

scheidet. Nach nochmaligem Umkristallisiren unter Zusatz von Thierkohle erhält man völlig farblose Krystalle vom Schmp. 157°.

0.2028 g Sbst.: 15.4 ccm N (170, 729 mm).

$C_{17}H_{14}O_4N_2S$. Ber. N 8.19. Gef. N 8.45.

Das Toluol- α -nitro- p -sulfon- α -naphtylamid ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol, leicht löslich in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in kochendem Wasser und Ligroin. Es liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ein Amidoderivat, dessen schwerlösliches und gut krystallisirendes Chlorhydrat analysirt wurde.

0.2028 g Sbst.: 0.0200 g Cl.

$C_{17}H_{17}O_2N_2SCl$. Ber. Cl 10.19. Gef. Cl 9.86.

Das Amidoderivat liefert bei der Diazotirung und Copulation mit Naphtolsulfonsäure-1.4 einen rothen Farbstoff, der anscheinend dieselben Eigenschaften zeigt wie die aus primären sulfonirten Aminen gewonnenen Farbstoffe.

Toluol-2-nitro-4-sulfon- β -naphtylamid.

$C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)_2SO_2.NH.C_{10}H_7(\beta)$.

Wendet man statt des α -Naphtylamins das entsprechende β -Derivat an, so erhält man unter den oben angegebenen Bedingungen ein Condensationsproduct, das nach dem Umkristallisiren aus Benzol den Schmp. 161° zeigt.

Dieser mit dem vorgenannten isomeren Körper wurde nicht analysirt.

Er besitzt ungefähr die gleiche Löslichkeit wie das α -Derivat, ausgenommen in Aether, in welchem er anscheinend schwieriger löslich ist.

Auch das bei der Reduction erhaltene Amidoderivat zeigt ungefähr dieselben Eigenschaften wie das obengenannte α -Derivat.

458. A. Heffter: Ueber Cacteenalkaloïde.

(IV. Mittheilung¹⁾.)

[Aus dem Institut für medicinische Chemie und Pharmakologie zu Bern.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

In der von den Indianerstämmen Nordmexikos und des Südens der Vereinigten Staaten seit Jahrhunderten bei religiösen Ceremonien zu Berauszungszwecken verwendeten Cactee Echinocactus Lewinii Schumann (Anhalonium Lewinii Hennings), die als Handelsdroge mit Mescal Button bezeichnet wird, sind bisher vier Alkalooïde: Mezcalin, Anhalonidin, Anhalonin und Lophophorin

¹⁾ Vgl. diese Berichte 27, 2975 [1894]; 29, 216 [1896]; 31, 1193 [1898].

nachgewiesen worden. Vor drei Jahren habe ich an anderer Stelle¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass neben den genannten mindestens noch ein Alkaloid in der Pflanze enthalten sein müsse. Inzwischen hat Kauder²⁾ im Laboratorium von E. Merck zwei weitere Basen aus der Droge isolirt, das Anhalamin und das von mir bereits in Anhalonium Williamsi aufgefundene Pellotin.

Gelegentlich einer neuerlichen Verarbeitung der Droge zum Zwecke der Gewinnung grösserer Mengen Mezcalins habe ich die Angaben Kauder's nachgeprüft und kann sie bestätigen und vervollständigen. Pellotin konnte ich sowohl aus der jetzt verarbeiteten Droge, als auch aus den von früheren Verarbeitungen herrührenden Rückständen isoliren. Damit ist aber noch nicht bewiesen, dass das Pellotin zu den Bestandtheilen des Anhalonium Lewinii zu zählen ist. Anhalonium Williamsi, die ausschliesslich Pellotin führende Cactee, ist bekanntlich in morphologischer Hinsicht dem Anhalonium Lewinii so ähnlich, dass beim Einsammeln der Mescal Buttons einige Exemplare des Ersteren sich leicht beimengen und die Anwesenheit des Pellotins bewirken können. Wenn man bedenkt, wie reich an Alkaloid Anhalonium Williamsi ist — die trockne Pflanze enthält 3.5 pCt. Pellotin —, so sieht man leicht ein, dass relativ wenige Exemplare genügen, um in dem Mescal Buttons einen Gehalt von 2 pro Mille Pellotinchlorhydrat, wie ihn Kauder fand, zu verursachen.

Anhalamin, C₁₁H₁₅O₃N.

Das Anhalamin wird nach Kauder erhalten, wenn man das nach dem Auskristallisiren der Hauptmenge des schwefelsauren Mezcalins verbleibende Gemisch von Sulfaten der in Chloroform löslichen Alkalöide aus wässriger, mit Ammoniak versetzter Lösung wiederum mit Chloroform ausschüttelt. Das Chloroform durchsetzt sich dabei mit kugeligen, gallertigen Massen, die man abfiltrirt, mit etwas Chloroform wäscht und zwischen Papier abpresst. Bei der zweiten und dritten Ausschüttelung zeigt sich diese Erscheinung nicht mehr. Indessen enthalten auch sie noch kleine Mengen des Anhalamins, die sich nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Lösungsmittels beim Erkalten in gallertiger Form abscheiden und durch Waschen mit wenig kaltem Chloroform von dem anhaftenden Mezcalin und Anhalonidin befreit werden können.

Die Ausbeute an Anhalamin hängt wesentlich davon ab, wie oft das weingeistige Drogenextract mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Bei der nicht unbedeutenden Löslichkeit des Anhalamins in Wasser und seiner Schwerlöslichkeit in Chloroform geht es nur schwierig in

¹⁾ Arch. f. exper. Path. u. Pharmakologie 40, 385 [1898].

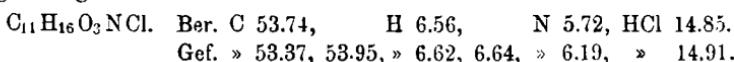
²⁾ Arch. d. Pharmacie 237, 190 [1899].

das letztere Lösungsmittel über, und auch nach zwölfmaligem Ausschütteln werden noch immer geringe Mengen aufgenommen. Durch Anwendung von warmem Chloroform kann man die Extraction etwas beschleunigen. Auf diesem Wege ist es mir gelungen, aus 1 kg Droge 1.2 g reines Alkaloid zu erhalten.

Zur Reindarstellung krystallisiert man die aus dem Chloroform abgeschiedene, kaum krystallinische, gelblichweisse Masse wiederholt aus heissem absolutem Alkohol um. Man erhält schliesslich weisse, aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Kugeln, die scharf bei 185.5° schmelzen. Sie lösen sich wenig in heissem Chloroform und Benzol, noch schwerer in Petroläther und Aethyläther, dagegen leicht in Aceton und heissem Alkohol. Auch in heissem Wasser ist das Alkaloid löslich und krystallisiert beim Erkalten in feinen Nadelchen heraus. Kalilauge und Natronlauge lösen es in der Kälte leicht auf, woraus zu schliessen ist, dass das Anhalamin eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthält.

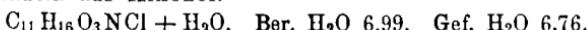
Anhalaminchlorhydrat, $C_{11}H_{15}O_3N \cdot HCl$. Mit Salzsäure bildet Anhalamin ein schön krystallisirendes Salz, das aus Wasser bei langsamem Abscheidung in dünnen, stark glänzenden Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser, aus Alkohol und beim raschen Eindampfen der wässrigen Lösung in feinen, langen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten wird.

Die Analyse des wasserfreien Chlorhydrats (bei 110° getrocknet) ergab folgende Zahlen:

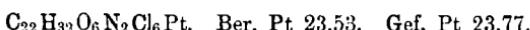


Krystallwasserbestimmung: a) glänzende Blättchen aus Wasser
 $C_{11}H_{16}O_3NCl + 2 H_2O$. Ber. H_2O 12.85. Gef. H_2O 12.88.

b) Nadeln aus Alkohol.

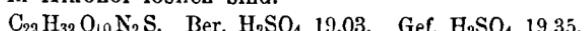


Beim Versetzen der wässrigen Chlorhydratlösung mit Platinchlorid wird das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{15}O_3N)_2H_2PtCl_6$, in flachen gelben Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem löslich sind.



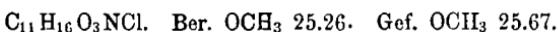
Das Golddoppelsalz krystallisiert in gelben Krystalldrusen, die sich durch Reduction sehr rasch dunkelrot färben. Eine Analyse musste aus diesem Grunde unterbleiben.

Anhalaminsulfat, $(C_{11}H_{15}O_3N)_2H_2SO_4$, erhalten durch vorsichtige Neutralisation einer alkoholischen Anhalaminlösung mit Schwefelsäure, bildet farblose Prismen, die sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich sind.



Die Salze des Anhalamins geben in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün übergeht und verschwindet¹⁾. Mit Vitriolöl und einer Spur Salpeter zusammengebracht, geben sie dieselbe Rothbraunfärbung wie die anderen, in der Droge vorkommenden Alkaloide.

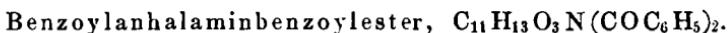
Das Anhalamin ist optisch inaktiv. Es enthält zwei Methoxylgruppen.



Das dritte Sauerstoffatom ist, wie die Löslichkeit des Anhalamins in Kalilauge und das Verhalten gegen Eisenchlorid vermuten lässt, wahrscheinlich in einer Hydroxylgruppe enthalten. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurde versucht, ein Benzoylderivat darzustellen.

Schüttelt man in Natronlauge gelöstes Anhalamin mit Benzoylchlorid, so scheidet sich ein gelbes Öl ab, das nach gründlichem Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser aus Aether in Prismen krystallisiert erhalten wird. Die vom Öl abgegossene alkalische Flüssigkeit wird mit soviel Ammoniumchlorid versetzt, dass sie stark nach Ammoniak riecht. Dabei trübt sie sich milchig und lässt nach längerem Stehen ein gelbes Krystallpulver fallen. Es wird ebenfalls ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

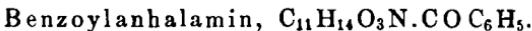
Die aus dem Öl erhaltenen Krystalle, die in Natronlauge unlöslich sind, sind der



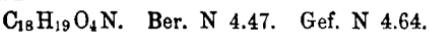
Prismen, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien. Sie schmelzen bei 128—129°. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung keine Blaufärbung.



Das zweite, durch Ausfällen mit Ammoniumchlorid erhaltene Benzoylderivat ist



Glashelle Prismen aus Alkohol, schwer löslich in Aether und kaltem Weingeist, leicht in Chloroform und Natronlauge, unlöslich in Wasser. Schmp. 167.5°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau.



Das Anhalamin vermag, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, zwei Benzoyle zu binden. Hierdurch ist die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe bewiesen. In der Monobenzoylverbindung, in der, wie das Verhalten gegen Eisenchlorid und die Löslichkeit in Natron-

¹⁾ Die gleiche Reaction geben auch Pelletin und Anhalonidin, nicht aber Mezcalin, Anhalonin, Lophophorin. Die Letzteren enthalten kein Hydroxyl.

lauge zeigt, eine freie Hydroxylgruppe noch vorhanden ist, ist das Benzoyl offenbar an Stelle eines Imidwasserstoffes getreten, woraus sich ergeben würde, dass das Anhalamin als secundäre Base anzusehen ist. Leider verhinderte der Mangel an weiterem Material, das Verhalten gegen Jodmethyl zu studiren. Die Formel des Anhalamins ist somit zu schreiben $C_9H_7(OCH_3)_2(OH)>NH$.

Mezcalin.

Bei näherer Untersuchung hat sich ergeben, dass die über die Eigenschaften des freien Mezcalins gemachten Angaben nicht zutreffend sind. Die Base ist nicht krystallinisch, sondern eine ölige Flüssigkeit, die sehr begierig Kohlensäure anzieht und sehr rasch ein krystallinisches Carbonat liefert. Es ist in Chloroform löslich und besitzt die der freien Base bisher zugeschriebenen Eigenschaften. Versetzt man die concentrirte Lösung eines Mezcalinsalzes mit starker Natronlauge, so scheidet sich das Alkaloïd in farblosen Tropfen ab, die bei Zusatz von mehr Wasser sich lösen und beim Schütteln mit Aether in diesen übergehen. Beim Verdunsten des Aethers in kohlensäurefreier Atmosphäre bleibt das Mezcalin als Oel zurück. Durch Zusatz von Ammoniak zu einer Mezcalinsalz-Lösung wird, wie bereits mitgetheilt, keine Abscheidung bewirkt.

Die bisher über das Mezcalin¹⁾ mitgetheilten Beobachtungen liessen die Formel $C_{11}H_{17}O_3N$ erkennen und wiesen darauf hin, dass dieses Alkaloïd drei Methoxylgruppen und eine Methylimidgruppe enthält. Demnach muss die obige Formel aufgelöst werden in



Die Oxydationsversuche hatten folgende Ergebnisse: Verdünnte Salpetersäure, mit Mezcalinchlorhydrat zusammengebracht, färbt sich unter starker Gasentwicklung sofort dunkelbraun, wobei, neben viel Kohlensäure und Oxalsäure, eine geringe Menge eines rothbraunen Harzes entsteht. Bei Anwendung concentrirter Salpetersäure ist die Einwirkung noch viel stürmischer.

Besseren Erfolg bietet die Anwendung von Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung. 10 g Mezcalin-Sulfat oder -Chlorhydrat, in 1 L Wasser gelöst, werden nach und nach mit 15 g Kaliumpermanganat in 4-prozentiger Lösung versetzt. Die Oxydation erfolgt bei Zimmertemperatur. Danu wird zum Sieden erhitzt, heiß filtrirt und der Braunsteinschlamm mehrere Male mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat, dessen Reaction durch Sodazusatz schwach alkalisch gemacht wird, scheiden sich beim Eindampfen geringe Mengen einer in kleinen Nadelchen krystallisirenden Substanz aus, von der weiter unten die Rede sein wird. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt und das Filtrat

¹⁾ Diese Berichte 31, 1194 [1898].

mit Schwefelsäure angesäuert. Hierbei fällt ein sehr voluminöser, krystallinischer Niederschlag aus, der zur weiteren Reinigung in Natriumbicarbonat-Lösung aufgenommen und wieder durch Säurezusatz gefällt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem die Substanz sich nicht gerade leicht löst, erhält man sie in prachtvollen, centimeterlangen, weissen Nadeln, die in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht, in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind. In Alkalicarbonaten lösen sie sich unter Kohlensäureentwicklung. Die wässrige Lösung röthet Lakmus und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Salze der Alkalien geben mit Silbernitrat und Kupfersulfat einen weissen, bezw. blaugrünen, krystallinischen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine rothgelbe amorphe Fällung.

Die Säure enthält keinen Stickstoff. Der Schmelzpunkt wurde bei 168° gefunden.

$C_{10}H_{12}O_5$. Ber. C 56.66, H 5.70.

Gef. » 56.43, » 5.56.

Ferner wurden folgende Salze dargestellt:

Silbersalz, in Nadelchen krystallisirend, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

$(C_{10}H_{11}O_5)_2Ag$. Ber. Ag 33.84. Gef. Ag 33.71.

Kupfersalz, blaugrüne Nadelchen, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

$(C_{10}H_{11}O_5)_2Cu$. Ber. Cu 13.09. Gef. Cu 12.94.

Calciumsalz, dicke Prismen, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

$(C_{10}H_{11}O_5)_2Ca$. Ber. Ca 8.65. Gef. Ca 8.26.

Es liegt also eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{11}O_3 \cdot COOH$ vor.

Ueber die Constitution giebt das Verhalten gegen Jodwasserstoff-säure Aufschluss. Hierbei wird Jodmethyl abgespalten. Die quantitative Bestimmung ergab 43.80 pCt. Methoxyl, während drei Methoxylgruppen 43.87 pCt. Methoxyl erfordern. Die Formel $C_{10}H_{12}O_5$ ist daher zu zerlegen in $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot COOH$.

Demnach ist in der Säure ein Benzolkern anzunehmen. Das zu Grunde liegende dreierthige Phenol kann entweder Pyrogallol, Oxyhydrochinon oder Phloroglucin sein. Darüber giebt die Untersuchung der bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Substanz Aufschluss. Nach Entfernung des freien Jodes wird mit Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten kleine glänzende Prismen hinterlässt, die aus Wasser umkrystallisiert werden. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmilzt zwischen 228° und 235°. Zur Ausführung einer Analyse war die Ausbeute zu gering. Jedoch weisen der Schmelzpunkt und die qualitativen Reactionen mit Bestimmtheit darauf hin, dass Gallussäure entstanden ist.

Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden reducirt. Eisenchlorid erzeugt einen blauschwarzen Niederschlag, im Ueberschuss des Reagens mit grünlicher Farbe löslich. Cyankalium giebt Rothfärbung. Mit Jodlösung und einer Spur Natriumsulfat färbt sich die Lösung purpurroth¹⁾.

Hieraus ergiebt sich, dass die als Oxydationsproduct des Mezcalins erhaltenen Säure Trimethyläthergallussäure sein muss.

Um sie genau zu identificiren, hahe ich die Säure durch Methylen der Gallussäure synthetisch dargestellt und ihre Eigenschaften genau so wie die des Oxydationsproductes gefunden.

Die Trimethyläthergallussäure ist schon seit längerer Zeit bekannt. W. Will²⁾ hat sie zuerst durch Permethyliren der Gallussäure dargestellt. G. Körner³⁾ erhielt sie durch Methylen der Syringasäure (Dimethyläthergallussäure). De Laire und Tiemann⁴⁾ haben nachgewiesen, dass bei der Oxydation des Methylridols (Homopyrogalloltrimethyläther) Trimethyläthergallussäure gebildet wird. Ferner zeigte Gadamer⁵⁾, dass sie bei der Oxydation der Methylsinapinsäure entsteht.

Neben der Trimethyläthergallussäure entsteht bei der Oxydation des Mezcalins in sehr kleiner Menge ein anderer, bereits oben erwähnter Körper, der in Alkalien und Natriumcarbonat unlöslich ist. Er bildet sehr kleine, weisse, seidenglänzende Nadelchen, die bei 177° schmelzen und in Aether und Alkohol leicht, in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind. Auch heisse concentrirte Salzsäure nimmt nur wenig davon auf. Die Substanz ist stickstoffhaltig, hat aber keine basischen Eigenschaften und bildet keine Salze, namentlich keine Platinverbindung.

Der Schmelzpunkt, sowie die sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen des von Marx⁶⁾ dargestellten Trimethylgallamids überein. Jedoch gelang es nicht, durch Kochen mit wässriger Natronlauge den Körper in Trimethyläthergallussäure überzuführen, sondern er blieb unverändert. Auch lieferte eine Stickstoffbestimmung statt der für Trimethylgallamid geforderten 6.64 pCt. nur 4.09 pCt. Stickstoff. Zur weiteren Untersuchung mangelte leider das Material.

Aus den geschilderten Versuchen ergiebt sich, dass dem Mezcalin ein substituirter Pyrogalloltrimethyläther⁷⁾ zu Grunde liegt, der eine

¹⁾ O. Nasse, diese Berichte 17, 1166 [1884].

²⁾ Diese Berichte 21, 2022 [1888]. ³⁾ Gazzetta chimica 18, 216 [1888].

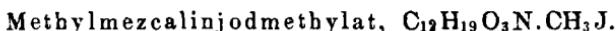
⁴⁾ Diese Berichte 26, 2019 [1893]. ⁵⁾ Diese Berichte 30, 2330 [1897].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 263, 150 [1891].

⁷⁾ Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt werden, dass die Trimethyläthergallussäure mit Vitriolöl und Salpeter die gleiche Farbenreaction giebt, wie die Alkalioide des Anhalonium Lewinii.

stickstoffhaltige Seitenkette enthält. Früher¹⁾ ist gezeigt worden, dass im Mezcalin eine Stickstoff-Methylgruppe vorhanden ist, und dass das Alkaloid sich leicht mit Jodmethyl vereinigt. Ob in diesem Methylmezcalin wirklich eine quaternäre Base vorlag, wurde damals nicht genauer untersucht, weil die Annahme, dass der Stickstoff cyclisch gebunden und das Mezcalin eine tertiäre Base sei, selbstverständlich erschien. Nach den Ergebnissen der geschilderten Oxydationsversuche musste jedoch das Mezcalin als eine secundäre Base aufgefasst werden.

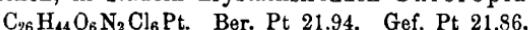
Diese Annahme konnte auch experimentell bestätigt werden. Aus dem früher beschriebenen Jodmethylat lässt sich durch Ausschütteln mit Chloroform eine in Nadeln krystallisirende Base gewinnen, die als Methylmezcalin anzusehen ist. In methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl gekocht, liefert sie das



Dicke, schwach gelbliche Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, bei 220° schmelzend.



Das Chlormethylat, mit frisch gefälltem Chlorsilber aus dem Jodid erhalten, verbindet sich mit Platinchlorid zu dem in Wasser schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden Chloroplatinat.



Das Mezcalin vermag also zwei Methyle zu binden, wodurch es als secundäre Base charakterisiert ist. Als solche reagiert es auch mit Benzoylchlorid.

Mezcalin, in 15-prozentiger Natronlauge gelöst, giebt, mit Benzoylchlorid geschüttelt, sofort eine weisse, körnige Ausscheidung, das

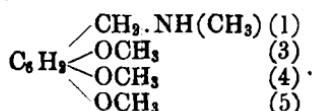


Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es feine, glänzende Nadeln, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und bei 120.5° schmelzen.



Constitution des Mezcalins.

Die obigen Versuche haben ergeben, dass das Mezcalin einen Pyrogallolkern enthält und eine secundäre Base mit einer Methylgruppe am Stickstoff ist. Demnach ergibt sich für dieses Alkaloid folgende Constitution:



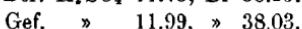
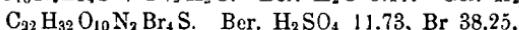
¹⁾ Diese Berichte 31, 1195 [1898].

Es ist demnach als 3.4.5-Trimethoxybenzyl-methyl-amin zu bezeichnen.

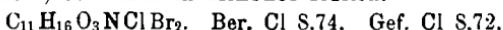
Dibrom-mezcalin.

Die nach der vorstehenden Formel im Mezcalin enthaltenen zwei Wasserstoffatome des Benzolkerns sind leicht durch Brom ersetzbar. Zu dem in wenig Wasser suspendirten Mezcalin oder dem Bromhydrat wird unter Umschütteln Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzugefügt. Aus der auf dem Wasserbade eingeengten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten schöne, glänzende Prismen aus, das Dibrommezcalinbromhydrat. Sie sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und lassen sich gut umkristallisiren. Aus der wässrigen Lösung fällt auf Ammoniakzusatz die freie Base in weissen Tröpfchen aus, die beim Schütteln mit Aether leicht in diesen übergehen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Dibrommezcalin in Gestalt weisser, verfilzter Nadelchen, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sich leicht lösen, mit Ausnahme des Wassers, das nur wenig aufnimmt. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde bei 95° gefunden.

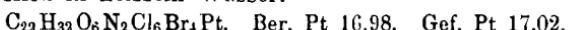
Dibrommezcalinsulfat, $(C_{11}H_{15}O_3NBr_2)_2H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, wurde durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Base mit Schwefelsäure dargestellt. Es bildet weisse, centimeterlange Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.



Dibrommezcalinchlorhydrat, $C_{11}H_{15}O_3NBr_2.HCl$, dargestellt aus dem Sulfat mit Baryumchlorid. Kleine, glänzende Prismen, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich.



Chloroplatinat, $(C_{11}H_{15}O_3NBr_2)_2H_2PtCl_6$. Hellgelber Niederschlag, aus sechsseitigen Täfelchen bestehend. Zersetzt sich bei 230°. Schwer löslich in heissem Wasser.



Aurochlorat, $C_{11}H_{15}O_3NBr_2.HAuCl_4$. Orangefarbene Nadeln, in heissem Wasser leicht löslich. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 191°.



Den kleinen, zur Verfügung bleibenden Rest des Dibrommezcalins habe ich zu einem Oxydationsversuch benutzt. Während das Mezcalin durch Kaliumpermanganat schon bei Zimmertemperatur angegriffen wird, ist beim Bromsubstitutionsproduct die Anwendung der Siedebitze erforderlich. Aber auch so geht die Oxydation nur langsam von statten. Nach beendet Reaktion wird das schwach alkalisch

reagirende Filtrat eingedampft, wobei sich eine sehr geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden Substanz abscheidet. Die davon abgetrennte Flüssigkeit giebt, mit Schwefelsäure angesäuert, eine Ausscheidung weisser Tröpfchen, die beim Ausschütteln mit Aether in diesen übergehen und beim Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle liefern. Aus siedendem Wasser, in welchem das Oxydationsproduct sich mit stark saurer Reaction löst, scheidet es sich in langen, glänzenden Nadeln aus, die bei 145° schmelzen. Wenn die oben für das Mezcalin aufgestellte Constitutionsformel richtig war, so musste in dem erhaltenen Oxydationsproduct die Dibromtrimethyläthergallussäure vorliegen. Leider war die zu Gebote stehende Menge zur Analyse nicht genügend. Ich habe daher zum Vergleich nach dem von de Laire und Tiemann¹⁾ angegebenen Verfahren Dibromtrimethyläthergallussäure synthetisch dargestellt und beide Säuren in ihren Eigenschaften identisch gefunden. Die genannten Autoren geben als Schmp. 143° an.

Der Versuch, aus dem Mezcalin durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° das Normezcalin zu gewinnen, führte zu keinem fassbaren Reactionsproduct. Beim Oeffnen des Rohres entwich viel mit grüngesäumter Flamme brennendes Methylchlorid. Die hellbraune Flüssigkeit färbte sich an der Luft zusehends dunkler. Beim Versetzen mit Alkali oder Barytwasser wurde sie schwarzbraun. Bei Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung erfolgte in der Kälte sofort Reduction. Fehling'sche Lösung wurde in der Wärme reducirt. Aether oder Chloroform nahmen weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung etwas auf. Wenn es somit nicht gelungen ist, den entstandenen Körper zu isoliren, so geht doch aus den angeführten Beobachtungen hervor, dass er in seinen Eigenschaften mit dem Pyrogallol grosse Aehnlichkeit besitzt.

Anhalonidin.

Für das Anhalonidin ist bereits früher festgestellt worden, dass es zwei Methoxylgruppen, aber keine Methylimidgruppe enthält und ihm somit die Formel $C_{10}H_9(OCH_3)_2ON$ zukommt. Da es mir früher nicht gelungen war, eine Benzoylverbindung zu erhalten, so wurde daraus geschlossen, dass das dritte Sauerstoffatom nicht als Hydroxyl gebunden sei.

Die erst neuerdings gemachte Beobachtung, dass das Anhalonidin mit Eisenchlorid Blaufärbung giebt, veranlasste die Wiederholung des Versuchs mit mehr Material. 2 g Anhalonidin, in Natronlauge gelöst, werden mit Benzoylchlorid geschüttelt. Erst nach Zusatz von viel Benzoylchlorid entsteht ein weisser, pulveriger Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Aus dem Filtrat fällt auf

¹⁾ Diese Berichte 26, 2023 [1893].

Zusatz von Ammoniumchlorid wiederum ein weisser, pulveriger Niederschlag aus, der eine in Natronlauge lösliche Benzoylverbindung darstellt. Er wird nach gründlichem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkristallisiert.

Die zuerst aus der Natronlauge ausgefallene Substanz wird ebenfalls durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt; sie ist der Benzoylanhalonidinbenzoylester, $C_{12}H_{13}O_3N(COCH_3)_2$; Prismen, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalien. Schmp. 125—126°. Die alkoholische Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.



Die durch Ausfällen mit Ammoniumchlorid erhaltene Verbindung ist Benzoylanhalonidin, $C_{12}H_{14}O_3N.COCH_3$. Glänzende Täfelchen, in Alkohol weniger löslich als das Dibenzoylderivat. Unlöslich in Wasser, löst es sich in Kali- und Natron-Lauge und lässt sich durch Behandeln mit Benzoylchlorid in die eben beschriebene Verbindung überführen. Schmp. 189°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau.



Dieser Versuch zeigt, dass das Anhalonidin zwei Benzoyle zu binden vermag. Hierdurch ist einmal das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe erwiesen und ferner die Gegenwart einer Imidgruppe sehr wahrscheinlich gemacht. Wie bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf das Anhalamin, die oben beschrieben worden ist, wird auch beim Anhalonidin zunächst der am Stickstoff haftende Wassерstoff durch Benzoyl ersetzt und dann erst die Hydroxylgruppe benzoyliert.

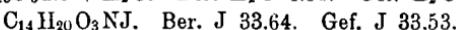
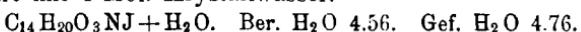
Sicheren Aufschluss darüber, ob im Anhalonidiu wirklich eine secundäre Base vorliegt, giebt sein Verhalten gegen Jodmethyl. Lässt man 1 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Anhalonidin in methylalkoholischer Lösung bei Wasserbadwärme einwirken, so entsteht Methylanhalonidinjodhydrat, $C_{13}H_{17}O_3N.HJ$; gelbliche, lange Prismen, bei 125—130° schmelzend, die in Wasser leicht löslich sind.



Aus der mit Ammoniak versetzten, wässrigen Lösung dieses Salzes lässt sich mit Aether eine nicht krystallisirende Base ausschütteln, die ein in Nadelchen krystallisirendes Chlorhydrat liefert.

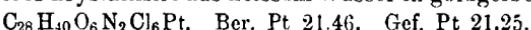
Erwärmst man dagegen Anhalonidin mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl, so lagern sich zwei Methylgruppen an, und es entsteht, neben Anhalonidinjodhydrat, Methylanhalonidinjodmethyлат, $C_{13}H_{17}O_3N.CH_3J + H_2O$, das sich durch seine geringere Löslichkeit in Methylalkohol und Wasser von dem Ersteren leicht trennen lässt. Es bildet dicke, glashelle Tafeln oder Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich

sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 199° gefunden. Das Salz krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser.



Aus der mit Ammoniak alkalisierten wässrigen Lösung wird weder durch Aether, noch durch Chloroform etwas aufgenommen, ein Verhalten, das für eine Ammoniumbase spricht. Der pharmakologische Versuch am Frosch ergab die für die quaternären Basen charakteristische Lähmung der peripheren motorischen Nervenendigungen.

Aus dem Jodid wurde durch Behandeln mit frisch gefälltem Chlorzinner das Chlorid, und mit Platinchlorid das Chloroplatinat dargestellt. Letzteres krystallisiert aus heissem Wasser in goldgelben Blättchen.



Das Anhalonidin vermag, wie der Versuch gezeigt hat, bei der erschöpfenden Methylierung zwei Methylgruppen zu binden, wodurch es als secundäre Base charakterisiert ist. Eine Nitrosoverbindung konnte nicht erhalten werden, weil bei der Einwirkung von Natriumnitrit in saurer Lösung das Alkaloid eine Zersetzung erleidet.

Nach den bisher erhobenen Befunden ist die Formel des Anhalonidins aufzulösen in $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{HO})\text{C}_{10}\text{H}_7>\text{NH}$.

Ueber die weitere Constitution habe ich vorläufig nichts weiter in Erfahrung bringen können, da Oxydationsversuche mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat ergeben haben, dass unter reichlicher Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure ein vollständiger Zerfall des Moleküls eintritt. Auch bei dem Versuch, ein Bromsubstitutionsproduct darzustellen, erfolgte unter Bildung harziger, roth gefärbter Producte anscheinend eine weitgehende Zersetzung. Es wird weiterhin zu prüfen sein, ob nicht die Oxydation solcher Verbindungen des Anhalonidins, die keine Hydroxylgruppe enthalten, also des Methyläthers oder Acetylestes, Aufschlüsse über die Constitution des Alkaloids zu geben vermag.

459. M. Scholtz: Versuch der Spaltung einer optisch inactiven Base durch ein actives Halogenalkyl.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. August 1901.)

Den drei von Pasteur angegebenen Methoden zur Spaltung racemischer Verbindungen in ihre activen Componenten fügten Marckwald und Mc Kenzie im Jahre 1899 eine neue hinzu, welche auf der Veresterung eines activen Alkohols mit einer racemischen Säure beruhte¹⁾. Es zeigte sich hierbei, dass sich die beiden enantiomorphen

¹⁾ Diese Berichte 32, 2130 [1899].