

säuren (beim Verdünnen scheidet sie sich unverändert wieder ab), in der Hitze tritt Spaltung des Ringes ein. Mit Zink und Salzsäure wird Mercaptan entwickelt.

$C_{16}H_{15}ON_3S$ (297.4) Ber. C 64.63 H 5.09 N 14.14 S 10.78

Gef. C 64.98 H 5.10 N 13.98 S 10.67

Mol.-Gew. (Campher) 274 und 295

Lichtabsorption ($5 \cdot 10^{-5}$ m Cyclohexan-Lösung, Beckman-Spektrophotometer): Maxima bei 269 $m\mu$, $\epsilon = 2.6 \cdot 10^4$ und 312 $m\mu$, $\epsilon = 1.15 \cdot 10^4$.

1-Isopropyl-3.5-diphenyl-1.2.4.6-sulfintriazin-1-oxyd (II, R = *i*-C₃H₇): 0.55 g I (R = *i*-C₃H₇) wurden in 70 ccm Aceton mit Kaliumpermanganat, entspr. der voranstehenden Vorschrift, umgesetzt. Der Rückstand, der z.Tl. aus ausgefallener organischer Substanz bestand, wurde portionsweise mit zusammen 100 ccm Aceton behandelt. Die Extrakte dampfte man einzeln ein, wobei die späteren reinere Kristallisate ergaben. Hartnäckig haftende farbige Verunreinigungen ließen sich durch mehrfaches Lösen in heißem Eisessig und Füllen mit Wasser beseitigen. Ausb. 0.54 g (92%); farblose Nadeln (aus Ligroin) vom Schmp. 125.5°.

$C_{17}H_{17}ON_3S$ (311.4) Ber. N 13.49 S 10.29 Gef. N 13.47 S 10.08

1-*n*-Butyl-3.5-diphenyl-1.2.4.6-sulfintriazin-1-oxyd (II, R = *n*-C₄H₉): 0.25 g I (R = *n*-C₄H₉) wurden wie in den voranstehenden Beispielen mit Permanganat oxydiert. Das Endprodukt schied sich aus dem Lösungsmittelgemisch ab und wurde mittels Acetons vom Braunstein getrennt. Ausb. 0.24 g (89%); farblose Nadeln (aus Ligroin) vom Schmp. 75°.

$C_{18}H_{19}ON_3S$ (325.4) Ber. N 12.91 S 9.85 Gef. N 12.71 S 9.57

173. Hans-G. Boit: Über die Alkaloide von *Lunaria biennis*

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 22. Mai 1954)

Aus den Samen von *Lunaria biennis* wird neben Lunarin, $C_{25}H_{31}O_4N_3$, ein mit diesem isomeres Alkaloid Lunaridin isoliert.

In den Samen der Mondviole, *Lunaria biennis* Mch. (*Cruciferae*), entdeckte E. Hairs¹⁾ ein bei 220° schmelzendes Alkaloid, das von E. Steinegger und T. Reichstein²⁾ sowie O. Rosenlund Hansen³⁾ näher untersucht und als Lunarin bezeichnet worden ist. Wir haben aus den genannten Samen 0.6% kristallisierte Basen (70% der Gesamtalkaloide) isoliert, von denen sich 75% als Lunarin erwiesen; die restlichen 25% bestanden aus einem offenbar neuen Alkaloid vom Schmp. 248–250° und der Zusammensetzung $C_{25}H_{31}O_4N_3$, für das wir den Namen Lunaridin vorschlagen.

Lunarin ist von Steinegger und Reichstein als einsäurige Base der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}O_4N_2$, von Rosenlund Hansen hingegen als zweisäurige Base der Zusammensetzung $C_{25}H_{33}O_5N_3$ formuliert worden. Wir finden für das bei 100° i. Vak. getrocknete Alkaloid die gleiche Bruttoformel $C_{25}H_{31}O_4N_3$, wie für Lunaridin, die sich von der des dänischen Autors, dessen Präparat anscheinend nicht getrocknet war, um den Mindergehalt von einem Mol. Was-

¹⁾ Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 1909, 1042.

²⁾ Pharmac. Acta Helvetiae 22, 258 [1947].

³⁾ Acta chem. scand. 1, 656 [1947].

ser unterscheidet. Nach der Analyse der Hydrojodide ist, zumindest in wäßr. Lösung, bei beiden Alkaloiden nur eines der drei Stickstoffatome zur Salz- bildung befähigt. Lunaridin enthält wie Lunarin weder Methoxy-, noch Methylendioxy- oder *N*-Methyl-Gruppen.

Beschreibung der Versuche

Isolierung der Alkaloide. Der aus 1 kg gemahlener, mit Petroläther entfetteter Samen⁴⁾ durch 5maliges Auskochen mit Alkohol erhaltene Extrakt wird nach dem Eindampfen i. Vak. in verd. wäßr. Weinsäure-Lösung aufgenommen, der man nichtbasische Stoffe durch Filtration und Ausschütteln mit Chloroform entzieht. Die mit Ammoniak-Chloroform isolierten Rohbasen werden in 1-proz. Schwefelsäure übergeführt und aus dieser nach dem Ammoniakalischmachen wieder in Chloroform aufgenommen, das nach dem Verdampfen 8.3 g harzige Basen hinterläßt. Von diesen kristallisieren beim Anreiben mit Alkohol 5.9 g, die man mit möglichst wenig Alkohol harzfrei wäscht und durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol in 4.0 g Lunarin und 1.4 g des leichter löslichen Lunaridins aufteilt.

Lunarin: Die Base kristallisiert aus Alkohol in Täfelchen vom Schmp. 225–227° (Lit.: 224–226°³⁾; 227–231° [korr.]²⁾); $[\alpha]_D^{25}$: +300° ($c = 1.00$, in Chloroform) (Lit.: +300°²⁾). Verlust bei 100°/15 und 1 Torr 4.3%; ber. für 1 H₂O 4.0%.

C₂₅H₃₁O₄N₃ (437.5) Ber. C 68.62 H 7.14 N 9.60 Gef. C 68.36 H 7.26 N 9.38, 9.45

Lunar-in-hydrojodid kristallisiert aus der Lösung der Base in verd. Essigsäure auf Zusatz von Natriumjodid in Polyedern und kurzen Prismen, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 343° (Zers., nach Verfärbung ab 320°; Linström-Block) schmelzen. Verlust bei 100°/1 Torr 3.0%; ber. für 1 H₂O 3.1%.

C₂₅H₃₁O₄N₃·HJ (565.4) Ber. C 53.10 H 5.71 Gef. C 53.29 H 5.87

Lunar-in-perchlorat, analog dem Hydrojodid dargestellt, kristallisiert in Polyedern und kurzen domatischen Prismen, die sich ab 290° verfärben, aber bis 360° nicht schmelzen.

Lunaridin: Die Base wird aus Alkohol (unter Einengen) und danach aus wenig Alkohol unter Zusatz von Aceton zu dicken Polyedern vom Schmp. 248–250° (Zers.) umkristallisiert. $[\alpha]_D^{25}$: +212° ($c = 0.60$, in Chloroform).

Kein Verlust bei 100°/1 Torr.

C₂₅H₃₁O₄N₃ (437.5) Ber. C 68.62 H 7.14 N 9.60 Gef. C 68.33 H 7.24 N 9.53

Lunaridin ist schwefelfrei, enthält weder OCH₃- noch NCH₃-Gruppen und gibt keine Weber-Tollensche Reaktion auf Methylendioxy-Gruppen. Es ist in Alkohol und Methanol ziemlich leicht, in Aceton, Äther und Essigester schwer löslich.

Lunaridin-hydrojodid fällt aus der Lösung der Base in verd. Essigsäure auf Zusatz von Natriumjodid in Polyedern, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 335° (Zers., nach Verfärbung ab 310°; Linström-Block) schmelzen. Kaum Verlust bei 100°/1 Torr.

C₂₅H₃₁O₄N₃·HJ (565.4) Ber. C 53.10 H 5.71 Gef. C 53.04 H 5.76

Lunaridin-perchlorat, analog dem Hydrojodid dargestellt, kristallisiert aus Wasser in Prismen, die sich ab 310° verfärben, jedoch bis 350° nicht schmelzen.

⁴⁾ Gesammelt in der Nähe von Berlin.