

PAGES MISSING 430 TO 431

abzuscheiden. Das erste von diesen erwies sich als mit dem aus *Sophora pachycarpa* isolierten³⁾ Sophocarpin, $C_{15}H_{24}N_2O$, identisch. Das zweite Alkaloid, das dieselbe Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2O$ aufwies, war nichts anderes als das Matrin, das bereits vor längerer Zeit von H. Kondo aus *Sophora flavescens* isoliert und dessen Identität mit dem „Sophocarpidin“ aus *Sophora pachycarpa* von uns soeben bewiesen wurde⁴⁾. Das letzte Alkaloid aus *Sophora alopecuroides*, für welches wir den Namen Aloperin einführen, ist ein schön krystallisierter Körper vom Schmp. 73—75° und starker Rechtsdrehung: $[\alpha]_D = +85^\circ$. Das Aloperin besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2$, ist also mit dem durch Oxydation des Sparteins erhaltenen Spartyrin⁵⁾, sowie mit dem aus *Spartium scoparium* isolierten Sarothamnin⁶⁾ isomer. Von diesen beiden Körpern ist aber das Aloperin sicherlich verschieden. Von den beiden Stickstoffatomen weist das eine sekundären Charakter auf, da die Base, nach Schotten-Baumann behandelt, ein krystallinisches Benzoylderivat gibt. Bei der Behandlung mit Jodmethyl werden 2 Mol. desselben unter Bildung des Jodmethylats des *N*-Methyl-aloperin-Jodhydrats, $C_{15}H_{23}(N, CH_3J)(N, CH_3, HJ)$, addiert. Bei der Behandlung mit Alkalien verliert letzterer Körper 1 Mol. HJ und gibt das Jodmethylat des *N*-Methyl-aloperins, $C_{15}H_{23}(N, CH_3J)(N, CH_3)$.

Leider sind die beiden interessantesten Alkaloide, das Aloperin und Sophoramin, deren Untersuchung am vielversprechendsten gewesen wäre, in der Pflanze in recht geringen Mengen vorhanden, so daß deren Studium nur langsam fortschreiten wird.

Andererseits haben wir auch die Samen von *Sophora alopecuroides* untersucht, wobei sich herausstellte, daß diese ungefähr dieselbe Menge Alkaloide (etwa 0.8%) enthalten wie das Kraut. Aus dem Basen-Gemenge ließen sich vier Alkaloide, nämlich Sophocarpin, Matrin, Sophoridin und Aloperin isolieren, während das Sophoramin vollständig fehlte.

An der Durchführung dieser Arbeit hat sich stud. chem. S. Yunusoff mit viel Eifer und Geschicklichkeit beteiligt.

Beschreibung der Versuche.

Kraut von *Sophora alopecuroides*.

31 kg des feingemahlten Krautes wurden mit 25-proz. Ammoniak gut durchfeuchtet, mit Äthylchlorid erschöpfend ausperkoliert und die Auszüge mit 10-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die sauren Lösungen wurden mit fester Pottasche gesättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels in einer Menge von 253 g (= 0.8%) erhaltene, dunkelbraune, ölige Basen-Gemenge wurde solange mit Petroläther (Sdp. 40—60°) ausgezogen, als dieser noch nennenswerte Mengen Basen aufnahm. Es blieben nach dieser Behandlung 63 g einer festen, dunkelbraunen, in Petroläther unlöslichen Masse zurück.

³⁾ Orechoff, Konowalowa u. Rabinowitch, I. Mitteil. über *Sophora*-Alkaloide, B. **66**, 621 [1933].

⁴⁾ Orechoff u. Proskurnina, VII. Mitteil. über *Sophora*-Alkaloide, B. **68**, 429 [1935].

⁵⁾ Willstätter u. Marx, B. **38**, 1772 [1905].

⁶⁾ Valeur, Compt. rend. Acad. Sciences **167**, 26, 163 [1918].

I) Aufarbeitung des in Petroläther gelösten Teils: Die erhaltene petrolätherische Lösung (etwa 10 l) wurde auf 250 ccm abdestilliert. Beim Erkalten begann sofort die Abscheidung großer Nadeln von Sophoridin (23 g), die nach 1-maligem Umlösen aus Petroläther bei 107—109° schmolzen, also fast rein waren.

Die petrolätherische Mutterlauge wurde vom Lösungsmittel vollständig befreit, der ölige Rückstand in 2-n. Salzsäure gelöst (kongo-sauer) und durch fraktionierte Zugabe der berechneten Menge 2-n. Natronlauge und jedesmaliges erschöpfendes Ausäthern in 5 Fraktionen zerlegt.

Die I. Fraktion (8 g) stellte ein gelbes, rasch nachdunkelndes Öl dar, das in Alkohol gelöst und mit wäßrig-alkoholischer Jodwasserstoffsäure angesäuert wurde. Beim Stehen über Nacht schieden sich 4.1 g Sophoraminojodhydrat in Form eines hellgelben Krystallpulvers aus. Nach dem Umlösen aus Alkohol, Zersetzen mit 40-proz. Natronlauge, Aufnehmen in Äther, Abdestillieren und Umlösen aus Petroläther: lange dünne Nadeln vom Schmp. 162—164°.

Die II. Fraktion (17 g) — ein dickes, gelbes Öl — wurde mit Alkohol verdünnt und mit wäßriger Jodwasserstoffsäure angesäuert. Es begann sofort die Abscheidung eines hellgelben, krystallinischen Salzes, das nach 3—4-tägigem Stehen, Absaugen und Nachwaschen mit Aceton 12.3 g Sophocarpin-Jodhydrat gibt. Durch Zugabe von Aceton zur Mutterlauge ließen sich noch 2.1 g desselben Salzes ausfällen. Nach dem Umlösen aus Alkohol wurde das Jodhydrat in die freie Base übergeführt, die sowohl allein, als auch im Gemisch mit Sophocarpin bei 78—80° schmolz.

Die III. Fraktion (21 g) wurde ebenfalls in das Jodhydrat übergeführt und ergab 3.2 g Sophocarpin-Jodhydrat.

Aufarbeitung der Mutterlauge von den Fraktionen I, II und III: Die vereinigten Mutterlaugen wurden mit Wasser verdünnt, von den ausfallenden Schmierem abfiltriert, mit Tierkohle gereinigt, mit fester Pottasche gesättigt und wiederholt ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 25 g eines gelben, dicken Öles zurück, das auch nach längerem Stehen im Vakuum keine Tendenz zur Krystallisation zeigt. Das Öl wurde mit 200 ccm Petroläther (Sdp. 40—60°) behandelt, vom Ungelösten abgossen, letzteres nochmals mit 150 ccm Petroläther behandelt und wieder abgossen. Die vereinigten petrolätherischen Lösungen wurden abdestilliert und der Rückstand wieder mit 150 ccm Petroläther behandelt, wobei ein Teil ungelöst blieb, von dem abgossen wurde. Dieser ungelöste Rückstand wurde nochmals mit 100 ccm Petroläther behandelt und vom Ungelösten abgossen. Die Operation des Aufnehmens in Petroläther, Abgießens, Abdestillierens und Wiederaufnehmens in Petroläther wurde im ganzen 4-mal wiederholt. Die schließlich erhaltene Lösung, auf 75 ccm eingengt und mit einer Spur Sophoridin versetzt, schied nun nadelförmige Sophoridin-Krystalle (Schmp. 105—107°) in einer Menge von 4.7 g aus.

Die in Petroläther ungelöst gebliebenen Rückstände wurden nun mit gewöhnlichem Äther aufgenommen, von etwas ungelöstem Harz abfiltriert, abgedampft und der Rückstand mit alkohol. Kali 4 Stdn. erhitzt. Beim Erkalten schieden sich lange Nadeln von Kaliummatrinat aus. Durch Einengen der Mutterlauge und Zugabe von Äther ließ sich eine weitere Menge dieses Salzes gewinnen. Ausbeute 6.4 g. Das Salz wurde durch Mischprobe mit dem Kaliummatrinat identifiziert.

PAGES MISSING FROM 434 TO 435

Sophocarpin, das durch Absaugen isoliert werden konnte. Die Mutterlauge davon, sowie die Fraktionen I und VI wurden in die Jodhydrate übergeführt und das schwerlösliche Sophocarpin-Jodhydrat abgetrennt. Die Mutterlauge, sowie die VII. Fraktion wurden, wie oben beschrieben, durch wiederholtes Aufnehmen in Petroläther, Abdestillieren usw. aufgearbeitet, wobei schließlich Matrin neben geringen Mengen Sophoridin und Aloperin isoliert werden konnten.

Die Gesamtausbeute betrug:

Sophoridin	7 g = 0.0175 %	des Pflanzenmaterials
Sophocarpin	54.4 g = 0.136 %	„ „
Matrin	42.6 g = 0.106 %	„ „
Aloperin	1.9 g = 0.005 %	„ „

91. A. Orechhoff und S. Norkina: Über die Alkaloide von *Arundo Donax* L.

Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chemisch-pharmazeutischen Forschungs-Instituts, Moskau.]

(Eingegangen am 29. Januar 1935.)

Arundo Donax L., aus der Familie der Gramineen, ist eine in Mittel-Asien ziemlich verbreitete Schilf-Art. Unser Expeditions-Leiter, Hr. Dr. P. Massagetoff, wurde darauf aufmerksam, daß diese Pflanze von den weidenden Kamelen niemals berührt wird, während sie das daneben wachsende gewöhnliche Schilf — *Arundo Phragmites* — gern verzehren. Diese Beobachtung veranlaßte ihn, die Pflanze in etwas größeren Mengen zu sammeln und auf deren Alkaloid-Gehalt zu prüfen. Diese Prüfung ergab nun die unzweideutige Anwesenheit von Alkaloiden, was ziemlich unerwartet war, da in der Familie der Gramineen bisher kein einziger alkaloid-haltiger Vertreter bekannt geworden ist. Aus dem von Dr. Massagetoff gesammelten Material gelang es uns, ein schön krystallisiertes Alkaloid, wenn auch in spärlicher Menge, zu isolieren. Das neue Alkaloid, für welches wir den Namen Donaxin vorschlagen, krystallisiert aus Aceton in sehr schönen Nadeln vom Schmp. 138—139° und ist optisch inaktiv.

Die Analyse führt unzweideutig zur Formel $C_{11}H_{14}N_2$. Das Donaxin ist eine ziemlich starke Base, die sich einsäurig titriert und 1 Mol. Jodmethyl addiert. Die Zerewitinoff-Bestimmung zeigt das Vorhandensein eines aktiven Wasserstoffs an. Eines von den beiden Stickstoffatomen scheint also sekundärer Natur zu sein. Das Donaxin besitzt ausgesprochen ungesättigten Charakter und entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung momentan. Nach Beschaffung von neuem Pflanzenmaterial soll die Arbeit fortgesetzt werden.

Beschreibung der Versuche.

(mitbearbeitet von T. Maximowa).

Extraktion des Alkaloids.

26 kg feingemahlener grüner Teile (Blätter) von *Arundo Donax* wurden mit 10-proz. Ammoniak gut durchfeuchtet und mit Äthylenchlorid erschöpfend perkoliert. Die Auszüge wurden mit 5-proz. Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt, die vereinigten sauren Lösungen mit 25-proz. Ammoniak alkalisch ge-