

Beginne der Herbstferien wegen der Uebersiedlung des Laboratoriums in das neue Gebäude eingestellt werden; sie werden jedoch bei günstigem Sonnenlicht wieder aufgenommen und später ausführlich veröffentlicht werden.

578. Georg Fraude: Ueber Aspidospermin, ein Alkaloid der Quebrachorinde.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 9. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe dieses Jahres erhielt Hr. Baeyer durch Hrn. F. Schickendanz eine Quantität Rinde von *Aspidosperma Quebracho* (Schlechtendahl) zur näheren Untersuchung zugesandt, in welcher Hr. Schickendanz eine krystallisirende Substanz von den allgemeinen Eigenschaften eines Alkaloids aufgefunden hatte.

Hr. Schickendanz theilt über das Vorkommen des Quebrachobaumes folgendes mit: „*Aspidosperma Quebracho* ist ein in der Provinz Santiago und in der Thalebene, in der die Stadt Catarmarca liegt, ziemlich häufig vorkommender Baum; auf dieser Seite des Ambato kenne ich nur eine Gruppe dieser Bäume, welche am Ausgang der Quebrada del Molle etwa 4 Leguas östlich von Pilciao wächst. Daher die Rinde. Der Baum gehört zu den Apocineen und ist von Schlechtendahl *Aspidosperma Quebracho* getauft. Seit vielen Jahren ist die Rinde als Fiebermittel in Gebrauch und soll, nach der Meinung mehrerer Aerzte in Tucuman, der Chinarinde in der Wirkung nahezu gleichkommen.“

Hr. Dingler, Custos des hiesigen botanischen Gartens, hatte die Freundlichkeit, folgende kurze, pharmacognostische Beschreibung der vorliegenden Rinde zu geben: „Die mit einigen fast reifen Früchten mitgetheilten Rindenstücke von *Aspidosperma Quebracho* sind etwa 1—2 cm dick, und zwar ist die äussere Hälfte in eine von tiefen Rissen durchzogene Borke umgewandelt und mit einer dünnen Korklage bedeckt. Die Borke ist an unverletzten Stellen von bräunlich gelber, ins röthliche ziehenden Farbe, auf frischen Durchschnitten mehr oder weniger roth, von dunkleren, gelbbräunlichen, unregelmässig concentrischen, mit einander zusammenfliessenden Linien (Korklamellen) durchzogen und weisslich punktirt. Diese weisslichen, verschieden grossen Punkte erfüllen das ganze Gewebe ziemlich dicht und erweisen sich unter dem Mikroskop als stark sclerenchymatisch verdickte Elemente. Die noch in unversehrtem Zustande befindliche innere Rinde ist von blasser, gelblicher Farbe, grobfaserig und durch nach verschiedenen Richtungen unregelmässig verlaufende, schief aufsteigende Faserzüge ausgezeichnet. Die sclerenchymatischen Zellen

und Zellgruppen sind auch hier auf dem Querschnitt zu erkennen, doch heben sie sich nicht so deutlich ab, wie in den verkorkten Partien.“

Bemerkenswerth ist noch, dass das Holz des Quebrachobaumes in letzter Zeit als Gerbmateriale in grösserer Menge importirt worden ist.

Behufs Darstellung des Alkaloids, dessen Untersuchung mir von Hrn. Baeyer übertragen wurde, führte folgende Methode am besten zum Ziel. 1.5 kg der fein contundirten Rinde wurden in einem passend construirten Apparat nach der Deplacirungsmethode mit 5 l Wasser, dem 100 g conc. Schwefelsäure zugemischt waren, kalt extrahirt. Der tief dunkelbraun gefärbte Auszug schmeckt stark bitter und zeigt den eigenthümlichen Geruch der Chinaextrakte. Zur Entfernung der Gerbsäuren und des grössten Theils der Farbstoffe wird derselbe mit conc. Bleiacetatlösung in geringem Ueberschuss gefällt. Nach Filtration und Entbleien mit Schwefelwasserstoff wird mit festem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt, das sich ausscheidende Gerinnsel abfiltrirt, bei mässiger Temperatur getrocknet und mit starkem Weingeist extrahirt. Der vom Alkohol nicht gelöste Rückstand besteht hauptsächlich aus Calciumcarbonat. Das braun gefärbte, alkoholische Extrakt wird längere Zeit mit Thierkohle gekocht, nach dem Filtriren der grösste Theil des Alkohols durch Destillation entfernt, und ein fast gleiches Volum warmen Wassers hinzugegeben. Bei langsamem Verdunsten scheidet sich das Alkaloid in braun gefärbten Krystallmassen ab. Diese werden durch Lösen in Alkohol, Kochen mit Koble und weitere Behandlung, wie eben angegeben, gereinigt. Nach 4—5 maligem Umkrystallisiren erhält man das Alkaloid in kleinen, weissen, prismatischen Krystallen mit einzelnen stark glänzenden Flächen. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in Wasser. Es schmilzt bei 205—206° C. Beim stärkeren Erhitzen wird es theilweis zersetzt und entwickelt zum Niesen reizende Dämpfe mit entfernt acroleinähnlichem Geruch. Beim Schmelzen mit Kali zeigt sich der Geruch der Pyridin- resp. Chinolinbasen. Die salz- und schwefelsauren Salze sind sehr wasserlöslich. Die Lösungen besitzen einen intensiv bitteren, den Chininlösungen ähnlichen Geschmack. Das salzsaure Salz wird durch Sublimatlösung flockig weiss gefällt, Phosphorwolframsäure giebt einen weissen, amorphen Niederschlag. Das Platinsalz muss mit einiger Vorsicht dargestellt werden. Man löst das Alkaloid in sehr geringen Mengen Salzsäure und giebt dann conc. Platinlösung in geringem Ueberschuss hinzu, der sich ausscheidende, krystallinische Niederschlag wird abgesogen und mit kaltem Wasser gewaschen. Eine Lösung des Platinsalzes in Wasser färbt sich bei längerem Stehen und beim Erwärmen bei Anwesenheit von überschüssigem Platinchlorid tief violett.

Das hierbei entstehende Oxydationsprodukt ist noch nicht näher untersucht. Das Salz wird zuerst im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet und kann dann ohne Gefahr der zur Analyse nöthigen Trockentemperatur ausgesetzt werden.

Bei der Analyse des Alkaloids wurden bei einem zuletzt aus absolutem Alkohol umkrystallisirten und bei 120° C. getrockneten Präparate folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
C	74.99	74.92	—	— pCt.
H	8.50	8.30	—	— -
N	—	—	8.23	8.30 -

Die Analyse des bei 120° getrockneten Platinsalzes (III. und IV. verschiedene Darstellungen) ergab die Werthe:

	I.	II.	III.	IV.
C	46.70	—	—	— pCt.
H	5.56	—	—	— -
Pt	—	17.44	17.45	17.48 -

Die Ergebnisse der Analyse führen zu den Formeln $C_{22}H_{30}N_2O_2$ oder $C_{22}H_{28}N_2O_2$. Es verlangen:

	$C_{22}H_{30}N_2O_2$	$C_{22}H_{28}N_2O_2$
C	74.57 pCt.	75.00 pCt.
H	8.47 -	7.96 -
N	7.90 -	7.96 -

Für das Platinsalz:

	$(C_{22}H_{31}N_2O_2)_2PtCl_6$	$(C_{22}H_{29}N_2O_2)PtCl_6$
C	47.12 pCt.	47.29 pCt.
H	5.53 -	5.19 -
Pt	17.60 -	17.68 -

Ein genaueres Studium des von mir Aspidospermin genannten Alkaloides, mit dem ich beschäftigt bin, wird entscheiden, welche von beiden Formeln die richtige ist, und ob die Constitution desselben in einem so nahen Zusammenhange mit der Chiningruppe steht, wie die Aehnlichkeit der Zusammensetzung und der physiologischen Wirkung vermuthen lassen.

579. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen. VI. Mittheilung.

(Eingegangen am 9. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Einwirkung einiger Diazosulfosäuren auf Phenole.

Bereits am Ende des Jahres 1875 habe ich die Beobachtung gemacht, dass durch Einwirkung der von R. Schmitt entdeckten Diazobenzolsulfosäure auf Phenol oder phenolartige Körper eine Reihe inter-