

angegriffen wird, und steht dem Corycavamin sehr nahe.

2. Wie Corycavamin geht es beim Erhitzen in eine inaktive, isomere Base über.

3. Corycavidin enthält 2 Methoxyl- und 1 N.Methylgruppe.

4. Der Hofmann'sche Abbau liefert erst eine Methinbase, dann einen stickstofffreien Körper, der leicht polymerisiert, und Trimethylamin. Der Stickstoff ist daher tertiär und monozyklisch gebunden.

5. Der stickstofffreie Körper liefert bei der Oxydation eine krystallisierbare Säure und eine krystallisierbare, neutrale Verbindung, vielleicht ein Glykol.

Bei der schweren Zugänglichkeit des Corycavidins soll die weitere Untersuchung zunächst abgebrochen werden, um erst am Corycavamin, das inzwischen wieder in etwas größerer Quantität zur Verfügung steht, weitere Erfahrungen zu sammeln.

Bei der Ausführung vorstehender Arbeit bin ich von Fräulein Marie Voltz in der dankenswertesten Weise unterstützt worden.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

25. Notiz über die Alkaloide perennierender Papaveraceen. (*Papaver orientale*, *P. lateritium*.)

Von J. G a d a m e r.

Nach den an den perennierenden Papaveraceen *Corydalis cava* und *Dicentra spectabilis* gemachten Erfahrungen, schien es mir wünschenswert, noch andere perennierende Glieder dieser großen und therapeutisch wichtigen Pflanzenfamilie in den Bereich meiner Studien zu ziehen. Dabei war vor allem der Gedanke von ausschlaggebender Bedeutung, daß die Lösung der schwierigen Frage „Biologische Bedeutung und Entstehungsgeschichte der Alkaloide“¹⁾

¹⁾ Vergl. Winterstein und Trier, Die Alkaloide, Berlin. Verlag von Gebrüder Bornträger 1910, S. 263 ff. Ferner: Dieses Archiv 248, 536 ff.: Kerbosch, Bildung und Verbreitung einiger Alkaloide in *Papaver somniferum* L.

trotz der verschiedenen, zum Teil recht bestechenden Anläufe nur dann eine einwandfreie Beantwortung würde finden können, wenn eine große, an Alkaloiden nach Gewicht und vor allem nach Zahl reiche Familie zunächst einmal in ihren Alkaloiden so genau wie möglich durchforscht sein würde. Daß keine andere Pflanzenfamilie in dieser Hinsicht an die Papaveraceen auch nur heranreicht, bedarf keiner Begründung weiter, wenn man bedenkt, daß aus *Papaver somniferum* rund 20 und aus *Corydalis cava* mehr als ein Dutzend wohl charakterisierte Alkaloide isoliert worden sind. Freilich, die Beziehungen der einzelnen, einer Art angehörenden Alkaloide zueinander sind durch die Erforschung der Konstitutionsformeln nur bei den in größerer Menge auftretenden ganz oder doch zum größten Teil erkannt worden. Für die nur in geringer Menge auftretenden Alkaloide, deren Konstitutionserforschung aus dem obigen Gesichtspunkte ebenso wichtig ist, wie die der Hauptalkaloide, wird es wegen der Schwerzugänglichkeit kaum möglich sein, das Ziel direkt zu erreichen. Man wird nur dann hoffen können, ihre Konstitution zu erschließen, wenn man sie in Beziehung bringen kann zu Alkaloiden von bereits bekanntem Formelbau. Solche wird man aber in verwandten Arten oder Gattungen anzutreffen erwarten dürfen. So hat sich für die Gewinnung des in der Papaveraceen-Familie weit verbreiteten, aber meist nur spärlich vorkommenden Protopins *Dicentra spectabilis* als ausgezeichnetes Ausgangsmaterial erwiesen. Die zu leistende Arbeit ist freilich nicht gering. Ich habe mich daher entschlossen, mich zunächst nur in der Unterfamilie *Papaveroideae-Papavereae*, welche der *Fumarioideae* benachbart ist, zu betätigen. In *Glaucium*, dessen Bearbeitung mir Herr Geheimrat Schmidt gütigst überlassen hat, hoffe ich Ueberleitung zu den *Papavereae-Eschscholtzieae* und in den perennierenden Papaverarten die zu den *Fumarioideae* zu finden. Da die Arbeit nur dann von Erfolg sein kann, wenn das Ausgangsmaterial in genügender Menge zur Verfügung steht, habe ich größere Kulturen zunächst von *Glaucium luteum* und *Papaver orientale* und *P. lateritium* angelegt, denen andere Arten folgen sollen.

Ueber die im kleinsten Maße ausgeführten orientierenden Versuche betreffs der letztgenannten Papaverarten soll nachstehend kurz berichtet werden, um mir die ungestörte Bearbeitung des in Angriff genommenen Gebietes zu sichern.

Experimenteller Teil

(Gemeinschaftlich mit Walter Klee.)

Zur Verarbeitung gelangten ganze Pflanzen, die nach dem Trocknen bei *Papaver orientale* 70 g, bei *Papaver lateritium* 90 g wogen. Letztere sollte nach den Angaben einer hiesigen Staudengärtnerei, von der sie bezogen worden waren, *Papaver nudicaule* sein. Die im hiesigen botanischen Institut ausgeführte Bestimmung ergab aber, daß es sich um *P. lateritium*, in Armenien heimisch, handelte.

Das gepulverte Pflanzenmaterial wurde je mehrfach mit der zehnfachen Menge 95% igem Alkohol ausgekocht, bis sich im letzten Auszuge Alkaloide nicht mehr oder doch nur spurenweise nachweisen ließen. Die vereinigten Auszüge wurden durch Destillation vom Alkohol befreit. Die verbleibende, konzentrierte Extraktlösung wurde mit Wasser verdünnt und auf dem Dampfbade völlig entgeistet. Die wässrige Lösung wurde nach dem Erkalten filtriert; der verbleibende harzige Filtrerrückstand wurde mehrmals mit stark verdünnter Salzsäure in der Wärme ausgezogen. Die so erhaltenen sauren wässrigen Lösungen wurden nach der Alkalisierung mit Natriumbikarbonat mehrmals mit Aether ausgeschüttelt.

Die Ausbeute an Rohalkaloid, das in beiden Fällen als farnisartige Masse beim Verdunsten des Aethers zurückblieb, betrug bei *Papaver orientale* 0,5 und bei *Papaver lateritium* 0,33%.

Papaver orientale. Zu der Orientierung über die Natur der gewonnenen Alkaloide wurde das Rohalkaloid in etwas mehr als der berechneten Menge $\frac{1}{1}$ Salzsäure (unter Zugrundelegung des mutmaßlichen Molekelgewichts 350—400) aufgelöst und die Lösung in überschüssige 5% ige Natronlauge unter Umrühren eingetragen. Da nur eine geringe Abscheidung stattfand, bestand die Hauptmenge der Alkaloide aus Basen mit Phenolcharakter. Die Menge der Nichtphenol-Basen war so gering, daß ihre weitere Untersuchung als aussichtslos unterblieb. Aus der alkalischen Lösung wurden die Phenolbasen nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Alkalisieren mit Natriumbikarbonat von neuem in Aether übergeführt. Die durch Natriumsulfat getrocknete Aetherlösung gab beim langsamen Verdunsten in einem Kolben ziemlich gut ausgebildete Krystalle, die nach dem Abspülen mit Aether unscharf bei 193—194° schmolzen und folgende Farbreaktionen lieferten:

Konzentrierte Schwefelsäure: grün, dann bräunlich und orange.

Konzentrierte Salpetersäure: dunkelviolett, nach einigen Minuten braun, allmählich verblassend, endlich gelbrot.

Erdmann's Reagens: grün, schnell verblassend.

Fröhde's Reagens: intensiv dunkelgrün.

Mandelin's Reagens: hellgrün, oliv, rotbraun.

Zur Reinigung der Krystalle wurden sie in absolutem Aether, in dem sie schwer löslich sind, durch Kochen unter Rückfluß gelöst. Beim langsamen Verdunsten entstanden völlig farblose, klare, wohl ausgebildete Krystalle, die jetzt scharf bei 204—205° schmolzen. Daß durch dieses Reinigungsverfahren ein anderer Körper abgetrennt worden war, lehrte der Ausfall der Farbreaktionen:

Konzentrierte Schwefelsäure und Erdmann's Reagens: farblos.

Konzentrierte Salpetersäure: prachtvoll dunkel violett, schmutzig braun, rötlichgelb.

Fröhde's Reagens: erst blau, dann grün, später dunkel olivgrün; nach 10 Minuten vom Rande her hellgrün, endlich durch die ganze Masse hellgrün.

Mandelin's Reagens: hell oliv, dann deutlicher olivbraun.

Das Ergebnis dieser kurzen Untersuchung ist: *Papaver orientale* enthält als Hauptalkaloid eine Phenolbase. Protopin ist entweder nicht oder doch nur in kleiner Menge vorhanden.

Papaver lateritium. Das Rohalkaloid ist fast vollständig in 5% iger Natronlauge löslich, so daß auch hier mit Protopin kaum zu rechnen ist. Zur Krystallisation konnte das Rohalkaloid noch nicht gebracht werden. Die Ursache ist wahrscheinlich, daß es sich um ein Gemisch mehrerer Phenolbasen handelt, dessen Trennung bei so unzureichendem Material nicht durchführbar ist. Das Gemisch gab folgende Farbreaktionen:

Konzentrierte Schwefelsäure: rot, violett, braun, grün.

Konzentrierte Salpetersäure: orange, gelb.

Erdmann's Reagens: rotviolett, rot.

Fröhde's Reagens: bräunlich, violett, dunkelrot, grün.

Mandelin's Reagens: dunkel violett, oliv.

Diese Reaktionen haben nur insoweit Wert, als sie zeigen, daß das Hauptalkaloid von *Papaver orientale* in *P. lateritium* fehlt.
