

Der Misch-schmp. mit dem Semicarbazon aus natürlichem Jasmon (Schmp. 204—206° unt. Zers.) zeigte keine Depression.

Das durch Zerlegen des reinen Semicarbazons mit 10-proz. Schwefelsäure hergestellte reine Keton hatte folgende Eigenschaften: Sdp.₅ 109—110°, $d^{15} = 0.9466$, $n_D^{15} = 1.50058$.

0.1998 g Sbst.: 0.5886 g CO₂, 0.1732 g H₂O.

C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.43, H 9.82. Gef. C 80.34, H 9.70.

Natürliches Jasmon hat vergleichsweise: Sdp.₅₋₆ 108—110° $d^{15} = 0.9462$, $n_D^{15} = 1.50067$.

Das synthetische Keton liefert ferner ein Oxim vom Schmp. 45°, welches im Misch-schmp. mit natürlichem Jasmon-oxim keine Depression aufweist. Durch Hydrierung mit Palladium läßt es sich in ein Di- bzw. Tetrahydroketon überführen, deren Identität mit den entsprechenden Derivaten aus natürlichem Jasmon durch die Schmpp. ihrer Semicarbazone (Schmp. 175—176° für das Dihydro- und 165—166° für das Tetrahydro-Produkt) und das Ausbleiben einer Depression ihrer Misch-schmpp. mit den entsprechenden Derivaten aus natürlichem Jasmon erhärtet wurde. Die physikalische und chemische Übereinstimmung des synthetischen Ketons mit Jasmon aus Jasminblütenöl ist demnach erwiesen. Auch beim Vergleich der Gerüche ist kein Unterschied bemerkbar.

Wissenschaftl. Laborat. von Heine & Co. A.-G., Leipzig/Riesa.

131. Heisaburo Kondo und Kyosuke Tsuda: Über die Dehydrierung des Matrins. (XVI. Mitteil.¹⁾ über die Konstitution des Matrins.)

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

(Eingegangen am 28. Februar 1935.)

Das Matrin ist mit anderen Leguminosen-Alkaloiden, wie Lupanin, Lupanidin, Sophocarpin und Sophocarpidin²⁾, deren Zusammensetzung der Formel C₁₅H₂₄ON₂ entspricht, isomer. In der vorigen Mitteilung³⁾ haben wir gezeigt, daß 10 Kohlenstoffatome und ein tertiäres Stickstoffatom des Matrins dem β-Lupinan-Skelett, also einem dem Lupanin bzw. Spartein gemeinsamen Skelett, angehören.

Auf Grund der bisherigen Arbeiten⁴⁾ ist einwandfrei festgestellt, daß das Sauerstoffatom des Matrins einer Carbonylgruppe angehört, welche mit dem 2. Stickstoffatom einen durch alkohol. Kali verseifbaren Lactim-Ring bildet. Diese Verseifbarkeit des Lactim-Ringes ist ein bemerkenswerter Unterschied des Matrins von den anderen Isomeren.

¹⁾ XV. Mitteil.: B. 68, 570 [1935].

²⁾ Diese Base, die Prof. Orechoff (Moskau) aus Sophora Pachycarpa isoliert hat, besitzt in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Matrin. Auf seine Bitte haben wir ihm eine Probe des Matrins, sowie seiner Derivate gesandt; der direkte Vergleich zeigte, daß an der Identität der beiden Basen kaum zu zweifeln ist.

³⁾ B. 68, 570 [1935].

⁴⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazent. Ges. 266, 1.

Den vermutlichen Lactim-Ring des Lupanins⁵⁾, Anagyris⁶⁾, Scphocarpins⁷⁾ und des Aphyllidins⁸⁾ kann man durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder durch elektrolytische Reduktion nach Tafel zum sauerstoff-freien Ring reduzieren.

Beim Matrin⁹⁾ müssen die Verhältnisse etwas anders liegen, weil Hydrierungs-Versuche mit derartigen Reagenzien und auch mit Platinoxid in Eisessig unter einem Druck von 35 Pfunden immer negativ ausfielen. Nur bei der Zinkstaub-Destillation des Matrin-Hydrochlorides¹⁰⁾ ließ sich das Matridin, ein Spartein-Isomeres, in sehr geringer Menge erhalten.

		$C_{15}H_{24}ON_2$		$C_{15}H_{26}N_2$
Anagyrin $C_{15}H_{20}ON_2$	$\xrightarrow{\text{Katalyt. Red.}}$	<i>l</i> -Lupanin	$\xrightarrow{\text{HJ + P}}$	<i>d</i> -Sparteïn
		<i>d</i> -Lupanin	$\xrightarrow{\text{HJ + P}}$	<i>l</i> -Sparteïn
Aphyllidin $C_{15}H_{22}ON_2$	$\xrightarrow{\text{Katalyt. Red.}}$	Aphyllin	$\xrightarrow{\text{elektrolyt. Red.}}$	<i>l</i> -Sparteïn
		Sophocarpin	$\xrightarrow{\text{elektrolyt. Red.}}$	$C_{15}H_{26}N_2$
		Matrin (Hydrochlorid)	$\xrightarrow{\text{Zn}}$	Matridin

Eine Schwierigkeit in der Konstitutions-Erforschung des Matrins lag darin, daß es Ringspaltungs-Reaktionen wie der erschöpfenden Methylierung oder dem Bromcyan-Abbau widersteht, und daß bei der Oxydation außer Bernsteinsäure kein weiteres Produkt zu isolieren war.

Vor kurzem berichtete K. Winterfeld¹¹⁾ über die glatte Ringspaltung des Lupanins durch Bromcyan; dies erscheint uns sehr merkwürdig, weil Matrin und Lupanin das gleiche Skelett um das tertiäre Stickstoffatom¹²⁾ besitzen müssen. Um das Verhalten des Matrins gegen Bromcyan nochmals sicherzustellen, prüften wir die Bromcyan-Reaktion unter verschiedenen Bedingungen nach. Die Versuche nach der Vorschrift von K. Winterfeld — Einwirkung der Bromcyan-Lösung auf die siedende Benzol-Lösung der Base unter Feuchtigkeits-Abschluß — verliefen beim Matrin erfolglos; es wurde hierbei ausschließlich das unveränderte Matrin erhalten. Selbst in siedender Toluol-Lösung wurde es nicht gespalten.

Ebenso verschieden ist auch das Verhalten dieser Alkaloide gegen Mercuriacetat. Nach K. Winterfeld wandeln sich das Lupanin¹³⁾ und das Spartein¹⁴⁾ dabei in die entsprechenden Dehydro-Derivate um, indem

⁵⁾ G. R. Clemo, Journ. chem. Soc. London **1931**, 429.

⁶⁾ R. Ing, Journ. chem. Soc. London **1933**, 504.

⁷⁾ A. Orechhoff, B. **67**, 1850 [1934]. ⁸⁾ A. Orechhoff, B. **67**, 1845 [1934].

⁹⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **266**, 1.

¹⁰⁾ ebenda. ¹¹⁾ B. **64**, 153 [1931].

¹²⁾ Bei der N.CH₃-Bestimmung nach Herzig-Meyer spalten das Matrin und seine Zersetzungsprodukte ein Halogenalkyl ab, welches einer CH₃-Gruppe zu entsprechen scheint. Das war unvereinbar mit den Resultaten der bisherigen Untersuchungen. Hr. Prof. Dr. H. Lieb in Graz, dem wir dafür zu großem Dank verpflichtet sind, hat für uns die N.CH₃-Mikro-bestimmung durchgeführt, wonach es sicher bewiesen ist, daß Matrin keine N.CH₃-Gruppe besitzt. ¹³⁾ A. Kneuer, Dissertat. Freiburg [1929].

¹⁴⁾ K. Winterfeld, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **266**, 301.

das erste 1 Mol., das zweite 1 oder 2 Mol. Wasserstoff abspaltet, während das Matrins nicht angegriffen wird.

Zum Ziel führte jedoch die Dehydrierung mit Pd-Asbest: Beim Erhitzen des Matrins mit Pd-Asbest erfolgt bei einer Badtemperatur von 280—310° eine lebhaft Wasserstoff-Entwicklung. Nach der Reaktion wurde das Produkt mit Kaliumbiphosphat-Lösung behandelt, um es in einen schwach und einen stark basischen Anteil zu trennen. Der erstere bestand hauptsächlich aus gelben prismatischen Krystallen vom Schmp. 175—177° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}ON_2$. Wir nennen diesen Stoff Oktadehydro-matrin. Er fluorescierte grünlich, gab die violette Fichtenspan-Reaktion und die rotviolette Färbung bei der Ehrlichschen Probe. Die rötlich-violette Färbung mit Eisenchlorid wurde durch Zusatz von Wasserstoff-superoxyd heller. Machte man diese Lösung ammoniakalisch, so schlug die Farbe nach rötlich um, die beim Ansäuern wieder heller wurde. Die Unmethylierbarkeit dieser Base mit Diazo-methan, sowie diese Farbreaktion erinnert an das von Van de Moer beschriebene Verhalten des α -Pyridons¹⁵⁾. Die Verbindung besitzt eine starke Absorptionsbande bei etwa 2500 Å und 3 schwache Banden zwischen 3500 bis 3900 Å. Sie ist löslich in verd. Salzsäure, schwer löslich in verd. Essigsäure. Goldchlorid- bzw. Platinchlorid-Lösung wird sofort reduziert und $KMnO_4$ -Lösung langsam entfärbt. Es ist noch nicht gelungen, das Jodmethylat und die Acyl-Derivate herzustellen. Mit Carbonyl-Reagenzien wie *p*-Nitrophenyl-hydrazin oder Semicarbazid reagiert die Verbindung nicht; sie ist auch gegen alkohol. Kali beständig; selbst bei der Kalischmelze wird sie nicht verändert.

Der 2. basische Anteil des Dehydrierungsproduktes, welcher noch unverändertes Matrins enthalten sollte, wurde durch Verseifen mit alkohol. Kali gereinigt und das unverseift gebliebene Öl rektifiziert. Es stellte eine schwach gelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.001} 138° dar und besaß die Zusammensetzung $C_{14}H_{20}N_2$. Es ist ein einsäuriges tertiäres Amin und gab folgende Derivate: Monojodmethylat, $C_{14}H_{20}N_2, CH_3J$, Schmp. 129°; Monohydrochlorid, $C_{14}H_{20}N_2, HCl$, Schmp. 208°; Goldsalz, $C_{14}H_{20}N_2, HAuCl_4$, Schmp. 118° und Pikrat, Schmp. 142°. Bei der Ehrlichschen Probe entstand keine Färbung. Die Tatsache, daß es weder ein Nitrosamin noch ein Acyl-Derivat bildete, weist darauf hin, daß das 2. Stickstoffatom ebenfalls ein tertiäres sein könnte. Der Zusammensetzung nach scheint die Verbindung wenigstens 2 Doppelbindungen zu besitzen, aber sie ist gegen Druck-Hydrierung mittels Platin-oxyds durchaus beständig. Diesen merkwürdigen Widerstand gegen die Hydrierung hatten wir schon bei manchen Matrins-Derivaten beobachtet; in gleicher Weise verhält sich auch das Oktadehydro-matrin. Wenn die Base das ursprüngliche Skelett des Matrins besitzen würde, und die neu entstandenen Doppelbindungen leicht hydrierbar wären, müßte es sich so zum Matrins oder seinem Isomeren reduzieren lassen; die Druck-Hydrierung des Oktadehydro-matrins führte jedoch nur zur Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff. Die hydrierte Base $C_{15}H_{22}ON_2$, das Didehydro-matrin, bildet farblose Prismen vom Schmp. 103°. Sie zeigt die Eisenchlorid-Reaktion, sowie die Ehrlichsche Probe nicht mehr und wird von alkohol. Kali nicht angegriffen. Sie gab ein schwach basisches Nitrosamin und bei Einwirkung von Benzoylchlorid oder *p*-Nitro-benzoylchlorid die entsprechenden Monoacyl-Deri-

¹⁵⁾ vergl. E. Späth, Monatsh. Chem. 40, 26.

vate, die noch basisch sind. Sie bildet ein Monojodmethylat und ein Monohydrochlorid, die darauf hinweisen, daß es sich um ein sekundär-tertiäres Amin handeln könnte.

Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß E. Späth beim Dehydrieren des Cytisins¹⁶⁾ durch Pd-Asbest das 2-Oxy-6-methyl-chinolin isoliert hat. Hierbei soll das Cytisin eine Aufspaltung des Nor-lupinan-Ringes unter Bildung des Chinolin-Kernes erlitten haben. Da aber zurzeit unsere Kenntnisse über eine mögliche Identität des Kohlenstoff-Skeletts des Matrins und des Cytisins nur gering sind, bleibt es vorläufig noch offen, ob die Dehydrierung dieselbe Deformierung des Ringsystems herbeigeführt hat.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Bromcyan auf das Matrin.

Eine Lösung von 5 g Matrin in 25 ccm wasser-freiem Benzol wurde zum Sieden erhitzt und unter Umrühren eine Lösung von 2.3 g Bromcyan in 15 ccm Benzol im Verlauf von 40 Min. eingetropt. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum wurde der Rückstand in verd. HBr-Säure aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Abdestillieren des Äthers hinterließ fast keinen Rückstand. Die klare HBr-Lösung wurde mit Pottasche stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterließ ein bald erstarrendes Produkt, das aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Es schmolz bei 86° und zeigte keine Depression bei der Mischprobe mit dem Matrin der β -Form. Bei der Wiederholung des Versuchs in siedender Toluol-Lösung wurde ebenso nur das unveränderte Matrin erhalten.

Katalytische Druck-Hydrierung von Matrin.

1 g Matrin wurde in 5 ccm Eisessig gelöst, 0.5 g Platinoyd zugegeben und unter dem Druck von etwa 35 Pfunden katalytisch hydriert. Die vom Katalysator befreite Lösung wurde mit Pottasche stark alkalisch gemacht und die Base in Äther aufgenommen. Der von Äther befreite Rückstand wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Er stellte Prismen vom Schmp. 86° dar. Sein Goldsalz schmolz bei 201°. Die Mischprobe der freien Base mit Matrin, sowie der Goldsalze zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

Katalytische Dehydrierung von Matrin.

8.5 g Matrin wurden mit 2 g 42-proz. Pd-Asbest 40 Min. auf 300—310° erhitzt. Die anfangs sehr lebhaft Wasserstoff-Abspaltung ging nach und nach zurück. Abgespaltene Gasmenge: 1150 ccm. Das Reaktionsgemisch wurde in heißem Aceton gelöst, vom Katalysator abgesaugt und abdestilliert. Der hinterbleibende Rückstand wurde mit Aceton-Äther erschöpfend digeriert. Der trübe Auszug wurde durch wenig Tierkohle gereinigt und abdestilliert. Beim Einengen der grünlich-gelb fluorescierenden Lösung schieden sich gelbe Krystalle von Oktadehydro-matrin ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Aceton hellgelbe Prismen vom Schmp. 175—177° lieferten (Ausbeute 1.0 g). Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und verd. Mineralsäure, schwer löslich in Aceton, kaum in Äther und nicht löslich in Kaliumbiphosphat-Lösung.

0.560 g Sbst., in Alkohol zu 11 ccm gelöst ($l = 1$): $\alpha_D = 0$.

3.348 mg Sbst.: 9.228 mg CO₂, 2.170 mg H₂O. — 4.154 mg Sbst.: 0.459 ccm N (24.5°, 754 mm). — 0.228 mg Sbst. in 3.006 mg Campher: $\Delta = 12^\circ$.

C₁₅H₁₄ON₂. Ber. C 75.0, H 6.7, N 11.7, Mol.-Gew. 240.

Gef. „ 75.17, „ 7.25, „ 12.34, „ 252.8.

¹⁶⁾ Späth u. Breusch, Dissertat. Wien [1927].

Die Mutterlauge der Krystalle wurde eingedampft und im Vakuum destilliert. Das bei 6 mm zwischen 190—200° übergehende gelbe, ölige Destillat gab keine Matrinn-Krystalle trotz Impfens und Stehenlassens im Eisschrank; es wurde mit 20-proz. alkohol. Kalilauge verseift, mit CO₂ gesättigt und nach Zusatz von wenig Äther abfiltriert. Der Niederschlag wurde aus heißem Amylalkohol umkrystallisiert (Ausbeute gegen 3 g). Die so erhaltenen feinen Krystall-Nadeln wurden in Methanol gelöst und mit Jodmethyl 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Pottasche alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroform-Rückstand wurde aus Aceton umkrystallisiert, Schmp. 212—213°. Keine Schmelzpunkts-Depression mit Methyl-matrinsäure-methylester-Jodmethylat vom Schmp. 213 bis 215°.

Die von Pottasche und Kaliummatrinat befreite Lösung wurde eingedampft, in Kaliumbiphosphat-Lösung gelöst und zur Entfernung des nicht-basischen Anteils mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Auszug hinterließ eine Spur Öl mit pyrrol-artigem Geruch, welches bei der Ehrlichschen Probe eine rötliche Färbung gab. Die wäßrige Schicht wurde dann mit Pottasche alkalisch gemacht und die Base mit Äther aufgenommen. Der Äther-Auszug ging unter 0.001 mm Druck bei 138° über (Ausbeute etwa 0.7 g). Schwach gelbes Öl, leicht löslich in Äther, Petroläther, schwer löslich in Wasser.

Hydrochlorid: Tafeln vom Schmp. 208°.

0.8936 g Sbst., in Wasser zu 11 ccm gelöst (1 = 1): $\alpha = -0.25^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = -3.077^\circ$.

3.744 mg Sbst.: 9.176 mg CO₂, 2.716 mg H₂O. — 4.866 mg Sbst.: 0.473 ccm N (13°, 761 mm). — 4.983 mg Sbst.: 2.654 mg AgCl.

C₁₄H₂₀N₂, HCl. Ber. C 66.7, H 8.3, N 11.1, Cl 14.0.
Gef. „ 66.84, „ 8.11, „ 11.38, „ 13.07.

Goldsalz: orangerote feine Nadeln vom Schmp. 118°.

3.798 mg Sbst.: 1.355 mg Au. — 4.917 mg Sbst.: 5.477 mg CO₂, 1.553 mg H₂O, 1.700 mg Au.

C₁₄H₂₀N₂, HAuCl₄. Ber. C 30.2, H 3.8, Au 35.5.
Gef. „ 30.38, „ 3.53, „ 35.15, 34.57.

Jodmethylat: in Gruppen angeordnete Nadeln vom Schmp. 128—129°.

3.027 mg Sbst.: 5.647 mg CO₂, 1.633 mg H₂O. — 8.100 mg Sbst.: 5.338 mg AgJ.

C₁₄H₂₀N₂, CH₃J. Ber. C 50.5, H 6.4, J 35.3.
Gef. „ 50.88, „ 6.03, „ 35.62.

Verseifung des Oktadehydro-matrins: 0.3 g Oktadehydro-matrin wurden mit 5-proz. sowie 10-proz. alkohol. Kalilauge mehrere Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Es resultierte nur das ursprüngliche Material.

Zu der Schmelze von 5 g Kali und 0.5 ccm Wasser wurden 0.7 g der Base hinzugefügt und unter Rühren 10 Min. auf 240° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gelöst und mit Äther geschüttelt. Aus dem Äther-Auszug wurde das unveränderte Ausgangsmaterial erhalten. Aus dem wasser-löslichen Teil wurden ein anorganisches Salz und wenig Harz erhalten.

Einwirkung von Jodmethyl auf Oktadehydro-matrin: 0.3 g Base wurden in Methanol gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl 5 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde eingedampft und die entstandenen Krystalle aus Aceton umkrystallisiert. Sie zeigten den Schmp. 175° und gaben keine Depression mit dem Ausgangsmaterial.

0.5 g Base wurden mit 2 g Jodmethyl im Rohr 8 Stdn. in siedendem Wasser erwärmt. Nach Entfernung des überschüssigen Jodmethyls wurde die verbleibende wasser-unlösliche Harzmasse mit Chloroform extrahiert, mit Pottasche-Lösung gewaschen und zur Trockne eingedampft. Nach 2-maligem Umlösen aus Aceton wurden gelbe Prismen vom Schmp. 175° erhalten, welche unveränderte Base waren.

Einwirkung von Diazo-methan auf das Oktadehydro-matrin: 0.2 g der Base wurden in Methanol gelöst und mit einer aus 2 ccm Nitroso-methyl-urethan hergestellten ätherischen Diazo-methan-Lösung 1 Tag stehen gelassen. Das Produkt wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit Äther extrahiert; durch Einengen der Äther-Lösung wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Oktadehydro-matrin: 0.1 g der Base wurden mit überschüssigem Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann benzoylet und das Reaktionsprodukt aus Aceton umkrystallisiert. Es schmolz bei 175° und stellte die unveränderte Base dar.

Katalytische Druck-Hydrierung des Oktadehydro-matrins: 1.5 g Sbst. wurden in 8 ccm Eisessig gelöst, 0.8 g Platinoxid zugegeben und unter Druck von 35 Pfunden katalytisch hydriert. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Pottasche gesättigt und ausgeäthert. Die getrocknete Äther-Lösung hinterließ ein gelbrotes Öl, das beim Reiben mit einem Glasstab unter Krystall-Bildung erstarrte. Aus Aceton farblose Prismen vom Schmp. 103—104°. Das so erhaltene Didehydro-matrin ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aceton und sehr schwer in Äther und Petroläther.

3.473 mg Sbst.: 10.005 mg CO₂, 2.918 mg H₂O. — 4.668 mg Sbst.: 0.504 ccm N (24°, 760 mm). — 0.271 mg Sbst. in 2.874 mg Campher: Δ = 14°.

C₁₆H₂₂ON₂. Ber. C 73.1, H 8.9, N 11.4, Mol.-Gew. 246.
Gef. „ 72.90, „ 8.71, „ 12.16, „ 269.4.

Hydrochlorid: Prismen vom Schmp. 171°.

3.190 mg Sbst.: 7.505 mg CO₂, 2.288 mg H₂O.

C₁₅H₂₂ON₂, HCl. Ber. C 63.7, H 8.1.
Gef. „ 64.16, „ 8.02.

Das Jodmethylat ist nicht krystallinisch und wurde als nadelförmiges Goldsalz des Chlormethylates analysiert: Schmp. 96°.

4.388 mg Sbst.: 5.236 mg CO₂, 1.587 mg H₂O, 1.422 mg Au.

C₁₅H₂₂ON₂, CH₃Cl, AuCl₃. Ber. C 32.2, H 4.2, Au 33.0.
Gef. „ 32.51, „ 4.04, „ 32.41.

Pikrat: Prismen vom Schmp. 147°.

Verseifung des Didehydro-matrins. 0.2 g Base wurden mit 30-proz. alkohol. Kalilauge 5 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, es trat aber keine Veränderung ein.

Acyl-Derivate des Didehydro-matrins: 0.02 g der Base wurden in Äther gelöst und mit überschüssigem Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann benzoylet. Aus der Äther-Schicht fiel auf Zusatz von verd. Salzsäure das Hydrochlorid des Benzoyl-didehydro-matrins aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton stellte es Prismen vom Schmp. 223° dar.

4.755 mg Sbst.: 11.916 mg CO₂, 2.678 mg H₂O.

C₁₅H₂₁ON₂.CO.C₆H₅, HCl. Ber. C 68.50, H 7.0.
Gef. „ 68.35, „ 6.30.

Das Hydrochlorid wurde in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Pottasche alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Äther-Auszug ließ ein bald

erstarrendes Öl zurück, welches aus Äther-Petroläther umkrystallisiert wurde. Schmp. 70°.

4.571 mg Sbst.: 12.664 mg CO₂, 2.885 mg H₂O. — 4.631 mg Sbst.: 0.337 ccm N (9.5°, 755 mm).

C₁₅H₂₁ON₂.CO.C₆H₅. Ber. C 75.5, H 7.4, N 8.0.
Gef. „ 75.56, „ 7.06, „ 8.57.

0.04 g Didehydro-matrin und ein Überschuß von *p*-Nitro-benzoylchlorid wurden in analoger Weise zur Reaktion gebracht: orange Prismen vom Schmp. 98°.

4.763 mg Sbst.: 0.445 ccm N (10°, 760 mm).

C₁₅H₂₁ON₂.CO.C₆H₄.NO₂. Ber. N 10.6. Gef. N 11.04.

Druck-Hydrierung der Verbindung C₁₄H₂₀N₂: 0.9 g des C₁₄H₂₀N₂-Hydrochlorids wurden in Wasser gelöst, 0.5 g Platinoxid zugegeben und unter Druck von 35 Pfunden katalytisch hydriert. Die vom Katalysator befreite Lösung wurde mit Pottasche alkalisiert und ausgeäthert. Der Äther-Auszug wurde in das Hydrochlorid übergeführt und aus Aceton umkrystallisiert. Es zeigte den Schmp. 208°, gab ein Pikrat vom Schmp. 142; beide Salze waren identisch mit den entsprechenden des Ausgangsmaterials.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf die Verbindung C₁₄H₂₀N₂: 0.1 g Base wurden mit überschüssigem Anhydrid mehrere Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, mit wenig Wasser zur Zersetzung des Anhydrids erwärmt, mit Pottasche alkalisiert und ausgeäthert. Der Äther-Auszug wurde im Hochvakuum destilliert und in das Jodmethylat übergeführt, welches nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 129° und keine Schmelzpunkts-Depression mit dem Jodmethylat des Ausgangsmaterials zeigte.

132. A. Orechhoff: Über Senecio-Alkaloide, I. Mitteil.: Die Alkaloide von Senecio platyphyllus D. C.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 11. März 1935.)

Seit einiger Zeit bin ich mit der Untersuchung der Alkaloide einiger kaukasischer Senecio-Arten beschäftigt. Obwohl diese Arbeit sich noch im Anfangs-Stadium befindet, veranlaßt mich die soeben erschienene Abhandlung von G. Barger¹⁾ und Mitarbeitern „Über Senecio-Alkaloide“, die von mir gewonnenen Ergebnisse schon jetzt mitzuteilen.

Über die Senecio-Alkaloide ist zurzeit noch recht wenig bekannt. Abgesehen von einer kurzen Mitteilung von Grandval und Lajoux²⁾ über die Alkaloide von Senecio vulgaris (Senecionin, C₁₈H₂₅NO₆) liegen etwas eingehendere Angaben nur über die Basen von Senecio latifolius²⁾ (Senecifolin, C₁₈H₂₇NO₈, und Senecifolidin, C₁₈H₂₅NO₇), sowie über diejenigen von Senecio retrorsus³⁾ (Retrorsin, C₁₈H₂₅NO₆) vor. Über die Natur dieser Basen wissen wir nur, daß es Alkamin-ester sind, die sich bei der Hydrolyse in Säuren der Reihe C₁₀ und Amino-alkohole der Reihe C₈ spalten,

¹⁾ G. Barger, T. Seshadri, H. Watt u. T. Yabuta, Journ. chem. Soc. London **1935**, 11—15.

²⁾ Grandval u. Lajoux, Compt. rend. Acad. Sciences **120**, 1120 [1895]; Bull. Soc. chim. France [3] **13**, 942 [1895]; C. **1895**, II 136.

³⁾ R. Manske, Canad. Journ. Res. **5**, 651 [1931]; C. **1932**, I 1540.