

0.05 g Ayapin wurden mit 0.07 g Phloroglucin und 2 ccm einer Mischung von 6 Vol. konz. Schwefelsäure mit 10 Vol. Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurden weitere 2 ccm der genannten Schwefelsäure zugesetzt und noch 1 Stde. erhitzt. Nun wurde mit 200 ccm Wasser aufgekocht, filtriert und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde mit 200 ccm Wasser ausgekocht und die Lösung mit Äther extrahiert. Die so erhaltene phenolische Verbindung ging bei 200—240°/0.02 mm über. Schmp. im Vak.-Röhrchen nach Umlösen aus Äther unter Druck: 265—267°. Dieses Äsculetin wurde bei Gegenwart von Methylalkohol mit überschüss. Diazomethan methyliert, eingedampft und bei 200—240°/0.02 mm (Luftbad) übergetrieben. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther unter Druck lag der Schmp. im Vak.-Röhrchen bei 141—142°. Im Gemisch mit Äsculetin-dimethyläther (Schmp. 141—142°) trat keine Depression des Schmp. ein.

#### Synthese von Ayapin.

1.78 g Äsculetin wurden mit 20 ccm Methylalkohol, 2 ccm Methylenjodid und 5 ccm einer Lösung von 5 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol 3 Tage gekocht, zur Trockne gebracht und mit Chloroform ausgekocht. Die klar filtrierte Chloroform-Lösung wurde mit 2-proz. Sodalösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 170°/0.02 mm übergetrieben, dann bei 160—170° redestilliert. Schmp. 231—232° im Vak.-Röhrchen. Nach dem Umlösen aus Chloroform-Äther war der Schmp. unverändert. Im Gemisch mit Ayapin keine Depression. Ausb. 0.164 g.

### 131. Ernst Späth und Friederike Keszler: Über das Vorkommen von *d,l*-Nor-nicotin, *d,l*-Anatabin und *l*-Anabasin im Tabak (XII. Mitteil. über Tabak-Alkaloide).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]  
(Eingegangen am 8. März 1937.)

In den Perchloraten von *d*- und *l*-Nor-nicotin fanden wir<sup>1)</sup> Salze, welche uns die Darstellung der optisch einheitlichen Antipoden des Nor-nicotins ermöglichten. Unser reines *l*-Nor-nicotin besaß die Drehung  $[\alpha]_D^{23}$ : —88.8°; da in einer älteren Arbeit von M. Ehrenstein<sup>2)</sup> die Drehung dieser Base mit —17.7° gefunden wurde, und da auch wir festgestellt haben, daß das rohe Nor-nicotin der Tabaklauge wesentlich niedriger dreht als dem optisch reinen Alkaloid zukommt, mußte dem Roh-Nornicotin eine Base beigemischt sein, welche vom *l*-Nor-nicotin nur schwierig zu trennen war. Als ein solches Begleitalkaloid war in erster Linie das *d, l*-Nor-nicotin in Betracht zu ziehen.

Um diese Frage zu klären, wurde die methylalkohol-ätherische Mutterlauge, die wir<sup>1)</sup> bei der seinerzeitigen Darstellung des *l*-Nor-nicotin-diperchlorates erhalten hatten, auf die freie Base verarbeitet, die das *d, l*-Nor-nicotin enthalten konnte. Sie wurde zunächst mit *l*-6.6'-Dinitro-2.2'-diphensäure<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> E. Späth u. E. Zajic, B. 68, 1667 [1935]; E. Späth, C. St. Hicks u. E. Zajic, B. 69, 250 [1936].

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. 269, 627 [1931].

<sup>3)</sup> E. Späth u. F. Keszler, B. 69, 2725 [1936].

umgesetzt und damit der Hauptteil des noch vorhandenen *l*-Nor-nicotins abgeschieden. Aus der nur mehr schwach linksdrehenden Base aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von *d*-6.6'-Dinitro-2.2'-diphensäure eine schwach rechtsdrehende Base erhalten. Nun wurden die aus den Salzen mit den beiden Dinitro-diphensäuren erhaltenen links- und rechtsdrehenden, aber optisch unreinen Basen in einem solchen Mengenverhältnis vermischt, daß ein vollkommen inaktives Produkt entstand. Aus dieser Base erhielten wir in ausgezeichneter Ausbeute ein einheitliches, inaktives 2.4-Dinitro-benzoyl-Derivat vom Schmp. 159—160°. Die gleiche Verbindung entstand aus unzweifelhaftem *d, l*-Nor-nicotin, das wir durch Vermischen von gleichen Teilen von reinstem *d*- und *l*-Nor-nicotin dargestellt hatten. Beide Verbindungen zeigten den gleichen Schmelz- und Mischschmelzpunkt und waren auch in den sonstigen Eigenschaften identisch.

Es ist uns damit gelungen, *d, l*-Nor-nicotin in Form eines einheitlichen Derivates aus dem rohen *l*-Nor-nicotin und daher auch aus der Tabaklauge abzuschneiden. Wir müssen demnach annehmen, daß im Tabak neben dem *l*-Nor-nicotin auch das Racemat dieser Base vorhanden ist. Nun wäre zu entscheiden, ob das *d, l*-Nor-nicotin durch Racemisierung des *l*-Nor-nicotins entstanden oder ob es als solches in der Pflanze gebildet worden ist. Zur Prüfung dieser Frage haben wir die Racemisierung des *l*-Nor-nicotins durch Säuren und Basen untersucht. Erhitzt man *l*-Nor-nicotin in 10-proz. wäßr. Salzsäure oder in 10-proz. wäßr. Kalilauge 48 Stdn. auf 100°, so geht die Drehung nur um etwa 1—2% zurück. Da bei der Herstellung der Tabaklauge im Vakuum eingedickt wurde und unsere Trennungsoperationen unter milden Bedingungen durchgeführt wurden, ist nicht anzunehmen, daß hierbei eine so weitgehende Racemisierung eingetreten ist. Es scheint also nicht ausgeschlossen, daß die Tabakpflanze imstande ist, neben *l*-Nor-nicotin auch dessen Racemat aufzubauen. Zur Klärung dieser Frage wird es notwendig sein, frische Tabakpflanzen verschiedener Herkunft auf das Vorkommen von *l*-Nor-nicotin und *d, l*-Nor-nicotin zu prüfen.

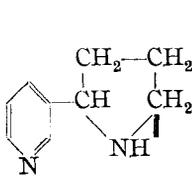
In einer Probe deutschen Tabaks, die wir Hrn. Prof. P. Koenig, Forchheim, verdanken, fanden wir fast ausschließlich optisch reines *l*-Nor-nicotin mit  $[\alpha]_D^{25}$ : —88.78°, während wir früher für diese Base  $[\alpha]_D^{25}$ : —88.8° bestimmt hatten. Es ist ferner bemerkenswert, daß das *d*-Nor-nicotin der australischen *Duboisia Hopwoodii* F. v. Muell. mehr als die Hälfte racemisiert ist.

Auch das rohe Anatabin zeigte eine erheblich geringere Drehung, als die reine *l*-Form aufwies. Um festzustellen, welche Base die Drehung herabsetzt, haben wir das Diperchlorat aus wenig Wasser krystallisieren lassen. Das hierbei abgeschiedene Salz (Mutterlauge P) schmolz nach mehrfachem Umlösen bei 129—130° und lieferte eine völlig inaktive Base. Während beim Nor-nicotin durch Perchloratbildung und Krystallisation aus Methylalkohol-Äther die reine optisch aktive Form abgetrennt wurde, schied sich im vorliegenden Fall aus Wasser das Perchlorat der inaktiven Base aus, sodaß das optisch aktive Anatabin angereichert in Lösung verblieb.

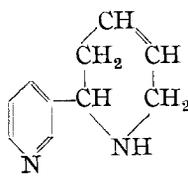
Zur Charakterisierung der inaktiven Base, die durch das Perchlorat aus dem rohen Anatabin gewonnen worden war, wurden das Dipikrat (Schmp. 201—201.5°), Trinitro-*m*-kresolat (Schmp. 140—141°) und das Dipikrolonat (Schmp. 233—235°) dargestellt. Die Bruttoformel der Base war  $C_{10}H_{12}N_2$ . Da die Dichte und die molare Refraktion den charakteristischen Werten für das *l*-Anatabin sehr nahe lagen, konnte angenommen werden, daß unsere inaktive

Base das *d, l*-Anatabin vorstellte. Um diese Vermutung zu beweisen, haben wir die Base mit Pd dehydriert und dabei das erwartete 2,3'-Dipyridyl erhalten, das als Dipikrat identifiziert wurde. Daß auch die Doppelbindung im Piperideinring in der gleichen Lage vorhanden war wie im *l*-Anatabin, folgte aus der Oxydation des Benzoyl-Produktes der inaktiven Base, welche neben Benzoesäure und Nicotinsäure Hippursäure ergab. Zur Bestätigung der durch diese Ergebnisse sichergestellten Konstitution unserer racemischen Base als *d, l*-Anatabin haben wir die Spaltung mit *d*- und *l*-6.6'-Dinitro-2.2'-diphensäure durchgeführt. Mit *l*-Dinitro-diphensäure wurde ein Salz erhalten (Mutterlauge M), welches eine Base von der spezif. Drehung  $[\alpha]_D: -54^\circ$  lieferte. Aus dieser Base wurde über das Perchlorat der Hauptteil des beigemengten Racemats abgetrennt. Nach neuerlicher Darstellung des *l*-Dinitro-diphenats wurde *l*-Anatabin gewonnen, das fast die richtige Drehung besaß, nämlich  $[\alpha]_D: -172.1^\circ$ . Nun wurde daraus das *p*-Nitro-benzoyl-Produkt dargestellt, dessen Drehwert mit  $[\alpha]_D^{15}: -174.5^\circ$  bestimmt wurde. Reines *p*-Nitro-benzoyl-*l*-anatabin zeigte  $[\alpha]_D: -176.1^\circ$ . Der Schmp. lag bei beiden Stoffen bei 101—102°. Beide Präparate erstarrten wieder und schmolzen dann bei 130—131°. Sie gaben keine Depression. In analoger Weise wurde aus der Mutterlauge M mittels *d*-Dinitro-diphensäure, Perchlorsäure und *p*-Nitro-benzoylchlorid das entsprechende *p*-Nitrobenzoyl-*d*-anatabin erhalten.

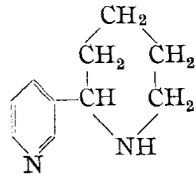
Auch das *l*-Anatabin ist schwer racemisierbar. Nach 48-stdg. Erhitzen von *l*-Anatabin mit 10-proz. wäbr. HCl oder 10-proz. wäbr. KOH auf 100° trat keine merkliche Verminderung des Drehungsvermögens ein. Nach 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 245° ging es von  $-174.3$  auf  $172.3^\circ$  zurück, also gleichfalls um einen sehr geringfügigen Betrag. Es ist daher wahrscheinlich, daß das *d, l*-Anatabin nicht durch Racemisierung während der Aufarbeitung entsteht, sondern schon in der Pflanze vorhanden ist.



Nor-nicotin



Anatabin



Anabasin

Da die Drehung der salzsauren Lösung des Roh-Anatabins kleiner ist als ihrem Gehalt an aktivem und inaktivem Anatabin entspricht, vermuteten wir, daß eine weitere Base darin enthalten ist, welche zum Unterschied vom Anatabin in saurer Lösung Umkehr der Drehungsrichtung zeigt, wie dies bei den meisten Tabak-Alkaloiden der Fall ist.

Auch diese Vermutung hat sich bestätigt: Aus der Mutterlauge P des inaktiven Anatabins wurden durch abwechselnde Darstellung des *l*-Dinitro-diphenates und des Perchlorates das restliche *l*- und *d, l*-Anatabin entfernt und dann durch neuerliche Anwendung von *l*-Dinitro-diphensäure eine neue Tabak-Base gefällt, die wir als *l*-Anabasin erkannten. Sowohl die Drehung der freien Base als auch die ihrer Lösung in Salzsäure stimmte mit den für *l*-Anabasin (aus *Anabasis aphylla*, *Chenopodiaceae*) bestimmten Werten überein: Das *p*-Nitro-benzoyl-Derivat (Schmp. 127—128°) zeigte die spezif. Drehung  $[\alpha]_D^{15}: -130^\circ$ , welche der des *p*-Nitro-benzoyl-*l*-anabasins, die wir bei  $-133^\circ$

fanden, hinlänglich nahekam. Auch die Mischprobe der *p*-Nitro-benzoyl-Derivate sicherte die Identität unseres Tabak-Alkaloides mit *l*-Anabasin. Bekanntlich hat Ehrenstein<sup>2)</sup> vor einigen Jahren eine Base aus Tabak erhalten, die er gleichfalls für *l*-Anabasin hielt; wir haben aber kürzlich gezeigt<sup>3)</sup>, daß sein Alkaloid keinesfalls diese Base vorstellte, so daß erst wir festgestellt haben, daß eine geringe Menge *l*-Anabasin im Tabak vorkommt.

### Beschreibung der Versuche.

#### *d,l*-Nor-nicotin.

Die Mutterlauge vom *l*-Nor-nicotin-diperchlorat, welche aus Methylalkohol-Äthergemisch keine Krystalle dieses Salzes mehr abschied, wurde im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht und auf freie Base verarbeitet (3.18 g),  $[\alpha]_D$ :  $-33.6^\circ$ . Diese Base wurde mit 6.36 g *l*-6.6'-Dinitro-2.2'-diphensäure in 40 ccm Methylalkohol umgesetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle ergaben 1.24 g Base von der Drehung  $[\alpha]_D^{10}$ :  $-76.6^\circ$ . Die Mutterlauge des *l*-Dinitro-diphenates wurde wieder auf freie Base (1.82 g) verarbeitet und diese mit 3.64 g *d*-6.6'-Dinitro-2.2'-diphensäure in 20 ccm Methylalkohol versetzt. So wurde eine schwach rechtsdrehende Base,  $[\alpha]_D$ :  $+9.2^\circ$ , in einer Menge von 0.376 g gewonnen. Sie wurde, um daraus genau das Racemat zu erhalten, mit der ber. Menge *l*-Nor-nicotin versetzt, die optische Inaktivität nachgemessen und 0.1 g dieses Gemisches mit 0.15 g 2.4-Dinitro-benzoylchlorid in absol. Äther vermischt. Die Lösung wurde mit 4-proz. KOH versetzt, gut durchgeschüttelt und die ätherische Schicht mit 3-proz. HCl erschöpfend ausgezogen. Dann wurde alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und der Äther-Rückstand aus Methanol-Äther einmal umgelöst. Schmp. 159—160°, keine Depression im Gemisch mit dem analog hergestellten 2.4-Dinitro-benzoyl-*d,l*-nornicotin. Ausb. 0.207 g.

0.2 g *l*-Nor-nicotin ( $[\alpha]_D$ :  $-88.8^\circ$ ) wurden in einer evakuierten Bombe mit 5 ccm 10-proz. HCl 48 Stdn. auf 100° erhitzt und dann aus stark alkalisch gemachter Lösung mit Äther extrahiert. Drehung der freien Base:  $[\alpha]_D$ :  $-87.3^\circ$ .

0.2 g *l*-Nor-nicotin wurden in einer evakuierten Bombe mit 5 ccm 10-proz. KOH 48 Stdn. auf 100° erhitzt und mit Äther extrahiert,  $[\alpha]_D$ :  $-86.8^\circ$ .

0.64 g *l*-Nor-nicotin wurden mit der ber. Menge Schwefelsäure, welche in 11 ccm Wasser enthalten war, 24 Stdn. auf 180° wie oben erhitzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.38 g,  $[\alpha]_D$ :  $-36.7^\circ$ .

Bei 144-stdg. Erhitzen einer wäßr. Lösung von *l*-Nor-nicotin mit der berechneten Menge Schwefelsäure auf 180° ging die Drehung auf  $[\alpha]_D$ :  $-12.6^\circ$  zurück.

#### *d,l*-Anatabin.

Die in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> beschriebenen Fraktionen C<sub>3</sub> I bis C<sub>3</sub> IX wurden mit Ausnahme von C<sub>3</sub> IV bis C<sub>3</sub> VI auf ihre Drehungen geprüft, welche zwischen  $[\alpha]_D$ :  $-120^\circ/d$  und  $-160^\circ/d$  lagen. C<sub>3</sub> I (2.3 g) wurde mit 3 ccm 70-proz. HClO<sub>4</sub> und 4 ccm H<sub>2</sub>O versetzt, das ausgeschiedene Perchlorat bei 0° abgesaugt (Mutterlauge P) und mit *n*/<sub>2</sub>-HClO<sub>4</sub> gewaschen. In analoger Weise wurde auch aus den anderen genannten Fraktionen sowie der Base aus der Mutterlauge des *l*-Dinitro-diphenates aus der Fraktion C<sub>3</sub> VI<sup>1)</sup> das Perchlorat dargestellt. Der Drehwert der aus diesen Salzen erhaltenen Basen lag zwischen

$[\alpha]_D$ :  $-26.6^0$  und  $-37.5^0$ . Die Perchlorate wurden nun vereinigt, aus Wasser umgelöst (Mutterlauge W) und daraus die freie Base gewonnen. Es lagen insgesamt 1.45 g *d,l*-Anatabin vor. Seine Dichte fanden wir mit 1.086 (bei  $20^0$ ), seine Refraktion  $n_D^{20}$ : 1.5655.

5.095 mg Sbst.: 13.965 mg CO<sub>2</sub>, 3.340 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.95, H 7.55. Gef. C 74.75, H 7.33.

Zur weiteren Charakterisierung des *d, l*-Anatabins wurde das Dipikrat in wäßriger Lösung dargestellt. Schmp. unt. Zers. nach dem Umlösen aus Wasser: 201—201.5<sup>0</sup> (Vak.-Röhrchen). Das Trinitro-*m*-kresolat wurde gleichfalls in wäßriger Lösung gewonnen; es schmolz bei 140—141<sup>0</sup>. Der Schmp. des in äthylalkohol. Lösung bereiteten Pikrolonates lag bei 233<sup>0</sup> bis 235<sup>0</sup> unt. Zers. im evakuierten Röhrchen. Das reine Perchlorat zeigte den Schmp. 129—130<sup>0</sup>. Schließlich wurde mittels *p*-Nitro-benzoylchlorids das *p*-Nitrobenzoyl-*d, l*-anatabin dargestellt, das bei 95—96<sup>0</sup> schmolz.

4.734 mg Sbst.: 11.390 mg CO<sub>2</sub>, 2.120 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 65.99, H 4.89. Gef. C 65.62, H 5.01.

0.0525 g *d, l*-Anatabin wurden mit der gleichen Menge Pd-Mohr im Stickstoffstrom 20 Min. auf 200<sup>0</sup> erhitzt (Metallbad-Temperatur). Bei 1 mm und 110<sup>0</sup> Luftbad-Temperatur ging ein Öl über, das mit 0.22 g Pikrinsäure in wäßriger Lösung ein Pikrat vom Schmp. 166—167<sup>0</sup> ergab. Im Gemisch mit 2.3'-Dipyridyl-dipikrat vom Schmp. 166—167<sup>0</sup> trat keine Depression auf.

0.15 g *d, l*-Anatabin wurden mit 0.212 g Benzoesäure-anhydrid in absol. Äther 24 Stdn. stehen gelassen. Mit überschüss. 4-proz. KOH wurde der Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit 3-proz. HCl ausgezogen und die alkalisierte Lösung mit Äther extrahiert.

0.109 g des Benzoyl-*d, l*-anatabins wurden mit 50 ccm Wasser und 0.3 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und 60.2 ccm *n*/<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub> in Portionen von 2 ccm bei 15<sup>0</sup> zugegeben. Die Lösung samt Niederschlag wurde mit Äther extrahiert. Bei 115<sup>0</sup>/0.1 mm (Luftbad) wurden 0.011 g Benzoesäure vom Schmp. 119—120<sup>0</sup> übergetrieben (Mischprobe), bei 130—135<sup>0</sup> folgten 0.032 g Nicotinsäure (Schmp. 235—236<sup>0</sup>). Der bis 200<sup>0</sup> übergehende Rückstand wurde 3-mal aus Äther unter Druck umgelöst und so 0.025 g Hippursäure (Schmp. 189—190.5<sup>0</sup>; Mischprobe) erhalten.

0.858 g *d, l*-Anatabin wurden mit 1.72 g *l*-6.6'-Dinitro-2.2'-diphensäure in 26 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Spur *l*-Anatabin-*l*-dinitrodiphenat geimpft. Die ausgeschiedenen Krystalle (Mutterlauge M) wurden 6-mal aus Methylalkohol umgelöst und dann auf freie Base verarbeitet. 0.284 g,  $[\alpha]_D$ :  $-54.3^0$ . Zu dieser Base wurden 0.35 ccm 70-proz. HClO<sub>4</sub> und 0.4 ccm Wasser zugefügt, bei 0<sup>0</sup> stehengelassen, dann das abgesaugte Perchlorat mit 5-proz. HClO<sub>4</sub> gewaschen und aus der Mutterlauge die freie Base gewonnen. 0.088 g,  $[\alpha]_D$ :  $-147^0$ . Diese Base wurde mit 0.18 g *l*-Dinitrodiphensäure in Methylalkohol umgesetzt, das Salz 3-mal aus Methylalkohol umgelöst und die Drehung der freien Base bestimmt. Sie lag bei  $[\alpha]_D^{17}$ :  $-172.1^0$ . Ausb. 0.073 g. Die gesamte Menge wurde mit 0.085 g *p*-Nitro-benzoylchlorid zum entsprechenden *p*-Nitro-benzoyl-Derivat umgesetzt, das aus Äther umgelöst wurde. Schmp. im Vak.-Röhrchen 101—102<sup>0</sup>, erstarrt leicht wieder und schmilzt dann bei 130—131<sup>0</sup>. Drehung in Methylalkohol: (*c*=2.625, *l*=0.5 dm,  $\alpha_D^{15}$ :  $-2.29^0$ ),  $[\alpha]_D^{15}$ :  $-174.5^0$ .

Die Mutterlauge M vom *l*-Anatabin-*l*-dinitrodiphenat wurde auf freie Base (0.299 g) verarbeitet und mit 0.598 g *d*-Dinitro-diphensäure in 9 ccm Methyl-

alkohol angesetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden 3-mal aus Methylalkohol umgelöst; die freie Base besaß einen Drehwert von  $+27.8^{\circ}$ . Sie wurde mit 0.4 ccm 70-proz.  $\text{HClO}_4$  und 0.45 ccm Wasser versetzt und die Mutterlauge des entstandenen, im wesentlichen inaktiven Perchlorates alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. 0.048 g. Da diese Menge zur Drehungsbestimmung nicht ausreichte, wurde die Base mit 0.055 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in *p*-Nitrobenzoyl-*d*-anatabin umgewandelt. Schmp.  $101-102^{\circ}$ , nach dem Wiedererstarren  $129-130^{\circ}$ . Drehung in Methylalkohol  $+168.7^{\circ}$ .

Die wäßrige Mutterlauge W wurde mit der Mutterlauge P gemeinsam auf freie Base verarbeitet (6.90 g,  $[\alpha]_{\text{D}}: -159.6^{\circ}$ ). Sie wurde mit 13.8 g *l*-Dinitrodiphenensäure in 200 ccm Methylalkohol umgesetzt und das Salz einmal aus Methylalkohol umgelöst (vereinigte Mutterlaugen D). Drehung der freien Base  $[\alpha]_{\text{D}}^{15}: -175.8^{\circ}$ . Ausb. 4.87 g. 0.1 g dieser Base wurde in das *p*-Nitrobenzoyl-*l*-anatabin umgewandelt, das bei  $101-102^{\circ}$  schmolz und nach dem Erstarren den Schmp.  $130-131^{\circ}$  aufwies. Drehung in Methylalkohol  $[\alpha]_{\text{D}}^{14}: -176.1^{\circ}$ .

Die methylalkohol. Mutterlaugen D wurden auf freie Base verarbeitet und gaben 2.03 g davon, deren Drehung bei  $-119.25^{\circ}/\text{d}$  lag. Diese Base wurde mit 2.66 ccm 70-proz.  $\text{HClO}_4$  und 3.3 ccm Wasser versetzt. Die Mutterlauge des ausgeschiedenen Perchlorates lieferte 1.93 g einer Base von der Drehung  $-121^{\circ}/\text{d}$ . Die Drehung der Base in salzsaurer Lösung betrug  $-12.6^{\circ}$ . Durch neuerliche Darstellung des *l*-Dinitrodiphenates konnten noch 1.337 g *l*-Anatabin von der Drehung  $[\alpha]_{\text{D}}: -167.5^{\circ}$  abgetrennt werden. Die Mutterlauge des letztgenannten *l*-Dinitrodiphenates ergab 0.556 g Anabasin,  $[\alpha]_{\text{D}}^{11}: -73.7^{\circ}$ , die Drehung in salzsaurer Lösung lag bei  $[\alpha]_{\text{D}}^{11}: +18.5^{\circ}$ . Die Konzentrationsangaben der Drehungen in saurer Lösung beziehen sich auf freie Base.

0.556 g dieses Anabasins wurden mit der entsprechenden Menge *l*-Dinitrodiphenensäure in Methylalkohol angesetzt und einmal aus Methylalkohol umgelöst. Die aus dem Salz erhaltene freie Base zeigte  $[\alpha]_{\text{D}}^{15}: -81.7^{\circ}$ . Drehung in salzsaurer Lösung:  $c = 1.75$ ,  $l = 0.5$  dm, 2 Äquiv. Salzsäure,  $\alpha_{\text{D}}^{15}: +0.18^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{15}: +20.6^{\circ}$ . Von diesem reinen *l*-Anabasin und von der aus *Anabasis aphylla* gewonnenen Base wurde das *p*-Nitro-benzoyl-Derivat dargestellt. Beide schmolzen bei  $127-128^{\circ}$  unzersetzt und gaben im Gemisch miteinander keine Depression. Drehung des *p*-Nitrobenzoyl-*l*-anabasins aus Tabak (in Methylalkohol,  $c = 2.50$ ,  $l = 0.2$  dm,  $\alpha_{\text{D}}^{15}: -0.65^{\circ}$ ),  $[\alpha]_{\text{D}}^{15}: -130.0^{\circ}$ . Das Vergleichspräparat zeigte  $[\alpha]_{\text{D}}^{10}: -133.6^{\circ}$ .

#### Racemisierungsversuche am *l*-Anatabin.

0.2 g *l*-Anatabin ( $[\alpha]_{\text{D}}: -175.8^{\circ}$ ) wurden in einer evakuierten Bombe mit 5 ccm 10-proz.  $\text{HCl}$  48 Stdn. auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Die zurückgewonnene Base zeigte die gleiche Drehung.

Unter den gleichen Bedingungen wurde nach Erhitzung mit 5 ccm 10-proz.  $\text{KOH}$  keine Drehungsverminderung erzielt.

0.15 g *l*-Anatabin wurden in einer evakuierten Bombe  $3\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $245^{\circ}$  erhitzt;  $[\alpha]_{\text{D}}: -172.3^{\circ}$ .