

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.

Über die Natur dieser Spaltungsprodukte sind wir noch sehr wenig orientiert. Von den zahlreichen Senecio-Arten (es sind deren 1250 beschrieben) sind in der U.S.S.R. etwa 50 vertreten. Im vorigen Sommer habe ich Vertreter von 11 Arten, und zwar: *Senecio candollianus*, *S. platyphyllus*, *S. platyphylloides*, *S. Othonnae*, *S. thyrsochorus*, *S. brachychaetus*, *S. stenocephalus*, *S. orientalis*, *S. pedunculatus*, *S. grandidentatus*, *S. Jacquinianus* und *S. Massagetovii* (sp. nova), die alle größere oder kleinere Mengen von Alkaloiden enthalten, sammeln lassen. Von diesen Pflanzen, die aus Transkaukasien (Georgien und Armenien) stammen, habe ich mich hauptsächlich mit *Senecio platyphyllus* — einer am häufigsten und am reichlichsten vorkommenden Art — beschäftigt.

Aus den Wurzeln dieser Pflanze ließen sich zwei schön kristallisierte Alkaloide isolieren, die von den bisher beschriebenen Senecio-Alkaloiden durchaus verschieden sind. Das erste Alkaloid, für welches ich den Namen *Platyphyllin* vorschlage, kristallisiert aus Alkohol oder Aceton in schönen, rhombischen Tafeln, ist linksdrehend und zeichnet sich durch seinen niedrigen Schmelzpunkt (124—125°) aus, wodurch es sich von den bisher beschriebenen Basen dieser Gruppe charakteristisch unterscheidet, die sämtlich oberhalb 200° schmelzen. Das *Platyphyllin* ist eine ziemlich starke Base, deren Analysen am besten auf die Formel $C_{17}H_{25}NO_5$ passen. Die Base enthält (nach Zerevitinoff) eine Hydroxylgruppe, aber weder Methoxyl-, noch Methylimidgruppen. Sie gibt ein kristallinisches Jodmethylat; der Stickstoff ist also tertiär und, höchstwahrscheinlich, bicyclisch gebunden.

Das *Platyphyllin* weist, ähnlich den übrigen Senecio-Alkaloiden, den Charakter eines Alkamin-esters auf und spaltet sich beim Erhitzen mit Alkohol. Kali in eine Säure $C_{10}H_{14}O_4$ — die *Platynecinsäure* — und ein Alkamin $C_7H_{11}NO_2$ — das *Platynecin* — auf⁴⁾.

Die *Platynecinsäure*, $C_{10}H_{14}O_4$, ist eine einbasische Säure; sie weist zwei aktive Wasserstoffatome auf, muß also eine Hydroxylgruppe enthalten, während sich über die Funktionen des vierten Sauerstoffatoms vorläufig nichts aussagen läßt.

Das basische Spaltungsprodukt — das *Platynecin* — habe ich bisher nur in Form seines schön kristallisierten Chloroaurats vom Schmp. 209 bis 210° fassen können.

Das zweite, aus *Senecio platyphyllus* isolierte Alkaloid, welches *Seneciphyllin* genannt sei, stellt einen ebenfalls schön kristallisierten Körper von hohem Schmelzpunkt (217—218°) und starker Linksdrehung ($[\alpha]_D = -125^\circ$) dar, dessen Analysen am besten mit der Formel $C_{17}H_{23}NO_5$ übereinstimmen. Das *Seneciphyllin* enthält eine Hydroxylgruppe, während Methoxy- und Methylimidgruppen fehlen. Der Stickstoff ist tertiär, was aus der Bildung eines kristallinischen Jodmethylats hervorgeht. Bei der Hydrolyse spaltet sich das *Seneciphyllin* ebenfalls in eine Säure (bzw. vielleicht ein Gemisch von Säuren) und einen Amino-alkohol, der ein bei 163—164° schmelzendes Chloroaurat gibt. Diese Reaktion bedarf noch eines eingehenderen Studiums.

Die beiden neuen Senecio-Alkaloide unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung von den früher beschriebenen Basen dieser Gruppe: während diese der Reihe C_{18} angehören, leiten sich die neuen Körper von C_{17} ab. Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß die Senecio-Alkaloide sich im allgemeinen

4) Über die Nomenklatur dieser Spaltungsprodukte vergl. R. Manske, l. c.

durch ihre Schwerverbrennlichkeit auszeichnen, worauf besonders R. Manske (l. c.) aufmerksam gemacht hat. Obwohl die von mir abgeleiteten Formeln sich auf mehrere gut untereinander stimmende Analysen stützen, ist doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß diese Körper in Wirklichkeit etwas kohlenstoff-reicher sind und sich ebenfalls von der Reihe C_{18} ableiten, weshalb ich die Formeln mit einem gewissen Vorbehalt gebe. Eine sichere Entscheidung wird sich durch das Studium der Spaltungsprodukte erbringen lassen, worüber ich bald zu berichten hoffe. Das Studium der übrigen Senecio-Arten wird ebenfalls von meinen Mitarbeitern betrieben.

Beschreibung der Versuche.

(mitbearbeitet von W. Tiedebel).

Extraktion und Trennung der Alkaloide.

10 kg gemahlener, luft-trockner Wurzeln von *Senecio platyphyllus* wurden mit 10-proz. Ammoniak gut befeuchtet und mit Äthylenchlorid im Perkolator ausgezogen. Die hell-grünlichgelb gefärbten Auszüge wurden mit 3-n. Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt und die hellgelben sauren Lösungen unter Kühlung mit Natronlauge (50-proz.) neutralisiert. Gibt man nun überschüssiges 25-proz. Ammoniak zu, so fällt ein schwach grau gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der nach 12-stdg. Stehen abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen wird. Ausbeute 86 g. Die Mutterlauge wurde zuerst mit Äther (der 16 g Alkaloid aufnimmt) und schließlich mit Chloroform ausgeschüttelt, welcher noch 3.6 g eines teilweise krystallisierenden Rückstandes gibt. Die Gesamt-ausbeute an Roh-alkaloiden beträgt also 105.8 g (= 1.058% vom Pflanzenmaterial).

a) Aufarbeitung der ätherischen Lösung: Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man eine aus derben, öldurchtränkten Krystallen bestehende Masse, die mit kaltem Aceton im Mörser verrieben und abgesaugt wird. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation ergibt sich ein schwach gelbliches Krystallpulver vom Schmp. 120—121°, das ziemlich reines *Platyphyllin* darstellt. Zur weiteren Reinigung wird das Alkaloid aus Alkohol oder aus Aceton umgelöst, wobei der Schmp. auf 124—125° steigt.

b) Aufarbeitung der direkt ausfallenden Basen: Das trockne Krystallpulver wurde zunächst mit wenig Aceton verrieben, abgesaugt und mit wenig Aceton nachgewaschen. Man löst es dann in der 5-fachen Menge heißen absol. Alkohol und erhält beim Erkalten eine aus kleinen Täfelchen bestehende Krystallisation, die gegen 195—200° schmilzt und eine spez. Drehung von — 80 bis — 90° aufweist. Dieses noch unreine *Seneciphyllin* wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, wobei der Schmp. auf 210—212° steigt. Die Mutterlaugen geben, beim allmählichen Einengen, eine Reihe unscharf schmelzender Fraktionen. Aus der letzten Mutterlauge scheiden sich beim völligen Verdunsten, am Boden der Schale, schön ausgebildete, derbe Täfelchen, neben undeutlichen Krystallkrusten an den Wandungen, aus. Diese Krystalle lassen sich mechanisch abtrennen und bestehen aus fast reinem *Platyphyllin*. Die undeutlich krystallisierten Fraktionen werden wieder in Alkohol heiß gelöst, das beim Erkalten Auskrystallisierende abfiltriert, die Mutterlaugen verdunsten gelassen und die derben *Platyphyllin*-Täfelchen von den kleinen *Seneciphyllin*-Krystallen getrennt.

Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operationen lassen sich schließlich beide Alkaloide fast vollständig voneinander trennen. Diese Trennung wird durch das recht verschiedene Aussehen beider Krystall-Arten erleichtert. Dabei ist zu beachten, daß der Schmp. des Platyphyllins durch Beimengung von Seneciphyllin sehr wenig beeinflußt wird. Solche Gemische, die ziemlich viel von dem hochschmelzenden Alkaloid enthalten, schmelzen immer gegen 120°. Es ist deshalb zweckmäßig, den Fortschritt der Trennung durch Bestimmung des Drehungsvermögens zu kontrollieren.

Platyphyllin.

Das wie oben angegeben isolierte rohe Platyphyllin wurde zur Reinigung mehrmals abwechselnd aus Alkohol und aus Aceton umkrystallisiert. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich bei langsamem Erkalten in farblosen, derben, dicken, rhombischen Tafeln aus. Leicht löslich in Chloroform und Äthylchlorid, schwerer in Alkohol (1:3), Benzol, Aceton und Äther; sehr schwer in Petroläther und heißem Wasser. Aus letzterem krystallisiert es in dünnen Nadelchen. Schmp. 124—125° ohne Zersetzung: die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch und schmilzt, nochmals erhitzt, bei derselben Temperatur. Die verdünnt-schwefelsaure Lösung der Base entfärbt Permanganat momentan.

0.2661 g Sbst., in Chloroform zu 12 ccm gelöst ($l = 1$): $\alpha_D = -1.0^\circ$; $[\alpha]_D = -45.09^\circ$.
 0.1110, 0.1207 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2569, 0.2791 g CO₂, 0.0809, 0.0864 g H₂O.
 — 2.821, 2.759 mg Sbst.: 0.115 ccm N (18°, 755 mm), 0.110 ccm N (20°, 755 mm). — 12.9, 16.0 mg Sbst.: 1.13, 1.38 ccm CH₄ (auf 0° u. 760 mm reduziert).

C₁₇H₂₅NO₅. Ber. C 63.15, H 7.73, N 4.42, 1 OH 5.26.
 Gef. „ 63.12, 63.06, „ 8.16, 8.01, „ 4.68, 4.53, „ 6.69, 6.59.

Perchlorat: Die Base wurde in der 3-fachen Menge $n/1$ -Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge (+ 10% Überschuß) von Natriumperchlorat (in gesättigter wäßriger Lösung) versetzt, wobei das Perchlorat sofort als farbloser, krystallinischer Niederschlag in fast theoretischer Menge ausfällt. Aus heißem Wasser (1:2) krystallisiert das Salz in großen, flachen Prismen, die sich gegen 210° verfärben und bei 222—223° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen.

0.2083 g Sbst., in Wasser zu 13 ccm gelöst ($l = 1$): $\alpha_D = -0.70^\circ$; $[\alpha]_D = -43.68^\circ$.

Pikrolonat: Versetzt man eine heiße alkohol. Lösung der Base mit der berechneten Menge Pikrolonsäure, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Brei dunkelgelber Nadeln, die, aus heißem Alkohol (1:35) umgelöst, bei 205—206° (unt. Zers.) schmelzen.

Chloroaurat: Beim Versetzen einer salzsauren Platyphyllin-Lösung mit überschüssigem Goldchlorid fällt das Salz sofort als schwerer, gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus einem Gemisch von heißer 3-n. Salzsäure und Alkohol krystallisiert das Chloroaurat in goldgelben, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 200—201° (unt. Zers.).

0.2435 g Sbst. (vakuum-trocken): 0.0711 g Au.

C₁₇H₂₅NO₅, HAuCl₄ + 1/2 H₂O. Ber. Au 29.31. Gef. Au 29.19.

Jodmethylat: 5 g Platyphyllin wurden in 100 ccm Aceton heiß gelöst, mit 6 ccm Jodmethyl versetzt, 12 Std. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht und auf 50 ccm abdestilliert. Beim Erkalten kommen große,

gelbliche Nadeln (4.3 g) heraus. Beim Umlösen aus heißem Alkohol (1:4) erhält man farblose, dünne Nadeln vom Schmp. 216—217°.

0.1918 g Sbst., in Alkohol zu 12 ccm gelöst ($l = 1$): $\alpha_D = -0.50^\circ$; $[\alpha]_D = -31.27^\circ$.

0.1758, 0.1816 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 3.75, 3.90 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₁₇H₂₃NO₅, CH₃J. Ber. J 27.31. Gef. J 27.07, 27.27.

Seneciphyllin.

Das wie oben angegeben erhaltene Seneciphyllin wurde zur Reinigung noch mehrmals aus heißem Alkohol oder Aceton umkrystallisiert. Man erhält so farblose, glänzende, kleine, aber sehr regelmäßig ausgebildete, rhombische Tafelchen. Beim Erhitzen beginnt es gegen 205° sich dunkel zu färben und schmilzt (bei ziemlich raschem Erhitzen) bei 217—218° unter Dunkelfärbung und starkem Aufblähen. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Äthylenchlorid, schwerer in Alkohol (1:15) und Aceton, sehr schwer in Äther und Ligroin. Die verdünnt-schwefelsaure Lösung entfärbt Permanganat momentan.

0.2249 g Sbst., in Chloroform zu 12 ccm gelöst ($l = 1$): $\alpha_D = -2.40^\circ$; $[\alpha]_D = -128.04^\circ$.

0.1406, 0.1277 g Sbst. (vakuum-trocken): 0.3261, 0.2971 g CO₂, 0.0869, 0.0788 g H₂O. — 4.233, 5.815 mg Sbst.: 0.158 ccm N (19°, 747 mm), 0.217 ccm N (13°, 749 mm). — 11.9, 13.1 mg Sbst.: 0.9 ccm CH₄ (19°, 751 mm), 0.9 ccm CH₄ (19°, 750 mm) (in Pyridin).

C₁₇H₂₃NO₅. Ber. C 63.55, H 7.16, N 4.36, 1OH 5.29.

Gef. „ 63.25, 63.45, „ 6.91, 6.92, „ 4.22, 4.34, „ 5.33, 4.82.

Die Prüfung auf Methoxyl- und Methylimidgruppen gab ein negatives Resultat. Die Salze des Seneciphyllins mit Mineralsäuren sind leicht löslich, Charakteristisch ist das in schönen, langen Nadeln krystallisierende Chloraurat, sowie das schwer lösliche Pikrat. Dagegen ist das Pikrolonat sehr leicht löslich.

Perchlorat: Beim Vermischen einer salzsauren Lösung der Base mit wäßriger Natriumperchlorat-Lösung fällt das Salz in Form eines amorphen, weißen Pulvers aus. Aus heißem Wasser erhält man es in kleinen Prismen, die sich gegen 220° dunkel färben und bei weiterem Erhitzen allmählich (bis 245°) verkohlen, ohne einen Schmelzpunkt aufzuweisen.

Pikrat: Fällt beim Vermischen alkohol. Lösungen der Komponenten als hellgelber Niederschlag aus. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 182—183°.

Chloraurat: Beim Vermischen einer Lösung von Seneciphyllin in 1-n. Salzsäure mit Goldchlorid-Lösung fällt sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus einem heißen Gemisch von 3-n. Salzsäure und Alkohol erhält man sehr schöne, lange Nadeln, die bei 162—163° (unt. Zers.) schmelzen.

0.1485 g Sbst. (vakuum-trocken): 0.0446 g Au.

C₁₇H₂₃NO₅, HAuCl₄. Ber. Au 29.80. Gef. Au 30.19.

Chloroplatinat: Fällt beim Vermischen von salzsauren Lösungen der Komponenten als orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus, der aus heißer 3-n. Salzsäure in kurzen, orangegelben Nadeln herauskommt. Verfärbt sich gegen 205° und verkohlt allmählich (bis 240°), ohne zu schmelzen.

Jodmethylat: Die Base wurde in heißem Chloroform gelöst und die siedende Lösung mit überschüssigem Jodmethyl (2 Mol.) versetzt. Nach einigen Sekunden beginnt die Lösung sich zu trüben, und es scheidet sich

ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, in fast theoretischer Menge, aus. Das abgesaugte und 2-mal aus heißem Alkohol umgelöste Jodmethylat bildet farblose, kleine, dünne Nadeln. Schmp. 231—232° (unter Aufschäumen und Zersetzung).

Hydrolytische Spaltung des Platyphyllins.

5 g Platyphyllin wurden in 75 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 5 ccm 50-proz. Natronlauge versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die fast klare, etwas gelbliche Lösung wurde mit konz. Salzsäure schwach kongo-sauer gemacht, das ausfallende Chlorkalium abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, mit 30 ccm Wasser versetzt und 3-mal mit Chloroform ausgeschüttelt.

a) Saures Spaltungsprodukt (Platynecinsäure): Die Chloroform-Lösung hinterläßt beim Abdestillieren des Lösungsmittels ein dickes, gelbes Öl, das sofort zu einer schwach gelblichen Krystallmasse erstarrt. Zur Reinigung wurde die Säure aus Benzol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Bei 2-maligem Umlösen erhält man kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 154—155°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äthylacetat und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Die soda-alkalische Lösung der Säure entfärbt Permanganat momentan.

0.5229 g Sbst., in Alkohol zu 12 ccm gelöst ($l = 1$): $\alpha_D = +1.65^\circ$; $[\alpha]_D = +37.9^\circ$.

0.1050, 0.1105 g Sbst. (vakuum-trocken): 0.2353, 0.2468 g CO₂, 0.0675, 0.0685 g H₂O. — 12.0, 10.2 mg Sbst.: 2.92 ccm CH₄ (19°, 748 mm), 2.46 ccm CH₄ (19°, 747 mm). — 0.1486 g Sbst.: 7.40 ccm n_{10} -NaOH (Methylrot).

C₁₀H₁₄O₄. Ber. C 60.60, H 7.07, 2OH 17.17, Mol.-Gew. (einbas.) 198.
Gef. „ 61.11, 60.91, „ 7.19, 6.94, „ 17.00, 16.85, „ 200.8.

b) Basisches Spaltungsprodukt (Platynecin): Die mit Chloroform ausgeschüttelte saure Lösung wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand im Vakuum getrocknet, mit absol. Alkohol 2-mal ausgekocht, vom Chlorkalium abfiltriert und der Alkohol (zum Schluß im Vakuum) abdestilliert. Die so erhaltene, sehr dicke Flüssigkeit erstarrt beim Stehen im Vakuum-Exsiccator zu einer hellbräunlichen, äußerst hygroskopischen Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus dem Exsiccator herausgenommen, beginnt das Salz sofort zu zerfließen, so daß es weder gepulvert, noch umgelöst werden konnte. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung dieses Salzes mit überschüssiger Goldchlorid-Lösung fällt das Chloraurat sofort als schwerer, gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Beim Erwärmen geht er wieder in Lösung und krystallisiert beim Erkalten in schönen, dunkelgelben, glänzenden, flachen Nadeln vom Schmp. 209—210° (unt. Zers.) aus.