

110. Kurt Heß: Über das natürliche Vorkommen des Iso-pelletierins. (VII. Mitteilung über die Alkaloide des Granat-apfelbaumes.)

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 17. Februar 1919.)

Wir haben bisher nachgewiesen, daß Pelletierin (1) und Methyl-isopelletierin (3) neben Pseudopelletierin (5) die einzigen Alkaloide in *Punica granatum* sind. Die dem Pelletierin und Methyl-isopelletierin entsprechenden optisch-aktiven Basen kommen nicht vor¹⁾. Wir haben außer den genannten Alkaloiden noch in sehr geringen Mengen eine Base aus dem Pflanzenmaterial in Form ihres Pikrates isoliert²⁾, die wir für identisch mit dem von Heß und Eichel³⁾ aufgebauten 1-(α -N-Methyl-piperidyl)-propan-2-on halten.

Während der Beschaffung der in der vorangegangenen Mitteilung benötigten Mengen Methyl-isopelletierin⁴⁾ haben wir wiederholt den von uns unlängst⁵⁾ beschriebenen Gang durchgemacht, der sich im

¹⁾ In unserer Abhandlung, B. 51, 741 [1918], sind durch ein Versehen nicht die Werte für das Gewicht der Lösung, sondern des Lösungsmittels bei der Berechnung der Drehwerte in Rechnung gestellt worden. Die berichtigten Werte sind etwas höher als die damals angegebenen:

Für *d*-Pelletierin-*d*-Bitartrat $[\alpha]^{20} = + 21.00^\circ$; $[\alpha]^{21} = + 20.93^\circ$
statt $+ 19.48^\circ$; $+ 19.50^\circ$.

Für *l*-Pelletierin-*l*-Bitartrat $[\alpha]^{20} = - 20.94^\circ$; $[\alpha]^{21} = 21.80^\circ$
statt $- 19.62^\circ$; $- 19.70^\circ$.

Für *d*-Pelletierin-Sulfat $[\alpha]^{18} = + 5.86^\circ$; $+ 6.11^\circ$
statt $+ 5.22^\circ$; $+ 5.39^\circ$.

Für *l*-Pelletierin-Sulfat $[\alpha]^{18} = - 5.89^\circ$
statt $- 5.38^\circ$.

Für *d*-Methyl-isopelletierin-*d*-Bitartrat $[\alpha]^{20} = + 22.77$; $+ 22.77^\circ$
statt $+ 19.15$; $+ 19.15^\circ$.

Für *l*-Methyl-isopelletierin-*l*-Bitartrat
 $[\alpha]^{18} = - 20.83^\circ$, nach nochmaligem Umlösen $- 22.40^\circ$
statt $- 19.87^\circ$.

Für *d*-Methyl-isopelletierin-Sulfat $[\alpha]^{18} = + 7.64^\circ$; $+ 8.53^\circ$
statt $+ 6.71^\circ$; $+ 6.60^\circ$.

Für *l*-Methyl-isopelletierin-Sulfat $- 8.03^\circ$
statt $- 6.70^\circ$.

Für *d*-Methyl-isopelletierin-Chlorhydrat $[\alpha]^{18} = + 11.08^\circ$
statt $+ 9.90^\circ$.

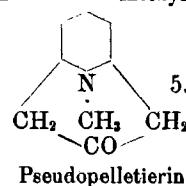
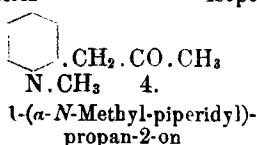
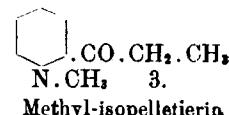
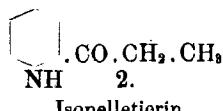
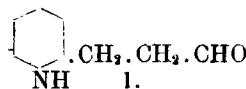
Für *l*-Methyl-isopelletierin-Chlorhydrat $[\alpha]^{18} = - 10.64^\circ$
statt $- 9.69^\circ$.

²⁾ B. 50, 383 [1917]. ³⁾ B. 50, 361 [1917].

⁴⁾ Für die fortgesetzte Belieferung mit Rohmaterial danken wir herzlich der Firma E. Merck-Darmstadt. ⁵⁾ B. 50, 1386 [1917].

wesentlichen auf die scharfe Trennung von Methyl-isopelletierin und Pelletierin bezieht. Nach der Abscheidung des Pseudopelletierins aus der rohen Alkaloidmischung, am besten durch Ausfrieren, trennt man Pelletierin und Methyl-isopelletierin durch Behandlung mit Chlorkohlensäureester, wobei nur Pelletierin ein Urethanerivat liefert, das sich wegen seines wesentlich höheren Siedepunktes durch fraktionierte Destillation vollkommen von Methyl-isopelletierin abtrennen läßt. Man kann übrigens auch einen großen Teil des Pelletierins (ca. $\frac{3}{4}$) vor der Behandlung mit Chlorkohlensäureester als Bromhydrat zur Abscheidung bringen, eine vollständige Abtrennung des Pelletierins von Methyl-isopelletierin läßt sich aber auf diese Weise nicht erzielen.

Bei der fraktionierten Destillation des Gemisches aus Pelletierin-urethan und Methyl-isopelletierin fiel uns neuerdings auf, daß der Urethan-Fraktion geringe Anteile eines um wenige Grade niedriger siedenden Bestandteiles vorausgingen, der kaum noch etwas von dem erheblich niedriger siedenden Methyl-isopelletierin enthalten konnte. Dies bestätigten auch die Analysenresultate des Vorlaufes, die auf die Zusammensetzung des Pelletierin-urethans stimmten. Wir hatten Vorräufe dieser Art aus mehreren Chargen von 100 kg Rindenmaterial aufgehoben. Gelegentlich von Versuchen, das Urethan des Pelletierins durch Verseifung wieder in das Alkaloid zurück zu verwandeln, spalteten wir auch eine solche niedriger siedende Fraktion und fanden überraschenderweise, daß an Stelle des erwarteten empfindlichen Pelletierins eine beständige Base entstanden war. Diese Substanz ist nun ein bisher unbeobachtetes Alkaloid der Granatwurzel, dessen Konstitution sich exakt beweisen ließ. Die Substanz ist identisch mit dem von uns in der vorangegangenen Mitteilung beschriebenen entmethylierten Methyl-isopelletierin. Das neue Alkaloid, dessen Auftreten wir bei der jedesmaligen Aufarbeitung einer Charge Rohalkaloid beobachten konnten, ist als Isopelletierin zu bezeichnen. In dem Granatapfelbaum kommen also folgende Formen nebeneinander vor:



Es ist möglich, daß Isopelletierin bei dem von uns angenommenen Übergang¹⁾ von Pelletierin zu Methyl-isopelletierin die Zwischenform ist.

Bezüglich des Vorkommens der Form 4 können wir heute mitteilen, daß sich bei der wiederholten Trennung der Granatapfel-Alkaloloide der früher gemachte Befund über die Anwesenheit von 1-(α -N-Methyl-piperidyl)-propan-2-on bestätigt hat. In dem aromatisch riechenden Vorlauf der Methyl-isopelletierin-Fraktion ließ sich wiederholt, wenn auch in sehr geringer Menge, dasselbe Pikrat isolieren, das wir letztthin beschrieben. Nachdem das Vorkommen dieser Base durch einen wiederholten Nachweis sichergestellt ist, glauben wir die Vermutung äußern zu dürfen, daß die Form möglicherweise einen Übergang bei der Bildung des Pseudopelletierins darstellt.

Unsere synthetische Base zeigt, wie beschrieben, einen angenehmen blumigen, an Geranium erinnernden, starken Geruch. Es ist wahrscheinlich, daß Spuren dieses Alkaloides dem Methyl-isopelletierin seinen aromatischen Geruch verleihen. Es fiel uns nämlich auf, daß Methyl-isopelletierin diesen Geruch einbüßt, wenn mit ihm chemische Operationen vorgenommen werden, wie z. B. die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Umlagerungsversuche. Das hierbei zurückgewonnene Alkaloid ist fast geruchlos geworden.

Nach dem Auffinden von Isopelletierin und 1-(α -N-Methyl-piperidyl)-propan-2-on in den entsprechenden Zwischenfraktiouen bleibt kein fraglicher Bestandteil des basischen Pflanzenextraktes aus *punica granatum* mehr zurück²⁾.

Alle Bemühungen, die dem Methyl-isopelletierin sterisch isomere Base *d,l*-Methyl-conhydrinon (1-[α -N-Methyl-piperidyl]-propan-1-on), über die in der vorangegangenen Arbeit berichtet ist, aufzufinden, sind ergebnislos geblieben.

Versuche.

Im allgemeinen ist dem in B. 50, 1392 [1917] angegebenen Trennungsgang nicht viel hinzuzufügen. Aus dem aus dem Rindenmaterial abgeschiedenen Alkaloidgemenge war Pseudopelletierin durch Ausfrieren entfernt, und die Hauptmenge des Pelletierins (ca. $\frac{3}{5}$) als bromwasserstoffsaures Salz abgeschieden worden. Das dann erhaltene

¹⁾ B. 50, 1391 [1917].

²⁾ In der Abh. II über diesen Gegenstand (l. c.) haben wir bei der Fraktionierung des Rohalkaloid-Gemisches einen leichter siedenden Vorlauf (Sdp. 45–60° bei 20 mm, 2,5 g) erwähnt, über dessen Zusammensetzung noch zu berichten sei. Es handelt sich um eine wäßrige Lösung von sehr geringen Anteilen flüchtiger Amine, die ich nicht weiter untersucht habe.

Alkaloidgemisch haben wir zunächst im Vakuum im Wasserstoffstrom destilliert: Sdp. 100—106°, Ölbad 119—150°, Druck 13 mm. Ausbeute 76.75 g aus 100 kg Pflanzenmaterial. (Im Destillierkolben blieben 25 g Harz zurück.) Ist das Pseudopelletierin vorher durch Ausfrieren bzw. als Bromhydrat mit der Hauptmenge Pelletierin sorgfältig entfernt worden, so findet man bei dieser Destillation keine Anteile mehr davon. Ist das Pseudopelletierin aber nicht sorgfältig entfernt worden, so krystallisiert es aus den zuletzt übergehenden Bestandteilen aus, dabei steigt der Siedepunkt auf 130—140°. Da die Abtrennung von Pseudopelletierin durch fraktionierte Destillation mit Verlusten an Methyl-isopelletierin verbunden ist, so muß darauf geachtet werden, daß Pseudopelletierin durch die vorangehende Operation weitestgehend entfernt wird. Das wasserhelle Destillat enthält dann nur die vier Alkaloide Pelletierin, Methyl-isopelletierin, Isopelletierin und 1-(α -N-Methyl-piperidyl)-propan-2-on.

Das Öl, das sich gegen Luftsauerstoff noch sehr empfindlich erweist, wurde ohne weiteres mit 60 g Chlorameisensäure-äthylester bei guter Eiskühlung (Reaktionstemperatur + 3°), wie früher angegeben behandelt. Zeigt sich bei der darauffolgenden Destillation das Destillat noch nicht vollständig luftbeständig, so wird es nochmals mit etwas Chlorameisensäureester behandelt, wobei dann die bei der ersten Behandlung unangegriffenen Pelletierin-Bestandteile in das luftbeständige Pelletierin-urethan übergeführt werden. Nach wiederholter fraktionsreicher Destillation ergaben sich folgende Fraktionen:

- | | |
|---|--|
| 1. Sdp. 96—98° 13 mm, Ölbad 115—120°: Ausbeute ca 3 g | |
| 2. » 100—102° 13 », » 120—125°: » 22.1 » | |
| 3. » 150—165° 13 », » 177—185°: » ca. 4 • | |
| 4. » 165—166° 13 », » 177—185°: » 31.5 » | |

Die erste Fraktion hat jenen au-gesprochenen blumigen, an Geranien erinnernden Geruch des von Heß und Eichel dargestellten 1-(α -N-Methyl-piperidyl)-propan-2-ons. Die Fraktion besteht aus einem Gemisch dieses Amino-ketons mit Anteilen von Methyl-isopelletierin. Durch Fällung mit Pikrinsäure und fraktioniertes Umkrystallisieren wurde die Base wiederum in Form ihres Pikrates isoliert, wie wir dies¹⁾ beschrieben haben. Schmp. 138° unter kurz vorhergehendem Weichwerden. Mischschmelzpunkt ebenso. Die Ausbeute an reinem Pikrat beträgt 0.5 g. Die Base kommt also nur in sehr geringen Mengen vor.

Die zweite Fraktion ist einheitliches Methyl-isopelletierin. Wir geben noch folgende, im Laufe der Untersuchung beobachteten Siedepunkte wieder. Sdp. 101.5—102° 11 mm, Ölbad 117—118°;

¹⁾ B. 50, 383 [1917].

Sdp. 105° 14 mm, Ölbad 119—126°; Sdp. 106—108° 16 mm, Ölbad 120—125°. Bei reinem Methyl-isopelletierin sind also im Gegensatz zu unserer früheren Bemerkung¹⁾ die Siedepunkte sehr konstant.

Die dritte Fraktion hat die Zusammensetzung des Pelletierin-urethans.

0.0914 g Sbst.: 0.2064 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₁₁H₁₉O₃N (213.16). Ber. C 61.92, H 7.83.

Gef. » 61.58, » 7.95.

Das Präparat ist aber nicht einheitlich, sondern es besteht aus einem Gemisch der Urethane von Pelletierin und Iso-pelletierin. In folgender Weise haben wir Isopelletierin daraus reindargestellt: Der Anteil wurde mit einer Auflösung von 10 ccm 33-proz. Natronlauge und 35 ccm absolutem Alkohol 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Dann wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und der Alkohol im Vakuum abgedunstet. Anteile eines sich hierbei abscheidenden harzigen Öles, von der Zersetzung von Pelletierin herührend, wurden mit Äther entfernt. Nach dem Alkalisieren wurde das basische Öl mit Äther gesammelt, mit Pottasche getrocknet und destilliert. Sdp. 102—107° 11 mm, Ölbad 120—150°. Im Kolben blieb ein verharzter Rückstand zurück. Ausbeute 1.5—2 g. Das Präparat ist optisch-inaktiv. Die Trennung von Pelletierin und diesem neuen Bestandteil war also auf Grund der Tatsache möglich, daß Pelletierin-urethan bei der Verseifung mit alkoholischem Natron undestillierbare Verharzungsprodukte liefert, während das Urethan des neuen Alkaloides zu der neuen Base verseift wird. Wir haben die beobachtete Fraktion 3 bei 3 Chargen Rohalkaloid aus je 100 kg Rindenmaterial erhalten. Es ergab sich einmal, daß das nach der Verseifung erhaltene Öl noch nicht einheitlich war. Dies erkennt man dann leicht an der Luftempfindlichkeit des Präparates. In diesem Falle war wahrscheinlich noch nicht alles Pelletierin, das primär aus dem Urethan während der Verseifung gebildet war, durch den Verseifungsprozeß zerstört worden. Wir haben durch Verharzung mit Luftsauerstoff die luftempfindliche Base nachträglich zerstört. Zu diesem Zweck ließen wir das Präparat 14 Tage unter öfterem Lüften des Korkes im Röhrchen stehen und destillierten das rotbraune Öl noch einmal. Das Präparat war dann einheitlich, es war an der Luft beständig. Aus dem Öl fällten wir das Pikrat: Mit der berechneten Menge kalt gesättigter Pikrinsäurelösung fiel das schwer lösliche Pikrat sofort krystallinisch aus. Nach einmaligem Umlösen aus absolutem Alkohol, dem ein paar Tropfen Wasser zugesetzt waren, war

¹⁾ B. 50, 1406 Anm. 2 [1917].

der Schmp. 150—151°, bei kurz vorhergehendem Sintern und Weichwerden. Auch wiederholtes Umlösen änderte den Schmelzpunkt nicht. Bei einem anderen Präparat beobachteten wir den Schmp. 152° bei kurz vorhergehendem Sintern und Weichwerden.

0.1021 g Sbst.: 0.1712 g CO₂, 0.0429 g H₂O. — 0.1078 g Sbst.: 14.0 ccm N (49°, 754 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen). — 0.1121 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 754 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen).

C₁₄H₁₈N₄O₈ (370.25). Ber. C 45.37, H 4.90, N 15.13.

Gef. * 45.74, • 4.70, * 14.86, 14.96.

Das Pikrat des Isopelletierins, das wir aus Methyl-isopelletierin durch Entmethylierung mit Azodicarbonsäureester erhalten haben¹⁾, schmilzt bei 154²⁾ bei kurz vorher beginnendem Sintern und Weichwerden. Der Mischschmelzpunkt mit dem natürlichen Präparat ist derselbe: 154°.

Das Pikrat des Pelletierins schmilzt auch in der Nähe dieser Schmelzpunkte, nämlich bei 150°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des natürlichen sowie des aus Methyl isopelletierin dargestellten Isopelletierins zeigt eine Depression von ca. 30°, so daß eine Verwechslung ausgeschlossen ist.

Auffallend sind die Mischschmelzpunkte der beiden Isopelletierin-Pikrate mit Methyl-isopelletierin-Pikrat. Methyl-isopelletierin-Pikrat schmilzt bei 155°. Der früher³⁾ von uns angegebene Schmelzpunkt 158° ist etwas zu hoch beobachtet, er muß also berichtigt werden. Die Mischschmelzpunkte des Methyl-isopelletierin-Pikrates mit den beiden Präparaten Isopelletierin-Pikrat zeigen keine nennenswerten Depressionen:

Methyl-isopelletierin-Pikrat + Isopelletierin-Pikrat aus natürlichem Isopelletierin, Schmp. 152°,

Methyl-isopelletierin-Pikrat + Isopelletierin-Pikrat aus Methyl-isopelletierin. Schmp. 155°.

Danach könnte man annehmen, daß unsere Isopelletierin-Pikrate mit Methyl-isopelletierin identisch sind. Das ist aber keineswegs der Fall, wie die gut unterscheidbaren wiederholten Analysenergebnisse gezeigt haben. Wir geben im Folgenden die Analysenwerte des Methyl-isopelletierin-Pikrates wieder, das uns als Vergleichsmaterial gedient hat. Dieses Präparat war übrigens aus reinem analysiertem Methyl-isopelletierin bereitet worden.

¹⁾ B. 52, 1000 [1919].

²⁾ Eine geringe, durch die Analyse nicht mehr nachzuweisende Verunreinigung scheint die Ursache für den um ca. 2° zu niedrig liegenden Schmelzpunkt des natürlichen Präparates zu sein.

³⁾ B. 50, 381 [1917].

0.1088 g Sbst.: 0.1879 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1021 g Sbst: 12.9 ccm N (14°, 750 mm, über 33-proz. Kalilauge abgelesen).

C₁₅H₂₀N₄O₈ (384.20). Ber. C 46.77, H 5.23, N 14.55.

Gef. » 47.10, » 5.19, » 14.69.

Zuletzt haben wir das Isopelletierin-Pikrat aus natürlichem Isopelletierin mit dem Pikrat des Pseudopelletierins verglichen. Wir bereiteten dieses in der üblichen Weise: 0.3 g Base wurden in die kalt gesättigte, alkoholische Auflösung von 0.45 g Pikrinsäure gegeben. Sofort fiel das Pikrat als feines, gelbes Krystallpulver nieder, Schmp. 252—253°, unter kurz vorhergehender Dunkelfärbung an einzelnen Stellen und darauf folgender stürmischer Zersetzung bei Schwarzfärbung und Aufschäumen; eine Verwechslung kommt also auch hier nicht in Frage.

0.1046 g Sbst.: 0.1815 g CO₂, 0.0421 g H₂O. — 0.1166 g Sbst.: 14.7 ccm N (12°, 757 mm, über 33-proz. Kalilauge abgelesen).

C₁₅H₁₈N₄O₈ (382.18). Ber. C 47.10, H 4.75, N 14.66.

Gef. » 47.32, » 4.50, » 14.92.

Zur weiteren Identifizierung haben wir noch das Bromhydrat des neuen Alkaloides dargestellt. Es schmilzt, aus Acetona umgelöst, bei 149°. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression mit dem Präparat aus entmethyliertem Methyl-isopelletierin. Danach ist das neue Alkaloid mit dem entmethylierten Methyl-isopelletierin identisch.

Man könnte vermuten, daß Isopelletierin während der Verseifung unter dem Einfluß des alkoholischen Alkalis aus Pelletierin sich gebildet hat, ein Vorgang, den wir in der Pflanze vermuten und den wir in B. 50, 1391 [1917] skizziert haben. Daß der Vorgang hier aber nicht in Frage steht, zeigt der weiter unten beschriebene Versuch, nach dem aus einheitlichem Pelletierin-urethan kein Isopelletierin, sondern höchstens nur Spuren von Pelletierin isoliert werden können.

Die vierte Fraktion ist das früher beschriebene¹⁾ Urethan des Pelletierins.

Wir hatten in Aussicht gestellt, die Bedingungen für die Verseifung des Pelletierinurethans zu Pelletierin auszuarbeiten. Wir teilten vorläufig mit²⁾, daß Kochen mit Natronlauge wegen der Verharzung des Pelletierins nicht zum Ziele führt. Auch die Spaltung mit Salzsäure gelingt nicht. Hier bildet sich hauptsächlich das dicke, undestillierbare Öl, über das wir gelegentlich von Umlagerungsversuchen des Methyl-isopelletierins in der letzten Mitteilung berichtet haben. Ebenso ergebnislos sind Versuche mit alkoholischem Natrium- und Kaliumhydroxyd geblieben. Beim Kochen mit wäßrigem, alkoholischem Alkalihydroxyd, wie es oben bei der Gewinnung des Iso-

¹⁾ B. 50, 1396 [1917].

²⁾ I. c. 1397/1398.

pelletierins beschrieben ist, haben wir selbst bei sorgfältiger Verdrängung des atmosphärischen Luftsauerstoffs während der Verseifungsoperation nur Verharzungsprodukte des Pelletierins isolieren können. Bei oft wiederholten Ansätzen dieser Art war es nur wenige Male möglich, wenige Tropfen Pelletierin bei der Destillation des Reaktionsproduktes zu erhalten. Wir müssen also vorläufig auf die präparative Regenerierung des Pelletierins aus seinem Urethan verzichten.

Bevor ich die Untersuchung über die Alkaloid-Extrakte aus *Punica granatum* abschließe, möchte ich noch eine Übersicht über die Ausbeuten der fünf Basen geben, um einen Anhaltspunkt über die relativen Mengen in der Pflanze zu haben. Es ist natürlich schwierig, von den Ausbeuten an reinen Basen auf die absolute Menge der in der Pflanze vorliegenden Base zu urteilen. Bei den einzelnen Basen wird dies verschieden schwierig sein, da während der Aufarbeitung das empfindliche Pelletierin in stärkerem Maße der Zerstörung anheim fällt und sich dadurch teilweise der Ausbeutebestimmung entzieht) als bei den anderen Formen. Immerhin wird man aber dadurch die relativen Mengen der einzelnen Formen in der Pflanze erkennen können.

Es wurden erhalten aus 100 kg Rindenmaterial¹⁾:

50 g Pelletierin-Hydrobromid = 32 g Pelletierin	{	= 52.5 g
31 g Pelletierin-urethan = 20.5 g Pelletierin		Pelletierin,

179 g Pseudopelletierin²⁾,
 22 g Methyl-isopelletierin,
 ca. 1.5 g Isopelletierin,
 ca. 1 g 1-(α -N-Methyl-piperidyl)-propan-2-on.

Es lassen sich also aus *Punica granatum* ca. 0.25 % Alkaloide in reiner Form gewinnen. Das Rohalkaloid-Gemisch beträgt ca. 0.4 % (auf Trockenmaterial bezogen).

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß Pseudopelletierin an Menge die anderen Alkaloide in der Pflanze übertrifft. Wenn man berücksichtigt, daß ca. 25—30 g Harzanteile nach der Abtrennung von Pseudopelletierin und der Hauptmenge von Pelletierin bei der erstmaligen Destillation der Rohalkaloide im Destillierkolben zurückbleiben und daß diese zum weitaus größten Teil von der bei der Ex-

¹⁾ Alle Präparate waren analysenrein.

²⁾ Tanret gibt 0.3—0.6 g aus 1 kg trockner Rinde an. C. r. 86, 1270 [1878]; 88, 717 [1879]. Der Gehalt an Pseudopelletierin schwankt mitunter. Hr. Dr. E. Paetzold in Firma Merck teilte mir freundlicherweise mit, daß gelegentlich aus 100 kg Rindenmaterial nur 84.2 g Pseudopelletierin erhalten wurden. Auch die obige Angabe verdanke ich Hrn. Dr. Paetzold.

traktion nicht zu vermeidenden Verharzung des empfindlichen Pelle-tierins herrühren, so ist das Pelletierin zweifellos auch als ein Haupt-alkaloid des Granatapfelbaumes anzusehen. In unserer ersten Mit-teilung über diesen Gegenstand glaubten wir, diese Tatsache auf Grund einer kurzen Notiz Tanrets schon hervorheben zu können. Iso-pelletierin und 1-(α -N-Methyl-piperidyl)-propan-2-on kommen nur in ganz untergeordneten Mengen vor. Wir glauben daraus folgern zu dürfen, daß diese beiden Alkaloide in der Pflanze möglicherweise die Rolle von Zwischenstufen zur Bildung von Methyl-isopelletierin und Pseudopelletierin spielen, und daß sie aus diesem Grunde bald nach ihrer Bildung wieder verschwinden.

111. E. Wedekind und H. Rheinboldt: Die Kongofarbstoffe und die Adsorption als Vorstufe der chemischen Verbindung¹⁾.

(Eingegangen am 17. März 1919.)

W. M. Bayliß hatte beobachtet²⁾, daß gut gewaschenes Aluminiumhydroxyd, das zu einer Lösung der kolloiden blauen Kongosäure hinzugefügt wird, den Farbstoff unter Blaufärbung aus der Lösung entfernt und auf sich niederschlägt. Wird etwas von dieser blauen Substanz in Wasser suspendiert und erwärmt, so tritt ein Farbumschlag nach rot ein: Es schien also das Hydroxyd zunächst mit der Säure eine Adsorptionsverbindung eingegangen zu sein, da diese die blaue Farbe der Kongosäure besitzt, während sich beim Erhitzen das Aluminiumsalz der Kongosäure mit der gewöhnlichen roten Farbe der Kongorotsalze bildete. Damit schien der Übergang einer Adsorptionsverbindung in ein normales Salz augenfällig verwirklicht zu sein. Später teilte Bayliß mit³⁾, daß die Erscheinung noch besser als mit gefälltem Aluminiumhydroxyd mit den Hydrosolen des Zirkonium- und Thoriumhydroxydes sich zeigen lasse.

Nach unseren Beobachtungen⁴⁾ tritt derselbe Vorgang ein, wenn bis zur deutlichen Blaufärbung angesäuerte Kongorotlösung mit Zir-

¹⁾ Diese Arbeit — und damit in Zusammenhang stehende andere Untersuchungen über Adsorption — wurden begonnen im Chemischen Institut der Universität Straßburg und, nachdem diese durch die Franzosen geschlossen worden war, in Karlsruhe weitergeführt; dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe und seinem Direktor Exzellenz Engler sind wir für die gewährte Gastfreundschaft zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

²⁾ Koll.-Ztschr. 8, 225 [1908].

³⁾ Proc. Royal. Soc. London Serie B 84, 81 (C. 1911, II 1085).

⁴⁾ E. Wedekind und H. Rheinboldt, B. 47, 2150 [1914].