

362. Ernst Späth und Friedrich Kuffner: Die Identität des Pectenins mit dem Carnegin.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 19. Juli 1929.)

Vor etwa 30 Jahren untersuchte G. Heyl¹⁾, veranlaßt durch die Auffindung von Alkaloiden in Anhalonium-Arten, die Kaktee *Cereus pecten aboriginum* Engelm. auf den Gehalt von Alkaloiden. Diese Pflanze ist eine in Nieder-Kalifornien und in gewissen Gegenden von Mexiko vorkommende Kaktee, die bei einem Stammdurchmesser von etwa 1 m bis zu 10 m Höhe erreichen kann. Sie verdankt ihren Beinamen (Kamm der Eingeborenen) den Früchten, die wegen ihrer borsten-artigen Stacheln von der einheimischen Bevölkerung als Bürsten zur Haarpflege verwendet werden. Die Samen dieser Kaktee sind genießbar.

In den Triebstücken dieser baum-artigen Kaktee fand G. Heyl ein Alkaloid, das als schwach bräunlich gefärbter Sirup von eigenartig narkotischem Geruch erhalten wurde. Das Chlorhydrat dieser Base, die er Pectenin nannte, krystallisierte und war zur Reindarstellung sehr geeignet. G. Heyl hat das Platinsalz des Pectenins in krystallisierter Form gewonnen und den Platingehalt bestimmt. Über die Konstitution des Pectenins wurde von diesem Autor nichts Näheres mitgeteilt.

Wohl zeigten die physiologischen Befunde, daß das Pectenin nahe Beziehungen zu den Anhalonium-Basen haben dürfte. Heffter²⁾ stellte fest, daß das Pectenin ähnlich wie Anhalonin und Lophophorin das Zentralnervensystem erregt, zu tetanischen Krämpfen führt und schließlich den Tod des Versuchs-Tieres bewirkt. Zu ähnlichen Ergebnissen kam bald darauf Mogilewa³⁾.

Da uns Hr. Ministerialrat G. Heyl 0.2 g des von ihm dargestellten Pectenin-Chlorhydrates in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte, haben wir im Zusammenhang mit unseren früheren Arbeiten über Anhalonium-Basen auch die Konstitution dieser Base ermittelt.

Die einzige analytische Angabe, die G. Heyl über das Pectenin mitteilte, war die Analyse des Platinsalzes, wobei 23.12 und 22.91% Pt gefunden wurden. Vergleicht man diesen Platin-Gehalt mit dem der Platinsalze anderer Kakteen-Alkaloide, so ergibt sich, daß er am besten zum Molekulargewicht des Carnegin's paßt. In Übereinstimmung damit lieferte die Methoxyl-Bestimmung des Pectenin-Chlorhydrates den für das Carnegin-Chlorhydrat berechneten Wert. Die somit wahrscheinlich gewordene Identität von Pectenin und Carnegin wurde durch die Darstellung mehrerer Derivate, Analyse derselben und Vergleich der Schmelz- und Misch-Schmelzpunkte streng bewiesen. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Schmelz- und Misch-Schmelzpunkte.

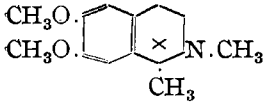
	Chlorhydrat	Pikrat	Trinitro- <i>m</i> -kresolat
Pectenin	211.5—212.5 ⁰	210—211 ⁰	169—170 ⁰
Carnegin	210—211 ⁰	212—213 ⁰	169—170 ⁰
Gemisch	210.5—211.5 ⁰	210—211 ⁰	169—170 ⁰

1) Arch. Pharmaz. **239**, 459 [1901].

2) Arch. Pharmaz. **239**, 462 [1901].

3) C. **1903**, I 1092.

Da nach einer letzthin veröffentlichten Arbeit von E. Späth⁴⁾ die Konstitution des Carnegins durch die nebenstehende Formel darzustellen und da ferner Pectenin mit Carnegin identisch ist, muß auch das Pectenin als 1.2-Dimethyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin aufgefaßt werden. Ebenso wie das Carnegin ist das Pectenin trotz des Vorhandenseins eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms inaktiv und stellt die Racemform dar.



Es bestehen demnach zwei Bezeichnungen für ein und dasselbe Alkaloid. Das Pectenin ist zwar früher aufgefunden worden als das Carnegin, das letztere ist aber zuerst genauer untersucht und in seiner Konstitution erkannt worden. Es dürfte sich empfehlen, den Namen Pectenin durch Carnegin zu ersetzen.

Beschreibung der Versuche.

Das uns zur Verfügung stehende Pectenin-Chlorhydrat war sehr rein und schmolz im offenen Röhrchen bei 211.5–212.5°. Nach dem Vermischen mit Carnegin-Chlorhydrat wurde der Schmp. 210.5–211.5° gefunden.

0.981 mg Sbst.: 1.723 mg AgJ (Zeisel-Pregl). — 2.265 mg Sbst.: 1.200 mg AgCl.
C₁₅H₁₉O₂N, HCl. Ber. CH₃O 24.09, Cl 13.76. Gef. CH₃O 23.20, Cl 13.11.

Zur Darstellung des Pectenin-Pikrates wurden 0.014 g Pectenin-Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und mit einem kleinen Überschuß von 2-proz. Natriumpikrat-Lösung versetzt. Die anfangs flockige Ausscheidung krystallisierte nach kurzem Reiben und schmolz nach 1-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol bei 210–211° im evakuierten Röhrchen unter Braunfärbung und Bläschenbildung. Der Misch-Schmp. mit dem Pikrat des Carnegins lag bei 210–211°.

1.765 mg Sbst.: 1.833 mg AgJ (Zeisel-Pregl).
C₁₈H₂₂O₉N₄. Ber. CH₃O 13.78. Gef. CH₃O 13.72.

Auch die Trinitro-*m*-kresolate von Pectenin und Carnegin waren identisch. 0.015 g Pectenin-Chlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und mit 1 ccm einer 2-proz. Lösung von Natrium-trinitro-*m*-kresolat in Wasser versetzt. Die erhaltene Fällung wurde bald krystallin und schmolz nach dem Umlösen aus absol. Alkohol im Vakuum-Röhrchen ohne Zersetzung bei 169–170°. Der Misch-Schmp. mit dem Trinitro-*m*-kresolat des synthetischen Carnegins lag bei derselben Temperatur.

1.470 mg Sbst.: 1.510 mg AgJ (Zeisel-Pregl).
C₂₀H₂₄O₉N₄. Ber. CH₃O 13.37. Gef. CH₃O 13.57.

Pectenin-Chlorhydrat war optisch inaktiv.

11.53 mg Sbst. gaben in 0.339 g Wasser im Mikro-1-dm-Rohr keine Drehung der Ebene des polarisierten Natriumlichtes.

4) B. 62, 1021 [1929].