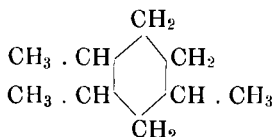


Das von uns erhaltene Hexahydropseudocumol ist eine klare Flüssigkeit von angenehmem, reinen Naphta-Geruch, und stellt ein synthetisches Nononaphten von bestimmter Structur vor:



Zu unserer Verfügung standen 1.5 g des reinen Kohlenwasserstoffes, den wir durch Reduction von 3 g des entsprechenden Alkohols gewonnen hatten.

Die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes wird von uns fortgesetzt.

40. A. Heffter: Ueber Cacteenalkaloide.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem pharmakologischen Institut zu Leipzig.]

(Eingegangen am 21. Januar.)

I. Pellotin.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich einige Angaben über die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines von mir in der mexicanischen Cactee Anhalonium Williamsi entdeckten und Pellotin genannten Alkaloids gemacht. Dieser interessante Körper, dem ich die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ zuschrieb, ist nach meinen Untersuchungen eine tertiäre Base und enthält zwei Methoxylgruppen.

Die Elementaranalysen, die zur Aufstellung der obigen Formel führten, waren mit der freien Base angestellt worden. Die auffallend hohe Wasserstoffzahl war Veranlassung, die freie Base und das Chlorhydrat wiederholt zu analysiren, wobei sich herausstellte, dass das freie Pellotin keine übereinstimmenden Zahlen lieferte und trotz Anwendung verschiedener Reinigungsmethoden nicht in analysenreiner Form erhalten werden konnte. Dagegen wurden bei der Elementaranalyse des Pellotinchlorhydrats Zahlen erhalten, die deutlich für die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ sprechen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$.

Procenle:	H 7.31,	C 57.04.
Gef.	» » 7.56, 7.78, 7.68,	« 56.80, 56.91, 57.15.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ würde verlangen 56.62 pCt. C und 7.98 pCt. H. Die übrigen früher mitgetheilten analytischen Belegzahlen für Ver-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2975.

bindungen des Pellotins werden durch das Minus von 2 H so wenig beeinflusst, dass ich darauf verzichten kann, sie hier nochmals mitzuthellen.

Den früher beschriebenen Salzen des Pellotins möchte ich zunächst noch ein neues anreihen, das

Pellotinquicksilberchlorid, $C_{13}H_{19}NO_3 \cdot HClHgCl_2$.

Versetzt man eine wässrige, mässig verdünnte Lösung von Pellotinchlorhydrat mit Quecksilberchloridlösung, so erfolgt eine allmähliche Ausscheidung von schneeweissen schmalen Tafeln, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind und sich gut aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}NO_3 \cdot HClHgCl_2$.

Procente: Cl 19.56

Gef. » » 19.34.

Die geringe Löslichkeit der Quecksilberverbindung macht sie zu einem geeigneten Mittel, um aus den von der Darstellung des Pellotins herrührenden Mutterlaugen die letzten Mengen zu gewinnen. Behandelt man solche Mutterlaugen mit Sublimatlösung, so entsteht zuerst eine braunschwarze schmierig-zähe Fällung, von der sich die Flüssigkeit nahezu klar abgiessen lässt. In der abgegossenen Lösung scheiden sich innerhalb 1—2 Tagen weisse oder gelbgefärbte Krystallwarzen der Quecksilberverbindung ab, die durch einmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden. Aus der ersten braunen Fällung konnte nichts Krystallinisches isolirt werden.

Wie früher gezeigt worden ist, sind zwei Sauerstoffatome im Pellotinmolekül in Methoxylgruppen vorhanden. Von dem dritten erschien es wahrscheinlich, dass es in einem Hydroxyl gebunden war, da das Pellotin sich sehr leicht in Kali- und Natronlauge löst. Um die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe sicher festzustellen, wurde das Benzoylderivat dargestellt.

Benzoylpellotin, $C_{13}H_{18}NO_3 \cdot C_7H_5O$. 1 g Pellotin wurde in zehnprocentiger wässriger Natronlauge gelöst und unter heftigem Schütteln mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt. Nach vollständiger Verseifung des Chlorids wurde die in öligen Tropfen reichlich ausgeschiedene Verbindung mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung ist ein dickes, nicht krystallisirendes Oel von schwach alkalischer Reaction. Die alkalische Lösung giebt mit Platin- und Goldchlorid hellgelbe Fällungen, die nach einiger Zeit krystallinisch werden.

Das Platindoppelsalz besteht aus gelben Körnern, in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich. Aus Wasser umkrystallisirt stellt es mikroskopische, citronengelbe Täfelchen dar.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{18}NO_3 \cdot C_7H_5O)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 17.76.

Gef. » » 17.33.

Das Golddoppelsalz wurde aus verdünnter Salzsäure umkry-
stallisirt und in feinen Nadelchen erhalten.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{18}NO_3 \cdot C_7H_5O) \cdot HAuCl_4$.

Procente: Au 28.82.

Gef. » » 28.85.

Ebenso, wie durch Benzoyl, lässt sich der Hydroxylwasserstoff leicht durch Methyl ersetzen. Dabei findet aber gleichzeitig eine Anlagerung von Methyl an den Stickstoff und Bildung der Ammoniumbase statt. Das Methylpellotin selbst habe ich nicht erhalten können.

Methylpellotinjodmethylat, $C_{14}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$, wird neben Pellotinjodmethylat leicht erhalten, wenn man 1 Mol. Pellotin mit 2 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Nach Verdunstung des Methylalkohols im Vacuum hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der in kaltem Wasser nur theilweise löslich ist. Das ungelöst Bleibende ist Methylpellotinjodmethylat, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen derben Prismen, die bei 225^0 schmelzen, erhalten wird. In Lösung gegangen ist hauptsächlich die ganze Menge des Pellotinjodmethylats neben wenig Methylpellotinjodmethylat. Durch wiederholtes Ausschütteln der stark alkalischen Lösung mit Chloroform kann man die letztere Verbindung isoliren, die in kalter Kalilauge nur wenig löslich ist, während das Pellotinjodmethylat vom Chloroform nicht aufgenommen wird und in der wässrigen Flüssigkeit verbleibt. Neutralisirt man dieselbe mit Jodwasserstoffsäure, so findet nach einiger Zeit eine reichliche Krystallabscheidung statt: das bereits in meiner ersten Mittheilung beschriebene Pellotinjodmethylat mit dem Schmelzpunkt von 198^0 ¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}NO_3J$.

Procente: J 32.32.

Gef. » » 32.31.

Wie die Analyse zeigt, lag in den bei 225^0 schmelzenden Krystallen das Jodmethylat des Methylpellotins vor. Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab die Anwesenheit von drei Methoxylgruppen.

¹⁾ Ich habe früher das Pellotinjodmethylat aus Methylalkohol umkrystallisirt, woraus es sich in kleinen weissen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser abscheidet. In viel schöneren und grösseren Krystallen erhält man diesen Körper aus Wasser. Er enthält dann 2 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{22}NO_3J + 2H_2O$.

Procente: H_2O 8.67.

Gef. » » 9.07.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}(OCH_3)_3N \cdot CH_3J$.

Procente: CH_3O 23.67.

Gef. » » 22.87.

Methylpellotinchlormethylat, $C_{14}H_{21}NO_3 \cdot CH_3Cl$, durch Umsetzen mit frisch gefälltem Silberchlorid aus der vorigen Verbindung erhalten, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, ist aber so leicht löslich, dass bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge an ein Umkrystallisiren nicht zu denken war. Zur Controle wurde die Platinverbindung analysirt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{24}NO_3Cl)_2PtCl_4$, bildet hellgelbe Prismen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{24}NO_3Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 20.73.

Gef. » » 20.72.

Zur Darstellung der freien Ammoniumbase wurde das Methyljodmethylat mit frisch gefälltem Silberoxyd entjodet. Aus der stark alkalisch reagirenden farblosen Lösung schieden sich im Vacuum über Schwefelsäure kleine, zu Drusen gruppirte Täfelchen ab. Diese äusserst hygroskopischen Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, dagegen nicht in Aether. Rasch zwischen Filtrirpapier abgepresst, schmelzen sie bei 185° zu einer klaren Flüssigkeit.

Ueber Versuche, die die Einwirkung starker Salzsäure auf Pellotin im Einschlussrohr kennen lehren sollten, habe ich schon früher kurz berichtet. Es war damals gelungen, aus dem durch Erhitzen auf 100° erhaltenen Reactionsproduct eine sehr kleine Menge einer Base zu isoliren, die ein in orangerothern Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz lieferte. Wie die weitere Untersuchung zeigte, bestand diese Verbindung aus unreinem Pellotinchloroplatinat. Aus mehreren Versuchen ging hervor, dass zur völligen Verseifung des Pellotins mindestens eine Temperatur von 120° bei mehrstündiger Einwirkung nöthig ist. Dabei färbt sich der Rohrinhalt dunkel braunroth, auf seiner Oberfläche bildet sich eine Schicht einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit (Methylchlorid). Nach Abdampfen der Salzsäure bleibt ein dunkel gefärbter Syrup, der nicht krystallisirt. Der Zusatz von Alkali (Kali oder Ammoniak) zur wässrigen Lösung des Syrups bewirkt sofort Schwarzfärbung. Gold-, Silber- und Kupferlösungen werden stark reducirt. Um die bei Zusatz von freiem Alkali sichtlich eintretende Zersetzung zu vermeiden, wurde Natriumbicarbonatlösung zugefügt, wodurch eine prachtvolle, tief blauviolette Färbung entstand. Mit Aether oder besser noch mit Essigäther konnte ein nicht krystallisirendes gelbbraunes Alkaloïd ausgeschüttelt werden, das auch keine krystallisirenden Salze lieferte, mit Kalilauge oder Ammoniak sich sofort braunschwarz färbte und alkalische Silber- und

Kupferlösungen mit derselben Intensität, wie Dextrose, reducirte. Die verdünnte wässrige Lösung wurde durch einige Tropfen Eisenchlorid schwarz gefärbt.

In dieser äusserst leicht zersetzlichen Verbindung, die weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin reagirte, können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit das seiner beiden Methylgruppen beraubte Pellotin erblicken. Und das um so sicherer, da es gelang, bei einem Versuche die Zwischenstufe (mit einer Methoxylgruppe) zu isoliren.

Der Monomethyläther, $C_{11}H_{12}N(OH)_2(OCH_3)$, wurde aus dem nach Verjagung der überschüssigen Salzsäure verbleibenden Syrup durch Fällung mit Pikrinsäure als pikrinsaures Salz erhalten in goldgelben, feinen, zu Rosetten vereinigten Nadelchen. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich und lässt sich daraus ohne Zersetzung umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt wurde bei 93° gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 47.78, H 4.43, N 12.39.

Gef. » » 47.44, » 5.01, » 12.22.

Durch Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 130° wird das Pellotin nicht verändert.

Bei der Destillation mit Natronkalk konnte aus der angesäuerten Lösung des Destillationsrückstandes mit Aether eine braungefärbte, in langen Nadeln krystallisirende Substanz in geringer Menge ausgeschüttelt werden. In Wasser löste sie sich leicht mit saurer Reaction auf. Die Lösung färbte sich mit Eisenchlorid grün, ein Zusatz von Natriumcarbonat veränderte die grüne Farbe in Rosa.

Aus dem in verdünnter Salzsäure aufgefangenen Destillat wurde ein in Octaëdern krystallisirendes, sehr leicht in Wasser lösliches Platindoppelsalz dargestellt. Die Analyse macht es wahrscheinlich, dass das Chloroplatinat des Trimethylamins vorlag.

Analyse: Ber. für $C_6H_{20}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 36.93.

Gef. » » 36.98.

Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass bei der Destillation des Pellotins mit Zinkstaub im Kohlensäurestrom aus der vorgelegten verdünnten Salzsäure ein sehr zerfliessliches Chlorhydrat erhalten wurde, dessen Aurat die charakteristischen Eigenschaften des Trimethylamingolddoppelsalzes darbot. Es war in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem und schied sich in farrenwedelähnlichen Krystallen ab, die sich bei 253° zersetzten, wie Knorr¹⁾ angegeben hat.

Analyse: Ber. für $C_3H_{10}NAuCl_4$.

Procente: Au 49.33.

Gef. » » 49.13.

¹⁾ Diese Berichte 22, 184.

Oxydationsversuche mit Pellotin sind mehrfach angestellt worden, sowohl mit Kaliumpermanganat als auch mit verdünnter Salpetersäure. Das einzige Product, das dabei isolirt werden konnte, war Oxalsäure in reichlicher Menge.

II. Die Alkaloïde aus Anhalonium Lewinii.

Anhalonium Lewinii Hennings oder, wie diese Cactee neuerdings auch bezeichnet wird, Lophophora Lewinii Rusby, dient ebenfalls wie Anhalonium Williamsi den Indianern Nordmexicos und des Südwestens der Union zu Berausungszwecken. Wie es scheint, wird mit den getrockneten Scheiben dieser Cactee, die als Muscale Buttons bezeichnet werden, ein ziemlich ausgedehnter Handel betrieben. Das Wort Muscale ist wahrscheinlich aus dem spanischen Mezcal = Branntwein aus Agave-Arten corrupt, so dass diese kleinen halbkugelig aus dem Erdboden hervorragenden Pflanzen ihrer betäubenden Eigenschaften wegen nicht mit Unrecht den Namen »Schnapsknöpfe« führen.

Vor längerer Zeit schon war von L. Lewin¹⁾ auf die Gegenwart eines stark giftigen Principes von alkaloidischem Charakter in dieser Cactee hingewiesen worden. Ich selbst habe dann später aus unzulänglichem Material zwei Alkaloïde in Form ihrer Sulfate krystallinisch darstellen und den Beweis der Anwesenheit eines dritten, nicht krystallisirenden Alkaloids durch physiologische Versuche erbringen können. Hierüber ist an anderer Stelle²⁾ berichtet worden.

Kurz darauf gab L. Lewin³⁾ Nachricht von der Zusammensetzung und den Eigenschaften eines Alkaloids, das von E. Merck aus dieser Cactee isolirt worden war. Dieser neue, Anhalonin benannte Körper schien seinen Eigenschaften nach mit keiner der von mir gefundenen Substanzen identisch zu sein. Die Fortsetzung meiner Untersuchung wurde in unerwünschter Weise durch ergebnislose Bemühungen, genügendes Material zu beschaffen, verzögert. Endlich gelangte ich durch das bereitwillige Entgegenkommen der Firma Parke, Davis & Co. in Detroit, der ich dafür zu besonderem Danke verpflichtet bin, in den Besitz von 1.37 kg getrockneter Scheiben von Anhalonium Lewinii.

Zur Isolirung der Alkaloïde wurde folgender Weg eingeschlagen. Die gröblich gepulverte Droge digerirte ich mehrmals mit 70procentigem Alkohol, presste den Rückstand aus und destillirte von den vereinigten Auszügen den Alkohol ab. Der Rückstand wurde von dem abgeschiedenen Harz durch Filtriren getrennt und nach Zusatz von Ammoniak wiederholt mit Aether geschüttelt. Da sich zeigte,

¹⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 24, 401.

²⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 34, 65.

³⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 34, 374.

dass der Aether nicht alle Alkaloïde aufnahm, so wurde schliesslich noch einige Male mit Chloroform geschüttelt, bis die wässrige Flüssigkeit nur noch geringe Alkaloïdreaction gab. Beide Schüttelflüssigkeiten waren stark gefärbt und hinterliessen nach dem Abdestilliren dunkel-schwarzbraune, narkotisch riechende Massen, die sich in Wasser zum grössten Theil mit stark alkalischer Reaction lösten.

Aetherauszug. Der branne Rückstand wurde mit wenig Wasser angerührt und mit Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction versetzt, wobei sich reichliche Harzmengen abschieden. Aus dem Filtrat wurden beim Einengen stark braungefärbte Krystallmassen erhalten, die durch Waschen mit Alkohol ganz entfärbt wurden. Auf Zusatz von Alkohol zur Mutterlauge erfolgten abermals Ausscheidungen von Krystallen. Die nun verbleibende Mutterlauge wurde im Vacuum eingetrocknet und mit Alkohol versetzt, und dies so oft wiederholt, bis sich keine Krystalle mehr abschieden. Die gesammelten Krystallportionen wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit etwas Thierkohle gereinigt und so ganz weiss erhalten. Sie bestehen zum grössten Theil aus dem in feinen, zu Kugeln vereinigten Nadelchen krystallisirenden Sulfat eines Alkaloïdes, für das ich den Namen Anhalonidin vorschlagen möchte. Dazwischen zeigten sich die langen, glänzenden Prismen des schwefelsauren Salzes eines anderen Alkaloïdes, dem ich den Namen Mezcalin gegeben habe.

Zur Gewinnung der noch in der Mutterlauge befindlichen Alkaloïde wurden dieselben in wässriger Lösung durch vorsichtiges Zusetzen von Chlorbaryum in die Chloride übergeführt. Aus der vom Baryumsulfat befreiten Flüssigkeit schieden sich beim Einengen die langen dünnen Nadeln des Chlorhydrats eines dritten Alkaloïdes aus, das, wie die weitere Untersuchung lehrte, das von Lewin beschriebene Anhalonin war. Durch wiederholten Alkoholzusatz zur eingeeengten Mutterlauge konnten noch einige Male kleinere Krystallmengen erhalten werden.

Als keine Krystallabscheidung mehr erfolgte, obwohl chemische Reactionen und physiologische Versuche die Anwesenheit stark wirkender alkaloïdischer Körper in der Mutterlauge ergaben, versetzte ich sie mit einer reichlichen Menge alkoholischer Sublimatlösung. Ganz allmählich schied sich ein in mikroskopischen, zu Drusen vereinigten Nadeln krystallisirendes Quecksilberdoppelsalz aus, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Aus der vom Quecksilbersulfid abfiltrirten Lösung schieden sich beim Einengen keine Krystalle aus. Sie wurde deshalb alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether geschüttelt. Der nach Abdestilliren des Schütteläthers verbleibende alkalisch reagirende Rückstand wurde genau mit Salzsäure neutralisirt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterblieb ein gelblich

gefärbter zäher Syrup, der beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol zu einem Brei schneeweisser Nadelchen erstarrte. Diese Krystalle waren das Chlorhydrat eines vierten Alkaloides, das ich Lophophorin genannt habe.

Ausser diesen vier Alkaloiden habe ich im Aetherauszug nichts weiter auffinden können. Beim Concentriren der von dem Quecksilberdoppelsalz des Lophophorins verbleibenden Mutterlauge wurden zwar nochmals Krystalle erhalten. Sie erwiesen sich aber bei der näheren Untersuchung als die Quecksilberverbindung des Anhalonidins.

Chloroformauszug. Derselbe enthält ausschliesslich Mezcalin, dessen Sulfat nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure sich in langen, glänzenden Prismen beim Eindampfen der Lösung ausscheidet.

Ich gehe nun über zur Beschreibung der Eigenschaften der einzelnen Alkaloide.

1. Mezcalin, $C_{11}H_{17}NO_3$. Die freie Base wird erhalten durch Ausschütteln einer alkalisch gemachten wässrigen Sulfatlösung mit Chloroform. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Nadelchen, die bei 151° schmelzen. In Chloroform, Benzol und Alkohol ist sie sehr leicht löslich, schwer in Aether und Petroleumäther. Auch in Wasser löst sich das Mezcalin leicht: aus einer gesättigten wässrigen Lösung des Sulfats scheidet sich nach Zusatz von Kali oder Ammoniak nichts ab. Die Farbenreactionen des Mezcalins werde ich gemeinsam mit denen der übrigen Alkaloide am Schlusse behandeln.

Mit Säuren bildet das Alkaloid gut krystallisirende Salze, von denen das Sulfat genauer untersucht worden ist.

Mezcalinsulfat, $[C_{11}H_{17}NO_3]_2 \cdot SO_4H_2 + 2H_2O$. Fläche, dünne, bis zu 2 cm lange Prismen von sehr starkem Glanze, leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem, kaum in Alkohol. Sie enthalten Krystallwasser, das sie bei 100° oder über Schwefelsäure vollständig verlieren.

Analyse: Ber. für $[C_{11}H_{17}NO_3]_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 6.47, C 50.77, H 6.92, N 5.38.

Gef. » » 6.19, » 50.99, 50.61, » 7.26, 6.91, » 5.82.

Ber. Procente: H_2SO_4 18.84.

Gef. » » 18.92.

Die wässrige Lösung des Sulfats oder eines anderen Mezcalinsalzes giebt mit folgenden Alkaloidreagentien Niederschläge:

Lösung 1:300.

Kaliumquecksilberjodid: Weisses, amorphes Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit in Täfelchen verwandelt.

Jodjodkalium: Lange, feine, stahlblaue Nadeln.

Kaliumwismuthjodid: Scharlachrother amorpher Niederschlag.

Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure: Amorphe gelblichweisse Niederschläge. Lösung 1:50.

Pikrinsäure: Feine gelbe Nadeln.

Quecksilberchlorid: Weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Goldchlorid: Sehr lange, feine, gelbe Nadeln.

Mezcalinplatinchlorid, $(C_{11}H_{17}NO_3)_2H_2PtCl_6$. Diese Verbindung entsteht beim Versetzen einer mässig concentrirten wässrigen Salzlösung mit Platinchlorid und bildet Rosetten, die aus hellgelben Nadeln bestehen. Sie lässt sich aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, gut umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{17}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 23.44.

Gef. » » 23.58.

Das Platindoppelsalz ist ferner dazu benutzt worden, die im Mezcalinmolekül enthaltenen Methoxylgruppen nach der Methode von Zeisel zu bestimmen.

Analyse: Ber. für $[C_8H_8N(OCH_3)_3]_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: OCH_3 22.57.

Gef. » » 21.76.

Demnach enthält das Mezcalin drei Methoxylgruppen im Molekül.

2. **Anhalonidin**, $C_{12}H_{15}NO_3$. Die Reindarstellung dieses Alkaloids bzw. des Sulfats ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Man erhält nach der oben beschriebenen Methode das schwefelsaure Anhalonidin verunreinigt mit kleinen Mengen schwefelsauren Mezcalins, die sich durch Umkrystallisiren nicht entfernen lassen, auch dann nicht, wenn es in das Chlorid übergeführt wird, da die Salze des Anhalonidins eine geringe Krystallisationstendenz besitzen. Auch durch wiederholtes Ausschütteln der alkalisch gemachten Salzlösung mit Aether gelang es nicht, das Mezcalin zu entfernen. Schliesslich wurde eine Methode ausfindig gemacht, die, allerdings mit bedeutenden Verlusten, zum Ziele führte. Sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Chloroplatinate in Wasser: das Anhalonidinplatinchlorid ist bedeutend schwerer löslich, als das Mezcalinplatinchlorid. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Platindoppelsalz wurde dann mit Chlorkalium zerlegt und die freie Base aus der alkalisirten Lösung in Aether übergeführt. Nach dem Abdestilliren desselben krystallisirte im Kolben das Anhalonidin in kleinen gelblichen Nadeln aus. Das Alkaloid ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. Auch in Wasser löst es sich ohne Schwierigkeit, so dass es sich aus wässrigen Salzlösungen nach Zusatz von Alkali nicht ausscheidet. Der Schmelzpunkt wurde bei 160° gefunden.

Die Salze des Anhalonidins haben, wie schon erwähnt, eine grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, sowohl in Wasser wie in Alkohol. Das Sulfat bildet feine, zu Kugeln vereinigte Nadelchen, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das Chlor-

hydrat krystallisirt in gut ausgebildeten, wasserklaren Tafeln, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Seine Lösungen drehen die Polarisationssebene nach rechts.

Folgende Alkaloïdreagentien geben mit den wässrigen Anhalonidinsalzlösungen Niederschläge:

Lösung (Chlorhydrat) 1:300.

Kaliumquecksilberjodid: Hellgelbe, amorphe Fällung, die nach kurzer Zeit kleine, zu Drusen vereinigte Prismen bildet.

Jodjodkalium: Lange, hellbraune, sehr dünne Nadeln.

Kaliumcadmiumjodid: Stark glänzende, farblose Tafeln.

Goldchlorid: Gelbe, langgestreckte, dünne Tafeln.

Kaliumwismuthjodid, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure: Amorphe, rothe bezw. gelblichweisse Fällungen.

Lösung (Chlorhydrat) 1:50.

Pikrinsäure: Zu Drusen vereinigte, gelbe Tafeln.

Quecksilberchlorid: Weisse Prismen.

Anhalonidinplatinchlorid, $(C_{12}H_{15}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Diese Verbindung scheidet sich beim Zusatz von Platinchlorid zu einer wässrigen Salzlösung sofort krystallinisch ab und bildet dünne gelbrothe Tafeln, in dendritischen oder schmetterlingsflügelähnlichen Formen. Kaltes Wasser löst sehr wenig davon, heisses etwas mehr.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{15}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: C 33.80, H 3.87, N 3.29, Pt 22.85.

Gef. » » 33.55, 33.44, » 4.26, 4.23, » 3.49, » 23.06.

Das Anhalonidinmolekül enthält, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht, zwei Methoxylgruppen.

Analyse: Ber. für $[C_{10}H_9NO(OCH_3)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: OCH_3 14.55.

Gef. » » 13.88.

3. Anhalonin, $C_{12}H_{15}NO_3$. Dieses Alkaloïd ist kürzlich von L. Lewin eingehend beschrieben worden. Ich kann die Angaben, die von Lewin über die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Anhalonins gemacht worden sind, im Allgemeinen bestätigen und habe ihnen nur wenig hinzuzufügen.

Das Anhalonin wird leicht erhalten, wenn man zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats etwas Ammoniak zufügt. Es erfolgt sofort eine Ausscheidung von schneeweissen, verfilzten Nadeln. Sie sind in Wasser weit weniger löslich, als die eben beschriebenen Alkaloïde. In Aether, Alkohol, Chloroform und Petroleumäther löst sich das Anhalonin leicht. Aus dem letzteren Lösungsmittel kann es in schönen, centimeterlangen Nadeln erhalten werden.

Den Schmelzpunkt giebt Lewin bei 77.5° an. Das von mir dargestellte Anhalonin schmolz bei 85.5° und behielt diesen Schmelzpunkt auch bei nochmaligem Umkrystallisiren.

Anhaloninchlorhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl$. Lange, farblose Prismen, leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem und in Alkohol. Die Lösungen drehen die Polarisationssebene nach links, wie schon Lewin angegeben hat. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl$.

Procente: C 55.92, H 6.21, N 5.44, HCl 14.17.

Gef. » » 55.77, 56.23, » 6.38, 6.66, » 5.89, » 14.37.

Auch im Anhalonin liess sich nach der Zeisel'schen Methode eine Methoxylgruppe nachweisen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}NO_2(OCH_3) \cdot HCl$.

Procente: OCH_3 12.03.

Gef. » » 11.94

Anhaloninplatinchlorid, $(C_{12}H_{15}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe, mikroskopische Prismen, schwer löslich in Wasser.

Ber. für $(C_{12}H_{15}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.85.

Gef. » » 22.94.

Zu den von Lewin angegebenen Fällungsreactionen kann ich noch folgende hinzufügen.

Lösung 1:300.

Quecksilberchlorid: Weisse, lange Nadeln.

Kaliumquecksilberjodid: Weisses, amorphes Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit in dünne, schmale Tafeln umwandelt.

Kaliumcadmiumjodid: Feine Nadeln.

Kaliumwismuthjodid: Zinnoberrother, amorpher Niederschlag.

4. Lophophorin, $C_{13}H_{17}NO_3$. Die freie Base konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Auf Zusatz von etwas Ammoniak oder Kalilauge zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt sie in farblosen öligen Tropfen aus, die nicht fest werden. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc., krystallisirt aber aus diesen Lösungsmitteln nicht.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in undeutlichen, mikroskopischen Nadelchen, aus Wasser garnicht.

Die wässrige Lösung (1:300) giebt mit folgenden Alkaloidreagentien Niederschläge:

Goldchlorid: Amorpher, hellbrauner Niederschlag, aus dem sich bei längerem Stehen gelbe Täfelchen ausscheiden.

Pikrinsäure: Gelbe, aus feinen Nadeln bestehende Kugeln.

Quecksilberchlorid: Weisse, zu Drusen vereinigte Nadeln.

Kaliumcadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure geben verschieden gefärbte amorphe Fällungen.

Leider konnte ich wegen Mangel an Material nicht feststellen, ob die Lösung des salzsauren Salzes optisch activ ist. Zur Analyse bediente ich mich des Platindoppelsalzes.

Lophophorinplatinchlorid, $(C_{13}H_{17}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Platinchlorid zur wässrigen Chlorhydratlösung zufügt. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich das Salz als amorphes, gelbes Pulver, das erst nach längerer Zeit krystallinisch wird, aus; in verdünnten entstehen allmählich kleine, goldgelbe, besenförmig vereinigte Nadeln, die in Wasser und Alkohol etwas löslich sind.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{17}NO_3)_2 H_2PtCl_6$.

Procente: C 35.45, H 4.09, N 3.18, Pt 22.16.

Gef. » » 35.44, » 4.21, » 3.50, » 22.28.

Wie die Formel zeigt, enthält das Lophophorin ein Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatome mehr, als die beiden isomeren Alkaloide Anhalonin und Anhalonidin, $C_{12}H_{15}NO_3$. Leider musste ich auf eine Methoxylbestimmung wegen der geringen Menge des erhaltenen Alkaloïds verzichten. Dadurch hätte vielleicht festgestellt werden können, ob das Lophophorin der Methyläther des Anhalonidins ist. Das Anhalonin enthält, da es in Kalilauge unlöslich ist, kein freies Hydroxyl, kann also keinen Methyläther bilden.

Von den vier in Anhalonium Lewinii enthaltenen Alkaloïden besitzt das Lophophorin die stärkste physiologische Wirkung: schon 0.27 mg rufen bei einem Frosch heftige Krämpfe hervor und 1.1 mg vermag ihn zu tödten.

Alle vier Alkaloïde und ihre Salze, wie auch das Pellotin, geben folgende Farbenreactionen: Mit concentrirter Schwefelsäure betupft färben sie sich citronengelb, beim Erwärmen geht diese Farbe in Violet über. Dieselbe Färbung entsteht in der Kälte, wenn man das Alkaloïd mit Zucker mischt und Schwefelsäure hinzufügt. Salpeterhaltige Schwefelsäure auf das Alkaloïd gebracht oder einige Körnchen Natriumnitrat zur Lösung in concentrirter Schwefelsäure zugefügt erzeugen eine dunkelvioletrothe Farbe, die bald in Braun übergeht.

Bezüglich der Mengenverhältnisse, in denen sich die einzelnen Alkaloïde in der Droge vorfinden, seien folgende auf die freien Alkaloïde berechnete Zahlen angeführt: Mezcalin 6.3 g, Anhalonidin 5.3 g (mit Mezcalin verunreinigt), Anhalonin 3.0 g, Lophophorin 0.5 g.

Hieraus berechnet sich ein Gesamtgehalt an Alkaloïd von 15.1 g = 1.1 pCt., eine Zahl, die aber sicherlich weit unter dem wahren Alkaloïdgehalt liegt, da die Reinigung der verschiedenen Körper mit vielen Verlusten verknüpft ist.

Mit dem Studium dieser Cacteenalkaloïde gedenke ich mich auch weiterhin zu beschäftigen.