

macht und das hydrierte Keton mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit 0.24 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.22 g Kaliumacetat geschüttelt, nach mehreren Stdn. abgesaugt und der Niederschlag bei 0.003 mm und 140—145° Luftbad-Temperatur sublimiert. Der Schmp. des 2-Methyl-heptanon-(6)-Semicarbazons lag bei 156—157°. Keine Depression mit dem Semicarbazon von synthetischem 2-Methyl-heptanon-(6), welches aus  $\text{CH}_3 \cdot \text{ZnJ}$  und dem Chlorid der 4-Methyl-pentansäure (Isocapronsäure) gewonnen wurde, sowie mit dem Semicarbazon von Dihydro-methyl-heptanon.

3.797 mg Sbst.: 8.160 mg  $\text{CO}_2$ , 3.595 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ON}_3$ . Ber. C 58.32, H 10.34. Gef. C 58.61, H 10.59.

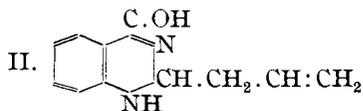
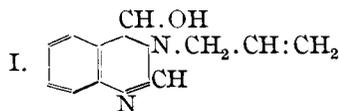
0.1 g des nicht-hydrierten Abbau-Ketons wurde in wäßriger Suspension in das Semicarbazon verwandelt. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Äther: 137°. Dieses Semicarbazon war nach der Mischprobe mit dem Semicarbazon des 2-Methyl-hepten-(2)-ons-(6) aus Citral<sup>10)</sup> identisch.

### 165. Ernst Späth und Friedrich Kuffner: Über die Identität von Peganin mit Vasicin.

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

(Eingegangen am 4. April 1934.)

Das in den Laboratorien der Firma E. Merck (Darmstadt) aus den Mutterlagen der Harmala-Alkaloide isolierte Peganin entspricht nach den von uns kürzlich veröffentlichten Versuchs-Ergebnissen der Konstitutionsformel I<sup>1)</sup>. Eine etwas andere Formel (II) wurde dem Alkaloid von *Adhatoda vasica* Nees., dem Vasicin, zugeschrieben<sup>2)</sup>. Wir haben wegen der weitgehenden Ähnlichkeit der beiden Basen ihre Identität für möglich gehalten<sup>1)</sup>. Durch das Entgegenkommen der Firma E. Merck erhielten wir etwas Vasicin und sind dadurch in der Lage, die Ergebnisse des direkten Vergleiches mitzuteilen.



Kleine Mengen von Peganin und Vasicin wurden bei 0.006 mm Druck und 180—185° Luftbad-Temperatur sublimiert. Beide Basen zeigten den Schmelzpunkt (alle in dieser Arbeit angeführten Schmelz- und Misch-Schmelzpunkte wurden im Vakuum-Röhrchen bestimmt) 211—212° unter geringer Verfärbung; der Misch-Schmelzpunkt der sublimierten Basen zeigte

<sup>10)</sup> F. Tiemann u. F. W. Semmler, B. **26**, 2708 [1893].

<sup>1)</sup> E. Späth u. E. Nikawitz, B. **67**, 45 [1934].

<sup>2)</sup> T. P. Ghose, S. Krishna, K. S. Narang u. J. N. Rây, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2740 u. fr.

keine Depression. Auch das nicht sublimierte Vasicin (Merck) wies das gleiche Verhalten auf.

Zur Darstellung des Chlorhydrates wurde Peganin in verd. HCl gelöst und im Exsiccator zur Trockne gebracht. Das Salz wurde in absol. Methylalkohol gelöst und mit Äther gefällt. Es schmolz nach gründlichem Trocknen im Vakuum bei 205–207°; Vasicin-Chlorhydrat schmolz bei der gleichen Temperatur und ergab in der Mischprobe keine Depression.

Zur Sicherheit wurde noch das Chlor-desoxy-peganin<sup>1)</sup> mit dem entsprechenden Derivat des Vasicins<sup>2)</sup> verglichen. Beide Verbindungen gingen bei 0.01 mm und 130–140° Luftbad-Temperatur über; sie schmolzen unter Dunkelfärbung bei 137–138° bzw. 135–137° und zeigten in der Mischprobe keine Depression.

Auch die Schmelzpunkte anderer Derivate (Goldsalze, Platinsalze, Pikrate) waren, obwohl stark von der Art des Erhitzens abhängig, gleich; da es sich jedoch um Zersetzungspunkte handelt, sind diese Salze zur Identifizierung nicht besonders geeignet.

Aus den angeführten Ergebnissen folgt, daß das Vasicin mit dem Peganin identisch ist, und daß daher beiden Basen die gleiche Konstitutionsformel (I) zukommt. Für die Konstitution I des Peganins war insbesondere die Auffindung von Hippursäure, welche die Verknüpfung des Allylrestes mit dem Kern-Stickstoffatom beweist, von Wichtigkeit. Wir haben daher den aus Peganin gewonnenen Ester der 4-Oxo-3,4-dihydro-chinazolyl-3-essigsäure (Schmp. 152°) neuerlich der Verseifung unterworfen und in der schon beschriebenen<sup>1)</sup> Weise unter den Verseifungsprodukten Glykokoll in Form von Hippursäure (Ausbeute 56.6% d. Th.) isoliert und durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt identifiziert. Damit ist Formel I für das Peganin und das Vasicin bestätigt und die Formel II, welche die indischen Autoren für das Vasicin annehmen abzulehnen.

Über Einzelheiten der Vasicin-Literatur wollen wir gegenwärtig nicht das Wort ergreifen, sondern die weiteren Ergebnisse der indischen Forscher abwarten.

### 166. W. Kiessling<sup>1)</sup>: Über die Synthese der Dioxy-aceton-phosphorsäure.

[Aus d. Institut für Physiologie am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. März 1934.)

Bei der von H. O. L. Fischer und E. Baer<sup>2)</sup> synthetisierten 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure haben auf Anraten dieser Autoren Smythe und Gerischer<sup>3)</sup> die Gärfähigkeit der *d*-Komponente nachgewiesen. O. Meyerhof und W. Kiessling studierten den Umsatz dieser Säure<sup>4)</sup> im Muskel-Extrakt und im Hefe-Macerationssaft. Inzwischen<sup>5)</sup> wurde als erstes Abbauprodukt phosphorylierter Zucker zu Milchsäure eine Triosephosphorsäure isoliert, die mit der Glycerinaldehyd-phosphorsäure in vielen Eigenschaften übereinstimmte, aber sich prinzipiell von dieser in ihrem Verhalten gegen Jod und Brom unterschied. Es lag nahe, hinter dieser Säure

<sup>1)</sup> Stipendiat der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

<sup>2)</sup> B. **65**, 337, 1040 [1932].      <sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. **260**, 414 [1933].

<sup>4)</sup> Biochem. Ztschr. **264**, 63, **267**, 334 [1933].

<sup>5)</sup> O. Meyerhof u. K. Lohmann, Naturwiss. **22**, 134 [1934].