

354. A. Orechoff und N. Proskurnina: Über die Alkaloide von Ammodendron Conollyi Bge. (I. Mitteil.).

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts Moskau.]
(Eingegangen am 17. August 1935.)

Ammodendron Conollyi Bge. (Leguminosae) ist ein ziemlich großer Wüstenbaum, der auf trocknen, sandigen Böden der großen Wüste Karakum (Turkmenistan) ziemlich oft vorkommt. Das von uns untersuchte Material (Blätter und grüne Zweige) wurde von Dr. P. Massagetoff im Sommer 1933 gesammelt. Irgendwelche chemischen Angaben über diese Pflanze scheinen nicht vorzuliegen.

Die Untersuchung ergab nun, daß die Pflanze reichliche Mengen (etwa 1.8% vom luft-trocknen Material) Alkaloide enthält. Bei der fraktionierten Vakuum-Destillation ließ sich das ölige Basen-Gemenge leicht in zwei Fraktionen zerlegen. Die erste, niedrig-siedende Fraktion, die nach nochmaliger Rektifikation größtenteils bei 165—167° (4 mm) überging, erwies sich als mit dem schon mehrmals aus *Sophora pachycarpa* und *Thermopsis lanceolata* isolierten Pachycarpin¹⁾ (*d*-Sparteïn), C₁₅H₂₆N₂, identisch. Beide Basen zeigten die gleiche spez. Drehung von +16.1° (in alkohol. Lösung); die Pikrate (Schmp. 200—202°) und Jodmethylate (Schmp. 236—238°) gaben keine Depression. Das Pachycarpin macht etwa 60% des Basen-Gemenges aus.

Aus den höher siedenden Fraktionen ließ sich ein krystallinisches, optisch-inaktives Alkaloid isolieren, das bei 73—74° schmilzt und mit keiner der bisher isolierten Basen identisch ist. Wir schlagen für es den Namen Ammodendrin vor.

Die Analysen der exsiccator-trocknen Base passen am besten auf die Formel C₁₂H₂₂N₂O₂. Beim Trocknen (70—80°) verliert der Körper 1 Mol. Wasser, und die Analysen der getrockneten Substanz stimmen gut mit der Formel C₁₂H₂₀N₂O überein, die auch durch die Analyse des Jodhydrats bestätigt wird.

Bei der Methylierung des Ammodendrins mit Methyljodid entsteht ein Salz vom Schmp. 183—184°, das mit Natronlauge das krystallinische *N*-Methyl-ammodendrin (Schmp. 65—66°) gibt, dessen Analysen scharf auf die Formel C₁₃H₂₂N₂O passen. Das Methyl-ammodendrin gibt mit Methyljodid ein gegen Alkalien beständiges Mono-jodmethylat C₁₃H₂₂N₂O, CH₃J vom Schmp. 163—165°. Das Ammodendrin ist also eine einsäurige sekundäre Base; das zweite Stickstoffatom, sowie der Sauerstoff, liegen in reaktions-unfähiger Form vor, was das Vorhandensein der Gruppe =N—CO— wahrscheinlich macht. Die sekundäre Natur des Ammodendrins wird auch durch das Resultat der Benzoylierung bestätigt, wobei ein, allerdings amorphes, in Säuren unlösliches Benzoylderivat entsteht. Nach Beschaffung von neuem Material soll die Arbeit fortgesetzt werden.

¹⁾ s. Orechoff, Rabinowitsch u. Konowalowa, B. 66, 621 [1933]; Orechoff, Norkina u. Gurewitsch, B. 66, 625 [1933].

Beschreibung der Versuche.

(Mitarbeitet von G. Lazurewsky.)

Darstellung der Roh-alkaloide.

15 kg trockner, grobgemahlener Blätter von Ammodendron Conolly wurden mit 10-proz. Ammoniak angefeuchtet und mit Äthylenchlorid erschöpfend perkoliert. Die Auszüge wurden mit insgesamt 8 l 3-n. Salzsäure ausgeschüttelt, die sauren Lösungen mit Pottasche gesättigt und zuerst 12-mal ausgeäthert und dann mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Der, nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibende Rückstand wurde mit 2 l Äther ausgekocht und die erhaltene Lösung mit dem Hauptauszug vereinigt. Nach dem Abdestillieren der mit Pottasche getrockneten ätherischen Lösung blieben 280 g (1.8%) eines dunkelgelben Öles zurück.

Trennung der Alkaloide: 245 g des erhaltenen Basen-Gemenges wurden im Vakuum destilliert, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

I) 80—160° (4 mm)	3 g
II) 160—185° (4 mm)	145 g
III) 185—200° (4 mm)	32 g
Rückstand	65 g

Die II. Fraktion ging bei nochmaliger Destillation größtenteils bei 165—167° (4 mm) über und bestand aus reinem Pachycarpin.

0.9913 g Sbst., in Alkohol zu 12.0 ccm gelöst, $l = 1$: $\alpha_D = +1.33^\circ$, $[\alpha]_D = +16.1^\circ$.

Zur Identifizierung wurde das Pikrat (in alkohol. Lösung) dargestellt. Es krystallisierte aus Alkohol-Aceton in gelben Nadelchen vom Schmp. 200—202° und gab mit Pachycarpin-Pikrat keine Schmelzpunkts-Depression. Außerdem wurde aus der Base das Jodmethylat (in Essigester-Lösung) dargestellt und in der früher beschriebenen Weise gereinigt. Es schmolz bei 236—238°; Mischprobe mit Pachycarpin-Jodmethylat 236—238°.

Aufarbeitung der III. Fraktion: Reindarstellung des Ammodendrins.

Die III. Fraktion erstarrte beim Stehen in der Kälte zu einer schwach gelblichen Krystallmasse. Sie wurde mit wenig kaltem Äther verrieben, abgesaugt und aus gewöhnlichem (wasser-haltigem) Äther umkrystallisiert. Das Ammodendrin scheidet sich in großen, farblosen Prismen vom Schmp. 73—74° aus. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Wasser und Äther, sehr schwer in Petroläther. Optisch inaktiv.

0.1131, 0.1100 g Sbst.: 0.2668, 0.2601 g CO₂, 0.0967, 0.0941 g H₂O. — 3.6929, 3.857 mg Sbst.: 0.392 ccm N (21°, 750 mm), 0.417 ccm N (24°, 755 mm). — 0.1891 g Sbst.: 8.40 ccm n_{10} -HCl (Methylrot).

$C_{12}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 63.66, H 9.74, N 12.39, M.-G. 226.
Gef. „ 64.34, 64.49, „ 9.57, 9.57, „ 12.28, 12.45, „ 225.2.

Beim Stehen im Vakuum verliert das Ammodendrin nichts an Gewicht, beim Trocknen bei 70—80° wird aber 1 Mol. Wasser abgespalten.

0.5692 g Sbst. verloren (bei 70—80°): 0.0460 g H₂O.

$C_{12}H_{20}N_2O + H_2O$. Ber. H₂O 7.96. Gef. H₂O 7.89.

Die getrocknete, wasser-freie Base schmilzt sehr unscharf gegen 50—60°.

0.1121 g Sbst.: 0.2833 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 3.171 mg Sbst.: 0.373 ccm N (23°, 746 mm). — 0.5232 g Sbst.: 25.05 ccm n_{10} -HCl (Methylrot).

$C_{12}H_{20}N_2O$. Ber. C 69.23, H 9.61, N 13.46, M.-G. 208.
Gef. „ 68.92, „ 9.18, „ 13.03, „ 208.9.

Die Salze des Ammodendrins mit Salz-, Schwefel- und Bromwasserstoffsäure stellen dicke Öle dar, die beim Stehen im Vakuum zu glas-artigen Massen eintrocknen, die an der Luft rasch zerfließen.

Jodhydrat: 0.5 g Ammodendrin wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit wäßriger Jodwasserstoffsäure neutralisiert. Beim Eindampfen auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens scheidet sich ein feinkrystallinischer Niederschlag aus. Nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, schmilzt das Jodhydrat bei 218—220°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aceton.

0.1932 g Sbst.: 5.75 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₁₂H₂₀N₂O, HJ. Ber. J 37.79. Gef. J 37.79.

Wendet man bei der Darstellung des Jodhydrats die doppelte Menge Säure an, so erhält man kein Di-jodhydrat, sondern das obige Mono-salz vom Schmp. 218—220°.

Perchlorat: Beim Versetzen einer wäßrigen Ammodendrin-Lösung mit einer gesättigten, wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung, fällt nach mehrstündigem Stehen das Perchlorat als krystallinischer Niederschlag aus. Nach einmaligem Umlösen aus Aceton schmilzt es bei 199—200°.

Methylierung des Ammodendrins.

6 g Ammodendrin wurden in 20 ccm Aceton gelöst, mit 6 ccm Jodmethyl versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen der Lösung auf die Hälfte fällt das *N*-Methyl-ammodendrin-Jodhydrat als farbloser, fein-krystallinischer Niederschlag aus, der aus Aceton-Alkohol (5:1) umkrystallisiert wird. Schmp. 183—185°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aceton.

0.2487 g Sbst.: 7.15 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₁₈H₂₂N₂O, HJ. Ber. J 36.28. Gef. J 36.51.

3 g des so erhaltenen Jodhydrats wurden mit 10-proz. Natronlauge behandelt und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Pottasche und Abdestillieren bleibt das *N*-Methyl-ammodendrin in Form eines hellgelben, rasch krystallinisch erstarrenden Öles zurück. Zur Reinigung wird es aus Petroläther (Sdp. 30—60°) umgelöst und so in farblosen Nadeln vom Schmp. 65—66° erhalten.

0.1060, 0.1097 g Sbst.: 0.2732, 0.2823 g CO₂, 0.0992, 0.1010 g H₂O. — 3.629, 3.857 mg Sbst.: 0.392 ccm N (21°, 750 mm), 0.417 ccm N (24°, 755 mm).

C₁₃H₂₂N₂O. Ber. C 70.27, H 9.91, N 12.61.

Gef. „ 70.29, 70.18, „ 10.47, 10.30, „ 12.17, 12.08.

Jodmethylat des *N*-Methyl-ammodendrins.

1 g Methyl-ammodendrin, 5 ccm Aceton und 1 ccm Jodmethyl werden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und das Aceton zur Hälfte abdestilliert. Das Jodmethylat fällt als farbloser Niederschlag aus, der nach dem Umlösen aus Aceton-Alkohol bei 163—165° schmilzt. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aceton.

0.1717 g Sbst.: 4.75 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₁₃H₂₂N₂O, CH₃J. Ber. J 34.88. Gef. J 35.13.

Benzoylierung des Ammodendrins.

Die Base wird in Wasser gelöst, mit 10-proz. Natronlauge und dann tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt. Das Benzoylderivat fällt dabei in Form eines dicken Öles aus, das von Äther leicht aufgenommen wird. Es gelang nicht, den Körper in krystallisiertem Zustande zu erhalten. In Säuren ist er vollkommen unlöslich.