

Spaltungsproduct Quercetin, das Morphinderivat Apomorphin und die Pflanzenstoffe: Podophyllin, Koussein und Aloin.

Ganz wie das molybdänsaure Ammon wirkt die wässrige Lösung der freien Molybdänsäure selbst. Die letztere färbt sich bekanntlich bei Gegenwart organischer Substanz unter Bildung eines niederen Oxyds blau, intensiv gelb bis braunroth aber auf Zusatz irgend eines der oben genannten Körper.

Die Entstehung der fraglichen Farbenercheinungen ist zurückzuführen auf die oxydirende Wirkung der Molybdänsäurelösung und seines Ammonsalzes. Da diejenigen aromatischen Verbindungen, die Oxygruppen in Orthostellung zueinander haben, unbeständiger, namentlich leichter oxydirbar sind, als ihre Stellungsisomeren, so findet hier eine energischere Reduction der Molybdänsäureverbindungen statt. Die Stufe des blauen Oxyds wird übersprungen und es entstehen sofort die niederen bräunlich gefärbten Oxydationsstufen. Bei Anwendung von Hitze und bei längerer Einwirkung scheiden sich braunschwarze Massen aus, die sich nach der Analyse als ein variables Gemenge niederer Molybdänoxyde darstellen, während ein Theil des organischen Körpers bis zu Kohlensäure und Wasser aufoxydirt wird. Dass jedoch gleichfalls gelb oder braun gefärbte Oxydationsproducte der Oxyverbindungen mitentstehen, ist nicht unmöglich.

Die Empfindlichkeit dieser Farbreaction ist keine sehr grosse; doch gestattet sie bei Brenzcatechin, Pyrogallol, Gallussäure und Tannin noch den bequemen Nachweis von 0.1 mg Substanz in 1 ccm Lösung.

Wie Ammonmolybdat wirkt gleichfalls das ihm verwandte wolframsaure Natrium.

234. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Pseudopelletierin, ein Alkaloïd aus der Granatwurzelsrinde.

(Eingegangen am 7. Mai.)

Schon seit längerer Zeit haben wir unser Augenmerk auf die Granatwurzelsalkaloïde gerichtet, da uns diese Körper in Folge ihrer einfachen Zusammensetzung als zur Untersuchung besonders geeignet erschienen sind. Der hohe Preis dieser Verbindungen und anderweitige Beschäftigungen haben uns jedoch bisher verhindert, das lang gehegte Vorhaben zur Ausführung zu bringen. Durch gütige Vermittelung der Firma E. Merck, deren freundliches Entgegenkommen

uns auch diesmal zum Danke verpflichtet, sind wir in letzterer Zeit in den Besitz einer grösseren Menge Rohpseudopelletierin gelangt, welches wir zum Ausgangspunkt unserer Untersuchungen gemacht haben. Das Pseudopelletierin als feste, gut krystallisierende Verbindung, verdient auch in der That zunächst den anderen flüssigen Basen der Granatwurzelrinde vorgezogen zu werden.

Da diese Körper seit Tanret's¹⁾ grundlegenden Arbeiten, unseres Wissens, bis jetzt von keinem anderen Forscher näher untersucht worden sind, möchten wir durch diese Zeilen die Fachgenossen bitten, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Aus dem rohen Auszug der Rinde lässt sich das Pseudopelletierin ohne grosse Mühe rein erhalten. Anstatt Tanret's Vorschrift hierbei zu befolgen, fanden wir es vortheilhafter, die Krystalle von der braunen Mutterlauge durch Absaugen zu trennen und nach dem Trocknen aus siedendem Petroläther zu krystallisiren. Die Base scheidet sich in wasserfreien, prismatischen Tafeln aus, welche bei 48° sich verflüssigen. Nach Tanret's Angabe schmilzt das Pseudopelletierin bei 46°.

Zunächst können wir die von diesem Autor aufgestellte Formel



vollkommen bestätigen, da dieselbe sowohl mit unseren Analysen als auch mit der nach Raoult ausgeführten Moleculargewichtsbestimmung im besten Einklange steht. Erstere ergaben;

	Gefunden von			Ber. für die Formel
	Ciamician und Silber	Tanret		$C_9H_{15}NO$
C	70.16	70.24	70.39	70.58 pCt.
H	9.86	9.93	9.64	9.80 »
N	—	9.41	9.19	9.15 »

Letztere, im Beckmann'schen Apparat in wässriger Lösung ausgeführt, lieferte folgende Zahlen:

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Berechnet
1.1340	0.145°	148	153
2.3522	0.285°	156	—

Die von Tanret beschriebenen Eigenschaften des Pseudopelletierins stimmen ebenfalls zu unseren Beobachtungen. Die Pflanzenbase ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leichtlöslich, weniger leicht in Petroläther, aus welchem Lösungsmittel sie in der Wärme leicht umkrystallisirt werden kann. Trotz ihres hohen Siedepunkts (nach Tanret 246°) ist sie auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas

¹⁾ Compt. rend. 88, 716 und 90, 695.

flüchtig. Sie ist eine starke Base; ihre Lösung in 25procentiger Kalilauge trübt sich beim Erwärmen.

Von ihren Salzen hat Tanret das Chlorhydrat, das Platinsalz und das Sulfat beschrieben, wir fügen zu seinen Beobachtungen noch die folgenden Angaben über salzartige Verbindungen des Pseudopelletierins hinzu.

Das Goldsalz bildet eine hellgelbe krystallinische Fällung, die aus siedendem Wasser, worin sie leicht löslich ist, als hellgelbe Krystallkörner sich abscheidet.

Das Pikrat scheidet sich ebenfalls als krystallinischer Niederschlag auch aus verdünnten Lösungen der Base (2 pCt.) sofort aus und krystallisirt aus heissem Wasser, worin es leicht löslich ist, in langen, glänzenden, gelben Nadeln.

Phosphormolybdänsäure giebt mit einer Lösung von Pseudopelletierin eine hellgelbe, dicke Fällung.

Tanninlösung giebt eine schmutzig weisse in Salzsäure lösliche Fällung.

In der salzsauren Lösung der Base verursachen ferner:

Jodjodkalium eine ölige braune Ausscheidung, die nach längerer Zeit in hellbraunen Nadeln krystallisirt.

Sublimat nach einiger Zeit die Ausscheidung farbloser Krystallblättchen.

Jodkaliumjodquecksilber eine hellgelbe amorphe Fällung, die nach kurzer Zeit krystallinisch wird. In heissem Wasser ist sie schwer löslich und scheidet sich daraus in lichtgelben Blättchen aus.

Jodkaliumjodcadmium einen gelben krystallinischen Niederschlag, leicht löslich in heissem Wasser, woraus er sich in weissen federbartartig gruppirten Nadeln abscheidet.

Jodkaliumjodwismuth eine rothbraune krystallinische Fällung, die sich aus siedendem Wasser, worin sie sehr schwer löslich ist, beim Erkalten in scharlachrothen Krystallkörnern abscheidet.

Pseudopelletierin wird von salpêtresäurem Kali in salzsaurer Lösung nicht verändert und kann daraus, nach dem Versetzen mit Aetzkali, durch Ausäthern wiedererhalten werden.

Mit Jodmethyl vereinigt es sich unter stürmischer Reaction zu einem festen krystallisirten

Jodmethylat, $C_9H_{15}NO \cdot CH_3J$. Zur Darstellung dieser Verbindung muss man mit kleinen Mengen arbeiten oder die Reagentien mit Methylalkohol verdünnen, weil sonst die Einwirkung eine zu heftige ist. Wenn man 1 g der Base mit der 3fachen Menge Jodmethyl zusammenbringt, trübt sich die Flüssigkeit und nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze, unter Erwärmung und heftigem Aufkochen, zu einer harten, weissen Krystallmasse. Durch Krystallisation aus

verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in kleinen farblosen Würfeln, die bei 280° noch nicht schmelzen.

Die Analyse ergab, dass das Pseudopelletierin eine Molekel Jodmethyl aufgenommen hat.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}NOJ$
C	40.66	40.68 pCt.
H	6.33	6.10 »
J	43.13	43.05 »

Das Jodmethylat löst sich leicht in Wasser und in der Kälte auch in mässig concentrirter Kalilauge, erwärmt man jedoch die alkalische Lösung, so trübt sie sich unter schwacher Gelbfärbung und scheidet ein nach Acetophenon riechendes Oel aus. Wird der Versuch in einem Destillationsapparat mit vorgelegter Salzsäure ausgeführt, so absorbiert letztere ein ammoniakalisch riechendes Gas. Wenn man das Erhitzen mit dem Erscheinen der gelben Oeltropfen einstellt, so lassen sich dieselben aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ausäthern entfernen und können mit Wasserdämpfen theilweise aus saurer Lösung abgetrieben werden; dabei bleibt aber eine nicht unbedeutliche Menge des Aetherausuges als braune verharzte Masse zurück. Der flüchtige Antheil ist eine nach Acetophenon riechende Flüssigkeit, welche mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung sich zu einer bei $76-77^{\circ}$ schmelzenden Verbindung vereinigt.

Die vorgelegte salzsaure Lösung enthält das Chlorhydrat einer Base, welches beim Eindampfen als farbloser, krystallinischer, zerfiesslicher Rückstand erhalten wird. Mit Platinchlorid liefert dasselbe ein in gelbrothen Nadeln krystallisirendes Chloroplatinat, welches, nach seinem Plattingehalt, dem Dimethylamin entsprechen würde.

	Gefunden	Ber. für die Formel $(C_2H_7NHCl)_2PtCl_4$
Pt	38.73	38.91 pCt.

Wir haben mit dem Pseudopelletierin noch andere Vorversuche angestellt, möchten aber darüber noch nicht berichten, weil wir uns vorbehalten, dieselben nach ihrer Beendigung in einer ausführlichen Mittheilung zu beschreiben.

Bologna. Laboratorio di chimica generale dell' Università,
am 5. Mai 1892.