

$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -*n*-hexadecyl-succinanil bildet sich bei 8-stdg. Erhitzen des Säure-anhydrids mit Anilin auf 160–170°; weiße Blättchen vom Schmp. 67.5–69.5° (aus Methanol).

5.587 mg Sbst.: 15.975 mg CO<sub>2</sub>, 5.286 mg H<sub>2</sub>O. — 1.812 mg Sbst.: 0.055 ccm N (18°, 766 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 78.38, H 10.48, N 3.39.

Gef. „ 77.98, „ 10.59, „ 3.45.

Der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften (Nippon-Gakuzyutu-Sinkokwai) sind wir für die finanzielle Unterstützung zu ergebenstem Dank verpflichtet.

### 363. A. Orechoff und S. Norkina: Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla*, X. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Reduktion des Aphyllidins.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]  
(Eingegangen am 16. Oktober 1934.)

In einer vor etwa 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahren erschienenen Arbeit hat der eine von uns mit G. Menschikoff<sup>2)</sup> unter dem Namen Aphyllidin eine schön krystallisierte Base von der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O beschrieben, die aus dem hochsiedenden Anteil der Alkaloide von *Anabasis aphylla* isoliert wurde.

Wir haben uns seitdem mit diesem Alkaloid näher beschäftigt, wobei es zunächst angebracht war, es etwas besser zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Salze dargestellt, von denen das Chlorhydrat und das Perchlorat sich durch gutes Krystallisationsvermögen auszeichnen. Da die Reinigung des Aphyllidins durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther ziemlich verlustreich war, haben wir uns zu diesem Zweck des schwerlöslichen Perchlorats bedient. Die aus dem reinen Salz regenerierte Base besaß einen nicht unbeträchtlich höheren Schmp. (112–113°) als früher angegeben (100–103°), während ihr spez. Drehungsvermögen beträchtlich geringer gefunden wurde ( $[\alpha]_D = +6.5^\circ$ , statt  $+27.5^\circ$ ). Unsere früheren Präparate scheinen demnach eine geringe Beimengung einer stark rechtsdrehenden Base enthalten zu haben. Die älteren Angaben seien hiermit richtiggestellt. Der Sicherheit halber haben wir das so gereinigte Aphyllidin nochmals analysiert; die erhaltenen Zahlen stimmen vorzüglich mit der angenommenen Formel C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O überein.

Das reine Aphyllidin besitzt ausgesprochen ungesättigten Charakter: es entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung momentan und in beträchtlicher Menge und addiert in Chloroform-Lösung augenblicklich Brom. Das dabei entstehende Dibromid ist aber unbeständig und spaltet spontan 1 Mol. Bromwasserstoff ab, unter Bildung des schön krystallisierten Bromhydrats eines Monobrom-aphyllidins. Letzteres konnte auch als freie Base in gut krystallisiertem Zustande gewonnen werden. Dieses Monobrom-Derivat ist auffallend beständig: weder durch Alkalien, noch durch saure und katalytische Reduktionsmittel läßt sich das Brom abspalten.

Ein ganz besonderes Interesse hatte für uns das Studium der Hydrierung des Aphyllidins, da sie zu einer Base C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O führen mußte, die viel-

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: B. 67, 1398 [1934].

<sup>2)</sup> Orechoff u. Menschikoff, B. 65, 234 [1932].

leicht mit einem der zahlreichen Alkaloide dieser Zusammensetzung (Lupanin, Matrin, Aphyllin, Tetrahydro-thermopsin, Sophocarpin) identisch sein konnte. Vom phytochemischen Standpunkte aus war vor allem an eine eventuelle Identität des Dihydro-aphyllidins mit dem Aphyllin zu denken, da beide Basen sich nebeneinander in *Anabasis aphylla* vorfinden. Die katalytische Hydrierung des Aphyllidins mit Hilfe des Adamschen Platinoxyd-Katalysators verläuft bei Zimmer-Temperatur zwar ziemlich träge, führt aber schließlich zur Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff. Aus dem Reduktionsprodukt ließ sich nun, mit Hilfe ihres schön krystallisierten Chlorhydrats, eine Base isolieren, die nach allen ihren Eigenschaften mit dem Aphyllin identisch war.

Das Chlorhydrat besaß genau denselben Schmp. und das gleiche spez. Drehungsvermögen wie das seinerzeit beschriebene Aphyllin-Chlorhydrat und ergab, mit dem Originalpräparat vermischt, keine Depression. Da nun das freie Aphyllin ein schwer krystallisierender Körper ist, dessen Eigenschaften sich zur genauen Identifizierung wenig eignen, haben wir, zur größeren Sicherheit, aus dem Dihydro-aphyllidin die schön krystallisierende und außerordentlich charakteristische *des*-Base dargestellt. Ein Vergleich derselben mit dem l. c. beschriebenen *des-N*-Methyl-aphyllin bestätigte die Identität, da beide Präparate bei derselben Temperatur schmolzen und keine Schmelzpunkts-Depression gaben.

Damit ist der strukturelle Zusammenhang der beiden Alkaloide Aphyllin und Aphyllidin einwandfrei sichergestellt, was für die Konstitutions-Aufklärung derselben von großem Wert sein wird.

Ferner war es von größter Wichtigkeit, das dem Aphyllidin zu Grunde liegende Kohlenstoff-Stickstoff-Grundskelett zu ermitteln. Bekanntlich hat Raymond H. Ing<sup>3)</sup> bei der elektrochemischen Reduktion des Anagyrins,  $C_{15}H_{20}N_2O$ , eine Base  $C_{15}H_{26}N_2$  erhalten, die er auf Grund des Vergleiches der Pikrate als identisch mit dem von Clemo<sup>4)</sup> dargestellten *d*-Sparteïn betrachtet, obwohl das von ihm gefundene spez. Drehungsvermögen um etwa  $5^\circ$  zu niedrig war.

Als wir nun das Aphyllidin der elektrochemischen Reduktion nach Tafel unterwarfen, erhielten wir, mit etwa 30% Ausbeute, eine mit Wasserdampf flüchtige Base  $C_{15}H_{26}N_2$ , von der wir eine Reihe von Salzen dargestellt und mit denjenigen des von uns aus *Sophora pachycarpa*<sup>5)</sup> und *Thermopsis lanceolata*<sup>6)</sup> isolierten Pachycarpins verglichen haben. Es stellte sich dabei die unzweideutige Identität der beiden Salzreihen heraus; die Eigenschaften der freien Basen stimmten ebenfalls genau überein. Da nun, wie wir bereits l. c. hervorgehoben haben, die Eigenschaften sämtlicher Salze des Pachycarpins mit denjenigen des *l*-Sparteïns — bis auf die Drehungsrichtung — genau übereinstimmen, glauben wir, daß man berechtigt ist, das Pachycarpin als die Rechtsform des Sparteïns zu betrachten. Somit ist also der strukturelle Zusammenhang zwischen Aphyllin, Aphyllidin, Anagyrin und Lupanin hergestellt: alle sind Derivate desselben Grundkörpers, des Sparteïns. Dagegen scheinen die übrigen Alkaloide dieser Gruppe, nämlich Matrin, Sophocarpin und Sophoridin, einer anderen

<sup>3)</sup> R. H. Ing, Journ. chem. Soc. London **1933**, 504.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **1931**, 429.

<sup>5)</sup> B. **66**, 621 [1933].

<sup>6)</sup> B. **66**, 625 [1933].

Reihe anzugehören, da sie bei der elektrochemischen Reduktion vom Spartein durchaus verschiedene Basen  $C_{15}H_{26}N_2$  ergeben haben<sup>7)</sup>.

Die Feststellung des Zusammenhanges des Aphyllins und Aphyllidins mit der Spartein-Gruppe ist natürlich für die Konstitutions-Aufklärung dieser Basen von allergrößter Bedeutung. Dagegen ist es zurzeit noch schwer zu sagen, welcher Zusammenhang zwischen diesen, in *Anabasis* enthaltenen Basen  $C_{15}H_xN_2O$  (sowie dem Lupinin) und dem Hauptalkaloid dieser Pflanze — dem Anabasin — existiert.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von T. Maximowa.)

#### Reinigung des Aphyllidins.

Aphyllidin-Perchlorat: 23 g aus Petroläther umkrystallisiertes Aphyllidin vom Schmp. 100—103<sup>0</sup> wurden in 10-proz. Salzsäure gelöst und die schwach kongo-saure Lösung mit einer konz. wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung versetzt. Nach 10—15 Min. beginnt das Perchlorat, sich in Krystallen abzuscheiden. Ausbeute 24 g. Das Salz wurde noch aus heißem Wasser umgelöst, aus welchem es in schönen Prismen vom Schmp. 210—212<sup>0</sup> krystallisiert.

1.5242 g Sbst., in Methylalkohol zu 10 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $\alpha_D = +2.30^0$ ;  $[\alpha]_D = +15.0^0$ .

0.1656, 0.1619 g Sbst.: 0.0656, 0.0644 g AgCl (Carius).

$C_{15}H_{22}N_2O, HClO_4$ . Ber. Cl 10.24. Gef. Cl 9.80, 9.84.

8 g des umkrystallisierten Perchlorats wurden in warmem Wasser gelöst und mit 25-proz. Ammoniak versetzt, wobei die Base sofort in Nadelchen ausfiel. Das abgesaugte, getrocknete und aus Petroläther umgelöste Aphyllidin stellt schöne, farblose, flache Nadeln dar. Schmp. 112—113<sup>0</sup>.

2.2214 g Sbst., in Methylalkohol zu 11.1 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $\alpha_D = +1.30^0$ ;  $[\alpha]_D = +6.50^0$ .

Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther blieb der Schmp. bei 112—113<sup>0</sup> unverändert, und das Drehungsvermögen erfuhr ebenfalls keine Änderung.

2.2136 g Sbst., in Methylalkohol zu 11.0 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $\alpha_D = +1.30^0$ ;  $[\alpha]_D = +6.50^0$ .

0.1478, 0.1451 g Sbst.: 0.3963, 0.3897 g  $CO_2$ , 0.1195, 0.1181 g  $H_2O$ . — 4.349, 3.995 mg Sbst.: 0.450 ccm N (27<sup>0</sup>, 745 mm), 0.396 ccm N (24<sup>0</sup>, 757 mm).

$C_{15}H_{22}N_2O$ . Ber. C 73.17, H 8.94, N 11.38.

Gef. „ 73.13, 73.25, „ 9.05, 9.11, „ 11.23, 11.10.

Aphyllidin-Chlorhydrat: Die Base wird in der berechneten Menge  $n/1$ -Salzsäure aufgenommen, die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert und die ausgeschiedene Krystallmasse aus absol. Alkohol umgelöst. Schmp. 235—237<sup>0</sup>.

0.4194 g Sbst., in Wasser zu 8.4 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $\alpha_D = +1.5^0$ ;  $[\alpha]_D = +30.0^0$ .

#### Bromierung des Aphyllidins.

Monobrom-aphyllidin-Bromhydrat: Eine petrolätherische Lösung von 40 g Aphyllidin wurde allmählich mit einer 10-proz. Brom-Chloro-

<sup>7)</sup> s. VI. Mitteil. über Sophora-Alkaloide, B. 67, 1850 [1934].

form-Lösung versetzt. Die Brom-Farbe verschwand momentan, und es scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Das abgesaugte und an der Luft getrocknete Bromhydrat krystallisierte aus Aceton-Alkohol (3 : 1) in farblosen Nadelchen. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. Schmp. 210—211°.

0.3446 g Sbst., in Methanol zu 9.5 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $\alpha_D = +3.90^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +107.7^\circ$ .

0.1944, 0.2758 g Sbst.: 4.75, 6.66 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> (Volhard).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>OBr, HBr. Ber. 1 Br 19.70. Gef. Br 19.50, 19.30.

0.0948, 0.1036 g Sbst.: 0.0844, 0.0926 g AgBr (Carius).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>OBr, HBr. Ber. 2 Br 39.40. Gef. Br 37.88, 38.03.

Monobrom-aphyllidin: Eine wäßrige Lösung des Bromhydrats wurde mit 50-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene krystallinische Rückstand wurde aus heißem Petroläther umgelöst. Schmp. 150—152°.

0.1268 g Sbst.: 0.0727 g AgBr (Carius).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>OBr. Ber. Br 24.61. Gef. Br 24.38.

Monobrom-aphyllidin-Perchlorat: Beim Versetzen einer salzsauren Lösung des Brom-aphyllidins mit einer gesättigten wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung fallen sofort farblose Nadelchen aus. Aus heißem Wasser krystallisiert das Salz in farblosen Nadeln vom Schmp. 234—235°.

Hydrierungsversuche: a) Das Monobrom-aphyllidin wurde in Eisessig gelöst, mit Zinkstaub versetzt und gekocht. Nach 20-stdg. Erhitzen wurde nur unverändertes Monobrom-aphyllidin zurückgewonnen. — b) Das Monobrom-aphyllidin wurde in methylalkohol. Lösung mit überschüssiger methylalkohol. Kalilauge und Adamsschem Platinoxyd-Katalysator versetzt und in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Auch nach stundenlangem Schütteln war keine Wasserstoff-Aufnahme zu bemerken, und das Monobrom-aphyllidin wurde quantitativ zurückgewonnen.

Verhalten gegen alkoholische Kalilauge: Das Monobrom-aphyllidin wurde mit überschüssiger 25-proz. methylalkohol. Kalilauge zum Sieden erhitzt. Nach 22-stdg. Kochen konnte das Bromderivat unverändert zurückerhalten werden.

### Elektrochemische Reduktion des Aphyllidins.

10 g reines Aphyllidin (Schmp. 112—113°) wurden in 200 ccm 50-proz. Schwefelsäure gelöst und an reinen Blei-Elektroden bei 10 Amp. und 6.5 Volt der elektrochemischen Reduktion unterworfen. Die Anoden-Flüssigkeit bestand aus 50-proz. Schwefelsäure und befand sich in einem porösen Ton-Zylinder. Die Lösung wurde von außen durch Eis-Kochsalz gekühlt, so daß während der 4 ersten Stunden die Temperatur 19—21° betrug; während der folgenden 3 Stdn. stieg sie allmählich auf 40—45°. Dauer der Elektrolyse 7 Stdn. Die saure Lösung wurde nun mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf so lange destilliert, als das Destillat noch alkalisch reagierte. Das Destillat wurde mit verd. Salzsäure schwach angesäuert, im Vakuum stark konzentriert, mit 50-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des mit Pottasche getrockneten Äthers blieb ein hellgelbes Öl zurück, das 2-mal im Vakuum destilliert wurde. Ausbeute 3 g farbloses, an der Luft allmählich verharzendes Öl. Sdp.<sub>8</sub> 173—174°.

1.0622 g Sbst., in Methylalkohol zu 9.7 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $\alpha_D = +1.70^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +16.4^\circ$ .

Jodmethylat: In Essigester-Lösung dargestellt und aus absol. Alkohol gelöst. Farblose Krystalle. Schmp. 236—238°, Mischprobe mit Pachycarpin-Jodmethylat (aus *Sophora pachycarpa*) ebenfalls 236—238°.

Monojodhydrat: In wäßriger Lösung dargestellt und aus heißem Wasser umgelöst. Farblose, derbe Würfel, Schmp. 234—235° (ohne Zersetzung); Mischprobe mit Pachycarpin-Monojodhydrat 234—235°.

Dipikrat: In alkohol. Lösung dargestellt und aus Aceton-Alkohol umgelöst. Gelbe Nadeln, Schmp. 203—204° (unt. Zers.); Mischprobe mit Pachycarpin-Pikrat 203—204°.

Perchlorat: Fällt beim Versetzen einer salzsauren Lösung der Base mit wäßriger Natriumperchlorat-Lösung sofort krystallinisch aus. Nach dem Umlösen aus heißem Wasser Schmp. 171—172°; Mischprobe mit ebenso dargestelltem Pachycarpin-Perchlorat ebenfalls 171—172°.

#### Katalytische Hydrierung des Aphyllidins.

12 g analysen-reines Aphyllidin (Schmp. 112—113°) wurden in  $n/1$ -Salzsäure gelöst, die schwach kongo-saure Lösung mit dem Platinoxyd-Katalysator (aus 1.5 g  $H_2PtCl_6$ ) versetzt und mit Wasserstoff unter schwachem Überdruck geschüttelt. Nach Verbrauch von 1200 ccm Wasserstoff (ber. 1092 ccm) wurde der Katalysator abfiltriert und die Lösung mit 50-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht, wobei sich ein farbloses Öl ausschied, das leicht in Äther ging. Nach mehrmaligem Ausäthern wurde der Äther abdestilliert, der ölige Rückstand mit 2-n. Salzsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion versetzt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Chlorhydrat in farblosen, derben Prismen aus, die nach dem Umlösen aus absol. Alkohol bei 207—209° schmolzen. Ausbeute 5 g. Mischprobe mit Aphyllin-Chlorhydrat 207—209°.

1.041 g Stbst., in Wasser zu 9.6 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $\alpha_D = +1.4^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +12.9^\circ$ .

Das so erhaltene reine Chlorhydrat wurde in Wasser gelöst, mit 50-proz. Natronlauge zersetzt und in Äther aufgenommen. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wurde in wenig Aceton gelöst und mit 4 ccm Jodmethyl versetzt. Nach 48-stdg. Stehen hatten sich 5 g Jodmethylat in schönen Nadeln vom Schmp. 207—208° abgeschieden. Dieses Jodmethylat wurde in wäßriger Lösung mit Silberoxyd entjodet und die filtrierte Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand löste sich vollständig in Äther. Aus Petroläther krystallisierte er in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 121—122°. Ausbeute 2.6 g. Ein Gemisch mit *des-N*-Methyl-aphyllin (Schmp. 121—122°)<sup>8)</sup> schmolz ebenfalls bei 121—122°. Dagegen erniedrigte sich der Schmp. eines Gemisches dieses Körpers mit dem ebenfalls bei 120—121° schmelzenden *des-N*-Methyl-aphyllidin auf 95—102°.

Bei der Hydrierung in der Wärme (bei 80—90°) ist der Reaktionsverlauf ein ganz anderer, und man erhält in diesem Falle sehr wenig in Äther löslicher Basen. Aus letzteren wurde ein Pikrat gewonnen, das aus Alkohol-Aceton in schönen Nadelchen krystallisierte, bei 205—206° (unt. Zers.) schmolz und mit Pachycarpin-Pikrat keine Depression gab.

$C_{15}H_{26}N_2$ ,  $2C_6H_3N_3O_7$ . Ber. C 46.82, H 4.63, N 16.18.

Gef. „ 46.78, „ 5.19, „ 16.16.

Auf die übrigen, dabei entstehenden Produkte werden wir später noch zurückkommen.

<sup>8)</sup> In unserer früheren Mitteilung, B. 65, 234 [1932], ist der Schmp. des *des-N*-Methyl-aphyllins, infolge eines Schreibfehlers, zu 113—115° angegeben worden.