

$C_6H_4NO_2.N:N.OCH_3$ geben. So bemerkt auch Bamberger: »Hätte Hantzsch Recht, so würde der Stereochemie der Diazoverbindungen damit eine ziemlich sichere Stütze gegeben sein«.

Man kann also völlig sicher behaupten: Es spricht alles für meine Ansicht, dass der Nitroäther der Antireihe zugehört. Man ist völlig berechtigt, ihn als Iso-Antidiazooäther anzusehen. Der absolute Beweis kann nur deshalb nicht geliefert werden, weil der isomere Syndiazooäther fehlt, aber auch schwerlich existiren dürfte.

Bamberger's zurückzuweisende Behauptung: »Ich nenne Hantzsch's Irrthum unbegreiflich, weil die Ausführung des entscheidenden Versuches (Kuppelung in alkalischer Lösung) so enorm einfach ist« beweist nur, dass trotz des scheinbar enorm einfachen Versuches der unbegreifliche Fehler im vorliegenden Falle keineswegs auf meiner Seite liegt.

Bamberger's andere Einwürfe gegen die Stereochemie der Diazoverbindungen im Allgemeinen und meine Auffassung der labilen Salze der Benzoldiazosulfonsäure sowie der Diazobenzolsäure zu widerlegen behalte ich mir vor.

Würzburg, im October 1894.

543. A. Heffter: Ueber zwei Cacteenalkaloide.

[Mittheilung aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. November.)

Es ist mir vor einiger Zeit gelungen, in verschiedenen Mitgliedern der Cacteenfamilie die Anwesenheit von Alkaloiden nachzuweisen. Diese Untersuchungen wurden veranlasst durch Mittheilungen eines früher in Mexico ansässigen deutschen Arztes, des Hrn. Dr. Friedrich Tischer, denen zu Folge die Indios des nördlichen Mexico's manche Cacteen als narkotische Genussmittel gebrauchen. Ueber die Einzelheiten der Benutzung dieser Pflanzen, sowie über die physiologischen Wirkungen der darin enthaltenen Stoffe ist bereits an anderer Stelle¹⁾ von mir berichtet worden. Hier sollen nur die Ergebnisse der chemischen Untersuchung der wirksamen Bestandtheile in Kürze mitgetheilt werden.

Die Darstellung grösserer Mengen der Cacteenalkaloide ist sehr erschwert durch die Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials. Wenn es mir gelungen ist, von zweien dieser Cacteenalkaloide zur Analyse hinlängliche Quantitäten zu erhalten, so war die Ursache davon, dass mir von der einen Art zufällig sehr viele Exemplare zur Verfügung

¹⁾ Arch. f. exper. Path. und Pharmacol. 34, Heft 1 u. 2.

standen und dass die andere untersuchte Cactee ausserordentlich viel von dem Alkaloid enthielt.

Die Methode der Darstellung der Alkaloide ist bereits an dem angeführten Orte ausführlich beschrieben worden, so dass hier darauf verwiesen werden kann.

Aus *Anhalonium fissuratum*, von welcher Pflanze mir 1000 Stück getrocknet und in Scheiben zerschnitten zur Verfügung standen, wurde ein krystallinisches Alkaloid isolirt, das ich Anhalin genannt habe. Diese Base bildet sternförmig gelagerte weisse Prismen und ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Chloroform und Petroleumäther. Sie kann indessen aus keinem dieser Lösungsmittel in analysenreiner Form erhalten werden, da sehr rasch Braunfärbung eintritt. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt das Anhalin glatt und ohne Zersetzung bei 115° .

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle schnell ohne Färbung auf und die Lösung bleibt auch beim Erwärmen farblos. Auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure tritt Grünfärbung auf. Noch charakteristischer ist folgende Reaction: Beim Erwärmen mit wenig Salpetersäure löst sich das Alkaloid mit gelber Farbe, die sich auf Zusatz von Kalilauge in ein schönes, längere Zeit bleibendes Orangeroth verwandelt.

In wässrigen, mit Hülfe einer Mineralsäure hergestellten Alkaloidlösungen erzeugen die meisten Alkaloidreagentien amorphe Fällungen. Platinchlorid, Goldchlorid und Sublimat rufen in wässrigen Lösungen keine Niederschläge hervor, dagegen in alkoholischen Lösungen aus Tröpfchen bestehende Fällungen, die nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Mit einigen Säuren bildet das Anhalin gut charakterisirte, zur Analyse verwendbare Salze.

Anhalinsulfat, $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Dieses Salz bildet farblose, glänzende, bei 197° schmelzende Tafeln. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und verliert sein Krystallwasser schon über Schwefelsäure.

Analysc: Ber. für $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$.

Procente:	H_2O 7.69,	C 55.56,	H 8.56,	N 6.43.
Gef.	»	» 7.73, 7.53, » 55.09, 55.22,	» 8.47, 8.23,	» 6.13.
		Ber. Procente:	H_2SO_4 22.68.	
		Gef.	»	» 22.44.

Somit kommt dem Anhalin die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$ zu.

Anhalinchlorhydrat, $C_{10}H_{17}NO \cdot HCl$. Durch Umsetzen des Sulfats in wässriger Lösung mit Baryumchlorid erhält man das Chlorhydrat als gelblichen Syrup. Er wird in absolutem Alkohol gelöst,

und beim Zusatz von Aether erhält man die Verbindung in feinen, sehr zerfliesslichen Tüfelchen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO \cdot HCl$.

Procente HCl 17.93,

Gef. » » 18.06.

Anhalinoxalat, $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot (COOH)_2$, wird dargestellt durch Umkrystallisiren einer Lösung der freien Base mit Oxalsäure und ist in seinem äusseren Habitus und Löslichkeit der schwefelsauren Verbindung sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot (COOH)_2$.

Procente: $(COOH)_2$ 21.25.

Gef. » » 21.06.

Versuche, die Aufklärung über die Constitution des Anhalins hätten geben können, mussten wegen Mangels an Material unterbleiben. Denn trotz der grossen Menge Droge erhielt ich nur wenige Gramme, da ein Kilogramm der Cactusscheiben nicht mehr als 0.2 g Anhalinsulfat ergab.

Aus einer anderen mexicanischen Cactee, Anhalonium Williamsi, konnte ich ebenfalls eine krystallinische Base darstellen und zwar in sehr reichlicher Menge. Bei einem der Versuche wurden aus 20.30 g frischer Cacteen 18.1 g Alkaloïd erhalten. Das entspricht einem Alkaloïdgehalt von 0.89 pCt. Ein derartiger Reichtum an Alkaloïd ist bei so stark wasserhaltigen Pflanzen bisher ohne Beispiel.

Da die Mutterpflanze in Mexico als »Pellote« bezeichnet wird, habe ich für das Alkaloïd den Namen Pellotin vorgeschlagen.

Pellotin, $C_{13}H_{21}NO_3$. Die Base ist in Alkohol, Aceton, Aether und Chloroform leicht, schwerer in Petroläther löslich. In kaltem Wasser lösen sich nur Spuren. Aus Alkohol scheidet sie sich in harten, fast wasserhellen Tafeln ab, in kleineren Krystallen erhält man sie aus Petroläther. Der Geschmack ist intensiv und nachhaltend bitter. Der Schmelzpunkt liegt bei 110° . Die lufttrockenen Krystalle verlieren, bis 100° erhitzt, nichts an Gewicht, sind also frei von Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{21}NO_3$.

Gef. Procente: C 65.27, H 8.79, N 5.85.

» » 64.88, 65.01, » 9.17, 9.01, » 6.26.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit schwach gelblicher Farbe, die sich beim Erwärmen nicht ändert. Bei Zusatz eines kleinen Tropfens Salpetersäure tritt eine intensive Permanganatfärbung auf.

Wässrige Pellotinsalzlösungen geben mit den Alkaloïdreagentien amorphe Niederschläge, die fast sämmtlich nach kurzer Zeit krystallinisch werden.

Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure geben sehr voluminöse, weisse, resp. citronengelbe Fällungen.

Mit Kaliumquecksilberjodid erhält man einen weiss-gelblichen Niederschlag, bald in kurze dicke Prismen übergehend.

Kaliumcadmiumjodid liefert farblose rechteckige Tafeln, zu moosähnlichen Formen vereinigt.

Kaliumwismuthjodid erzeugt zuerst einen amorphen, orange-farbenen Niederschlag, aus dem sich gekrümmte Nadeln bilden.

Mit Jodjodkalium entstehen nach einiger Zeit äusserst dünne, sehr lange Nadeln.

Das pikrinsaure Salz fällt in sternförmig gruppirten Prismen aus, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

Pellotinplatinchlorid, $(C_{13}H_{21}NO_3)_2H_2PtCl_6$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer salzsauren alkoholischen Pellotinlösung Platinchlorid zufügt. Goldgelbe, farnwedelähnliche Krystallaggregate, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{21}NO_3)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.22, Cl 23.91.

Gef. » » 22.12, 22.05, » 24.02.

Von einfachen Salzen habe ich das Oxalat und das Chlorhydrat dargestellt. Ersteres krystallisirt in Nadeln, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind.

Pellotinchlorhydrat, $C_{13}H_{21}NO_3 \cdot HCl$. Wasserhelle, harte Prismen des rhombischen Systems, die in Wasser sehr löslich, schwer löslich in Alkohol sind und kein Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{21}NO_3 \cdot HCl$.

Procente: Cl 13.25.

Gef. » » 13.21.

Mit Jodmethyl vereinigt sich die freie Base leicht zu einem festen krystallinischen

Jodmethylat, $C_{13}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man einige Gramme Pellotin in möglichst wenig Methylalkohol und fügt die äquivalente Menge Jodmethyl zu. Unter geringer Erwärmung treten zunächst einzelne Krystalle auf und in kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer weissen Krystallmasse. Durch Krystallisation aus Methylalkohol erhält man die Verbindung in schneeweissen Prismen, die nach vorheriger Sinterung bei 198° schmelzen. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° verloren wird, und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{24}NO_3J + H_2O$.

Procente: H_2O 4.51, J 33.33.

Gef. » » 4.52, » 33.21.

Durch Behandeln des Jodmethylats mit frisch gefälltem Silberchlorid erhält man leicht das

Chlormethylat, $C_{13}H_{21}NO_3 \cdot CH_3Cl$,

in schneeweissen feinen Nadelchen, die viel leichter löslich sind, als die Jodverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 226° . Krystallwasser ist nicht darin enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{24}NO_3Cl$.

Procente: Cl 12.26.

Gef. » » 11.92.

Es lässt sich nach der Zeisel'schen Methode nachweisen, dass das Pellotin Methoxylgruppen enthält. Eine Bestimmung mittels des von Zeisel angegebenen Apparats ergab folgende Zahl:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO(OCH_3)_2$.

Procente: OCH_3 25.95.

Gef. » » 26.63.

Eine Methoxylgruppe würde verlangen 12.97 pCt. Demnach enthält also das Pellotinmolekül zwei Methoxylgruppen.

Erhitzt man Pellotin mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, so tritt bei $110-120^\circ$ eine starke Rothbraunfärbung der Flüssigkeit ein. Es gelingt nicht, irgend welche krystallinischen Producte daraus zu isoliren. Lässt man die Salzsäure bei nur 100° einwirken, so bleibt die Flüssigkeit nahezu farblos. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht mit mässigem Drucke Chlormethyl, mit grüner Flamme brennend. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt, wobei sie sich rasch braun und schliesslich schwarz färbte. Durch Ausschütteln mit Aether wurde eine sehr kleine Menge einer Base erhalten, die mit Platinchlorid ein orangerotheres in Prismen krystallisirendes Doppelsalz lieferte.

Die Untersuchung des Pellotins und seiner Verbindungen werde ich fortsetzen.

544. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss der Carminsäure.

(Eingegangen am 20. October; Referent Hr. Täuber.)

Die Chemie der Carminsäure wurde bekanntlich in letzter Zeit dank den schönen Untersuchungen von v. Miller und Rohde ¹⁾ um einen bedeutenden Schritt vorwärts gerückt. Die genannten Chemiker kommen, hauptsächlich auf Grund des Studiums der von Will und Leymann ²⁾ entdeckten beiden Bromide der Carminsäure und deren

¹⁾ Diese Berichte 26, 2647.

²⁾ Diese Berichte 18, 3182.