

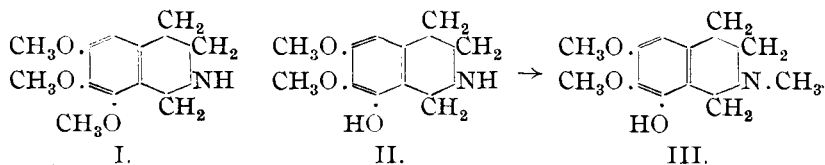
184. Ernst Späth und Friedrich Becke: Über das Anhalidin (XIV. Mittel. über Kakteen-Alkaloide).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 13. April 1935.)

Vor kurzem haben wir¹⁾ gelegentlich einer Untersuchung der Mescal Buttons, welche die abgeschnittenen und getrockneten Köpfe der mexikanischen Kaktee *Echinocactus Lewinii* Schumann (*Anhalonium Lewinii* Hennings) vorstellen, ein neues, nicht-phenolisches Alkaloid entdeckt, dem wir den Namen Anhalinin gaben und dessen Konstitution (I) durch Synthese als 6.7.8-Trimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin erkannt wurde.

Von den Phenolbasen dieser Droge hatten Kauder²⁾ und Heffter³⁾ das Anhalamin, das Anhalonidin und das Pellotin isoliert, deren Konstitution wir seinerzeit ermittelt und deren Synthese wir⁴⁾ durchgeführt haben. Im Verlaufe unserer Untersuchung der Mescal Buttons konnten wir aus der Phenolbasen-Fraktion in geringer Menge (12 mg aus 1330 g Droge) eine neues Anhalonium-Alkaloid erhalten. Diese Base, die wir Anhalidin nennen, schmolz bei 131—133° und lieferte Verbrennungswerte, die das Vorliegen von *N*-Methyl-anhalamin wahrscheinlich machten. Zur Überprüfung unserer Vermutung stellten wir diese Base durch Einwirkung von Jodmethyl auf Anhalamin (II) dar.



Diese synthetische Verbindung (III), die 2-Methyl-6.7-dimethoxy-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin vorstellt, zeigte denselben Schmp. wie die von uns aufgefundene Anhaloniumbase, und auch der Misch-Schmp. lag bei der gleichen Temperatur. Daraus ergibt sich mit Sicherheit, daß dem Anhalidin die Formel III zukommt.

In den von uns bearbeiteten Mescal Buttons waren etwa 0.1% Anhalamin (II), 0.01% Anhalinin (I) und 0.001% Anhalidin (III) enthalten. Ob diese Mengen immer die gleichen sind, müßte erst durch besondere Versuche festgestellt werden. Die weitere Untersuchung dieser Pflanze auf ihre basischen Inhaltsstoffe mit ausreichenden Materialmengen verdient unseres Erachtens zur Beurteilung der Frage nach dem Entstehen dieser Alkaloide erhöhtes Interesse.

¹⁾ E. Späth u. F. Becke, B. **68**, 501 [1935].

²⁾ E. Kauder, Arch. Pharmaz. **237**, 190 [1899].

³⁾ A. Heffter, B. **27**, 2975 [1894], **29**, 216 [1896].

⁴⁾ E. Späth, Monatsh. Chem. **42**, 97 [1921], **43**, 477 [1922]; B. **65**, 1778 [1932]; E. Späth u. H. Röder, Monatsh. Chem. **43**, 93 [1922]; E. Späth u. F. Boschan, Monatsh. Chem. **63**, 141 [1933]; E. Späth u. F. Becke, B. **67**, 266, 2100 [1934].

Beschreibung der Versuche.

Synthese des 2-Methyl-6,7-dimethoxy-8-oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins (Anhalidin).

0.300 g Anhalamin wurden in 9 ccm Methylalkohol gelöst, dann 1 ccm Jodmethyl zugefügt und 12 Std. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Hierauf wurden Alkohol und Jodmethyl vertrieben und der Rückstand 2 Std. bei 12 mm getrocknet. Nun wurde in Wasser gelöst, die Lösung soda-alkalisch gemacht und mit Äther im Schliff-Extraktor ausgezogen. Der Äther-Rückstand wurde bei 0.01 mm der fraktionierten Sublimation unterworfen. Zwischen 100—110° ging die Isochinolin-Base III in einer Menge von 0.06 g über, zwischen 150—160° wurde Anhalamin zurückgewonnen. Der Schmelzpunkt der Verbindung III lag nach wiederholter Sublimation bei 131—133°. In der Mischprobe mit dem natürlichen Alkaloid trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Die Isolierung des Anhalidins sei hier nur kurz angedeutet; die ausführlicheren Angaben findet man in der Dissertation von F. Becke, Wien 1935. Aus dem Phenolbasen-Gemisch von Anhalonium Lewinii wurde erst das Anhalamin auf Grund der Schwerlöslichkeit seines Chlorhydrates in verd. Salzsäure abgetrennt. Hierauf wurde die salzsaure Lösung mit Na₂CO₃ alkalisch gemacht und mit Äther im Extraktor ausgezogen. Der Äther-Rückstand gab im Hochvakuum zwischen 140—160° ein gelbgrünes Öl, das amorph erstarrte. Dieses wurde in alkohol. Salzsäure gelöst und mit Äther versetzt, wodurch Pellotin-Chlorhydrat sich abschied. Aus dem Filtrat dieser Verbindung wurden Alkohol und Äther vertrieben, der verbleibende Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und nach dem Alkalisieren mit Soda mit Äther im Schliff-Extraktor ausgezogen. Der Extrakt lieferte bei der Destillation im Hochvakuum ein Harz, aus dem mittels Perchlorsäure ein krystallisiertes Salz erhalten werden konnte. Dieses Perchlorat wurde mit Sodalösung gespalten und die freigesetzte Base mit Äther ausgezogen. Der Äther-Extrakt wurde im Hochvakuum destilliert. Das Destillat wurde in absol. Äther gelöst und durch Impfen mit Anhalonidin ein Krystalliat erhalten, das sich zwischen 90—140° verflüssigte. Nach 3-maligem Ausziehen des Krystallisates mit je 2 ccm absol. Äther blieb reines Anhalonidin im Rückstand. Aus den ätherischen Auszügen schied sich beim Erkalten eine geringe Menge nadelförmiger Krystalle ab, die bei 114—122° schmolzen. Durch langsame Sublimation bei 0.01 mm Druck und 85—95° gelang es, eine Base zu gewinnen, deren Schmelzpunkt durch wiederholtes Sublimieren auf 131—133° stieg.

2.645 mg Sbst.: 6.235 mg CO₂, 1.785 mg H₂O.

C₁₂H₁₇O₃N. Ber. C 64.53, H 7.68.

Gef. „ 64.29, „ 7.55.