

160. A. Orechoff und H. Gurewitsch: Über Sophora-Alkaloide, IX. Mitteil.¹⁾: Beiträge zur Kenntnis des Thermopsins.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 1. April 1935.)

Vor einiger Zeit haben wir über die Isolierung des Alkaloids Thermopsin; $C_{15}H_{20}N_2O$, aus *Thermopsis lanceolata* (*Sophora lupinoides*) berichtet²⁾. In der Zwischenzeit haben wir mit diesem Körper eine Reihe von Versuchen angestellt, da man erwarten durfte, daß diese Base, dank ihrem ungesättigten Charakter, beim Abbau ebenso günstige Resultate liefern würde, wie dies beim Cytisin³⁾ und Anagyrin⁴⁾ der Fall war. Leider sind nun diese Hoffnungen nicht in Erfüllung gegangen: Beim Versuch, das Thermopsin durch Einwirkung von Silberoxyd oder von Kalilauge auf sein Jodmethylat abzubauen, wurde es fast quantitativ zurückgewonnen. Ebenso erfolglos waren Versuche, den Abbau nach Emde (mit Na-Amalgam oder mit katalytisch angeregtem Wasserstoff⁵⁾) durchzuführen. Die Rückbildung der Ausgangs-Base zeigt, daß die Reaktion unter Abspaltung von Methylalkohol vor sich geht und der Abbau sich auf diese Weise nicht erzielen läßt. Ebenso wenig Erfolg hatten wir, als wir den Hofmannschen Abbau auf das 1. c. beschriebene Tetrahydro-thermopsin anzuwenden versuchten. Das Jodmethylat dieser Base, das sich ziemlich träge und langsam bildet, gibt sowohl beim Verkochen mit alkohol. Kali, als auch beim Entjoden mit Silberhydroxyd die Ausgangs-Base zurück. Versuche, den Abbau nach J. v. Braun mittels Bromcyans durchzuführen, waren ebenfalls erfolglos, da das Thermopsin in siedender Benzol-Lösung das Bromcyan nicht addiert und unverändert zurückgewonnen wird.

Schließlich versuchten wir, das Thermopsin durch elektrochemische Reduktion völlig zu hydrieren, um so zum Grundskelett dieser Base zu gelangen. Es sei daran erinnert, daß es uns vor kurzem gelungen ist⁶⁾, auf diese Weise den Zusammenhang zwischen Aphyllin, Aphyllidin, Lupanin, Anagyrin und Spartein klar zu legen. Im Falle des Thermopsins nahm aber die Reaktion einen anderen Verlauf: es bildete sich nämlich, unter Addition von 4 Mol. Wasserstoff und ohne Abspaltung des Sauerstoffs, eine krystallisierte, rechtsdrehende Base vom Schmp. 112—113° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{28}N_2O$, die (nach Zerewitinow) ein aktives Wasserstoffatom enthält. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure scheint ein Nitrosoderivat zu entstehen, das die Liebermannsche Reaktion ziemlich schwach gibt. Es dürfte also in der Base ein sekundäres Stickstoffatom vorhanden sein. Da die Base $C_{15}H_{28}N_2O$ sich einsäurig titriert, scheint also die reaktions-unfähige Gruppe N—CO bei der Reduktion erhalten geblieben zu sein.

Weil das Thermopsin, nach seiner Zusammensetzung $C_{15}H_{20}N_2O$, zwei Doppelbindungen enthalten muß, ist die Addition von 8 Wasserstoff-

1) VIII. Mitteil.: B. **68**, 431 [1935].

2) Orechoff, Norkina u. Gurewitsch, B. **66**, 625 [1933].

3) Späth u. Galinowsky, B. **65**, 1526 [1932], **66**, 1338 [1933].

4) R. Ing, Journ. chem. Soc. London **1933**, 509.

5) Emde, Helv. chim. Acta **15**, 1330 [1932]; C. **1933**, I 767.

6) Orechoff u. Norkina, B. **67**, 1845 [1934].

atomen nur durch eine Ring-Sprengung zu erklären. Der Reaktionsverlauf ist also von demjenigen, der sich bei der Elektro-reduktion des Aphyllidins abspielt, wesentlich verschieden. Jedenfalls verspricht das weitere Studium dieses Reduktionsproduktes, in die Konstitutions-Ermittlung des der experimentellen Bearbeitung schwer zugänglichen Thermopsins weiter eindringen zu können.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von T. Okolskaja.)

Elektrochemische Reduktion des Thermopsins.

10 g reines Thermopsin wurden in 250 ccm 50-proz. Schwefelsäure gelöst und an präparierten Bleikathoden bei einer Stromstärke von 10 Amp. 7 Stdn. elektrolisiert. Die Temperatur betrug in den 3 ersten Stunden 18—21°, stieg aber später auf 40—45°. Die saure Lösung wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, wobei ein rasch krystallinisch erstarrendes Öl übergang. Das Destillat wurde mit verd. Salzsäure kongo-sauer gemacht, auf ein kleines Volum eingedampft, mit 50-proz. Natronlauge alkalisiert und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des über Pottasche getrockneten Äthers blieben 1.5 g eines krystallinischen Körpers zurück. Aus Aceton krystallisiert die Base in großen, farblosen Nadeln vom Schmp. 112—113°.

0.2030 g Sbst., in Methanol zu 10 ccm gelöst ($l = 1$): $\alpha_D = +1.20^\circ$; $[\alpha]_D = +55.9^\circ$.

0.1072, 0.1077 g Sbst.: 0.2810, 0.2818 g CO₂, 0.1083, 0.1106 g H₂O. — 4.310, 5.439 mg Sbst.: 0.424 ccm N (25°, 759 mm), 0.526 ccm N (24°, 762 mm). — 18.10, 12.41 mg Sbst.: 1.94 ccm CH₄ (26°, 760 mm), 1.29 ccm CH₄ (27°, 760 mm). — 0.0970 g Sbst.: 3.9 ccm n_{10} -HCl (Methylrot).

C₁₅H₂₈N₂O.

Ber. C 71.46, H 11.11, N 11.11, Mol.-Gew. 252, H (akt.) 1.
Gef. „ 71.49, 71.36, „ 11.31, 11.49, „ 10.90, 10.91, „ (einsäurig) 248; „ „ 1.10, 1.05.

Versuche eines Hofmannschen Abbaues des Thermopsins.

a) 3.5 g Thermopsin-Jodmethylat wurden mit 25-proz. methylalkohol. Kali 10 Stdn. gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Äther ausgezogen, der beim Abdampfen regeneriertes Thermopsin vom Schmp. 203—205° hinterließ. — b) 6.5 g Jodmethylat wurden in Wasser gelöst und allmählich mit 100 g 3-proz. Natrium-amalgam unter schwachem Erwärmen versetzt. Nach völligem Verbrauch des Amalgams wurde die Lösung schwach angesäuert, eingengt und mit 50-proz. Natronlauge versetzt, wobei sich ein gelblicher Niederschlag ausschied, der nach der Reinigung sich als das unveränderte Ausgangs-Jodmethylat erwies. — c) Ein in analoger Weise, aber unter fortwährender Zugabe von 10-proz. Salzsäure (so daß die Lösung kongo-sauer blieb) durchgeführter Versuch, führte zum gleichen Resultat. — d) Die wäßrige Jodmethylat-Lösung wurde mit dem Palladium-Katalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Es war weder in der Kälte, noch beim Erwärmen eine Absorption des Gases zu konstatieren.

Jodmethylat des Tetrahydro-thermopsins.

Das Tetrahydro-thermopsin wurde nach der früher angegebenen Vorschrift dargestellt. Zur Umwandlung in das Jodmethylat wurde die Base in methylalkohol. Lösung mit einem großen Überschuß an Jodmethyl gekocht. Die Addition erfolgte langsam und erforderte 48-stdg. Erhitzen. In aceto-

nischer Lösung im Rohr bei 100° erfährt die Reaktion keine wesentliche Beschleunigung. Das Jodmethylat krystallisiert aus Methylalkohol in schwach gelblichen, derben Prismen vom Schmp. 261—262° (unt. Zers.).

0.1060 g Sbst.: 2.6 ccm n_{D10}^2 -AgNO₃.

C₁₅H₂₄N₂O, CH₃J + H₂O. Ber. J 31.12. Gef. J 31.15.

Versuch eines Hofmannschen Abbaues: 1.5 g Jodmethylat wurden mit 25-proz. methylalkohol. Kali 10 Stdn. gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Äther ausgezogen; dieser hinterließ 1 g eines krystallinisch erstarrenden Öles, das aus Petroläther (bei —5°) lange Nadeln von Tetrahydro-thermopsin (Schmp. 75—76°) ergab.

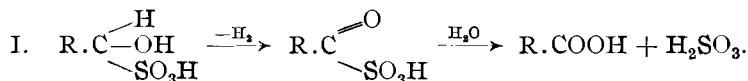
161. Georg Menzinsky: Über den Einfluß von Bisulfit-Lösungen auf Xylose¹⁾.

[Aus d. Institut für Cellulose-Technik u. Holz-Chemie d. Königl. Techn. Hochschule, Stockholm.]

(Eingegangen am 26. März 1935.)

In einer Reihe von Arbeiten haben Hägglund und Mitarbeiter das Verhalten von Zuckerarten gegen Sulfit- und Bisulfit-Lösungen bei höheren Temperaturen untersucht²⁾. Es wurde dadurch erstmalig nachgewiesen, daß Bisulfit-Lösungen auf organische Verbindungen oxydierend einwirken können. Gleichzeitig wurde auch verständlich, warum bisulfitstarke Kochsäuren bei dem Sulfit-Zellstoff-Kochprozeß so geringe Zucker-Mengen ergeben. Unter Umständen geht mehr als die Hälfte der in Lösung gegangenen Zucker durch Oxydation in Aldonsäuren über.

Hägglund hat versucht, den Reaktions-Mechanismus dieses Oxydations-Prozesses klarzulegen. Nach seiner Ansicht ist es wahrscheinlich, daß die Zucker-Bisulfit-Verbindung (I) unter den hier vorliegenden Bedingungen als Wasserstoff-Donator wirkt. Nach Abgabe von Wasserstoff entsteht eine unbeständige Keto-sulfonsäure (II), die leicht zu Sulfit und Aldonsäure (III) hydrolysiert wird:



Als Acceptor des Wasserstoffes fungiert das Bisulfit, wodurch Thiosulfat und Polythionsäuren gebildet werden.

In der Fortsetzung früherer Untersuchungen wurde das Verhalten der Xylose beim Erhitzen mit Bisulfit-Lösungen untersucht. Analog wie dabei aus Glucose und Mannose die entsprechenden Aldonsäuren hervorgingen, war in diesem Falle Xylonsäure zu erwarten. Dies haben wir dann auch bestätigen können.

Wir verfahren folgendermaßen: Eine Lösung, die in 100 ccm 1 g Xylose, 4 g SO₂ und 1 g Na₂O enthielt, wurde 24 Stdn. auf 135° in Druck-Röhren

¹⁾ IV. Mittel. über den Einfluß von Sulfit- und Bisulfit-Lösungen auf Zuckerarten bei höherer Temperatur von E. Hägglund u. Mitarbeitern.

²⁾ Erik Hägglund, B. **62**, 84 [1929]; I. Mittel.: Erik Hägglund, B. **62**, 437 [1929], II. Mittel.: Erik Hägglund u. Helmut Urban, B. **62**, 2046 [1929], III. Mittel.: Erik Hägglund, Torsten Johnson u. Helmut Urban, B. **63**, 1387 [1930].