und frei von Öl zu erhalten. Das reine Sophoridin krystallisiert aus Petroläther in gut ausgebildeten dicken Nadeln vom Schmp. 109–110°. Bei langsamem Verdunsten der petrolätherischen Lösung erhält man es zuweilen in zentimeterlangen, dicken Prismen. Leicht löslich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Mit Methylmagnesiumjodid (nach Zerewitinoff) entwickelt es kein Methan. Die Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel gab ebenfalls ein negatives Resultat. Die Schwefelsäure Lösung der Base entfärbt Permanganat erst nach einigem Stehen.

0.6851 g Sbst., zu 12 ccm in Wasser gelöst (l = 1 dm): $\alpha_D = -3.65^\circ$; $[\alpha]_D = -63.57^\circ$.

0.1070, 0.1411, 0.1218, 0.1462 g Sbst.: 0.2822, 0.3729, 0.3219, 0.3832 g CO₂, 0.0955, 0.1254, 0.1091 g H₂O. — 0.1009 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 737 mm). — 0.2115 g Sbst.: 8.5 ccm n₁₀-HCl.

C₁₅H₂₆N₂O. Ber. C 72.00,

H 10.40,

N 11.20, Mol-Gew. 250.

Gef. „ 71.92, 72.07, 72.08, 71.97, „ 9.99, 9.94, 10.02, „ 11.50, „ 248.8.

Die Salze des Sophoridins mit Mineralsäuren sind leicht löslich und zerfließlich.

Chloroaurat. Fällt beim Versetzen einer salzsaurer Sophoridin-Lösung mit Goldchlorid-Lösung als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus viel heißem Methylalkohol krystallisiert es in kleinen hellgelben Nadelchen vom Schmp. 189—190°.

Pikrolonat: Eine alkohol. Sophoridin-Lösung bleibt beim Versetzen mit kaltgesättigter alkohol. Pikrolonsäure-Lösung zunächst klar. Beim Stehen und Reiben scheidet sich das Pikrolonat allmählich als hellgelbes Krystallpulver aus; aus viel heißem Alkohol krystallisiert es langsam in kleinen, hellgelben Nadelchen. Schmp. 226—228° (unt. Zers.).

Pikrat: Fällt beim Versetzen einer wäßrigen Sophoridin-Lösung mit kaltgesättigter wäßriger Pikrinsäure-Lösung in gelben Flocken aus, die sich beim Stehen unter der Flüssigkeit in ein gelbes Pulver verwandeln.

Jodmethylat: 4.9 g Sophoridin wurden in 10 ccm Aceton gelöst und mit 5.2 g Methyljodid versetzt. Beim schwachen Anwärmen auf dem Wasserbade beginnt rasch die Abscheidung von schneeweißen Krystallen, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, schmilzt das Jodmethylat bei 234—236°.

0.1336 g Sbst.: 3.40 ccm n_{10}^2 -AgNO₃-Lösung.

C₁₅H₂₆N₂O, CH₃J. Ber. J 32.39. Gef. J 32.32.

Aufarbeitung des in Petroläther schwerlöslichen Teils. Isolierung des Sophoramins: Das dickkölige Basengemenge, das bei der Behandlung mit Petroläther zurückbleibt, wird mit etwas Alkohol verdünnt und tropfenweise mit 10-proz. alkohol. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, das von der dicken Mutterlauge durch scharfes Absaugen getrennt wird. Die noch etwas schmierige Krystallmasse wird mit etwas Aceton verrieben, nochmals abgesaugt und das so erhaltene hellgelbe Pulver aus heißem absol. Alkohol umkrystallisiert. Das so gereinigte Chlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst und mit 50-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht; dabei fällt das Sophoramin in farblosen, krystallinischen Flocken aus, die durch mehrmaliges Ausäthern isoliert werden. Die mit Pottasche getrocknete Äther-Lösung hinterläßt beim Abdestillieren das Alkaloid als schwach gelbliche Krystallmasse, die in diesem Zustande bei 162—163° schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Petroläther (Sdp. 60—90°) erhält man das Sophoramin in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser und in Petroläther. Eine schwefelsaure Lösung der Base entfärbt Permanganat momentan.

0.3814 g Sbst., zu 11 ccm in Alkohol gelöst (l = 1 dm): $\alpha = -3.15^\circ$; $[\alpha]_D = -90.85^\circ$.

0.1483, 0.1048 g Sbst.: 0.3988, 0.2824 g CO₂, 0.1108, 0.0790 g H₂O. — 0.1144 g Sbst. 11.5 ccm N (15°, 742 mm). — 0.1252, 0.1300 g Sbst.: 5.10, 5.30 ccm n_{10}^2 -HCl (Methylrot).

C₁₅H₂₆N₂O. Ber. C 73.72, H 8.23, N 11.47, Mol-Gew. 244.

Gef. „ 73.34, 73.49, „ 8.36, 8.43, „ 11.62, „ 245, 245.

Chlorhydrat (s. o.): Wird aus absol. Alkohol langsam in schönen, farblosen, derben Krystallen erhalten. Schmp. 247—248° unter Aufschäumen und Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aceton.

Jodhydrat: Krystallisiert aus Alkohol in feinen, hellgelben Nadeln. Schmp. 294 bis 296°.

Chloroaurat: Scheidet sich beim Versetzen einer salzsaurer Lösung der Base mit überschüssigem Goldchlorid als feines, dunkelgelbes Krystallpulver aus. Schmp. 183—184° (unt. Zers.).

0.2438 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0811 g Au.

C₁₅H₂₆N₂O, HAuCl₄. Ber. Au 33.20. Gef. Au 33.26.

Chloroplatinat: Fällt beim Versetzen einer konz. Chlorhydrat-Lösung mit überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure als orange-gelbes Krystallpulver aus. Schmp. 245—247° (unt. Zers.).

0.2041 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0426 g Pt.

$(C_{15}H_{20}N_2O)_2, H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 20.86. Gef. Pt 20.87.

Pikrat: Fällt beim Versetzen einer wäßrigen Chlorhydrat-Lösung mit überschüssiger, wäßriger Pikrinsäure-Lösung in gelben Flocken aus. Aus heißem Alkohol krystallisiert es langsam in kleinen, warzenförmig gruppierten Nadelchen. Schmp. 229—231° (unt. Zers.).

Pikrolonat: Scheidet sich beim Versetzen einer alkohol. Sophoramin-Lösung mit kaltesättigter alkohol. Pikrolonsäure-Lösung nach einigem Stehen in dunkelgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln aus. Das exsiccator-trockne Salz beginnt bei 170° zu erweichen und schmilzt bei 173—175° unt. Zers.

199. Hermann Leuchs und Helmut Schulte Overberg: Über die vollständige Hydrierung von Strychnin-Derivaten und einen Übergang von der Brucin- in die Strychnin-Reihe. (Über Strychnos-Alkaloide, LXXIV. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juni 1933.)

Die Reduktion der Strychnos-Basen ist vielfach untersucht worden, die katalytische Hydrierung zuerst von A. Skita und H. H. Frank¹⁾ bei Gegenwart von Palladium. Sie erhielten bei 1 Atm. Überdruck aus Strychnin das Dihydro-Derivat. Nach dem angegebenen Schmp. 209—210° war es aber nicht ganz einheitlich; denn für das reine Präparat fand man später 220—221°²⁾. Auffallend ist nun, daß dieser Stoff unter 3 Atm. Mehrdruck in das von J. Tafel elektrolytisch gewonnene Tetrahydro-strychnin übergehen soll. Für das Produkt von Skita wird allerdings nur der Schmp. 202° angegeben, der dem obigen naheliegt, aber keine C- und H-Analyse. Mischproben und Farbreaktionen mit Eisenchlorid hätten sicher ergeben, daß der Stoff von Tafel nicht vorliegen kann, trotz des Verbrauchs von 4 H-Atomen. Denn jener entsteht durch Umwandlung der (a):N.CO-Gruppe in :NH(HO)CH₂— neben Strychnidin, bei dem N.CO zu :N-CH₂— reduziert ist, während die Lücken-Bindung des Strychnins in beiden Fällen unverändert bleibt und nachträglich katalytisch hydriert werden kann, wobei der erste Stoff das Hexahydrostrychnin liefert. Bei der Skita-Reduktion hätte sich also mit 6H nur diese Base bilden können, die bei 199°²⁾ schmilzt, falls die N.CO-Gruppe auch katalytisch reduzierbar ist. In dem Dihydro-Derivat von Oxford, W. H. Perkin und R. Robinson²⁾ aber war dies nach ihren Angaben nicht der Fall, und dies ließ schon diesen Autoren den Befund von Skita zweifelhaft erscheinen.

Für den Mehrverbrauch von Wasserstoff käme allenfalls die Bildung des sonst nicht dargestellten Derivates mit der Gruppe (a):N.CH(OH)-CH₂.
|
CH.O.CH₂.CH₂.CH:C₂ oder eines mit reduktiv gespaltener Äthergruppe in Frage: :N.CO.CH₂.CH(OH)|CH₃.CH₂.CH:C₂, entstanden durch eine

¹⁾ B. 44, 2864 [1911].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 2393; B. 64, 2161 [1931].