

Tagen nicht über 0.1% an Polymeren enthielten. Wurde nun einer der Ester in Nickeleprouvetten bei Gegenwart von Glaspulver auf 100° erwärmt, so trat auch hier alsbald, wenn auch recht unregelmäßig, in einigen Fällen Polymerisation ein — als besonders wirksam erwies sich ein Zusatz von reinstem festen Natriumsilikat —, so daß wir gezeigt zu haben glauben, daß es der Einfluß des Glases ist, welcher bei den Estern die Polymerisation hervorruft⁶⁾. Bei Styrol hingegen, welches sich, wie Hr. Walter Jorde gezeigt hatte, als ziemlich gleichgültig gegen verschiedenes Glasmaterial zeigt, konnten wir auch in Nickeleprouvetten Polymerisation feststellen und eine seinerzeit von uns⁷⁾ in Glas bei 98° erhaltene Polymerisationskurve befriedigend reproduzieren; ob ein katalytischer Einfluß des Nickels auf die Ester-Polymerisation besteht, wird noch untersucht.

Da es sowohl von theoretischem als auch von praktischem Interesse scheint, die Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufes bei verschiedenen Substanzen vom Gefäßmaterial kennen zu lernen, sind Reihen-Untersuchungen über dieses Gebiet bei uns im Gange.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Polymerisation ungesättigter Ester in Glasgefäßen ziemlich rasch, aber ganz unregelmäßig, vor sich geht und weitgehend durch Art und Vorbehandlung des Glases beeinflußt wird; werden als Reaktionsgefäße Eprouvetten aus Rein-Nickel verwendet, dann tritt bei 100° auch nach Tagen noch keine merkliche Polymerisation ein, wohl aber bei Zusatz von Glaspulver sowie besonders von Natriumsilikat. Bei Styrol konnte dieses unterschiedliche Verhalten nicht festgestellt werden. Für diese Erscheinungen ist wohl das Alkali des Glases verantwortlich, demgegenüber ja bekanntlich Ester sehr stark, Kohlenwasserstoffe gar nicht empfindlich sind.

Hrn. Prof. Dr. H. Mark danken wir bestens für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine liebenswürdige Unterstützung.

205. G. Menschikoff und Jekaterina Schdanowitsch: Über die Alkaloide von *Heliotropium lasiocarpum*, V. Mitteil.: Über *Lasiocarpin*.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau*.)
(Eingegangen am 6. April 1936.)

In der I. Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ beschrieb der eine von uns unter der Bezeichnung „*Lasiocarpin*“ ein Alkaloid von der Bruttoformel $C_{21}H_{33}O_7N$. Da die Pflanze nur etwa 0.02% der Base enthält, so konnten wir das Alkaloid erst jetzt, nachdem uns genügende Mengen davon zur Verfügung standen, einer eingehenden Untersuchung unterziehen.

Durch Verseifung des *Lasiocarpins* mit siedender Natronlauge erhielten wir als Hydrolysen-Produkte eine Base $C_8H_{13}O_2N$, die sich mit dem bei der Hydrolyse des *Heliotrins* erhaltenen *Heliotridin* identisch erwies, und eine ungesättigte Säure $C_5H_8O_2$, die nach ihrem Schmelzpunkt (44—45°) und ihren anderen Eigenschaften identisch mit *Angelicasäure*

⁶⁾ vergl. dagegen: H. Staudinger u. A. Schwalbach, A. 488, 32 [1931].

⁷⁾ H. Mark u. R. Raff, Ztschr. physikal. Chem. (B) 31, 275 [1936].

*) Abteilungs-Vorsteher A. Orechhoff.

¹⁾ B. 65, 974 [1932].

war. Andere Verseifungsprodukte konnten wir bei der Hydrolyse mit Laugen nicht nachweisen.

Bei der Reduktion des Dibenzoesäure-esters von Heliotridin nach Adams geht, wie der eine von uns nachgewiesen hat¹⁾, außer der Reduktion der im Heliotridin vorhandenen Doppelbindung, noch eine Reduktion an einem der beiden veresterten Hydroxyle vor sich, und man erhält den Benzoesäure-ester des Oxy-heliotridans und freie Benzoesäure.

In der Vermutung, daß die Reaktion beim Lasiocarpin analog verlaufen würde, unterzogen wir auch dieses Alkaloid einer Hydrierung nach Adams. Ein Molekül Lasiocarpin absorbierte 6 Atome Wasserstoff; als Hydrierungs-Produkte erhielten wir 2 Substanzen: eine nicht krystallisierende Base $C_{13}H_{23}O_2N$ und eine Säure $C_8H_{16}O_5$ vom Schmp. 95—97°.

Das basische Spaltungsprodukt wurde durch Kochen in alkalischer Lösung hydrolytisch gespalten, und zwar in Oxy-heliotridan und Methyl-äthyl-essigsäure (letztere bildete sich auf Grund der Reduktion der Angelicasäure); es handelte sich also um den Methyl-äthyl-essigsäure-ester des Oxy-heliotridans. Das saure Spaltungsprodukt, das wir als Lasiocarpinsäure bezeichnen, ist eine starke einbasische Säure, die 2 Hydroxyle und eine Methoxygruppe enthält. Nach dem Wasserstoffgehalt stellt die Lasiocarpinsäure eine gesättigte aliphatische Säure dar.

Durch Vergleich der Anzahl der Wasserstoffatome in den durch hydrolytische Spaltung des Lasiocarpins erhaltenen Produkten (Heliotridin $C_8H_{13}O_2N$ und Angelicasäure) mit der Zahl der Wasserstoffatome im Alkaloid selbst, kommt man zu der Feststellung, daß die Lasiocarpinsäure sich bei der Hydrierung des Alkaloids nach Adams nicht ändert, d. h., daß das leicht reduzierbare Hydroxyl im Lasiocarpin mit der Säure $C_8H_{16}O_5$ verestert ist. Diese Schlußfolgerung wird auch durch die Menge des bei der Reduktion absorbierten Wasserstoffs bestätigt.

So unterscheidet sich das Lasiocarpin, das bei der Hydrolyse denselben Amino-alkohol, Heliotridin, gibt, wie das Hauptalkaloid der Pflanze, Heliotrin, von diesem durch die Säuren, die diesen Amino-alkohol verestern. Im Heliotrin ist nur ein Hydroxyl des Heliotridins verestert; und zwar mit Heliotrinsäure, das zweite aber frei, im Lasiocarpin sind beide Hydroxyle mit verschiedenen Säuren verestert, von denen die eine Angelicasäure und die andere eine Säure von unbekannter Struktur ist, die von uns Lasiocarpinsäure genannt wurde.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung dieser Alkaloide fortzusetzen.

Beschreibung der Versuche.

Verseifung des Lasiocarpins.

10 g Alkaloid wurden in 350 ccm 2-proz. Natronlauge gelöst und $1\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit 10-proz. Salzsäure kongo-sauer gemacht und ausgeäthert. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung erhielt man nach dem Verdunsten des Äthers mit Hilfe eines Dephlegmators eine gelbliche Masse (etwa 2 g), die beim Aufbewahren in langen Nadeln krystallisierte. Durch

¹⁾ B. 68, 1051 [1935].

Umlösen aus Wasser wurden farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 44—45° erhalten.

0.1080, 0.1058 g Sbst.: 0.2375, 0.2333 g CO₂, 0.0782, 0.0782 g H₂O. — 0.087 g Sbst. verbraucht. 8.7 ccm *n*₁₀-NaOH (Phenolphthalein).

C ₅ H ₈ O ₄ .	Ber. C 60.0,	H 8.1,	Mol.-Gew. 100.
	Gef. „ 59.97, 60.14,	„ 8.10, 8.27,	„ 100.

Die erhaltene Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig, durch längeres Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird sie in eine Säure mit dem Schmp. 62—64° (Tiglinsäure) umgelagert.

Die nach der Ätherextraktion verbleibende saure Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand einige Male mit absol. Alkohol ausgezogen, die alkohol. Lösung vom Kochsalz abfiltriert und auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Es schieden sich beim Abkühlen plattenförmige Krystalle aus, die abgesaugt und mit absol. Alkohol gewaschen wurden. Nach Umlösen aus absol. Alkohol wurden etwa 2 g farblose, stark hygroskopische Plättchen erhalten, die bei 122—124° schmolzen. Eine Mischprobe mit dem Chlorhydrat des Heliotridins zeigte keine Depression. Aus dem Chlorhydrat wurde wie beim Heliotridin⁹⁾ die Base dargestellt, die genau dieselbe optische Drehung zeigte, wie das Heliotridin. Eine Mischprobe der beiden Basen zeigte keine Depression. Die alkohol. Mutterlauge des Chlorhydrates wurde im Vakuum eingedampft. Es verblieben etwa 4 g einer dunklen, nach Fettsäure riechenden, harzartigen Masse, aus der es nicht gelang, eine einheitliche Substanz zu isolieren.

Reduktion des Lasiocarpins nach Adams.

15 g Alkaloid wurden in 90 ccm *n*₂-Salzsäure gelöst und die Lösung nach Zugabe des Katalysators (aus 0.5 g H₂PtCl₆) bei einem kleinen Überdruck in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Im Laufe von 4 Stdn. wurden 2½ l Wasserstoff absorbiert, dann hörte die Absorption auf.

Die vom Platin abfiltrierte farblose Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Als Äther-Rest hinterblieben 5.7 g farbloses Öl, das beim Stehenlassen krystallisierte. Nach Umlösen aus Petroläther wurden farblose Nadeln vom Schmp. 95—97° erhalten.

0.208 g Sbst. in 11 ccm Alkohol (l = 1 dm): α_D: +0.2°, [α]_D: +10.6°.

0.1135, 0.1111 g Sbst: 0.2096, 0.7046 g CO₂, 0.0877, 0.0839 g H₂O. — 28.4, 29.2 mg Sbst.: 8.7, 8.98 ccm *n*₁₀-Na₂S₂O₃-Lsg. (Vieböck). — 8.9, 8.4 mg Sbst.: 3.12 ccm CH₄ (0°, 760 mm), 2.98 ccm CH₄ (0°, 760 mm) (Zerewitinoff). — 0.0612 g Sbst. verbraucht. 3.15 ccm *n*₁₀-NaOH (Phenolphthalein).

C₈H₁₆O₃.

Ber. C 49.98,	H 8.39,	OCH ₃ 16.14,	OH 26.56.
Gef. „ 50.36, 50.23,	„ 8.65, 8.45,	„ 15.81, 15.87,	„ 26.78, 27.10.
Mol.-Gew. ber. 192.1. — Mol.-Gew. gef. 194.2.			

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwerer in Petroläther. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer.

Die nach der Ätherextraktion verbliebene saure Lösung wurde unter sorgfältiger Kühlung mit 25-proz. Ammoniak stark alkalisch gemacht und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Der ätherische Extrakt hinterließ nach Trocknen mit Natriumsulfat etwa 7 g eines stark basischen Öls, das auch

⁹⁾ B. 65, 977 [1932].

bei längerem Aufbewahren nicht krystallisierte. Bei der Destillation der Base unter 8 mm ging fast alles bei 123—125° über. Es wurden 6 g eines farblosen, beim Stehenlassen rasch dunkelnden, viscosen Öls erhalten, das in Wasser schwer und in allen üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich war.

0.2860 g Sbst. in 11 ccm Alkohol ($l = 1$ dm): α_D : +0.1°, $[\alpha]_D$: +3.8°.

0.1052, 0.1108 g Sbst.: 0.2662, 0.2805 g CO₂, 0.0951, 0.1001 g H₂O. — 6.203 mg Sbst.: 0.328 ccm N (13.5°, 754 mm).

C₁₁H₁₁O₂N. Ber. C 69.26, H 10.30, N 6.22.
Gef. „ 69.01, 69.04, „ 10.12, 10.10. „ 6.29.

Pikrat: Wurde durch Mischen von alkohol. Lösungen der Base und Pikrinsäure erhalten. Aus Alkohol gelbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmp. 157—159°.

3.141 mg Sbst.: 0.333 ccm N (16.5°, 770 mm).

C₁₃H₁₃O₂N, C₆H₇O₇N₃. Ber. N 12.33. Gef. N 12.49.

5 g der Base wurden in 50 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge gelöst und die Lösung 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit 10-proz. Salzsäure kongo-sauer gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und unter Verwendung eines Dephlegmators eingedampft. Es verblieben 2 g eines unangenehm riechenden Öles, das bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck fast völlig bei 174—175° überging. Die nach der Ätherextraktion erhaltene saure Lösung wurde mit 40-proz. Natronlauge gesättigt und ausgeäthert. Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und Abdampfen hinterblieben 2.7 g einer krystallisierten Masse, die sich in allen ihren Eigenschaften, sowie in den Eigenschaften des aus ihr erhaltenen Pikrates als identisch mit Oxy-heliotridan erwies.

206. Bogusław Bobrański: Über den 4-Oxy-chinolin-aldehyd-(3); mit einem Beitrag zur Darstellung von 4-Oxy-chinolin (Kynurin).

[Aus dem Laborat. für Pharmazeut. Chemie d. Universität Lwów, Polen.]
(Eingegangen am 8. April 1936.)

Von den Oxy-chinolin-o-aldehyden sind bisher zwei bekannt, nämlich der von mir gewonnene 6-Oxy-chinolin-aldehyd-(5)¹⁾ und der von Rajendra Nath Sen und Susil Kumar Ray dargestellte 8-Oxy-chinolin-aldehyd-(7)²⁾. In diesen beiden Verbindungen ist die Aldehyd-Gruppe in dem Benzolkern enthalten. Es lag nahe, auch das 4-Oxy-chinolin (Kynurin) der Reimer-Tiemannschen Reaktion zu unterwerfen, um so zu einem Aldehyd zu gelangen, welcher die Aldehyd-Gruppe im Pyridinkern enthält, und die Eigenschaften dieser neuen Verbindung zu untersuchen.

Das dazu nötige Kynurin stellt eine ziemlich schwer zugängliche Substanz vor. Von den Synthesen, die zur Darstellung dieser Verbindung ge-

¹⁾ B. Bobrański, Journ. prakt. Chem. [2] **184**, 141—152 [1932]; Roczn. Chem. **12**, 609—620 [1932].

²⁾ Journ. Indian chem. Soc. **9**, 178 [1932].