

## 12. H. Warnecke: Ueber Wrightin.

(Eingegangen am 15. Januar.)

J. Stenhouse hat im Jahre 1864 aus dem Samen der ost-indischen Apocynacee *Wrightia antidysenterica* R. Br. ein amorphes Alkaloid isolirt, welches nach einer kurzen Mittheilung im Pharm. Journal a. Transact. II. Ser., Vol. V, p. 493 durch Digestion des alkoholischen Extractes mit verdünnter Salzsäure und Fällung mittelst Ammoniak oder Natriumcarbonat erhalten wurde. Mit Natronkalk verbrannt entwickelte es alkalische Dämpfe und ein basisches Oel, welches beim Erkalten zu einer harzigen Masse erstarrte. Dieses amorphe Alkaloid, von Stenhouse Wrightin genannt, hatte einen bitteren Geschmack, war mässig löslich in kochendem Wasser und kochendem Alkohol, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, ebenso in verdünnten Säuren. Mit starker Salpetersäure digerirt lieferte es Oxalsäure. Galläpfelabkochung bewirkte in der essigsäuren Lösung einen reichlichen, flockigen Niederschlag, der sich in Salzsäure löste. Platinchlorid gab in salzsauren Lösungen einen blassgelben, amorphen Niederschlag, Goldchlorid einen ähnlichen, Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag.

Im folgenden Jahre (1865) beanspruchte R. Haines, Professor der *Materia medica* am Grant College in Bombay l. c. Vol. VI, p. 432 die Priorität der Entdeckung des Alkaloids, welches er früher schon aus der Rinde desselben Baumes dargestellt und Conessin genannt und für welches er die Formel  $C_{26}H_{21}NO$  oder  $C_{25}H_{22}NO$  aufgestellt hatte. Nachdem das hiesige pharmacologische Institut durch Vermittlung des Hrn. A. Oberdörffer in Hamburg in den Besitz einer grösseren Menge von Samen *Wrightiae antidysent.* gelangt war, veranlasste mich Hr. Professor Marmé zu einer chemischen Untersuchung dieser Samen.

Nach dem Entfetten des gemahlten Samens mittelst Aether wurde derselbe mit Alkohol und etwas Salzsäure ausgezogen, das Extract mit Wasser digerirt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der gelbbraune, flockige Niederschlag auf Leinen gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, löste sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure zum grössten Theil in kaltem Petroleumäther fast farblos auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde die zurückgebliebene, gelbliche, stark alkalisch reagirende, krystallinische Masse in Alkohol gelöst und die Lösung in ähnlicher Weise wie von W. Marmé und A. Husemann zur Darstellung des Helleborins mit Wasser bis zur starken Opalescenz versetzt. Fast sogleich bildeten sich farblose, seidenglänzende, um ein Centrum gelagerte Krystallnadeln in immer

neuen Gruppen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln der Mutterlauge mit Thierkohle wurde das Product gereinigt.

Das reine Alkaloid Wrightin bildet eine voluminöse Masse von zarten, farblosen Krystallnadeln, welche bitter schmecken, wasserfrei krystallisiren, bei längerem Erwärmen auf 60—70° C. sich gelb färben und bei 122° C. (uncorr.) schmelzen. Mit Säuren bildet das Alkaloid Salze, welche, wie das chlorwasserstoffsäure, gut krystallisiren. In einer Retorte vorsichtig erhitzt, sublimirt es zum Theil unzersetzt. In Wasser ist es schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff. Die Analyse ergab:

|                          |                           |                           |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1) für 0.2997 g Substanz | CO <sub>2</sub> 0.8851 g  | entsprechend C 80.54 pCt. |
|                          | H <sub>2</sub> O 0.3091 g | » H 11.46 »               |
| 2) für 0.2417 g          | CO <sub>2</sub> 0.7152 g  | » C 80.70 »               |
|                          | H <sub>2</sub> O 0.2480 g | » H 11.40 »               |
| 3) für 0.5842 g          | N 41.9 ccm                | » N 8.47 »                |
|                          | bei 12° C. und 756 mm B.  |                           |
| 4) für 0.5397 g          | N 38.8 ccm                | entsprechend N 8.49 pCt.  |

Das gut krystallisirende Platindoppelsalz ergab 26.42 pCt. Platin, wonach die Grösse des Wrightin-Moleküls 163.45 beträgt.

Diesen Analysen entspricht für das Wrightin, welchen ältesten Namen wir dem Conessin vorziehen, die Formel C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N = 163.68.

|  | Ber. für (C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N · HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> | Gefunden |
|--|---|----------|
| C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> | 541.58 = 73.60  | — pCt.   |
| Pt   | 194.30 = 26.40  | 26.42 »  |
|  | 735.88  | 100.00.  |

|                 | Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N | Gefunden |             |
|-----------------|---|----------|-------------|
|                 |   | I.       | II.         |
| C <sub>11</sub> | 131.67 = 80.444                                 | 80.54    | 80.70 pCt.  |
| H <sub>18</sub> | 18.00 = 10.997                                  | 11.46    | 11.40 »     |
| N               | 14.01 = 8.559                                   | 8.47     | 8.49 »      |
|                 | 163.68 100.000                                  | 100.47   | 100.59 pCt. |

Das Wrightin ist somit das erste sauerstofffreie, feste, natürlich vorkommende Alkaloid.

Mit den meisten Gruppenreagentien giebt das Wrightin flockige, theils gefärbte, theils ungefärbte Niederschläge. Identitätsreactionen sind folgende:

1. Lässt man eine Spur des Alkaloids, in Chloroform gelöst, in einem Porzellanschälchen abdunsten, übergiesst den Rückstand mit 2—3 ccm Wasser und füllt concentrirte Schwefelsäure in schlankem

Strahle hinzu, so verbreitet sich vom Grunde des Schälchens aus eine goldgelbe Färbung durch die ganze Flüssigkeit, die nach 12stündigem Stehen in grün übergeht.

2. Reibt man 1 mg Alkaloid auf einem Uhrgläschen mit 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure an und lässt ca. 2 Stunden an der Luft stehen, so färbt sich die anfangs farblose Lösung gelbgrün und schliesslich hellviolett.

3. Setzt man die Anreibung des Wrightins mit Schwefelsäure 5 Minuten den Dämpfen siedenden Wassers auf dem Halse einer Kochflasche aus, so färbt sich die ganze Masse dunkelgrün, welche Färbung auf Zusatz von 2—3 Tropfen Wasser in dunkelblau übergeht.

4. Die farblose Anreibung des Wrightins mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur Salpetersäure goldgelb und schliesslich orangegeb.

Durch Behandlung des Wrightins mit Jodsäure erhielt ich ein Oxydationsproduct, welches specifisch schwerer als Wrightin ist und aus derben, nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten, kleinen Krystallen besteht. Dieselben reagiren stark alkalisch, lösen sich leicht in Säuren, langsam in Alkohol, Chloroform und heissem Amylalkohol, sehr schwer in Wasser, Petroleumäther, Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Das Oxydationsproduct färbt sich beim Anreiben mit conc. Schwefelsäure erst gelblich, dann rasch gelbgrün und schliesslich himbeerroth. Reibt man 1 mg auf einem Uhrgläschen mit 5 Tropfen conc. Schwefelsäure an und erwärmt mit untergelegtem weissen Papier auf einem Trockenschrank bei 90—100°, so färbt sich die Lösung erst gelblich, dann rasch gelbgrün und vom Rande her durchweg rosenroth. Bei längerem Erwärmen wird die Flüssigkeit dunkelviolett. Die Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur conc. Salpetersäure erst goldgelb, dann schmutzig gelb, endlich vom Rande her durchweg moosgrün.

Weitere Untersuchungen über Wrightin und sein Oxydationsproduct muss ich mir vorbehalten, da ich mit der Darstellung grösserer Mengen des Alkaloids beschäftigt bin.

Göttingen, Pharmacologisches Institut, im December 1885.