453. J. O. Schlotterbeck: Ueber das Alkaloïd aus Adlumia cirrhosa.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August.)

Adlumia cirrhosa ist eine zarte Schlingpflanze, die in den nassen Wäldern des nord-östlichen Amerikas vorkommt, sie wird aber auch häufig in Blumengärten gezogen. Sie gehört bekanntlich den Fumariaceen an (nach Decandolle'scher Eintheilung), doch ist sie den Papaveraceen so nahe verwandt, dass manche Systematiker sie zu den Letzteren rechnen.

Seitdem alle Papaveraceen, so weit sie dem Studium unterworfen worden sind, alkaloïdhaltig gefunden wurden, lag die Vermuthung sehr nahe, dass alle anderen Pflanzen derselben Familie ebenfalls Alkaloïde enthalten würden. Es wäre doch auffallend, wenn eine einzige Papaveracee aufgefunden wäre, in der man durchaus kein Alkaloïd nachweisen könnte. Auf Grund dieser Annahme wurde ich veranlasst, das Studium dieser Pflanze zu unternehmen.

Für diese vorläufige Untersuchung wurde das Material aus dem hiesigen botanischen Garten genommen. Da diese Pflanze zu den Zweijährigen gehört, sind die Wurzeln des ersten Jahrganges, und zwar zur Herbstzeit, benutzt worden. Die rein gewaschenen Wurzeln, von Stengeln und Blättern befreit, wurden bei niedriger Temperatur getrocknet. Von den fein gemahlenen Wurzeln wurden 10 g mit 100 ccm modificirter Prollius'scher Mischung 24 Stunden lang digerirt, der gewonnene Auszug, nach dem Filtriren, auf dem Wasserbad abgedampft und der harzartige Rückstand mehrere Male mit angesäuertem (Essigsäure) Wasser behandelt. Die filtrirte Lösung gab reichliche Niederschläge mit Mayer's und Wagner's Reagens und mit Ammoniak, wodurch sicher Alkaloïde angedeutet werden.

Um etwas Näheres über die Eigenschaften dieser Base oder des Basengemisches kennen zu lernen, wurden 100 g der gemahlenen Wurzeln mit Ammoniak völlig benetzt, damit die Alkaloïde in Freiheit gesetzt wurden, dann mit Vorsicht getrocknet und mittels Chloroform in einem Soxhlet'schen Apparat vollständig ausgezogen. Das Chloroform wurde von dem Percolat abdestillirt und der Rückstand, wie vorher, mit angesäuertem Wasser auf dem Wasserbad, unter ständigem Rühren extrahirt. Die vereinigten Filtrate wurden, nach Abkühlung, mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei ein Niederschlag entstand, der die Form geronnener Milch annahm. Die ausgeschiedenen Alkaloïde wurden mit Aether sofort geschüttelt, worauf fast der ganze Niederschlag in Lösung ging. Die Auflösung war jedoch nur vorübergehend, denn schon nach kurzer Zeit schied sich das Alkaloïdgemisch in Form von kleinen, fast weissen Warzen aus.

Für die Reinigung des Alkaloïds wurde das Gemisch zunächst in verdünnter Essigsäure gelöst; darauf wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Aether im Scheidetrichter geschüttelt, die entstandene ätherische Lösung rasch filtrirt und dann der Krystallisation überlassen. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis ein nahezu constanter Schmelzpunkt erzielt war. Endlich wurde das Alkaloïd etliche Male aus Essigester umkrystallisirt, wobei sich ein Schmelzpunkt von 203° (uncorr.), bezw. 207° (corr.) ergab.

Diese Base erwies sich als fast unlöslich in Petroläther und in Wasser, schwer löslich in Alkohol und nur sehr wenig löslich in Aether, sobald sie in krystallinischem Zustand ist. In frisch gefälltem Zustand dagegen, wie oben angedeutet, ist die Base nur vorübergehend sehr löslich. Da Alkohol ein schlechtes Lösungsmittel, Chloroform dagegen ein ausgezeichnetes Lösungsmittel ist, so hat sich ein Gemisch von beiden zur Erzielung schöner Krystalle gut bewährt.

Das Alkaloïd besitzt die eigenthümliche Eigenschaft, sich in zwei krystallinischen Formen gleichzeitig auszuscheiden, nämlich in weissen Warzen und in farblosen, glänzenden, monoklinen Prismen. Das Platindoppelsalz bildet dunkelgelbe Sphärokrystalle, während das Golddoppelsalz sich in rothbraunen, nadelartigen Büscheln ausscheidet.

Bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure auf einer Porzellanplatte färbt sich eine Spur des fein verriebenen Alkaloïds momentan roth bis gelblich-roth, um unmittelbar in eine dunkelviolette Farbe überzugehen. Concentrirte Salpetersäure übt keinen Einfluss im normalen Zustande, aber nach Erwärmung bewirkt sie eine gelbe Färbung. Erdmann's Reagens ruft sofort eine schöne, blauviolette Farbe hervor.

Wegen Mangels an Material konnte die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung nicht erledigt werden. Trotzdem aber wurde durch physikalische Eigenschaften mit genügender Sicherheit die Identität erwiesen. Gegen Alkaloïdreagentien zeigte dieses Alkaloïd ein dem Protopin durchaus entsprechendes Verhalten. In den Krystallformen, Löslichkeitsverhältnissen, Schmelzpunkt, Farbenreactionen, sowie in der Krystallform des Platin- und Gold-Doppelsalzes stimmt es in jeder Beziehung mit dem Protopin überein, welches wir aus Bocconia cordata isolirten.

Beim Nachschlagen in der Literatur über diesen Gegenstand bemerkte ich die auffallende Aehnlichkeit zwischen Protopin, welches das am häufigsten vorkommende Alkaloïd der Papaveraceen ist, und dem Fumarin, welches ebenfalls das häufigst vorkommende Alkaloïd in den Decandolle'schen Fumariaceen ist. Eine vortreffliche Gelegenheit, Vergleichungen dieser beiden Basen zu machen, wurde in dem gleichzeitigen Studium von Bocconia und Adlumia geboten. Eine Probe Fumarin, aus Fumaria officinalis isolirt, wurde auch von

Hrn. P. E. Trowbridge dem Schreiber dieser Abhandlung für weitere Vergleichung freundlichst zur Verfügung gestellt.

Eine Elementar-Analyse der Alkaloïde aus Adlumia und Fumaria konnte nicht gemacht werden, aus Mangel an Material, jedoch stimmten sie in jeder Hinsicht mit einander und mit dem Protopin aus Bocconia cordata überein. Fumarin ist deshalb mit Protopin wahrscheinlich identisch. Diese Identität festzustellen wird meine nächste Aufgabe sein, und für diesen Zweck werden die Pflanzen in grösserem Maassstabe angebaut.

Ob noch andere Alkaloïde in dieser Pflanze vorkommen, darüber kann vorläufig nicht berichtet werden.

Protopin ist noch in folgenden Pflanzen aufgefunden worden: Papaver somniferum[1]), Bocconia (Macleya) cordata[2]), Chelidonium majus[3]), Escholtzia californica[4]), Sanguinaria canadensis[5]) und in Stylophorum diphyllum[6]) (?).

Ueber Fumarin ist zu verschiedenen Zeiten von Peschier[7]), Hannon[8]), Preuss[9]), und Reichwald[10]) in Fumaria officinalis berichtet worden. Battandier[11]) isolirte Fumarin aus Glaucium corniculatum und aus einem halben Dutzend Fumariaceen. Später berichtete er über die Auffindung von Fumarin in Bocconia frutescens[12]).

Wenn es sich weiter herausstellt, dass diese beiden Alkaloïde in der That identisch sind, dann sollte dem Namen Fumarin in der Literatur Priorität gegeben werden und der Name Protopin wegfallen; denn wie die Literatur zeigt, war Fumarin längst bekannt, ehe Hesse dasselbe Alkaloïd mit dem Namen Protopin belegt.

School of Pharmacy, University of Michigan. Ann Arbor, Mich.

[1]) Hesse, Ann. d. Chem. Suppl. 8, 318.

[2]) Eijkman, Rec. trav. chim. 3, 162. Murrill und Schlotterbeck, vgl. die folgende Abhandlung. [3]) Selle, Arch. Pharm. 228, 441.

[4]) Dankworth, Inaug., Dissert. Erlangen, 1890.

[5]) Koenig und Dietz, Arch. Pharm. 231, 145.

[6]) Selle, Arch. Pharm. 228, 96.

[7]) Jahresber. Fortschr. physik. Wiss. 1832, 245.

[8]) Jahresber. Fortschr. physik. Wiss. 1852, 550.

[9]) Zeitschr. f. Chem. 1866, 2, 414.

[10]) Russ. Zeitschr. Pharm. 28, 161.

[11]) Compt. rend. 114, 1122. [12]) Compt. rend. 120, 1276.