

118. Heisaburo Kondo, Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda, Shinichiro Yoshida: Über die Natronkalk-Destillationsprodukte des Kaliummatrinates (XV. Mittel. über die Konstitution des Matrins)¹⁾.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Kaiserl. Universität, Tokio.]

(Eingegangen am 16. Februar 1935.)

Über die Natronkalk-Destillationsprodukte des Kaliummatrinates wurde in den früheren Mitteilungen²⁾ schon berichtet. Ihr basischer Anteil besteht hauptsächlich aus 3 Basen, nämlich Matrin, α -Matrinidin und β -Matrinidin. Außerdem enthält er wenigstens noch eine Fraktion vom Sdp.₁₄ 55—90° und zwar in sehr geringer Menge³⁾. Diese ist an der Luft leicht veränderlich und ließ sich nicht genau charakterisieren. Durch katalytische Reduktion unter Druck ging sie in eine beständigere Flüssigkeit vom Sdp.₆ 40—70° über, die ein Gemisch von einem tertiären und einem sekundären Amin ist, das durch Benzoylieren und darauffolgende Verseifung leicht getrennt werden konnte.

Das sekundäre Amin bildete ein seidenartiges Chlorhydrat vom Schmp. 182—184° und erwies sich als identisch mit α -Butyl-piperidin.

Das tertiäre Amin wurde über das Bromhydrat gereinigt; es bildete sechseckige Prismen vom Schmp. 280—281° und hatte die Zusammensetzung C₉H₁₇N, HBr. Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, stimmten einige seiner Derivate mit denen des Nor-lupinans gut überein. Durch

Nor-lupinan C ₉ H ₁₇ N	Aus Lupinin Clemo ⁴⁾	Synthetisch Clemo ⁵⁾	Synthetisch Winterfeld ⁶⁾	C ₉ H ₁₇ N aus Matrin
HBr-Salz	Schmp. 283° lange Prismen		Schmp. 266—267°	Schmp. 280—281° sechseckige Prismen
Pikrat	Schmp. 193—194° Prismen	Schmp. 193—194° Prismen	Schmp. 192° warzenförmig	Schmp. 192—193° lange Blätter
Jodmethylat	Zers.-Pkt. 333—335° quadratische Tafeln	Zers.-Pkt. 333—335° quadratische Tafeln	Zers.-Pkt. 333—335° quadratische Tafeln	Zers.-Pkt. 333° quadratische Tafeln
Au-Salz	Schmp. 166—167°	Schmp. 166—167°	Schmp. 168°	Schmp. 160—165°
Pikrolonat		Schmp. 245°		
HgCl ₂ -Salz				Schmp. 212—214°

¹⁾ XIV. Mittel.: Journ. pharmac. Soc. Japan **593**, 70; C. **1931**, II 2333.

²⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **266**, 4; Journ. pharmac. Soc. Japan **560**, 120; C. **1928**, II 56.

³⁾ etwa 3 g aus 500 g Kaliummatrinat. Journ. pharmac. Soc. Japan **522**, 707; C. **1926**, I 410.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 437.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1932**, 2959.

⁶⁾ A. **499**, 109.

die Mischprobe des Pikrates und des Golddoppelsalzes mit denen des Norlupinans⁷⁾ konnten wir die Identität beider Stoffe sicherstellen.

Die Ring-Sprengung des α -Matrinidins.

Das α -Matrinidin, $C_{12}H_{20}N_2$ (Sdp.₆ 130—132°), besitzt eine Doppelbindung und kann leicht zum Dihydro-Derivat reduziert werden⁸⁾; dieses (Sdp.₂ 122—123°, Schmp. 66°) ist eine sekundär-tertiäre Base die folgende Derivate lieferte: Monojodmethylat: Prismen, Zers.-Pkt. 246°, Pikrat: Nadeln, Zers.-Pkt. 251°, Monobenzoat: Tafeln, Schmp. 112°, Mono-*p*-nitrobenzoat: Nadeln, Schmp. 136° und Monoacetat: flüssig, Sdp.₃ 170—173°.

Versuche, das Monobenzoyl-dihydro- α -matrinidin durch Phosphor-pentabromid abzubauen, fielen negativ aus; es resultierte entweder das unveränderte Monobenzoat oder die verseifte Base.

Die Spaltung des Monoacetates durch Bromcyan erfolgte dagegen ziemlich leicht; neben unverändertem Ausgangsmaterial entstand ein nicht basisches Produkt, welches in blättchenförmige Krystalle (A) vom Schmp. 105—106° und ein sirupöses Öl (B) zerlegt wurde. A war ein Bromcyanid (Zusammensetzung: $C_{12}H_{21}N_2 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot BrCN$). B zeigt die Halogenreaktion, ist nicht basisch und zersetzt sich beim Erhitzen im Hochvakuum; vermutlich handelt es sich um ein isomeres Bromcyanid. Die beiden Bromcyanide wurden durch katalytische Reduktion enthalogeniert und mit konz. Salzsäure zu den entsprechenden sekundären Aminen verseift, wobei aus A 2 Basen, $C_{12}H_{24}N_2$, Sdp.₆ 130° (a_1) und $C_{12}H_{23}N_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Sdp.₂ 160—162° (a_2) entstanden. a_2 ist ein sekundäres Amin (farblose Prismen, Schmp. 79—80°) und bildet ein nicht basisches, bei 135—136° schmelzendes Monobenzoat. Durch stärkeres Erhitzen mit konz. Salzsäure kann es in a_1 übergeführt werden. Es stellt farblose Prismen vom Schmp. 42—45° dar und bildet ein bei 240—241° schmelzendes, in Nadeln krystallisierendes Di-*p*-nitrobenzoat.

Aus B wurden ebenfalls 2 Basen, $C_{12}H_{24}N_2$, Sdp.₆ 126—127° (b_1) und $C_{12}H_{24}ON_2$, Sdp.₆ 170—175° (b_2) isoliert. b_1 hat zwar dieselbe Zusammensetzung wie a_1 und ist ebenfalls ein diskundäres Amin, doch konnte es nicht krystallin erhalten werden; sein Di-*p*-nitrobenzoat ist ebenfalls amorph. Es bildet jedoch einen nadelförmigen Di- α -naphthyl-harnstoff vom Zers.-Pkt. 281°. Die Nicht-identität der beiden Isomeren zeigt sich beim Vergleich der Pikrate: das nadelförmige Pikrat des a_1 zersetzt sich bei 164—165°, während der Zers.-Pkt. des b_1 -Pikrates bei 224—226° liegt. b_2 bildet prismatische Krystalle vom Schmp. 128—129°, zeigt die Liebermannsche Nitrosoamin-Reaktion, und zwar ist das Nitrosoamin nicht basisch; seine Acyl-derivate konnten noch nicht krystallin erhalten werden. Sein Sauerstoffatom scheint einer tertiären Hydroxylgruppe anzugehören, denn durch Eindampfen der Base mit Halogenwasserstoffsäure erfolgt Substitution durch Halogen. Sein Bromhydrat besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_{23}N_2Br \cdot 2HBr$, sein prismatisches Golddoppelsalz entspricht der Formel $(C_{12}H_{23}N_2Cl)_2(HAuCl_4)_3$. Ein Stickstoffatom der Base verhält sich bei der Bildung des Golddoppelsalzes wie ein Säureamid-Stickstoff.

⁷⁾ Hr. Prof. K. Winterfeld in Freiburg i/Br. hat uns synthetische sowie aus der Lupininsäure stammende Präparate zur Verfügung gestellt. Wir sind ihm dafür zu großem Dank verpflichtet.

⁸⁾ Hierbei entsteht immer ein bisher nicht untersuchter hochsiedender Anteil.

Dehydrierung von a_1 und b_1 .

Die Dehydrierung beider Basen erfolgte durch Palladium-Asbest (40%) ziemlich leicht. Die Reaktionsprodukte wurden durch Kaliumbiphosphat-Lösung in stärker und schwächer basische Anteile getrennt. Merkwürdigerweise gab a_1 — im Gegensatz zu b_1 — hauptsächlich einen schwach basischen Anteil, z. B. ergaben 3 g b_1 0.5 g schwächere Base und 1.2 g stärkere Base, während 1 g a_1 0.8 g schwache Base und nur 0.2 g starke Base lieferte.

Die schwach basischen Anteile beider Verbindungen haben dieselbe Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2$, dieselben Siedepunkte, Sdp.₂ 119—120°, und sind, wie ein Vergleich ihrer Derivate ergab, identisch. Das Produkt gab die rote Ehrlichsche Farbreaktion und die rote Fichtenspan-Reaktion nur in unreinem Zustande. Es besitzt kaum basischen Charakter, gab jedoch ein schwach gelbes, prismatisches Monojodmethylat (Schmp. 217—218°), ein seidenförmiges Pikrat (Schmp. 187—188°) und Styphnat (Schmp. 178°).

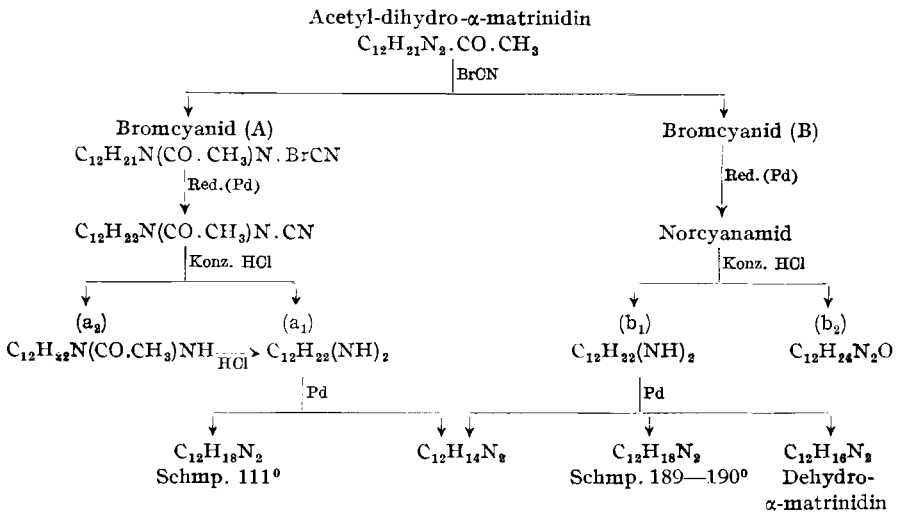
Der stärker basische Anteil aus a_1 siedet bei 160—170°/4 mm, krystallisiert in prismatischen Tafeln vom Schmp. 111° und besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}N_2$. Die Verbindung ist ein sekundär-tertiäres Amin, bildet ein nadelförmiges Monojodmethylat vom Schmp. 166—167° und gibt deutlich die Liebermannsche Nitrosoamin-Reaktion. Das tertiäre Stickstoffatom ist ebenso schwach basisch wie in der Verbindung $C_{12}H_{14}N_2$, was aus der Nicht-basizität seines Nitrosoamins hervorgeht.

Der stärker basische Anteil aus b_1 siedet bei 2 mm zwischen 148—150°, und beim Stehen im Eisschrank scheiden sich prismatische Nadeln vom Schmp. 189—190° ab. Die Verbindung ist mit der Base aus a_1 isomer und ebenfalls ein sekundär-tertiäres Amin, dessen tertiäres Stickstoffatom schwach basisch ist. Sie bildet ein prismatisches Monojodmethylat vom Schmp. 205—206°, dessen Platindoppelsalz der Zusammensetzung $(C_{12}H_{18}N_2, CH_3Cl)_2PtCl_4$ entspricht und zeigt deutliche Liebermannsche Nitrosoamin-Reaktion; das Nitroso-derivat ist nicht basisch. Kondo und Ochiai hatten früher die Zinkstaub-Destillationsprodukte des α -Matrinidins untersucht und aus dem nicht basischen Anteil durch katalytische Reduktion ein krystallinisches Amin $C_{11}H_{16}N_2$ vom Schmp. 150—151° isoliert⁹⁾. Wir haben nun dieselbe Base noch mehrmals aus Aceton umkrystallisiert und gefunden, daß ihr Schmelzpunkt bis auf 185° anstieg, und daß sie der Analyse sowie den Eigenschaften der Derivate nach mit der obigen Base $C_{12}H_{18}N_2$ aus b_1 identisch ist. Die Verbindung wird durch katalytische Reduktion selbst unter dem Druck von 35 Pfunden nicht hydriert. Die Mutterlauge des krystallinischen Anteils wurde im Vakuum destilliert, wobei der Hauptteil bei 3 mm gegen 178° übergang. Er besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}N_2$, und der direkte Vergleich des Pikrates und des Golddoppelsalzes erwies die Identität mit Dehydro- α -matrinidin, welches wir durch Zinkstaub-Destillation des α -Matrinidins oder durch Dehydrierung des α -Matrinidins mit Quecksilberacetat erhalten hatten¹⁰⁾.

Der Abbau des Acetyl-dihydro- α -matrinidins durch Bromcyan wird durch folgendes Schema wiedergegeben:

⁹⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 561, 1034; C. 1929, I 757.

¹⁰⁾ vergl. Fußnote 9 und Journ. pharmac. Soc. Japan 593, 541; C. 1931, II 2333.



Die Oxydation von $C_{12}H_{14}N_2$.

Um den tertiären Stickstoffring in der Verbindung $C_{12}H_{14}N_2$ nachzuweisen, wurde die Base dem oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat in wäßriger Suspension bei 80—90° unterworfen. Als Oxydationsprodukt wurde eine Amino-säure und geringe Mengen einer krystallinischen neutralen Substanz isoliert. Die Amino-säure besitzt die Zusammensetzung $C_7H_5O_4N$, zersetzt sich unter Blasen-Entwicklung gegen 185—190° und schmilzt gegen 231° mit rotbrauner Färbung. Sie gibt die orangerote Eisensulfat-Reaktion der Pyridin- α -carbonsäure und liefert bei der Hochvakuum-Sublimation Nikotinsäure. Der direkte Vergleich des Methyl-esters mit Chinolinsäure-dimethylester ergab die Identität beider Verbindungen. Die neutrale krystalline Substanz ist mit Wasserdampf flüchtig und bildet nadel-förmige Krystalle, welche aber wegen der geringen Menge noch nicht näher untersucht wurden.

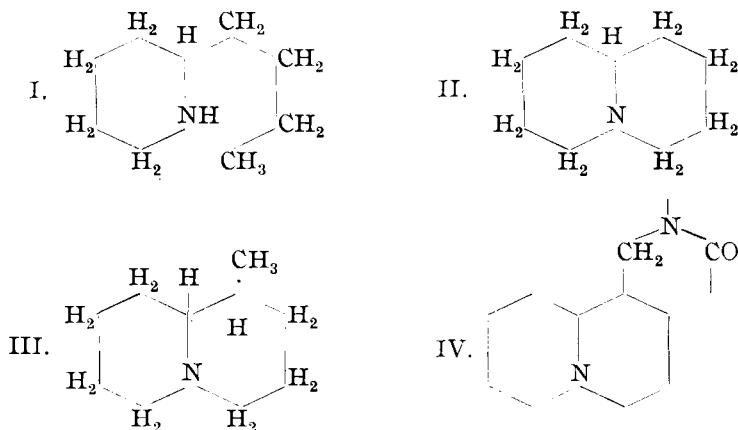
Zusammenfassung der Versuche.

Es ist bekannt, daß das Spaltprodukt $C_{10}H_{19}N$ der Zinkstaub-Destillation des Matrins mit dem β -Lupinan (III) identisch ist¹¹⁾. Die Auffindung des α -Butyl-piperidins (I) und des Nor-lupinans (II) aus dem Kaliummatrinat bestätigt diesen Befund. Das tertiäre Stickstoffatom des Matrins gehört also sicher dem Lupinan-Ring an, wie bei anderen Leguminosen-Alkaloiden.

Das α -Matrinidin stellt ein Spaltstück des Matrins vor, welches unter Sprengung des Lactim-Ringes und unter gleichzeitigem Verlust von 3 Kohlenstoffatomen aus demselben entsteht. Überraschend ist es aber, daß wir das β -Lupinan aus den Natronkalk-Destillationsprodukten des Kaliummatrinates niemals erhalten konnten, während es bei der Zinkstaub-Destillation der

¹¹⁾ K. Winterfeld u. F. W. Holschneider, B. 64, 153 [1931].

Matrinsäure¹²⁾, sowie des α -Matrinidins¹³⁾ stets entstand. Die Methyl-Seitenkette des β -Lupinans liegt beim Matrin als Methylengruppe, und zwar in Bindung mit dem Lactim-Stickstoff, vor, wir nehmen also Formel IV als Grundskelett des Matrins an. Die beiden Carboxylgruppen der Chinolinsäure stammen aus dem α -Butyl-Skelett des aufgespaltenen Nor-lupinan-Ringes und aus der Methylen-Seitenkette des β -Lupinan-Ringes, denn die durch Abbau erhaltene schwache Base $C_{12}H_{14}N_2$ lieferte nur ein Monojodmethylat, und das tertiäre Stickstoffatom desselben gehört dem Pyridinkern an, d. h. es stammt



aus dem aufgespaltenen Nor-lupinan-Ring. Um über die Natur des zweiten stickstoff-haltigen Ringes, sowie des Lactim-Ringes und der Bindungsweise derselben mit dem Nor-lupinan-Ring etwas Näheres aussagen zu können, sind weitere Versuche erforderlich.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Dihydro- α -matrinidins.

a) Aufarbeitung von reinem Material: Zu einer Lösung von 12 g kristallisiertem α -Matrinidin in 30 ccm Eisessig wurden 0.5 g Tierkohle und 10 ccm 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung hinzugefügt und (unter Erwärmen mit Wasserdampf) mit Wasserstoff geschüttelt; nach drei Tagen war die Reduktion beendet. Wasserstoff-Aufnahme: 1270 ccm (ber. für 1 Mol H_2 : 1344 ccm). Die Base wurde durch Kaliumhydroxyd in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, das Lösungsmittel nach dem Trocknen mit Kaliumhydroxyd abdestilliert und im Vakuum fraktioniert. Der Hauptteil ging unter 10 mm Druck bei 130—138° über und erstarrte zu Nadeln, Schmp. 66°. Als Nebenprodukt wurden geringe Mengen eines hochsiedenden Anteils isoliert.

0.1064 g Sbst.: 0.2874 g CO_2 , 0.1092 g H_2O .

$C_{12}H_{22}N_2$. Ber. C 74.18, H 11.43. Gef. C 73.65, H 11.49.

Hydrochlorid: Nadeln, Zers.-Pkt. > 340°, Jodmethylat: Prismen, Zers.-Pkt. 246°, Pikrat: Nadeln, Zers.-Pkt. 251°.

¹²⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **266**, 4.

¹³⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan **561**, 1034; C. **1929**, I 757.

b) Aufarbeitung von rohem Material: Um größere Mengen des Dihydro- α -matrinidins darzustellen, wurde die basische Fraktion der Natronkalk-Destillationsprodukte mehrmals fraktioniert und die bei 132—134°/6 mm siedende Fraktion der Druck-Hydrierung mit Platinoxid unterworfen. 30 g des Materials wurden z. B. in 50-proz. Essigsäure gelöst, 2 g Platinoxid hinzugefügt und unter dem Druck von 30 Pfunden hydriert. Wasserstoff-Aufnahme: 2160 ccm. Das vom Katalysator befreite Filtrat wurde wie oben aufgearbeitet und in folgende Fraktionen zerlegt:

I: Sdp.₂ 90—120°, 4 g; II: Sdp.₂ 120—127°, 10.6 g; III: Sdp.₂ 127—130°, 8.4 g; IV: Sdp.₂ 130—170°, 3.0 g; V: Sdp.₂ 170—200°, 1.5 g; VI: Sdp.₂ 200 bis 260°, 2.4 g. Die Fraktionen II und III krystallisierten allmählich; der Krystallbrei wurde stark abgekühlt und abgesaugt. Insgesamt wurden 160 g des Materials hydriert und die zusammengehörigen Fraktionen noch mehrmals fraktioniert. Die Ausbeute an krystallisiertem Dihydro- α -matrinidin betrug 95 g.

Außerdem konnten noch 2 Fraktionen vom Sdp.₃ 55—110° (6.2 g) bzw. Sdp.₄ 200—250° (22.4 g) abgetrennt werden; letztere erstarrte zu einem hellgelben, an der Luft beständigen Harz. Platindoppelsalz: Krystallsand, Zers.-Pkt. 322°; Pt-Gehalt: 30,83%. Die erste Fraktion wurde nochmals fraktioniert. Der am tiefsten siedende Anteil (Sdp.₆ 40—70°, Ausbeute 2.7 g) wurde mit 5 g Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann benzoiliert, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und mit verd. Salzsäure in basische und nicht basische Anteile getrennt. Der nicht basische Anteil wurde mit konz. Salzsäure (etwa 8 Stdn. bei 150°) verseift und die regenerierte Base als Chlorhydrat aus Aceton-Essigester gereinigt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bildete es seidenartige Krystalle vom Schmp. 182—183°; die Mischprobe mit synthetischem α -Butyl-piperidin-Chlorhydrat schmolz bei 182—184°.

Der basische Anteil wurde fraktioniert: a) Sdp.₃ 45—50°, 0.7 g, b) Sdp.₃ 200—210°, 1.0 g.

Das Bromhydrat der Fraktion a bildet aus Aceton sechseckige Prismen vom Schmp. 280—281°.

3.629 mg Sbst.: 6.527 mg CO₂, 2.753 mg H₂O. — 3.175 mg Sbst.: 5.727 mg CO₂, 2.453 mg H₂O.

C₉H₁₇N, HBr. Ber. C 49.0, H 8.2. Gef. C 49.05, 49.19, H 8.48, 8.64.

Pikrat: Blättchen aus Benzol, Schmp. 193°; Jodmethylat: quadratisch, Zers.-Pkt. 333°; Goldsalz: Prismen, Schmp. 160—65°.

Den Vergleich der Schmelzpunkte des Pikrates und Golddoppelsalzes mit denen der entsprechenden Salze des Nor-lupinans zeigt folgende Zusammenstellung:

	aus Matrin	Nor-lupinan			
		Synthetisch	Mischprobe	aus Lupininsäure	Mischprobe
Au-Salz	163°	166°	163°		
Pikrat	192—193°	193—194°	192—193°	192—194°	192—193°

Fraktion b wurde durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° verseift und die regenerierte sekundär-tertiäre Base im Vakuum destilliert. Sdp.₃ 90—110°. Ausbeute 0.7 g.

Hydrobromid: Zers.-Pkt. 290°.

3.450 mg Sbst.: 5.128 mg CO₂, 2.117 mg H₂O.

C₁₂H₂₂N₂, 2HBr. Ber. C 40.45, H 6.79. Gef. C 40.54, H 6.86.

p-Nitrobenzoat: Schmp. 135—136°. Die Mischprobe mit dem entsprechenden Derivat des Dihydro- α -matrinidins schmolz bei 135—136°.

Acylderivate des Dihydro- α -matrinidins.

Benzoyl-dihydro- α -matrinidin: Blättchen aus Äther-Petroläther, Schmp. 112°.

C₁₂H₂₁N₂.CO.C₆H₅. Ber. C 76.52, H 8.72. Gef. C 76.68, H 8.97.

Platindoppelsalz: (C₁₂H₂₁N₂.CO.C₆H₅)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 19.44. Gef. Pt 19.32.

p-Nitrobenzoyl-dihydro- α -matrinidin. Nadeln aus Äther, Schmp. 136°.

C₁₂H₂₁N₂.CO.C₆H₄.NO₂. Ber. N 12.26. Gef. N 12.69.

Acetyl-dihydro- α -matrinidin: 11.5 g Dihydro- α -matrinidin wurden tropfenweise mit 11.5 g frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid versetzt und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade über Nacht stehen gelassen; nach Zersetzen mit Wasser wurde im Vakuum destilliert: Sdp.₃ 170—173°. Ausbeute: 13.8 g.

C₁₂H₂₁N₂.CO.CH₃. Ber. C 71.2, H 10.2. Gef. C 71.11, H 10.5.

Pikrat: Nadeln aus Alkohol, Schmp. 197°.

Golddoppelsalz: Prismen, Zers.-Pkt. 199—200°.

C₁₄H₂₄ON₂, H₂AuCl₄. Ber. C 29.20, H 4.38, Au 34.30. Gef. C 29.40, H 4.45, Au 33.68, 34.50.

Platindoppelsalz: leicht löslich in Wasser, krystallisiert aus der konz. Lösung.

(C₁₄H₂₄ON₂, HCl)₂PtCl₄. Ber. C 38.10, H 3.43, Pt 22.15.

(C₁₄H₂₄ON₂, 2HCl)PtCl₄. Ber. C 26.00, H 4.06, Pt 30.20. Gef. C 26.60, H 4.65, Pt 29.51.

Abbau des Benzoyl-dihydro- α -matrinidins mit Phosphorpentabromid.

1 Mol Base wurde mit 1.5 Mol Phosphorpentabromid innig gemischt, wobei unter Erwärmen ein rotbraunes Öl entstand. Das Gemisch wurde nun unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis es nach Verflüssigung wieder harzartig erstarrte, die Masse bei 30—110° (10 mm) abdestilliert und der Rückstand mit Eis zersetzt, wobei sich unter stürmischer Reaktion Benzoesäure ausschied. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde die wäßrige Schicht mit Pottasche gesättigt und die ausgeschiedene Base in Chloroform aufgenommen. Der Chloroform-Rückstand ließ sich mit Äther in der Wärme in einen leicht löslichen und einen schwer löslichen Teil trennen.

Aus 5 g der Base wurden 1.5 g leicht löslicher und 1.0 g schwer löslicher Base erhalten. Die letztere krystallisierte in Blättchen vom Schmp. 112° und war unverändertes Monobenzoat. Erstere erstarrte zu Nadeln vom Schmp. 66° und war mit dem versetzten Dihydro- α -matrinidin identisch.

0.0764 g Sbst.: 0.2066 g CO₂, 0.080 g H₂O.

C₁₂H₂₂N₂. Ber. C 74.2, H 11.76. Gef. C 73.75, H 11.75.

Bromcyan-Abbaudes Monoacetyl- α -matrinidins.

9.5 g Base wurden in der 10-fachen Menge wasser-freien Benzols gelöst und in die auf 70° erwärmte Lösung unter Turbinieren eine Lösung von 4.8 g Bromcyan in 40 g trockenem Benzol eingetropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels in Vakuum wurde der Rückstand mit verd. Salzsäure versetzt und der unlösliche Teil in Chloroform aufgenommen. Der Chloroform-Rückstand

wurde mit Äther erschöpfend digeriert und der Äther abgedampft. Rückstand: 13.3 g. Nach Zugabe von wenig Äther-Aceton und Stehen über Nacht erstarrte er zu einem Krystallbrei. Der krystallinische Teil wurde abgesaugt und die Mutterlauge in gleicher Weise behandelt. So konnten wir 5.3 g Krystalle (A) und 6.5 g sirupöses Öl (B) erhalten.

A. Der krystallinische Teil: Prismen aus Äther, Schmp. 105—106°.

4.773 mg Sbst.: 0.267 mg CO₂, 2.944 mg H₂O. — 3.374 mg Sbst.: 6.552 mg CO₂, 2.071 mg H₂O.

C₁₄H₂₄ON₂, BrCN. Ber. C 52.6, H 7.06. Gef. C 52.95, 52.96, H 6.75, 6.88.

4.6 g des krystallisierten Bromcyanids wurden in 3.3-proz. methylalkohol. Kali gelöst und unter Zugabe von 0.5 g Tierkohle und 30 ccm 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung reduziert; Wasserstoff-Verbrauch: 315 ccm. Die Reduktionsflüssigkeit wurde dann nach dem Abfiltrieren des Katalysators mit Kohlensäure gesättigt, vom ausgeschiedenen Kaliumcarbonat und schließlich im Vakuum vom Methylalkohol befreit. Der Rückstand ließ sich durch Behandeln mit verd. Salzsäure in basischen (0.4 g) und nicht basischen Teil (3.1 g) trennen. Letzterer wurde mit der 10-fachen Menge konz. Salzsäure 15 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei die Lösung sich dunkel färbte. Nach Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle gereinigt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und in Äther aufgenommen. Fraktionieren des Äther-Rückstandes im Vakuum lieferte in gleicher Menge folgende 2 Fraktionen: I. Fraktion Sdp.₆ 130°; II. Fraktion Sdp.₆ 160—162°.

I. Fraktion (a₁) krystallisierte sogleich in Nadeln, Schmp. 42—45°.

Pikrat: Nadeln, Zers.-Pkt. 163—164°.

Bromhydrat: Prismen, Zers.-Pkt. > 320°.

C₁₂H₂₁N₂, 2 HBr. Ber. C 40.3, H 7.33.

Gef. „ 40.41, 40.02, 40.42, „ 7.80, 8.32, 8.42.

Platindoppelsalz:

(C₁₂H₂₄N₂, 2 HCl)PtCl₄. Ber. Pt 32.20. Gef. Pt 31.02.

Di-*p*-nitrobenzoat: Nadeln, Schmp. 240—241°.

C₁₂H₂₂N₂(CO.C₆H₄.NO₂)₂. Ber. C 63.3, H 6.13, N 11.4.

Gef. „ 63.85, „ 7.06, „ 12.0.

II. Fraktion (a₂):

C₁₂H₂₃N₂.CO.CH₃. Ber. C 70.6, H 10.9, N 11.8.

Gef. „ 70.62, „ 10.92, „ 12.0.

Golddoppelsalz: krystallinisch, Zers.-Pkt. 188—189°.

C₁₄H₂₆ON₂, HAuCl₄. Ber. Au. 34.1, C 29.1, H 4.67.

Gef. „ 34.27, 34.87, „ 29.5, „ 4.98.

Die anfangs ölige Base krystallisierte nach längerem Stehen. Aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, bildete sie Prismen vom Schmp. 79—80°.

C₁₄H₂₆ON₂. Ber. C 70.6, H 10.9. Gef. C 70.71, H 10.69.

Monobenzoat: Nadeln, Schmp. 135—136°.

C₁₂H₂₂N(CO.CH₃)N.CO.C₆H₅. Ber. N 8.3. Gef. N 8.1.

Pikrat: Nadeln, Zers.-Pkt. 163—164°.

B. Der sirupöse Teil.

6.5 g des nicht basischen Sirups wurden in 50 ccm 33-proz. methylalkoholischem Kali mit 0.5 g Palladium-Tierkohle (6%) reduziert und das

Reduktionsprodukt wie bei A in 3.1 g nicht basischen und 1.9 g basischen Sirup getrennt.

Der enthalogenierte nicht basische Teil wurde durch konz. Salzsäure wie bei A verseift und der resultierende basische Teil fraktioniert: I. Fraktion: Sdp.₆ 126—127°; II. Fraktion: Sdp.₆ 170—175°.

I. Fraktion (b₁): flüssig.

$C_{12}H_{24}N_2$. Ber. C 73.4, H 12.2, N 14.3.
Gef. „ 73.48, 73.23, „ 11.74, 12.37, „ 15.22.

Hydrobromid: krystallinisch, Zers.-Pkt. > 350°.

$C_{12}H_{24}N_2$, 2 HBr. Ber. C 40.30, H 7.33. Gef. C 40.87, H 7.45.

Di- α -naphthyl-harnstoff: Nadeln, Zers.-Pkt. 281°.

$(C_{11}H_7ON)_2C_{12}H_{24}N_2$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.73.

Di-*p*-nitrobenzoat: amorph, Zers.-Pkt. 224—226°.

$C_{12}H_{22}N_2(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. Ber. N 11.3. Gef. N 11.35.

II. Fraktion (b₂): nach langem Aufbewahren schieden sich weiße Krystalle ab, die abgesaugt wurden und aus Aceton in Nadeln vom Schmp. 128—129° krystallisierten.

$C_{12}H_{24}ON_2$. Ber. C 67.9, H 11.3, N 13.2, Mol.-Gew. 212.
Gef. „ 67.79, 67.72, „ 11.40, 10.84, „ 13.56, „ 220.5.

Hydrobromid: bootförmig, Zers.-Pkt. > 330°.

$C_{12}H_{23}N_2Br$, 2 HBr. Ber. C 32.96, H 5.77, N 6.41, Br 54.86.
Gef. „ 33.34, „ 5.58, „ 6.10, „ 53.45.

Golddoppelsalz: in Wasser leicht lösliche Prismen, die gegen 96° sintern und bei etwa 185° schmelzen. Krystallwasserfrei.

$(C_{12}H_{23}N_2Cl)_2$, 3HAuCl₄. Ber. C 19.44, H 3.33, Au 39.93.
Gef. „ 19.70, 19.12, „ 3.42, 3.40, „ 39.61, 39.55, 39.83.

Dehydrierung des diskundären Amins $C_{12}H_{24}N_2$ (a₁) aus krystallinischem Bromcyanid.

3 g Base wurden mit 2 g Palladium-Asbest (40%) auf 270—310° erhitzt, bis die Wasserstoff-Entwicklung (etwa 1450 ccm) nachließ. Das Reaktionsprodukt wurde mit Essigester extrahiert, vom Katalysator abfiltriert und mit einer gesättigten Lösung von Kaliumbiphosphat durchgeschüttelt. Die Biphosphat-Lösung, die den basischen Anteil enthalten sollte, wurde mit Pottasche stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die Essigester-Lösung wurde mit Glaubersalz getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert.

I. Fraktion Sdp.₄ 115—135°, 1.7 g (farblos); II. Fraktion Sdp.₄ 140°, 0.2 g (schwach rot).

Beide Fraktionen gaben rote Färbungen bei der Ehrlichschen Probe. Die erste Fraktion wurde nochmals fraktioniert, der Hauptteil ging unter 2 mm Druck bei 118—120° über. Die so gereinigte Fraktion gab die rote Farbenreaktion von Ehrlich nur ganz schwach.

3.591 mg Sbst.: 10.127 mg CO₂, 2.350 mg H₂O. — 3.187 mg Sbst.: 9.006 mg CO₂, 2.223 mg H₂O. — 4.109 mg Sbst.: 0.560 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{13}H_{14}N_2$. Ber. C 77.4, H 7.5, N 15.0.
Gef. „ 76.91, 77.07, „ 7.33, 7.80, „ 15.57.

Pikrat: Nadeln aus Essigester, Schmp. 189°; Styphnat: seidenartige Nadeln aus Aceton-Essigester, Schmp. 178—179°; Jodmethylat: Prismen aus Aceton-Essigester, Schmp. 217—218° (unt. Zers.).

Die ätherische Lösung des basischen Anteils wurde nach dem Trocknen mit Kali fraktioniert. I. Fraktion Sdp.₄ 120°, 0.1 g; II. Fraktion Sdp.₄ 150 bis 170°, 0.6 g.

Die zweite Fraktion erstarrte krystallinisch nach dem Aufbewahren im Risschrank. Aus Äther-Petroläther kamen breite Prismen vom Schmp. 111°.

3.639 mg Sbst.: 10.078 mg CO₂, 2.958 mg H₂O. — 3.658 mg Sbst.: 10.140 mg CO₂, 3.064 mg H₂O. — 2.908 mg Sbst.: 0.382 ccm N₂ (13°, 765 mm).

C₁₂H₁₈N₂. Ber. C 75.8, H 9.50, N 14.7.
Gef. „ 75.53, 75.60, „ 9.10, 9.40, „ 15.46.

Hydrochlorid: prismatische Nadeln, Schmp. 179°.

Golddoppelsalz: orangefarbene, feine Nadeln, Schmp. 126°.

C₁₂H₁₈N₂, HAuCl₄. Ber. Au 37.2. Gef. Au 37.4.

Pikrat: prismatische Nadeln, Schmp. 147°.

Jodmethylat: prismatische Nadeln, Schmp. 166—167°.

C₁₂H₁₈N₂, CH₃J. Ber. J 38.3. Gef. J 38.82.

Dehydrierung des diskundärenamins C₁₂H₂₄N₂ (b₁) aus dem amorphen Bromcyanid.

3 g Base und 1.0 g Palladium-Asbest (40%) wurden im Metallbad bis zur Beendigung der Wasserstoff-Entwicklung (etwa 800 ccm H₂) auf 270—310° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben bei dem Isomeren aus dem krystallinischen Bromcyanid aufgearbeitet.

I. Schwach basischer Teil (in KH₂PO₄ unlöslich): Sdp.₂ 125—128°, 0.5 g; II. Basischer Anteil (in KH₂PO₄ löslich): Sdp.₂ 148—150°, 1.2 g. Ersterer gab die rote Färbung der Ehrlichschen Probe und die rote Fichtenspan-Reaktion. Bei nochmaliger Fraktionierung ging der Hauptteil bei 119—120° über. Er zeigt nicht mehr die Fichtenspan-Reaktion, doch schwach positive Ehrlichsche Probe.

2.968 mg Sbst.: 8.380 mg CO₂, 1.927 mg H₂O. — 3.003 mg Sbst.: 8.458 mg CO₂, 2.017 mg H₂O. — 4.228 mg Sbst.: 0.587 ccm N (25°, 757 mm).

C₁₂H₁₄N₂. Ber. C 77.4, H 7.50, N 15.0.
Gef. „ 77.01, 76.82, „ 7.27, 7.52, „ 15.52.

Pikrat: Nadeln aus Aceton-Essigester, Schmp. 184°.

C₁₂H₁₄N₂, C₆H₃O₇N₃. Ber. C 52.04, H 4.13. Gef. C 52.24, H 4.45.

Styphnat: Nadeln aus Aceton-Essigester, Schmp. 171°.

Jodmethylat: schwach gelbe Prismen, Schmp. 216° (unt. Zers.).

C₁₂H₁₄N₂, CH₃J. Ber. C 47.56, H 5.22, J 38.52.
Gef. „ 47.46, „ 4.98, „ 38.98.

Der Vergleich der beiden Dehydrierungsprodukte der Formel C₁₂H₁₄N₂ zeigt folgendes Bild:

C ₁₂ H ₁₄ N ₂	aus amorphem Bromcyanid	aus krystallinem Bromcyanid	Mischprobe
Pikrat	Schmp. 184°	Schmp. 187—188°	185—186°
Styphnat.....	„ 171°	„ 178°	174°
Jodmethylat.....	„ 216°	„ 217—218°	216°

Fraktion II lieferte nach längerem Stehen im Eisschrank Krystalle, welche abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert wurden: Prismen oder Blättchen, Schmp. 189—190°. Die Ehrlichsche Probe ist negativ.

3.460 mg Sbst.: 9.600 mg CO₂, 2.899 mg H₂O. — 3.325 mg Sbst.: 9.285 mg CO₂, 2.727 mg H₂O.

C₁₃H₁₈N₂. Ber. C 75.7, H 9.54. Gef. C 75.67, 76.16, H 9.38, 9.18.

Jodmethylat: Prismen, Schmp. 205—206°.

C₁₃H₁₈N₂, CH₃J. Ber. C 47.0, H 6.35. Gef. C 47.37, H 6.08.

Pikrat: Schmp. 192—194°.

Die Reinigung des Reduktionsproduktes des pyrrolischen Teils der Zinkstaub-Destillation des α -Matrinidins vom Schmp. 150—151° erfolgte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton, wobei der Schmelzpunkt auf 182—185° stieg.

3.494 mg Sbst.: 9.670 mg CO₂, 3.058 mg H₂O.

C₁₂H₁₈N₂. Ber. C 75.7, H 9.54. Gef. C 75.48, H 9.79.

Der Vergleich der beiden Isomeren der Formel C₁₂H₁₈N₂ ergab folgendes Bild:

	aus amorph. Bromcyanid	aus Zn-Dest. des α -Matrinidins	Mischprobe
Freie Base	Schmp. 189—190°	Schmp. 182—185°	Schmp. 185—187°
Pikrat	„ 192—194°	„ 192—194°	„ 192—194°

Druck-Hydrierung der Base C₁₂H₁₈N₂ aus amorphem Bromcyanid.

1 g Substanz wurde in 5 ccm Eisessig gelöst, 0.3 g Platinoyd hinzugefügt und unter dem Druck von etwa 35 Pfunden 3 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelt. Das Reduktionsprodukt wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und als basische Substanz ein Krystallinat vom Schmp. 185° erhalten; eine Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial schmolz bei 185°.

Die Mutterlauge wurde nochmals fraktioniert, wobei der Hauptteil unter 3 mm bei 178° überging.

3.508 mg Sbst.: 9.884 mg CO₂, 2.557 mg H₂O. — 3.125 mg Sbst.: 8.779 mg CO₂, 2.377 mg H₂O. — 4.088 mg Sbst.: 0.543 ccm N (9°, 746 mm).

C₁₂H₁₆N₂. Ber. C 76.6, H 8.58, N 14.9.

Gef. „ 76.85, 76.62, „ 8.16, 8.51, „ 15.47.

Pikrat: seidenartige Nadeln, Schmp. 214—215°.

C₁₂H₁₆N₂, C₆H₃O₇N₃. Ber. C 51.8, H 4.56, N 16.8.

Gef. „ 51.24, „ 5.08, „ 17.87.

Styphnat: Nadeln, Schmp. 189°; Chlorhydrat: Prismen, Zers.-Pkt. 282°; Gold-doppelsalz: rote Nadeln, Schmp. 139°.

Vergleich der Salze der Verbindung C₁₂H₁₆N₂ mit den entsprechenden Salzen des Dehydro- α -matrinidins:

	aus amorph. Bromcyanid	aus Zn-Dest. des α -Matrinidins	Mischprobe
Au-Salz, Schmp.	139°	139°	139°
Pikrat, Schmp.	214—215°	213—214°	213—214°

Oxydation der schwachen Base $C_{12}H_{14}N_2$.

Die Aufschwemmung von 0.2 g Base in 20 ccm Wasser wurde auf dem siedenden Wasserbade unter kräftigem Turbinieren tropfenweise mit 80 ccm 2-proz. $KMnO_4$ -Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde vom Braunstein abgesaugt, der Braunstein 3-mal mit heißem Wasser digeriert und der Auszug mit dem alkalischen Filtrat vereinigt. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade auf einige ccm eingengt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit konz. Kupfersulfat-Lösung versetzt. Das schmutzgrüne Kupfersalz der Amino-säure wurde abzentrifugiert, 2-mal durch Aufschlämmen mit Wasser und Zentrifugieren gereinigt und schließlich in wäßriger Suspension unter Erhitzen auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Kupfersulfid durch Zentrifugieren befreite gelbe Flüssigkeit wurde mit Tierkohle entfärbt und bis zur sirupösen Konsistenz eingedampft. Eine Probe derselben färbte sich mit Eisenvitriol-Lösung orangerot. Der sirupöse Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert, wobei gegen 220° Badtemperatur prismatische Nadeln sublimierten. Das Sublimat wurde durch Lösen in einigen Tropfen Methanol und Umkrystallisieren aus Aceton-Äther gereinigt, Nadelbüschel vom Schmp. $228-229^\circ$, die Mischprobe mit Nicotinsäure (Schmp. $231-232^\circ$) schmolz bei $229-231^\circ$.

1 g der Base wurde in 100 ccm Wasser aufgeschwemmt und unter denselben Bedingungen mit 350 ccm 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert, abfiltriert, das Filtrat im Vakuum abdestilliert, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Rückstand bestand aus ganz wenig Sirup, der mit wenig Aceton krystallinisch wurde. Farblose Prismen aus Aceton.

Der Destillations-Rückstand wurde in einigen ccm Wasser gelöst und das Unlösliche abfiltriert. Das Filtrat, welches die oxydierte Amino-säure enthalten sollte, wurde mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert, von abgeschiedenem Glaubersalz abgetrennt und gesättigte Kupfervitriol-Lösung hinzugesetzt. Das Kupfersalz wurde abgesaugt, mit Wasser einigemal durch Aufschwemmen und Zentrifugieren gewaschen und seine Suspension in heißem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die durch Zentrifugieren von Kupfersulfid befreite Lösung wurde auf dem Wasserbade bis auf etwa 10 ccm eingengt, mit Tierkohle entfärbt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Methanol extrahiert, das Unlösliche abfiltriert und das Filtrat nochmals verdampft. Der Rückstand enthielt Krystalle in ziemlicher Menge, welche aus Wasser als rhombische Prismen anfielen. Sie zersetzen sich gegen $180-182^\circ$ unter Rotfärbung, erstarren krystallinisch und verflüssigen sich bei $229-231^\circ$. Mit Eisenvitriol-Lösung Orange-Färbung.

3.537 mg Sbst.: 6.467 mg CO_2 , 1.055 mg H_2O .

$C_7H_5O_4N$. Ber. C 50.3, H 3.0. Gef. C 49.87, H 3.34.

Eine Probe der Amino-säure wurde in einigen ccm Methanol gelöst und das aus 2 g Nitroso-methylurethan dargestellte ätherische Diazomethan hinzugefügt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand nochmals mit Äther digeriert und die vom Unlöslichen befreite ätherische Lösung abdestilliert. Der Rückstand war ein schwach braunes Öl, welches, im Hochvakuum destilliert, zu einer Krystallmasse erstarre. Aus Petrol-äther wurden prismatische Nadeln vom Schmp. $55-56^\circ$ erhalten, deren Mischprobe mit Chinolinsäure-dimethylester bei $55-56^\circ$ schmolz.