

(s. u.) ab. Zusatz von etwas Zinnchlorür verhindert die Verfärbung, doch hinterlassen die Krystalle dann bei der Verbrennung einen zinnhaltigen Rückstand. Dasselbe beobachtet man bei der Darstellung der Verbindung aus dem Dichinon mit alkalischem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Auf die Elementaranalyse wurde daher verzichtet und ein weiterer Versuch in dieser Richtung bei der beschränkten, zur Verfügung stehenden Menge nicht angestellt. Die Verbindung zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt: Sie beginnt sich bei 190° unter Bräunung zu zersetzen, bei 250° ist sie schwarz.

Chinhydron¹⁰⁾.

Man trägt 0.2 g des festen Tetraoxy-binaphthyls in eine siedende Lösung von 0.2 g des Dichinons in Eisessig ein. Die sofort auftretende rotviolette Farbe wird in dem Maße dunkler, als das Tetraoxy-binaphthyl in Lösung geht. Nach dem Erkalten ist das Chinhydron in feinen, zu Büscheln vereinigten, schwarzvioletten, metallisch glänzenden Nadeln auskrystallisiert. Durch Umlösen aus Eisessig gereinigt, beginnt es sich, wie die Komponenten, bei etwa 200° zu zersetzen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 75.93, H 3.82.
Gef. „ 76.01, 75.88, „ 4.02, 4.03.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankt der eine von uns (Donat) für die gewährte Beihilfe wärmstens.

400. G. Menschikow und W. Rubinstein:

Über ein Alkaloid aus *Trichodesma incanum* D. C. (I. Mitteil.).

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts in Moskau.]
(Eingegangen am 7. Oktober 1935.)

Trichodesma incanum D. C., eine zur Familie der Borriginaceen gehörige Pflanze, ist in ganz Mittelasien verbreitet. Nachdem vorläufige Versuche gezeigt hatten, daß diese Pflanze Alkaloide enthält, führten wir eine Extraktion in größerem Maßstabe aus und erhielten dabei ungefähr 0.1% Roh-basen, aus denen sich lediglich ein Alkaloid in reinem Zustande gewinnen ließ, welches bei $160\text{--}161^\circ$ unt. Zers. schmilzt und die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}$ besitzt. Dieses neu isolierte Alkaloid, für das wir die Bezeichnung Trichodesmin vorschlagen, ist in der trocknen Pflanze in einer Menge von rund 0.075% vorhanden.

Die nähere Untersuchung des Trichodesmins zeigte, daß diese Base zwei Hydroxylgruppen enthält; sie liefert ein krystallisiertes Jodmethylat und reagiert in der Kälte nicht mit salpetriger Säure. Der Stickstoff des Trichodesmins besitzt somit tertiären Charakter. Der bedeutende Sauerstoff-Gehalt des Trichodesmin-Moleküls machte es sehr wahrscheinlich, daß es sich um einen Alkamin-ester handelte. In der Tat tritt beim Erhitzen des Alkaloids mit 10-proz. Natronlauge Verseifung unter Bildung folgender Reaktionsprodukte ein: einer ungesättigten Base der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, *rac.* Milchsäure (in Form des Chininsalzes isoliert) und schließlich

¹⁰⁾ vergl. das isomere Chinhydron von Fieser u. Peters, Journ. Amer. chem. Soc. 35, 793 [1931].

eines Ketons der Zusammensetzung $C_6H_{12}O$. Das basische Spaltungsprodukt, welches wir Trichodesmidin nennen, schmilzt bei der gleichen Temperatur (117—118.5°) wie das Heliotridin, das von dem einen von uns durch Verseifung des Heliotrins¹⁾ erhalten worden ist, aber sowohl die spez. Drehung (+5.0°) als auch die starke Schmelzpunkts-Depression bei der Mischprobe zeigt, daß diese beiden Substanzen verschieden sind.

Das Trichodesmidin läßt sich leicht nach Adams hydrieren und geht dabei in eine gesättigte, hydroxyl-haltige Base von der Zusammensetzung $C_8H_{15}ON$, das Oxy-trichodesmidan, über. In dieser Eigenschaft ähnelt das Trichodesmidin dem Retronecin, das G. Barger²⁾ unlängst durch Verseifung des Alkaloids Retrorsin erhalten hat. Ebenso sind der Schmelzpunkt (121—122°) und die spez. Drehung (+50.2°), wie sie von diesem Autor für das Retronecin angegeben worden sind, den entsprechenden Daten für das Trichodesmidin sehr ähnlich. Da wir kein Retronecin zur Verfügung hatten, so konnten wir die beiden Substanzen nicht direkt vergleichen, doch sind wir, auf Grund der Natur der Hydrierungs-Produkte, geneigt anzunehmen, daß die beiden Substanzen nicht identisch sind. Das durch Hydrierung des Retronecins erhaltene Produkt, von G. Barger Retronecanol genannt, wurde von ihm als nicht krystallisierendes Öl beschrieben, während das Oxy-trichodesmidan, das die gleiche Zusammensetzung besitzt, eine krystallisierte Substanz vom Schmp. 92—94° ist. Das Oxy-trichodesmidan wurde ferner mit dem Oxy-heliotridan³⁾ verglichen, das die gleiche Zusammensetzung besitzt und von dem einen von uns durch Reduktion des Heliotrins nach Adams erhalten worden ist; dabei zeigte es sich, daß auch diese beiden Basen verschieden sind. Oxy-trichodesmidan verliert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 1 Mol. Wasser und geht dabei in eine ungesättigte Base über, die bei 164—167° siedet. Die sehr beschränkte Menge Alkaloid, die uns zur Verfügung stand, ermöglichte es uns nicht, diese Base genau zu charakterisieren.

Um das sauerstoff-freie, gesättigte Skelett des Trichodesmidins mit dem Skelett des Heliotridins⁴⁾ zu vergleichen, wurde die vorher erwähnte ungesättigte Base nach Adams hydriert. Da wir nur eine sehr geringe Menge gesättigter Base erhielten, so konnten wir aus ihr lediglich das Pikrat und Jodmethylat darstellen, die sich mit den entsprechenden Salzen des Heliotridins identisch erwiesen. Man kann also mit großer Wahrscheinlichkeit als bewiesen ansehen, daß sich Trichodesmidin und Heliotridin durch die Stellung der Hydroxyle, und vielleicht auch durch die der Doppelbindung, unterscheiden, daß sie aber ein und dasselbe Kohlenstoff-Skelett besitzen.

Das Keton, welches bei der Verseifung des Trichodesmins entsteht, siedet bei 116° und liefert ein Semicarbazon vom Schmp. 133—134°. Diese Konstanten, sowie die Analyse des Semicarbazons entsprechen am ehesten denen des Methyl-isobutyl-ketons. Zum Vergleich wurde dieses von uns aus Acetessigester und Isobutylbromid hergestellt und die vollständige Identität beider festgestellt. Das Methyl-isobutyl-keton konnte bei der Verseifung des Trichodesmins nur infolge einer Keton-Spaltung der entsprechenden β -Keton-säure entstanden sein; als Säuren, die dieses Keton

¹⁾ B. 65, 974 [1932].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 11.

³⁾ B. 68, 1051 [1935]

⁴⁾ B. 66, 875 [1933].

liefern könnten, kommen entweder die α -Isopropyl-acetessigsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, oder die Isovaleryl-essigsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, in Betracht. Vorläufig läßt sich zwischen beiden keine Auswahl treffen.

Wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Alkaloids wurde die Milchsäure nicht in freier Form, sondern als Chininsalz vom Schmp. 165—166° gewonnen und letzteres durch die Mischprobe mit dem Chininsalz der *racem.* Milchsäure identifiziert.

Das Trichodesmin stellt somit einen komplizierten Ester des zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Trichodesmidins und zweier Säuren dar, von denen die eine *racem.* Milchsäure ist, während es sich bei der anderen um α -Isopropyl-acetessigsäure oder um Isovaleryl-essigsäure handelt. Vorläufig läßt sich kein bestimmter Schluß über die Verteilung dieser Säuren im Molekül ziehen, d. h. ob nämlich beide Säuren die Hydroxylgruppen des Trichodesmidins verestern, oder ob eine von ihnen die Hydroxylgruppe der anderen verestert; da aber Trichodesmin mit Eisenchlorid keine Färbung gibt, so kann man vermuten, daß die Milchsäure das enolische Hydroxyl der tautomeren Form der β -Keton-säure verestert hat. Die Untersuchung des Trichodesmins und ebenso die seiner Verseifungsprodukte wird von uns fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Extraktion und Reinigung des Trichodesmins.

20 kg der getrockneten und gemahlene Pflanze wurden mit 95-proz. Alkohol, der 1% Ammoniak enthielt, im Perkolator ausgezogen. Die Extraktion wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe (50 ccm) nach dem Abdestillieren des Alkohols und der Behandlung mit 2-proz. Salzsäure mit Silico-wolframsäure nur noch eine schwache Trübung gab. Im ganzen wurden ungefähr 150 l Alkohol verbraucht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols auf dem Wasserbade blieb eine schwarze Masse zurück, die unter energischem Schütteln mit 3-proz. Salzsäure behandelt wurde, worauf die Lösung von der schwarzen verharzten Masse abfiltriert und diese noch 2-mal mit 1-proz. Salzsäure gewaschen wurde. Die erhaltene saure Lösung wurde 2-mal mit Chloroform extrahiert, dann mit 25-proz. Ammoniak behandelt, bis dessen Geruch deutlich wahrnehmbar war, und neuerdings 4-mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Auszüge wurden filtriert und dann aus ihnen das Chloroform auf dem Wasserbade vollständig abdestilliert. Es blieben rund 20 g eines braunen Öls zurück, das teilweise krystallisierte. Dieses Öl wurde mit einem Gemisch aus 25 Tln. Petroläther und 15 Tln. Aceton erwärmt, die heiße Lösung vom ungelösten Harz abgegossen und dann mit 3 g Tierkohle gekocht. Nachdem von der Kohle abfiltriert und abgekühlt worden war, fiel das Trichodesmin in Form von schwach gelb gefärbten, prismatischen Krystallen aus, die zur vollständigen Reinigung 2-mal aus der 5-fachen Menge Aceton umgelöst wurden. Nach dem zweiten Umkrystallisieren schied sich das Trichodesmin in Form von vollständig farblosen Prismen aus, die bei 160—161° unt. Zers. schmolzen. Im ganzen wurden 14 g Alkaloid erhalten. Die Base ist sehr schwer löslich in Benzol und Äther, bedeutend leichter in Wasser und Aceton, sehr gut in Alkohol und Chloroform; die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus stark alkalisch. Trichodesmin entfärbt eine Lösung von Permanganat in verd. Schwefelsäure augenblicklich.

Die Drehung wurde in 10-proz. alkohol. Lösung bestimmt: $[\alpha]_D = +38^\circ$ ($l = 1$).

0.1584, 0.1640 g Sbst.: 0.3555, 0.3681 g CO₂, 0.1090, 0.1134 g H₂O. — 5.089 mg Sbst.: 0.186 ccm N (10^o, 748 mm). — 10.463 mg Sbst.: 1.32 ccm CH₄ (12.5^o, 757 mm) (Zerewitinoff). — 0.2676 g Sbst. verbraucht. 7.55 ccm *n*₁₀-HCl (Methylrot).

C₁₈H₂₇O₆N. Ber. C 61.16, H 7.70, N 3.97, 2 OH 9.6, Mol.-Gew. 353.
Gef. „ 61.16, 61.20, „ 7.70, 7.74, „ 4.29, „ 9.2, „ 354.

Jodmethylat: 1 g Trichodesmin, 1 g Jodmethyl und 7 ccm Methanol wurden 30 Min. am Rückfluß-Kühler gekocht; die alkalische Reaktion der Lösung war an diesem Zeitpunkt verschwunden. Aus der abgekühlten Lösung schied sich das Jodmethylat in Form von Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol bei 202^o unt. Zers. schmolzen. Das Jodmethylat ist in Wasser sehr leicht löslich, etwas weniger in Alkohol und unlöslich in Äther.

0.2450 g Sbst.: 4.9 ccm *n*₁₀-AgNO₃.

C₁₈H₂₉O₆N, CH₃J. Ber. J 25.63. Gef. J 25.37.

Verseifung des Trichodesmins.

10 g Alkaloid wurden in 100 ccm 10-proz. Natronlauge aufgenommen und die Lösung 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückfluß-Kühler, auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei war zu beobachten, wie sich ein leichtes Öl abschied, das auf der Oberfläche der wäßrigen Lösung schwamm. Nach dem Abkühlen wurde das Öl mit einer geringen Menge Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet, der Äther unter Verwendung eines Dephlegmators abdestilliert und das zurückgebliebene gelbe Salz bei gewöhnlichem Druck destilliert. So wurden 1.8 g eines farblosen Öls erhalten, das optisch inaktiv war, einen angenehmen, frucht-artigen Geruch besaß und bei 115.5—116^o siedete.

Aus diesem Öl wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung das Semicarbazon bereitet, welches nach dem Umkrystallisieren aus Methanol in Form von plättchen-förmigen, in Wasser schwer löslichen Nadeln ausfiel, die bei 133 bis 134.5^o schmolzen.

0.1028, 0.1071 g Sbst.: 0.2008, 0.2098 g CO₂, 0.0881, 0.0905 g H₂O. — 2.314 mg Sbst.: 0.549 ccm N (24^o, 754 mm),

C₇H₁₃ON₃. Ber. C 53.44, H 9.63, N 26.76.
Gef. „ 53.27, 53.43, „ 9.59, 9.46, „ 26.48.

Das aus synthetischem Methyl-isobutyl-keton erhaltene Semicarbazon schmolz bei der gleichen Temperatur, und die Mischprobe zeigte keine Schmelzpunkts-Depression. Die alkalische Lösung, in der die Verseifung durchgeführt und aus der das Methyl-isobutyl-keton isoliert worden war, wurde mit 10-proz. Salzsäure kongo-sauer gemacht (dabei machte sich starker Geruch nach einer Fettsäure bemerkbar, die sich infolge einer teilweisen Säure-Spaltung der β -Keton-säure gebildet hatte) und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die erhaltene krystallisierte Masse wurde mehrfach mit Äther behandelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Glaubersalz und dem Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl zurück, das die Farbenreaktionen mit Guajacol und Kodein gab, die für Milchsäure kennzeichnend sind. Aus diesem Öl wurde in alkohol. Lösung das Chininsalz gewonnen, das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton das Aussehen von langen, seiden-artigen Nadeln besaß, die bei 165—166^o schmolzen und keine

Schmelzpunkts-Depression nach dem Vermischen mit dem Chininsalz der *racem.* Milchsäure zeigten.

Die krystallinische Masse, die nach dem Behandeln mit Äther zurückgeblieben war, wurde 3-mal mit absol. Alkohol ausgezogen. Die alkohol. Lösung wurde vom Kochsalz abfiltriert und auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen eingeeengt, worauf sich nach dem Abkühlen die plättchenförmigen Krystalle des salzsauren Trichodesmidins abschieden. Es wurden 4.5 g an rohem Salz erhalten. Um aus diesem die freie Base zu gewinnen, wurde es mit 25 ccm 1-*n.* Natronlauge behandelt. Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit siedendem absol. Alkohol ausgezogen. Nachdem die alkohol. Lösung vom Kochsalz abfiltriert worden war, wurde der Alkohol abdestilliert und die zurückgebliebene krystallisierte Masse einigemal aus Aceton umgelöst. So wurden 2.5 g weiße, große, prismatische Krystalle erhalten, die bei 117 bis 118.5° schmolzen. Die Base ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Äther und Benzol; sie entfällt eine Lösung von Permanganat in 10-proz. Schwefelsäure augenblicklich.

Die Drehung wurde in 10-proz. Methanol-Lösung bestimmt: $[\alpha]_D = +50^\circ$ ($l = 1$).
0.1505 g Sbst.: 0.3418 g CO₂, 0.1131 g H₂O. — 4.221 mg Sbst.: 0.332 ccm N (18°, 759 mm).

C₈H₁₃O₂N. Ber. C 61.90, H 8.44, N 9.03.

Gef. „ 61.94, „ 8.41, „ 9.07.

Das Pikrat erhält man durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lange, gelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 142—143.5° schmelzen.

2.316 mg Sbst.: 0.302 ccm N (20°, 749 mm).

C₈H₁₃O₂N · C₃H₂(OH)(NO₂)₃. Ber. N 14.58. Gef. N 14.71.

Reduktion des Trichodesmidins nach Adams.

2 g Trichodesmidin wurden in 10 ccm Wasser aufgelöst, 15 ccm 1-*n.* Salzsäure und der Katalysator (aus 0.5 g H₂PtCl₆) zugesetzt und die Lösung dann unter geringem Überdruck in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Im Verlaufe von 3 Stdn. wurden ungefähr 600 ccm Wasserstoff verbraucht, worauf die Absorption aufhörte. Die Lösung wurde vom Platin abfiltriert, mit 30-proz. Natronlauge gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit Pottasche getrocknet. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Masse krystallisierte rasch und wurde aus trockenem Petroläther umgelöst. Hierbei wurden 1.3 g weiße, hygroskopische, nadelförmige Krystalle erhalten, die bei 92—94° schmolzen. Die Base ist in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln gut löslich, am wenigsten in Petroläther; sie wirkt auf eine Lösung von Permanganat in 10-proz. Schwefelsäure nicht ein.

0.1151 g Sbst.: 0.2879 g CO₂, 0.1095 g H₂O. — 3.818 mg Sbst.: 0.333 ccm N (21°, 751 mm).

C₈H₁₅ON. Ber. C 68.00, H 10.76, N 9.93.

Gef. „ 68.21, „ 10.65, „ 9.84.

Das Pikrat wurde durch Vermischen der alkohol. Lösungen von Base und Pikrinsäure erhalten: Kleine, gelbe Nadeln aus Alkohol, die bei 211.5—212.5° unt. Zers. schmolzen.

2.569 mg Sbst.: 0.340 ccm N (21.5°, 762 mm).

C₈H₁₅ON · C₆H₂(OH)(NO₂)₃. Ber. N 15.14. Gef. N 15.12.

Wasser-Abspaltung aus dem Oxy-trichodesmidan und Reduktion der ungesättigten Base nach Adams.

1 g Oxy-trichodesmidan wurde in 5 g konz. Schwefelsäure gelöst und 2 Stdn. im Ölbad auf 165—170° erhitzt. Die Lösung, die sich stark dunkel gefärbt hatte, wurde nach dem Abkühlen in Eiswasser gegossen und dann mit 30-proz. Natronlauge gesättigt, wobei mit Eiswasser gekühlt wurde. Die in Form eines Öles ausgeschiedene Base wurde mit Wasserdampf destilliert, die übergegangene farblose Lösung mit 30-proz. Natronlauge gesättigt und mit Äther ausgezogen. Nachdem die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet war, wurde der Äther unter Benützung eines Dephlegmators abdestilliert und das zurückgebliebene, schwach gelbe Öl unter gewöhnlichem Druck abdestilliert. So wurden 0.45 g eines farblosen Öles erhalten, das einen unangenehmen, basen-artigen Geruch besaß und bei 164—167° siedete. Die Base reduzierte eine Lösung von Permanganat in verd. Schwefelsäure augenblicklich.

Die Lösung von 0.4 g der so gewonnenen Base in 20 ccm 1-proz. Salzsäure wurde mit dem Katalysator (aus 0.3 g H_2PtCl_6) versetzt und unter geringem Überdruck 3 Stdn. in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die am Anfang zu beobachtende Absorption des Wasserstoffs war an diesem Zeitpunkt zu Ende. Die Lösung wurde vom Platin abfiltriert, mit 30-proz. Natronlauge gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther unter Verwendung eines Dephlegmators abdestilliert war, wurde das zurückgebliebene Öl bei gewöhnlichem Druck destilliert. So wurden 0.3 g eines farblosen Öls erhalten, welches Permanganat in verd. Schwefelsäure nicht angriff und bei 165—169° siedete.

Das Pikrat wurde durch Vermischen der alkohol. Lösungen von Base und Pikrinsäure erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser hatte es das Aussehen kleiner, gelber Nadeln, die sich in kaltem Alkohol und Wasser recht schwer lösten und bei 236° unt. Zers. schmolzen. Die mit dem Pikrat des Heliotridans angestellte Mischprobe zersetzte sich bei der gleichen Temperatur.

Das Jodmethylat wurde in Methanol-Lösung erhalten, aus der es, nachdem der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert war, mit absol. Äther als gelb gefärbter, krystallisierter Niederschlag abgeschieden wurde. Das Rohprodukt wurde in wenig Methanol aufgenommen und die Lösung allmählich mit absol. Äther versetzt. Hierbei fiel das Jodmethylat in Form leicht gelb gefärbter, in Alkohol und Wasser sehr gut löslicher Nadeln aus, die oberhalb 300° verkohlten, ohne zu schmelzen. Das auf gleiche Weise frisch hergestellte Jodmethylat des Heliotridans verkohlte bei derselben Temperatur.
