

# Über die Anhalonium-Alkaloide

## III. Konstitution des Anhalins

Von

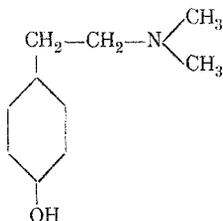
Ernst Späth

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1921)

### Allgemeines.

In der ersten Untersuchung über die Anhalonium-Alkaloide konnte ich zeigen, daß das von A. Heffter<sup>1</sup> in *Anhalonium fissuratum* aufgefundene Anhalin  $C_{10}H_{17}ON$  wahrscheinlich identisch ist mit dem Hordenin



und daß ihm daher die Formel  $C_{10}H_{15}ON$  zukommen dürfte. Eine sichere Prüfung dieser Ansicht war damals ausgeschlossen, da keine Möglichkeit bestand, das für den Vergleich erforderliche Anhalin zu beschaffen. Vor kurzem übersandte mir aber Herr Geheimrat A. Heffter seinen ganzen Vorrat von einigen Hundertstel Gramm Anhalin und so wurde ich durch die Freundlichkeit

<sup>1</sup> A. Heffter, Ber. der Deutschen chem. Ges., 27, 2976 (1894).

dieses Forschers, der sich um die pharmakologische und chemische Bearbeitung dieser Basen sehr verdient gemacht hat, in den Stand gesetzt, die noch strittige Angelegenheit zu klären.

Schmelz- und Mischschmelzpunkt von Anhalin und Hordenin (Merck) waren identisch. Auch eine Reihe von Abkömmlingen beider Basen war vollkommen gleich. Das Pikrat und das Pikrolonat des Hordenins, die noch nicht dargestellt waren, ferner das Jodmethylat und das Jodhydrat des Azetylhordenins zeigten mit den entsprechenden Derivaten des Anhalins volle Übereinstimmung, wie aus der folgenden Tabelle der Schmelzpunkte ersichtlich ist:

	Anhalin	Hordenin	Gemisch
Base.....	116 bis 117°	116·5 bis 117·5°	116·5 bis 117·5°
Pikrat.....	139 » 140°	139 » 140°	139 » 140°
Pikrolonat.....	219 » 220°	219 » 220°	219 » 220°
Jodmethylat.....	229 » 230°	230 » 231°	230 » 231°
Jodhydrat des Azetylproduktes....	175 » 176°	176 » 177°	176 » 177°

Aus diesen Feststellungen ergibt sich, daß das Anhalin mit dem Hordenin identisch ist und daß ihm daher die Konstitution eines  $\alpha$ -[*p*-Oxyphenyl],  $\beta$ -dimethylaminoäthans zukommt. Die Bruttoformel des Anhalins, die Heffter zu  $C_{10}H_{17}ON$  angab, ist daher  $C_{10}H_{15}ON$ .

Hordenin, der wirksame Bestandteil des Malzes, findet sich also auch in der Cactee *Anhalonium fissuratum*. Da die Bildung dieser Base jedenfalls aus einem *N*-Dimethyltyrosin durch fermentative Kohlensäureabspaltung erfolgte und solche Aminosäuren im Eiweiß häufig vorkommen, ist zu erwarten, daß das Hordenin, welches in kleinen Mengen nicht stark physiologisch wirkt und durch den Hauptteil der Alkaloidreagentien nicht leicht gefällt wird, bisher vielfach übersehen wurde und daher noch öfters in Pflanzen aufgefunden werden dürfte.

### Experimentelles.

Das von Herrn Geheimrat Heffter überschickte Präparat bildete schwach bräunliche, prismatische Krystalle, welche bei 116 bis 117° schmolzen. Hordenin, das durch Fällen von Hordeninsulfat (Merck) mit der berechneten Menge Natronlauge in Krystallen vom Schmelzpunkt 116·5 bis 117·5° erhalten worden war, schmolz nach dem Vermischen mit der gleichen Menge Anhalin bei 116·5 bis 117·5°.

Zur Darstellung des Hordeninpikrats wurden vorher einige Krystalle dieser Verbindung durch längeres Stehenlassen des durch

Vermischen der wässerigen konzentrierten Lösungen von berechneten kleinen Mengen Hordenin und Pikrinsäure erhaltenen öligen Produktes gewonnen. Nun wurden 0.19 g Hordeninsulfat in wenig Wasser gelöst, mit einigen Krystallen Hordenin pikrat versetzt und dann allmählich 10 cm<sup>3</sup> einer Lösung von neutralem Natriumpikrat, welche 0.2 g Pikrinsäure enthielt, unter gutem Umrühren eingetragen. Das Pikrat scheidet sich sogleich krystallinisch aus und wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. In Wasser ist diese Verbindung merklich löslich. Sie sintert bei 138° und schmilzt bei 139 bis 140°.

0.1698 g gaben 0.3017 g CO<sub>2</sub> und 0.0719 g H<sub>2</sub>O.

Gef.: 48.48, H 4.74%;

ber.: für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> C 48.71, H 4.60%.

In ähnlicher Weise wurde aus 4 mg Anhalin und 6 mg Pikrinsäure ein bei 139 bis 140° schmelzendes Pikrat erhalten, welches nach dem Vermischen mit der gleichen Menge Hordenin pikrat gleichfalls bei 139 bis 140° schmolz.

Das Pikrolonat des Hordenins erhielt ich durch Lösen von 0.32 g Pikrolonsäure und 0.2 g Hordenin in möglichst wenig heißem Äthylalkohol und Versetzen mit der gleichen Menge Wasser in glänzenden goldgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 219 bis 220°.

0.1563 g gaben 0.3187 g CO<sub>2</sub> und 0.0802 g H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 55.63, H 5.74%;

ber.: für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub> C 55.93, H 5.40%.

Aus 6 mg Anhalin und 3 mg Pikrolonsäure bekam ich ein bei 219 bis 220° schmelzendes Produkt, dessen Mischschmelzpunkt mit Hordenin pikrolonat bei derselben Temperatur lag.

Hordenin und Jodmethyl vereinigen sich in methylalkoholischer Lösung sehr leicht zu dem gut krystallisierenden, bei 230 bis 231° schmelzenden Jodmethylat, das bereits von G. Barger<sup>1</sup> dargestellt worden ist.

Die Krystalle, welche ich in gleicher Weise aus 0.01 g Anhalin und Jodmethyl bekam, schmolzen nach dem Umlösen aus wenig Wasser bei 229 bis 230° und gaben nach dem Vermischen mit Hordeninjodmethylat keine Depression.

Schließlich wurde noch das Jodhydrat des Azetylhordenins, das schon von M. Tiffeneau<sup>2</sup> erhalten worden ist, dargestellt.

<sup>1</sup> G. Barger, Journ. Chem. Soc., 95, 2193 (1909).

<sup>2</sup> M. Tiffeneau, Bull. soc. chim. de France, [4] 15, 162 (1914).

0.1 g Hordenin wurden mit 1  $cm^3$  Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, hierauf das Essigsäureanhydrid durch Evakuieren entfernt, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und dann mit Jodkalium versetzt. Die erhaltenen Krystalle schmolzen nach dem Umlösen aus wenig Wasser bei 175 bis 176°, während Tiffeneau 177 bis 178° fand.

6 mg Anhalin wurden in gleicher Art verarbeitet und hiebei ein bei 175 bis 176° schmelzendes Jodhydrat erhalten. Der Schmelzpunkt des Gemisches der Jodhydrate von Azetylhordenin und Azetylanhalin lag gleichfalls bei 175 bis 176°.