

466. Friedrich L. Hahn und Paul Baumgarten: Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Nitrit und Amino-sulfonsäure.

(Eingegangen am 8. November 1930.)

In der Mitteilung von P. Baumgarten und Ilse Marggraff¹⁾ ist über einen Punkt ergänzend zu berichten: Es betrifft zwar nur einen für den Gegenstand dieser Arbeit nebensächlichen Punkt, aber eine Frage, über die sich schon mehrfach unrichtige Angaben im Schrifttum finden, so daß eine Klärung wünschenswert erscheint. Zerstört man eine 4-proz. Nitrit-Lösung mit Amino-sulfonsäure, so gibt die nitrit-freie Flüssigkeit eine starke Blaufärbung mit Diphenylamin-Schwefelsäure, auch eine 2- oder 1-proz. Nitrit-Lösung, ebenso behandelt, reagiert noch deutlich. Voraussetzung ist nur, daß man ein wenig Chlorid zusetzt, und dieser Zusatz war bei den Versuchen von Baumgarten und Marggraff unterblieben. Es ist bekannt, daß in chlorid-freier Lösung die Diphenylamin-Probe unempfindlich und vor allem unzuverlässig ist²⁾, während in chlorid-haltiger völlig sicher 0.0001 mg/ccm an Nitrat nachgewiesen werden können. Daß bei dieser Empfindlichkeit in einer vom Nitrit befreiten Lösung Nitrat gefunden wird, darf nun selbstverständlich nicht als Beweis für die Bildung von Nitrat bei der Zerstörung des Nitrits angesprochen werden, denn bei einer 4-proz. Lösung, also 40 mg/ccm an Nitrit, würde ein Gehalt von nur 0.00025% Nitrat im Ausgangs-Nitrit bereits für den positiven Ausfall der Reaktion genügen. Und da wir keinen Weg kennen, um derartig geringe Gehalte von Nitrat im Nitrit mit Sicherheit auszuschließen, läßt sich die Frage: Verunreinigung des Ausgangsmaterials oder Neubildung bei der Zerstörung tatsächlich nicht entscheiden. Man kann nur den gleichen Schluß ziehen wie bei der Fällungs-Reaktion auf Nitrit, die der eine von uns vor mehreren Jahren beschrieben hat³⁾: Die Gesamtmenge an Nitrat nach Entfernung des Nitrits erreicht nicht die Grenzkonzentration der Eisen(II)-sulfat-Probe, bleibt also unter 0.1 mg/ccm⁴⁾. Konzentriert man die vom Nitrit befreite Lösung, und stellt man fest, bei welcher Volumen-Verringerung die Eisenprobe eben positiv wird, so findet man für die Amino-sulfonsäure ein Einengen auf etwa $\frac{1}{25}$, für die Pyrimidin-Fällung auf etwa $\frac{1}{50}$ erforderlich; es wären demnach im ersten Fall etwa 0.004, im zweiten 0.002 mg/ccm Nitrat in der Lösung gewesen, das heißt das 40- bzw. 20-fache der Mindestmenge für die Diphenylamin-Probe; das stimmt mit den beobachteten Farbtiefen gut überein. Ob diese kleine Überlegenheit der Fällungsreaktion für alle Versuchs-Bedingungen gilt, ist natürlich durchaus unbewiesen; man kann z. B. die Reaktion zwischen Nitrit und Amino-sulfonsäure wesentlich in ihrem Verlauf ändern, indem man vor dem Vermischen der Lösungen die Amino-sulfonsäure neutralisiert und dann mit Essigsäure schwach ansäuert. Die sonst unmeßbar rasche Umsetzung verläuft nun mit beliebiger regelbarer Geschwindigkeit.

¹⁾ B. 63, 1019 [1930].

²⁾ vergl. Tillmans, Ztschr. analyt. Chem. 50, 473 [1911] u. Anmerk. 4.

³⁾ F. Hahn, B. 50, 705 [1917].

⁴⁾ vergl. F. Hahn u. G. Jaeger, B. 58, 2340 [1925].

Zusammenfassung. Durch Umsetzung mit Amino-sulfonsäure oder Fällungen mit 2,4-Diamino-6-oxy-pyrimidin kann man Nitrit aus wäßriger Lösung entfernen. Geht man von einer 4-proz. Lösung „reinsten“ Nitrits aus, so beträgt die Summe von ursprünglich vorhandenem und neu gebildetem Nitrat in der Restlösung etwa 0.002—0.004 mg/ccm⁵).

Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität. — Berlin, Chem. Institut d. Universität.

467. K. H. Slotta und H. Heller: Über β -Phenyl-äthylamine, I. Mitteil.: Mezcalin und mezcalin-ähnliche Substanzen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1930.)

Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß die β -Aryl-äthylamine und -äthanolamine eine mehr oder weniger ausgesprochene erregende Wirkung auf das sympathische Nervensystem besitzen. Man hat diese Substanzen, zu denen Tyramin, Hordenin, Adrenalin und Ephedrin gehören, infolgedessen mit Recht unter dem Namen Sympathomimetica zusammengefaßt¹⁾.

Bei der ausgedehnten Kenntnis dieser Stoffklassen in chemischer und physiologischer Beziehung war es von besonderem Interesse, daß man noch auf eine ganz andere Wirkung eines Phenyl-äthylamins aufmerksam wurde. Späth²⁾ zeigte nämlich, daß das mexikanische Rauschgift Mezcalin ein [3.4.5-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin ist. Beim Mezcalin, das in Kakteen der Anhalonium-Arten vorkommt, tritt die auch vorhandene sympathomimetische hinter einer eigentümlichen Rausch-Wirkung zurück³⁾. Nach Einnahme von $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ g Mezcalin tritt ein merkwürdiges Farben- und Formsehen auf, dem aber kein Umschlagen des euphorischen Zustandes folgt, wie man es nach Kokain- oder Haschisch-Genuß beobachtet.

Eine nähere pharmakologische und klinische Untersuchung⁴⁾ dieses interessanten Stoffes und die Erforschung seiner Beziehungen zu anderen Sympathomimetica hängt vor allem von der Auffindung eines Weges ab, der laboratoriumsmäßig oder gar technisch wirklich gangbar ist und die Gewinnung einiger hundert Gramm Mezcalin ermöglicht. Sollte und konnte doch die einzige, bisher durchgeführte Synthese²⁾ weniger zur Mezcalin-Herstellung als zum Beweise seiner Konstitution dienen. Die neue Synthese mußte auch erlauben, Isomere des Mezcalin und Mono-, sowie Dimethoxyphenyl-äthylamine bequemer herzustellen; denn nur so kann man prüfen,

⁵⁾ Zerstört man die salpetrige Säure nach F. Sommer und H. Pincas, B. 48, 1966 [1915], mit Stickstoffwasserstoffsäure, so erhält man eine noch kräftigere Blaufärbung mit vorschriftsmäßigem Diphenylamin-Reagens.

¹⁾ G. Barger u. H. H. Dale, Journ. Physiol. 41, 19 [1910]; C. 1911, I 28.

²⁾ E. Späth, Monatsh. Chem. 40, 129 [1919].

³⁾ K. Beringer, Der Mezcalin-Rausch, seine Geschichte und Erscheinungsweise, J. Springer, Berlin 1927; C. 1927, II 1051.

⁴⁾ Die physiologische Prüfung der von uns gewonnenen Substanzen haben Hr. Prof. Dr. E. Hesse vom Pharmakologischen Institute und Hr. Prof. Dr. J. Lange, Direktor der Psychiatrischen Klinik der Universität Breslau, freundlichst übernommen, die später andernorts über ihre Versuche berichten werden.