wir seiner Zeit keine Veranlassung hatten, speziell auf diesen, wohl in allen pflanzlichen Fetten in geringer Menge vorkommenden Körper zu prüfen. Nachdem jedoch durch Herrn W. Kerstein ein etwas beträchtlicheres Vorkommen von Phytosterin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* und durch Herrn Ch. Stubbe in der Wurzel von *Berberis aquifolium* im hiesigen Laboratorium konstatiert worden war, habe ich beiläufig auch die Fette der Wurzeln von *Scopolia japonica*, *Scopolia atropoïdes* und von *Atropa Belladonna* nach dieser Richtung hin untersucht. Wie zu erwarten war, hat sich auch hier nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren[1] ein cholesterinartiger Körper ohne Schwierigkeiten isolieren lassen, der, soweit dies durch die Krystallform, die Löslichkeitsverhältnisse, durch den Schmelzpunkt (133 bis 134° C.), durch die Reaktionen und durch die Analyse konstatiert werden konnte, mit Phytosterin identisch ist.

---

26. Über Papaveraceenalkaloide.

(Dritte Mitteilung von Ernst Schmidt.)[2]

Über die Alkaloide von *Chelidonium majus*.

Von Dr. F. Selle.

(Eingegangen den 2. I. 1890.)

Von den Alkaloiden der Wurzel und des Krautes von *Chelidonium majus* sind bisher nur zwei isoliert worden, das Chelidonin und das Chelerythrin. Von diesen Basen ist die erstere von A. Henschke[3] näher charakterisiert worden, während die Untersuchung der zweiten, mit welcher sich Herr G. Koenig beschäftigt, erst ihrem Abschlufs entgegengeht.

Chelidonin und Chelerythrin sind jedoch nicht die beiden einzigen Alkaloide, welche in der Chelidoniumwurzel vorkommen. E. Schmidt[4] gibt bereits an, dafs ihm von der Firma E. Merck in Darmstadt nicht weniger als drei neue Basen, welche bei dem Fabrikbetriebe aus dieser Pflanze gewonnen waren, zur Untersuchung zugegangen seien. Obschon

---

[1] Diese Zeitschrift 1890, p. 73.
[2] Vergl. diese Zeitschrift 1888, 623 und 1890, 5. 96.
[3] Diese Zeitschrift 1888, 624.
[4] Ibidem.

die relativ kleinen Mengen, in denen diese nur oberflächlich gereinigten Alkaloide damals vorlagen, eine genaue Untersuchung derselben nicht gestatteten, so konstatierte E. Schmidt doch durch den Schmelzpunkt, das Äufsere, die Löslichkeitsverhältnisse und manche andere Merkmale eine wesentliche Verschiedenheit jener Basen von dem Chelidonin und dem Chelerythrin. Herr Professor Dr. E. Schmidt hatte die Güte, mir gröfsere Mengen der ihm inzwischen durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn E. Merck-Darmstadt zur Verfügung gestellten Alkaloide zu weiteren Untersuchungen zu übergeben, wofür ich nicht unterlassen will, meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Da bei der bis jetzt üblichen Darstellungsweise der Chelodoniumbasen nach Angabe von Probst nur das Chelidonin und das Chelerythrin isoliert wurde, war es von grofsem Interesse, zu erfahren, auf welche Weise die drei neuen Alkaloide gewonnen wurden. Herr E. Merck teilt, so viel ihm darüber noch in Erinnerung war, folgendes mit:

„Das Gemenge der rohen Alkaloide (wie man es aus dem alkalisch gemachten Extrakt der Chelidoniumwurzel durch Ausschütteln mit Äther erhält) wird in Alkohol gelöst und die Lösung mit Salzsäure neutralisiert, wodurch das Chelidonin, dessen salzsaures Salz in Weingeist sehr schwer löslich ist, gröfstenteils abgeschieden wird. In der Lauge befinden sich die leichtlöslichen salzsauren Salze der übrigen Alkaloide. Diese werden wieder in die freien Basen übergeführt und letztere in Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisiert zuerst Alkaloid No. III, später das in viel geringerer Menge darin enthaltene Alkaloid No. V aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren werden diese bis zu einem gewissen Grade gereinigt. In der Weingeistlauge, welche beim Umkrystallisieren der Alkaloide III und V hinterbleibt, sind (natürlich neben geringen Mengen von Chelidonin und der Basen III und V) die Alkaloide II und IV enthalten. Die Trennung letzterer geschah, wenn auch in unvollkommener Weise, durch fraktionierte Ausschüttelung der Äther-Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Alkaloid Nr. IV ist eine schwache Base und vorzugsweise in den letzten Schüttelfraktionen enthalten. Durch Wiederholung dieser Operation und Beseitigung der mittleren Fraktionen erhielt ich, wenn auch unter ziemlichem Verlust der Körper, No. IV einigermafsen rein.

Alkaloid No. II enthält jedoch von sämtlichen anderen Basen geringe Mengen.

Was obige Benennung der Chelidoniumalkaloide anbetrifft, so ist No. I Chelidonin, No. IV Chelerythrin, während No. II, III, V die neuen Basen vorstellen.

A. β-Homochelidonin.
(Alkaloid III.)

Dieses Alkaloid bildete in der mir übermittelten Gestalt ein amorphes, gelblich-weifses Pulver, welches sich als sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Essigäther, schwerer löslich dagegen in Alkohol und Äther erwies. Die gesamte Menge des Alkaloids wurde behufs weiterer Reinigung zunächst in Essigäther gelöst; nach dem Filtrieren und freiwilligen Verdunstenlassen der schwach gelb gefärbten Lösung schieden sich fast farblose Krystalle aus, welche, von neuem aus Essigäther umkrystallisiert, sich in farblose, flache, zu Gruppen vereinigte Nadeln von durchaus einheitlicher Natur überführen liefsen. Aus der ersten Mutterlauge wurden noch weitere Krystallmengen gewonnen, jedoch erwiesen sich dieselben nicht mehr als einheitlich, da sie von einem Körper begleitet waren, welcher die Form warziger, halbkugelförmiger Gebilde zeigte, die gewöhnlich in der Mitte mit einer kleinen Vertiefung versehen waren. Durch fraktionierte Krystallisation liefsen sich diese Körper nicht trennen. Ich untersuchte daher die Löslichkeitsverhältnisse derselben in Säuren und fand, dafs das warzige Alkaloid ein in Salzsäure schwer lösliches krystallisierbares Salz gab, während das Alkaloid III von dieser Säure sehr leicht gelöst wurde und infolge dessen in der Mutterlauge verblieb. Ich löste daher das Gemisch beider Basen in Salzsäure, und trennte alsdann das nach dem Erkalten ausgeschiedene salzsaure Salz des warzigen Körpers, welches den Boden des Gefäfses in krustenförmigen Abscheidungen überzog, durch Filtration und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure von der Mutterlauge. Bei dem Versetzen der Mutterlauge mit Ammoniak fiel mir auf, dafs sich nur ein verhältnismäfsig geringer Niederschlag bildete. Ich löste daher eine Probe des reinen Alkaloid III in salzsäurehaltigem Wasser und setzte Ammoniak hinzu, bemerkte aber, dafs zwar vorübergehend eine Trübung eintrat, jedoch kein Niederschlag sich bildete. Hiernach wird also das Alkaloid III aus seinen Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt, und zwar ist dies besonders dann der Fall, wenn die Lösung des Alkaloids stark sauer ist, sich infolge dessen beim Übersättigen mit Ammoniak verhältnismäfsig grofse Mengen von Ammoniaksalzen bilden, welche die Fällung durch Ammoniak zu verhindern scheinen. Eine Probe des warzigen Alkaloids, in derselben Weise behandelt, gab

dagegen einen bedeutendenden Niederschlag. Es ist somit hierdurch ein zweiter Weg gefunden, um diese beiden Alkaloide von einander zu trennen. Da in der ammoniakalischen Mutterlauge noch verhältnismäfsig grofse Mengen des Alkaloid III vorhanden sein mufsten, so schüttelte ich, um letzteres zu gewinnen, einen Teil dieser ammoniakalischen Flüssigkeit mit Äther aus; der Äther hatte in der That einen Körper aufgenommen, denn in der über der ammoniakalischen Flüssigkeit stehenden Ätherschicht bildeten sich feine, nadelförmige Krystalle. Es machte sich jedoch hierbei der Übelstand bemerkbar, dafs sich diese Krystalle schlecht von dem Gemisch der Flüssigkeiten trennen liefsen; ich zog es daher vor, die gesamte übrige Menge der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Chloroform auszuschütteln. Die Destillationsrückstände der Chloroformausschüttelungen bestanden aus einer harzartigen, gelben Masse, welche, in Essigäther gelöst, jedoch ohne weiteres schwach gelb gefärbte Krystalle des Alkaloid III lieferten, die durch wiederholte Umkrystallisation aus Essigäther leicht gereinigt werden konnten. Das salzsaure Salz des warzigen Körpers zerlegte ich nach dem Auflösen in viel heifsem Wasser durch Ammoniak und versuchte, den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag aus chloroformhaltigem Alkohol umzukrystallisieren; aber auch aus diesem Lösungsmittel schied sich das Alkaloid nur in halbkugelförmigen Warzen aus. In derartig gereinigtem Zustande löst sich letztere Base schwer in Essigäther, während es im Verein mit Alkaloid III von demselben verhältnismäfsig leicht gelöst wird. Ich werde später auf dieses Alkaloid zurückkommen.

Das auf oben beschriebene Weise rein dargestellte Alkaloid III stellte wohlausgebildete, farblose, anscheinend monokline Krystalle dar, welche scharf bei 159° schmolzen. Gegen Alkaloidreagentien zeigte das Alkaloid folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	= weifse	Fällung
Phosphowolframsäure	= „	„
Gerbsäure	= keine	„
Kaliumkadmiumjodid	= weifse	„
Bismutjodidjodkalium	= rotgelbe	„
Quecksilberjodidjodkalium	= gelblich-weifse	„
Phosphomolybdänsäure	= „	„
Bromwasser	= gelbe	„

Das Alkaloid in Substanz zeigte folgende Reactionen (s. diese Zeitschrift 1890, p. 101):

Konzentrierte Schwefelsäure: färbt sich sofort schön violett.

Froehde's Reagens: ruft vorübergehend eine gelbe, violette und grüne Färbung hervor, sodann wird die Flüssigkeit schön blau, vom Rande her die ganze Masse durchziehend; diese Farbe ist sehr beständig. Die blaue Farbe geht allmählich in Blaugrün, dann in ein intensives Moosgrün über; letztere Färbung ist ebenfalls sehr beständig.

Erdmann's Reagens: färbt gelblich, rasch in schön violett übergehend; auch diese Farbe ist sehr beständig. Allmählich tritt blauviolette, schliefslich schmutzig violette Färbung ein.

Konzentrierte Salpetersäure: färbt gelb.

Vanadin-Schwefelsäure: ruft gelbe, dann vorübergehend violette, schmutzig grüne, blauviolette Färbungen hervor; jedoch folgen diese Veränderungen sehr schnell aufeinander, um schliefslich einer intensiv blauen Färbung Platz zu machen, die sehr lange Zeit andauert, später aber in blaugrün und reingrün übergeht.

Eisenchlorid: ruft keine Färbung hervor.

Ein Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium wird nach längerer Zeit grün gefärbt.

Das Alkaloid ist leicht löslich in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure.

Bei 100° getrocknet, verliert es kein Wasser.

Die Analyse der freien Base gab folgende Resultate:

I. 0,1853 lufttrockene Substanz gaben 0,4651 CO_2 und 0,0951 H_2O.
II. 0,1887 lufttrockene Substanz gaben 0,4729 CO_2 und 0,1037 H_2O.
III. 0,1629 Substanz gaben 0,4083 CO_2 und 0,0883 H_2O.
IV. 0,1587 der lufttrockenen Substanz lieferten nach der Methode von Kjeldahl 0,00616 Stickstoff [4,4 ccm $^1/_{10}$ HCl; Indicator Rosolsäure] = 3,88 Proz. Stickstoff.

	Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{21}NO_5$.
C	68,45	68,34	68,35	—	68,66
H	5,70	6,10	6,02	—	5,72
N	—	—	—	3,88	3,81
O	—	—	—	—	21,79.

Salzsaures β-Homochelidonin.

Wie schon bemerkt, ist das Alkaloid in Säuren sehr leicht löslich. In salzsäurehaltigem Wasser gelöst und stark eingedampft, schieden sich

im Exsiccator käsige, weifse Massen aus; dieselben wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit etwas Äther nachgewaschen.

Das salzsaure β-Homochelidonin kann auch gewonnen werden durch Überschichten der alkoholischen Lösung desselben mit Äther; es scheidet sich dasselbe dann in sehr zarten Nadeln ab.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° Wasser:

I. 0,2384 Substanz verloren 0,0104 Wasser.

II. 0,2280 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0795 AgCl. Auf lufttrockene Substanz berechnet 8,48 Proz. HCl.

III. 0,1426 des lufttrockenen Salzes mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung und chromsaurem Kalium als Indicator titriert, gebrauchen 3,4 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,01241 HCl.

IV. Das hierdurch gewonnene Chlorsilber, gewichtsanalytisch bestimmt, gab 0,0482 AgCl = 0,0122 HCl.

V. 0,3405 des auf diese Weise gewonnenen lufttrockenen Salzes gebrauchten 8 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (chromsaures Kalium als Indicator) = 8,57 Proz. HCl.

VI. 0,2318 des lufttrockenen Salzes gebrauchten 5,45 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 8,58 Proz. HCl.

	Gefunden:					Berechnet:
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{21}H_{21}NO_5HCl + H_2O$.
H_2O 4,36	—	—	—	—	—	$H_2O = 4{,}27$
HCl	8,48	8,70	8,53	8,57	8,58	HCl = 8,65.

Gefunden: auf bei 100° getrocknete Substanz berechnet:

	II.	Berechnet:
HCl	8,86	$C_{21}H_{21}NO_5HCl = 9{,}04$ Proz. HCl.

β-Homochelidonin-Platinchlorid.

Beim Versetzen der Auflösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser mit Platinchlorid im Überschufs wird ein weifsgelber Niederschlag erhalten. Nach dem Auswaschen mit stark verdünnter Platinchloridlösung und Absaugen der überschüssigen Flüssigkeit stellte dieses Salz nach dem Trocknen ein hellgelbes Pulver dar; dasselbe enthält Krystallwasser und zeigt folgende Zusammensetzung:

I. 0,2164 verloren bei 100° 0,0120 Wasser.
II. 0,1443 verloren bei 100° 0,0076 Wasser.
III. 0,1564 verloren bei 100° 0,0088 Wasser.

Gefunden:			Berechnet für:
I.	II.	III.	$(C_{21}H_{21}NO_5, HCl)_2PtCl_4 + 4\,H_2O$
5,54	5,26	5,52	5,83

Ich glaube den gefundenen Wassergehalt mit der Formel $(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 4\,H_2O$ vereinbaren zu dürfen, da kein krystallisiertes Salz vorliegt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0,2044 der bei 100° getrockneten Substanz hinterliefsen beim Glühen bis zum konstanten Gewicht: 0,0351 Pt.

II. 0,1566 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0270 Pt.

III. 0,2164 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0775 H_2O und 0,3467 CO_2.

IV. 0,1367 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,2198 CO_2 und 0,0490 H_2O.

	Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4$
C	—	—	43,69	43,85	44,07
H	—	—	3,97	4,09	3,84
Pt	17,17	17,24	—	—	17,00

β-Homochelidonin-Goldchlorid.

Dieses Salz ist nicht krystallisiert zu erhalten. Beim Versetzen der wässerigen, salzsäurehaltigen Auflösung des β-Homochelidonins mit Goldchlorid im Überschufs wurde es als rotgelbes Pulver erhalten. Es löste sich zwar in heifsem Alkohol, schied sich aber hieraus nur in dunkelrot gefärbten Krusten ab. Bei 100° getrocknet, verlor es nur Spuren von Wasser, ungefähr 0,5—0,7 Proz.

I. 0,5917 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1462 Gold.

II. 0,2394 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3156 Kohlensäure und 0,0751 Wasser.

Gefunden:		Berechnet für: $C_{21}H_{21}NO_5HClAuCl_3$.
C	35,95	35,65
H	3,48	3,1
Au	27,75	27,83

Methoxylbestimmung.

Um zu erfahren, ob dieses Alkaloid als ein Methyläther aufzufassen sei, wurden 0,2118 Substanz nach der von Zeisel[1]) be-

[1]) Monatsber. f. Chem. 1885. p. 989.

schriebenen Methode mit starker Jodwasserstoffsäure erhitzt, um hierdurch eventuell eine Abspaltung von Jodmethyl zu bewirken. Schon nach einer Viertelstunde, vom Beginn des Siedens des Jodwasserstoffes an gerechnet, begann sich die alkoholische Silbernitratlösung in der ersten der beiden vorgelegten Drechsel'schen Waschflaschen stark zu trüben, und wurde im weiteren Verlauf der Bestimmung eine ziemlich beträchtliche Menge eines weifsen krystallisierten Körpers (der Doppelverbindung des Jodsilbers mit dem salpetersauren Silber) in beiden Vorlagen erzeugt. Nach der von Zeisel beschriebenen Methode wurde das Jodsilber alsdann abgeschieden und zur Wägung gebracht.

Es lieferten 0,2118 der angewandten Substanz 0,2697 Jodsilber; auf Methoxyl in Prozenten berechnet 16,76 Proz. Methoxyl:

Berechnet auf

$C_{19}H_{15}(O.CH_3)_2NO_3$

mufsten 0,2118 Substanz 0,2712 Jodsilber liefern; auf Methoxyl in Prozenten berechnet 16,86 Proz. Methoxyl.

Es dürfte somit dieses Alkaloid als ein Dimethyläther einer Verbindung $C_{19}H_{17}NO_5$ anzusprechen sein.

Seiner elementaren Zusammensetzung nach ist dieses Alkaloid ein Isomeres des von O. Hesse[1]) dargestellten und untersuchten Papaveramins. Herr O. Hesse hatte die grofse Freundlichkeit, eine geringe Menge dieses Körpers, welche ihm von seinen Untersuchungen übrig geblieben, Herrn Professor Dr. E. Schmidt zu überlassen, welcher mir dieselbe zur Verfügung stellte. Nach den Reaktionen, dem Schmelzpunkt, der Krystallisationsfähigkeit seiner Salze ist das Alkaloid III nicht identisch mit dem Papaveramin; ein anderes, dem Alkaloid III vielleicht nahestehendes Alkaloid könnte das Pseudopapaverin, $C_{21}H_{21}NO_4$, sein, welches sich nur durch den Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff davon unterscheidet, jedoch fehlt hierüber zunächst jeder weitere Anhalt. Auch mit dem Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$ dürfte das Alkaloid III nicht direkt in Beziehung stehen, da dieses Alkaloid 4 Methoxylgruppen enthält, während in dem oben beschriebenen Alkaloid nur zwei vorhanden sind.

Von dem Chelidonin unterscheidet sich das Alkaloid III durch einen Mehrgehalt an CH_2:

[1]) Wörterbuch der Chem. IV. 1199. Untersuchung noch nicht publiziert.

$C_{20}H_{19}NO_5$ Chelidonin,
$C_{21}H_{21}NO_5$ Alkaloid III.

Obschon das Chelidonin keine, das Alkaloid III dagegen zwei Methoxylgruppen enthält, mag letzteres, in Rücksicht auf seine Ähnlichkeit, welche dasselbe in den Reaktionen und in seiner physiologischen Wirkung mit dem Chelidonin zeigt, vorläufig als „Homochelidonin", und zwar zur Unterscheidung von dem im nachstehenden beschriebenen, vorläufig als α-Homochelidonin bezeichneten Alkaloide, als β-Homochelidonin benannt werden.

Die physiologischen Eigenschaften dieses Alkaloids hatte Herr Professor Dr. Hans Meyer ebenfalls die Güte zu untersuchen und mir darüber folgendes mitzuteilen:

Das Alkaloid III, teils als salzsaures, teils als schwefelsaures Salz verwandt, ruft mit unwesentlichen Abweichungen die nämlichen Erscheinungen wie das Chelidonin hervor: Hirnnarkose, Pulsverlangsamung, Lähmung der sensiblen peripheren Endapparate.

B. α-Homochelidonin.

(Alkaloid II.)

Die von E. Merck als Alkaloid II bezeichnete Substanz bestand aus einer dunkelbraunen, harten, harzigen Masse, welche beim Erwärmen weich wurde und dann einen nicht unangenehmen, aromatischen Geruch besafs. Es standen mir von diesem Rohalkaloide zunächst nur 10 g zu Gebote, welche ich, da die Substanz durchaus nicht den Eindruck einer einheitlichen Base machte, zunächst zu reinigen versuchte. Als Lösungsmittel wandte ich zunächst salzsäurehaltigen, verdünnten Alkohol an. Nach wiederholtem Extrahieren hiermit bei Wasserbadtemperatur blieb eine gelbweifse, krystallinische Masse (A) zurück, welche auf einem Filter gesammelt wurde; die dunkelrotbraune Lösung dampfte ich dagegen zur Vertreibung des Alkohols ein, filtrierte dieselbe, da sich hierbei harzartige Massen ausschieden, und versetzte sie alsdann mit Ammoniak. Der hierdurch abgeschiedene, grau gefärbte Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen und getrocknet (B), wogegen das braungelb gefärbte Filtrat zur Isolierung von etwa noch gelösten Alkaloiden wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Aus dem Destillationsrückstande dieser Chloroformauszüge konnten durch Lösen in Essigäther und freiwilliges Verdunstenlassen noch eine beträcht-

liche Menge des im vorstehenden beschriebenen Alkaloids III gewonnen werden.

Der in salzsäurehaltigem Alkohol nicht lösliche Teil (A) des Rohalkaloids wurde zur weiteren Prüfung in viel kochendem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst und die hierdurch erzielte Lösung in Ammoniak enthaltendem Wasser filtriert. Der hierdurch gewonnene, ziemlich weifs gefärbte, krystallinische Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, in Chloroform enthaltendem Alkohol gelöst und letztere Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die hierdurch in reichlicher Menge gewonnenen Krystalle kennzeichneten sich durch die Form und durch den Schmelzpunkt als Chelidonin.

Der Niederschlag (B) schien kein Chelidonin mehr zu enthalten, wenigstens resultierte bei der freiwilligen Verdunstung seiner Lösung in chloroformhaltigem Alkohol nur eine weiche, harzartige, mit festen Partikelchen durchsetzte Masse. Chelidoninkrystalle waren in letzterer nicht wahrnehmbar. Es wurde obige Masse daher von neuem in Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen, bei mäfsiger Wärme getrocknet, schliefslich in viel Äther gelöst und die gelbe Lösung von den darin befindlichen braunen Flocken durch Filtration getrennt. Die so erhaltene Flüssigkeit zeigte im auffallenden Lichte eine blaue Fluorescenz, welche auf die Anwesenheit von Chelerythrin schliefsen liefs. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schieden sich zwar nur wenige, aber ziemlich grofse, harte Krystalle von gelber Farbe ab; dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt, und letztere weiter dem Verdunsten überlassen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 182°, also bedeutend höher als der des Chelidonins und des Alkaloids III. Aus der Mutterlauge schieden sich weiter keine Krystalle aus, vielmehr trocknete der Rest der Flüssigkeit zu einer braunen, harzigen Masse ein.

Das Rohalkaloid enthielt hiernach neben beträchtlichen Mengen von Harz und Farbstoff gröfsere Mengen Chelidonin, etwas Chelerythrin und vielleicht 6 Proz. einer neuen, vorläufig als Alkaloid II bezeichneten Base.

Da mir inzwischen eine gröfsere Menge dieses Rohalkaloids von Herrn E. Merck zugegangen war, versuchte ich dasselbe nach den bei obigen Versuchen gesammelten Erfahrungen zu reinigen. Ich brachte zu diesem Zwecke die gesamte Menge des Rohalkaloids durch wieder-

holtes Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Wasser im Dampfbade in Lösung, wobei schliefslich eine weiche, nach dem Erkalten poröse, graue Harzmasse zurückblieb. Die vereinigten, zuvor filtrierten Flüssigkeiten wurden hierauf mit Ammoniak versetzt, und der entstandene, voluminöse, schmutzig grau gefärbte Niederschlag von der braunen alkalischen Flüssigkeit getrennt. Letztere wurde behufs Gewinnung weiterer Alkaloidmengen mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt, das Chloroform abdestilliert und die zurückbleibende, harzartige Masse in Essigäther gelöst. Auch aus dieser Lösung wurden nicht unbedeutende Mengen des Alkaloids III erhalten. Den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag digerierte ich mit salzsäurehaltigem Alkohol, worin er sich bis auf eine weifsgraue, pulverige Masse auflöste. Das von salzsäurehaltigem Alkohol nicht Gelöste wurde, im Verein mit dem beim Erkalten ausgeschiedenen, krystallinischen Pulver, wie oben beschrieben, behandelt und auch hieraus eine ziemlich grofse Menge Chelidonin erhalten. Die salzsäurehaltige, alkoholische Flüssigkeit wurde dagegen von dem Alkohol befreit, mit Ammoniak versetzt und der Niederschlag (B) von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt; letztere wurde ebenfalls mit Chloroform ausgeschüttelt und hieraus in der erörterten Weise noch weitere Mengen des Alkaloids III gewonnen. Aus schwefelsäurehaltigem Wasser scheint somit das Alkaloid III durch Ammoniak nur teilweise gefällt zu werden, ein Verhalten, welches durch einen kleinen Versuch auch mit dem reinen Alkaloid Bestätigung fand.

Der Niederschlag (B) wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mittels des Soxhlet'schen Apparates einige Tage mit Äther extrahiert; es zeigte sich aber, dafs auch nach längerem Extrahieren ein nicht unbedeutender Teil ungelöst zurückblieb, da dieser Rückstand ein körniges Gefüge angenommen hatte. Aus dem im Extraktionskolben befindlichen Äther hatte sich bereits in der Wärme eine feste, zusammenhängende Substanz abgeschieden, ein Verhalten, welches auf die leichte Löslichkeit der amorphen Base in Äther, aber baldige Abscheidung derselben im krystallinischen Zustande aus dieser Lösung zurückzuführen ist. Aus der von dem abgeschiedenen Körper getrennten ätherischen Lösung konnten durch freiwilliges Verdunstenlassen nur noch Spuren eines krystallinischen Körpers erhalten werden; die gesamte Lösung trocknete schliefslich zu einem syrupartigen, braun gefärbten Liquidum ein.

Für die aus dem Äther abgeschiedene krystallinische Masse wurde als geeignetes Lösungsmittel Essigäther ermittelt; die hiermit erhaltene Lösung lieferte nach dem freiwilligen Verdunsten grofse, derbe Krystalle, die sich leicht von dem gleichzeitig ausgeschiedenen braunen Harze durch Auslesen trennen liefsen. Auch der im Soxhlet'schen Apparat verbliebene Rückstand ergab, in Essigäther gelöst, neben viel Harz, ebenfalls Krystalle von derselben Form. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle wurden mit etwas Äther digeriert, um das Harz zu beseitigen, und sodann die Essigätherlösung derselben mit frisch ausgeglühter Tierkohle einige Zeit digeriert. Der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferte die filtrierte Lösung hierauf vollständig farblose, sehr gut ausgebildete, grofse Krystalle.

Auch aus der von den Krystallen getrennten Mutterlauge konnten noch gut ausgebildete, aber schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten werden, welche jedoch durch Umkrystallisieren leicht gereinigt werden konnten.

Das gereinigte Alkaloid ist sehr leicht löslich in Chloroform, weniger leicht wird es von Essigäther und Alkohol, sehr schwer von Äther aufgenommen; von Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird die Base dagegen ohne Schwierigkeit farblos gelöst. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 182° ermittelt. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigte das Alkaloid folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	= weisse Fällung
Phosphowolframsäure	= „ „
Gerbsäure	= weifse Fällung, im Überschufs des Fällungsmittels löslich
Kaliumkadmiumjodid	= weifse Fällung
Bismuthjodidjodkalium	= rotgelbe Fällung
Quecksilberjodidjodkalium	= gelblich-weifse Fällung
Phosphomolybdänsäure	= gelbweifse Fällung
Bromwasser	= gelbe Fällung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Alkaloid ohne Färbung auf, erst allmählich bilden sich blafsgelbe Streifen.

Konzentrierte Salpetersäure ruft nur eine Gelbfärbung hervor.

Froehde'sches Reagens veranlafst eine schmutzig braungrüne, dann braungelbe Färbung.

Erdmann'sches Reagens, sowie Vanadinschwefelsäure rufen beide eine rötlich-gelbe Farbenerscheinung hervor.

Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor.

Ein Gemisch von Eisenchlorid- und Ferricyankaliumlösung zeigt erst nach längerer Zeit blaugrüne Färbung.

Die Analyse ergab folgende Daten: Bei 100° getrocknet, verliert die Base kein Wasser.

I. 0,2415 der Substanz gaben 0,6050 Kohlensäure und 0,1303 Wasser.
II. 0,1912 der Substanz gaben 0,4918 Kohlensäure und 0,1017 Wasser.
III. 0,2035 der Substanz gaben 0,5096 Kohlensäure und 0,1069 Wasser.
IV. 0,2114 Substanz gaben nach der Methode von Kjeldahl 0,00826 Stickstoff (5,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure; Rosolsäure als Indikator).

	Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{21}NO_5$
C	68,32	68,73	68,29	—	68,66 Proz.
H	5,99	5,91	5,83	—	5,72 „
N	—	—	—	3,90	3,81 „

Die gefundenen Werte dürften mit der Formel $C_{21}H_{21}NO_5$ wohl vereinbar sein, um so mehr, als auch die Analyse des Gold- und Platinsalzes, sowie die Methoxylbestimmung entsprechende Werte lieferten.

Über die Krystallform des Alkaloids II hatte Herr Professor Dr. O. Lüdecke die Güte, mir folgendes mitzuteilen:

Die Formen des Alkaloid II gehören dem rhombischen System an; a : b : c ist gleich 0,2642 : 1 : 0,6441; beobachtete Formen [100] [010] [110] [011] [012]; aus den Winkeln 110:010 = 75° 12′ und 012:010 = 72° 9′ wurde obiges Axenverhältnis berechnet:

gemessen:	berechnet:
011 : 110 = 82° 2′	82° 7,5′
110 : 012 = 85° 34,5′	85° 29,5′
$0\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}0$ = 75° 17,5′	75° 12′
$010 : \bar{1}10$ = 75° 12′	„ „
100 : 110 = 15° 34′	14° 48′
$100 : \bar{1}\bar{1}0$ = 14° 11′	„ „
$\bar{1}10 : \bar{1}\bar{1}0$ = 29° 42′	29° 36′
011 : 010 = 57° 12	57° 13′

Die Maxima der Auslöschungen liegen auf 100 und 010 symmetrisch den rhombischen Anforderungen entsprechend in den Prismen und Domaflächen parallel und senkrecht zu den Kanten derselben.

α-Homochelidonin-Platinchlorid.

Um die Molekulargröfse dieser Base zu bestimmen, wählte ich das Platin- und Goldsalz. Das Platinsalz wird durch Fällen der salzsauren Lösung des Alkaloids mit Platinchlorid als gelber Niederschlag erhalten. Es gelang jedoch nicht, dieses Salz zur Krystallisation zu bringen. Die Zusammensetzung desselben ergiebt sich aus folgenden Daten:

I. 0,3745 der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0175 Wasser.
II. 0,3167 verloren im Exsiccator, bis zum konstanten Gewicht getrocknet, 0,0143 Wasser.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	$(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$
H_2O	4,51	4,51	4,50 Proz.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

I. 0,3358 getrockneter Substanz gaben nach dem Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0567 Pt.

II. 0,3024 der im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,0567 Pt.

III. 0,1523 Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,2439 Kohlensäure und 0,0542 Wasser.

IV. 0,1758 Substanz gaben unter den gleichen Bedingungen 0,2817 Kohlensäure und 0,0646 Wasser.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4$:
C	—	—	43,67	43,70	44,07 Proz.
H	—	—	3,95	4,08	3,84 „
Pt	17,081	17,09	—	—	17,00 „

α-Homochelidonin-Goldchlorid.

Zur Bestimmung der Molekulargröfse ist dieses Salz besonders geeignet, da es leicht in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist und daher eine gröfsere Gewähr für die Gleichmäfsigkeit seiner Zusammensetzung bietet, als das Platindoppelsalz. Durch Zusatz von Goldchlorid im Überschufs zu der durch salzsäurehaltiges Wasser bewirkten Auflösung der Base wird es direkt als ein schön sattgelber Niederschlag erhalten; aus alkoholischer Lösung resultierte es dagegen beim freiwilligen Verdunsten in schön gelbrot gefärbten, glänzenden Nadeln. Die Analyse desselben führte zu folgenden Daten:

I. 0,2027 des bei 100° getrockneten, nicht krystallisierten Salzes gaben beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0566 Gold.

Das amorphe Salz hatte beim Trocknen bei 100° nur Spuren von Wasser verloren.

II. 0,1645 der krystallisierten Verbindung gaben 0,0456 Gold.

III. 0,1733 gaben beim Glühen 0,0481 Gold.

IV. 0,1819 des Salzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,2387 Kohlensäure und 0,0562 Wasser.

V. 0,1288 gaben unter gleichen Bedingungen 0,1683 Kohlensäure und 0,0364 Wasser.

Sowohl bei den Gold-, als auch bei den Platinbestimmungen entwichen bei mäfsigem Erhitzen zuerst Salzsäuredämpfe; bei etwas stärkerem Erhitzen konnte ein deutlicher Geruch von Methylamin wahrgenommen werden.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{21}H_{21}NO_5HClAuCl_3$:
Au	27,92	27,77	27,75			27,83 Proz.
C	—	—	—	35,78	35,64	35,65 „
H	—	—	—	3,43	3,14	3,1 „

Salzsaures α-Homochelidonin.

Das salzsaure Salz des α-Homochelidonins konnte ich wegen seiner leichten Löslichkeit aus Wasser nicht krystallisiert erhalten. Es wurde dasselbe in der Weise dargestellt, dafs die mit salzsäurehaltigem Alkohol bewirkte Lösung der Base mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann noch mit Äther überschichtet wurde. Es wurde hierdurch eine weifse, flockige Ausscheidung erzielt, die nach dem Absaugen und Trocknen eine seidenglänzende Masse darstellte. Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1640 der lufttrocknen Substanz gaben nach dem Trocknen bei bei 100° 0,0129 Wasser.

II. 0,1708 der lufttrockenen Substanz gebrauchten 3,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (Kaliumchromat als Indikator) = 0,014235 HCl.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{21}H_{21}NO_5HCl + 2H_2O$:
H_2O	7,86	8,19 Proz.
HCl	8,33	8,3 „

Methoxylbestimmung.

Auch das Alkaloid II ist als ein Methyläther aufzufassen, denn beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure wird Jodmethyl gebildet. Zur

quantitativen Bestimmung des Methoxyls wurden nach der schon oben erwähnten Zeisel'schen Methode 0,1521 des Alkaloids mit Jodwasserstoff erhitzt; dieselben lieferten 0,1997 Jodsilber, einem Gehalt von 17,26 Proz. Methoxyl entsprechend.

Berechnet für
$C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_3$:
AgJ = 0,1944; oder Methoxyl in Prozenten 16,86.

Auch dieses Alkaloid würde also als ein Dimethyläther einer Verbindung $C_{19}H_{17}NO_5$ anzusprechen sein.

Nach den vorstehenden analytischen Daten dürfte auch dem Alkaloid II die Formel $C_{21}H_{21}NO_5$ zuzuschreiben und dasselbe somit als ein isomeres des β-Homochelidonins anzusprechen sein. Es mag diese Base aus dem auf p. 449 erörterten Gründen vorläufig auch als „Homochelidonin", und zwar zur Differenzierung von Alkaloid III als „α-Homochelidonin", bezeichnet werden.

Die physiologischen Wirkungen des α-Homochelidonins konnten zunächst genauer noch nicht untersucht werden, nach einigen vorläufigen Versuchen des Herrn Professor Dr. Hans Meyer kommt ihm jedoch ebenfalls eine ähnliche, morphiumartige Wirkung wie dem Alkaloid III zu.

Alkaloid V.

(Protopin?)

Das mit der Bezeichnung Alkaloid V versehene Untersuchungsobjekt bestand aus einem gelblich-weifsen, grobkörnigen Pulver, mit der Angabe des Schmelzpunktes 195°. Die Reindarstellung des darin hauptsächlich enthaltenen Alkaloids war mit verhältnismäfsig grofsen Schwierigkeiten verknüpft, da die Krystallisationsfähigkeit der fraglichen Base keine grofse, oder doch von besonderen Bedingungen abhängig zu sein schien.

In Essigäther löste sich die Substanz mäfsig leicht auf; beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung resultierten, neben kleinen, glänzenden Krystallen, der Hauptmenge nach warzenförmige Ausscheidungen von derselben Form wie die, welche sich aus den Mutterlaugen des Alkaloids III ausschieden. Die glänzenden Krystalle erwiesen sich als Alkaloid III. Da letzteres in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich ist, das Alkaloid V aber von diesem Lösungsmittel selbst beim Erwärmen nur schwer aufgenommen wird und nach dem Erkalten der Lösung sich

leicht als Hydrochlorid wieder ausscheidet, wurde die gesamte Menge der Alkaloide in möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten und mehrtägigem Stehen dieser Lösung resultierten nicht unbeträchtliche Mengen eines salzsauren Salzes. Letzteres wurde von der Mutterlauge getrennt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und durch Kochen mit Wasser in Lösung gebracht. Die in ammoniakhaltigem Wasser filtrierte Lösung lieferte einen voluminösen Niederschlag (A), welcher nach einiger Zeit krystallinisch zu werden schien. Auch die von dem salzsauren Salz abfiltrierte Mutterlauge wurde mit Ammoniak behandelt und der erhaltene Niederschlag (B) durch Filtration von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt. Das ammoniakalische Filtrat des letzteren Niederschlages wurde zur Gewinnung des Alkaloids III wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, und der Destillation im Wasserbade unterworfen. Die Lösung des hierbei verbliebenen, schwach gelb gefärbten, harzartigen Destillationsrückstandes in Essigäther lieferte nach dem freiwilligen Verdunsten in der That nicht unbeträchtliche Mengen des Alkaloids III.

Der Niederschlag (B) wurde nach dem Auswaschen und Trocknen in chloroformhaltigem Alkohol gelöst; beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung schieden sich nur warzenförmige Konglomerate des Alkaloid V aus, die jedoch von kleinen Krystallen durchsetzt zu sein schienen. Der Niederschlag (A) wurde ebenfalls in chloroformhaltigem Alkohol gelöst, und auch aus dieser Lösung beim freiwilligen Verdunsten ebenfalls warzige Abscheidungen gewonnen, welche von kleinen Krystallen durchsetzt waren. Der Schmelzpunkt der letzteren konnte nicht bestimmt werden, da sie fest in den warzenförmigen Körper eingebettet waren. Da ein Vorversuch gelehrt hatte, dafs das nach obigen Angaben gewonnene warzenförmige Alkaloid sich in verdünnter Schwefelsäure, selbst beim Erwärmen, schwer löste, und sich aus dieser Lösung nach dem Erkalten in zusammenhängenden Krusten als schwefelsaures Salz wieder ausschied, so versuchte ich, da alle übrigen Chelidoniumalkaloide in Schwefelsäure leicht löslich sind, dasselbe durch Überführung in das schwefelsaure Salz von den anscheinend noch beigemengten anderen Alkaloiden, speziell dem Chelidonin, zu trennen. Die gesamte Menge des nach obigen Angaben erhaltenen Alkaloids wurde zu diesem Zweck durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, das nach dem Erkalten der filtrierten Lösung in dichten Krusten aus-

geschiedene Sulfat von der Mutterlauge getrennt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, und in einer genügenden Menge Wasser durch Erhitzen von neuem gelöst. Die durch Ammoniak aus dieser Lösung abgeschiedene Base zeigte sich nur noch schwach gelb gefärbt, so dafs sie nach dem Auswaschen und Trocknen in Chloroform, dem etwas Äther zugesetzt war, direkt gelöst werden konnte.

Nach dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung wurde neben den erwähnten warzenförmigen Ausscheidungen noch ein krystallisierter Körper, jedoch in etwas gröfseren Individuen, erhalten, so dafs der Schmelzpunkt desselben bestimmt werden konnte. Sowohl der Schmelzpunkt der Krystalle als auch der des warzenförmigen Körpers lag bei 205°, so dafs wohl angenommen werden konnte, dafs trotz der äufseren Verschiedenheit der beiden Abscheidungen beide Körper identisch seien. Ich suchte daher ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, um diese Körper in gut ausgebildete Krystalle überzuführen. Aus reinem Chloroform, von welchem das Alkaloid ziemlich leicht aufgenommen wird, resultierte es nach dem freiwilligen Verdunsten nur als ein schneeweifses, feines Pulver, welches ebenfalls bei 205° schmolz. Verschiedene andere Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther, Essigäther, erwiesen sich ebenfalls als ungeeignet, da von diesen Lösungsmitteln das Alkaloid nur schwer gelöst wird. Aus einem Gemisch von viel Chloroform mit wenig Essigäther gelang es mir endlich, diesen Körper in anscheinend einheitlicher Krystallform zu erhalten. Wird jedoch hierbei zu viel Essigäther angewandt, so gelangt das Alkaloid in den erwähnten Warzen zur Abscheidung. Die hierbei erhaltenen Krystalle waren zwar noch von schwach gelber Farbe, jedoch konnten sie durch Umkrystallisieren aus dem erwähnten Lösungsmittel leicht in gewünschter Reinheit erhalten werden. Der Schmelzpunkt dieser völlig farblosen, durchaus einheitlichen Krystalle wurde bei 207° gefunden.

Das auf diese Weise gewonnene Alkaloid enthält kein Krystallwasser. In salzsäurehaltiger Lösung zeigte es gegen allgemeine Alkaloidreagentien folgendes Verhalten:

	Lösung 1 : 100.
Quecksilberchlorid	= weifse Fällung.
Phosphowolframsäure	= „ „
Gerbsäure	= weifse Fällung, im Überschufs des Fällungsmittels löslich.

Kaliumcadmiumjodid = weifse Fällung.
Wismutjodidjodkalium = rotgelbe Fällung.
Quecksilberjodidjodkalium = gelblich-weifse Fällung.
Phosphomolybdänsäure = „ „ „
Bromwasser = gelbe Fällung.
Eisenchlorid = ruft keine Färbung hervor.

Ein Gemisch aus Ferricyankalium und Eisenchloridlösung wurde erst nach längerer Zeit grün gefärbt. Kaliumchromat rief eine gelbe Fällung hervor.

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich das Alkaloid mit schön blauvioletter Farbe, die nach einiger Zeit schmutzig violett, später vom Rande her grün wurde. Wendet man hierbei einen Krystall des Alkaloids an, so färbt sich derselbe zunächst gelb, bald darauf erscheint er aber fast schwarz gefärbt, während die Schwefelsäure von violetten Streifen durchzogen wird.

Salpetersäure von 30 Proz. wird gelb gefärbt.

Froehde'sches Reagens löst das Alkaloid vorübergehend mit violetter, dann grüner Farbe, jedoch geht letztere sofort in eine schön tiefblaue Farbe über, welche nach einiger Zeit einer schön grünen, lange Zeit andauernden Färbung Platz macht.

Erdmann'sches Reagens wird vorübergehend grün und violett, sodann kornblumenblau, schmutzig blau und endlich schön grün gefärbt.

Vanadinschwefelsäure ruft vorübergehend violette, grüne, blaugrüne Farbenerscheinungen hervor; die ganze Flüssigkeit wird aber bald intensiv blau gefärbt, eine Färbung, die dann erst nach längerer Zeit in grün übergeht.

Der durch Kaliumchromat erzeugte Niederschlag ruft beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls vorübergehend grüne und violette Färbungen hervor, die jedoch schnell einer prachtvollen blauen Farbe weichen, welche längere Zeit anhält, um schliefslich in schmutzig violett, schmutzig grün und braun überzugehen.

Die Analysen, welche ich von diesem Alkaloid, und zwar von der freien Base, dem Hydrochlorid und dem Platindoppelsalze, ausführte, lieferten Werte, die sich den für das Chelidonin und für das Homochelidonin gefundenen nähern.

Ich stehe jedoch vorläufig davon ab, eine Formel für diese Base aufzustellen, da mir das vorliegende analytische Material, welches zu der Formel $C_{20}H_{17}NO_5$ führt, hierfür noch nicht ausreichend zu sein

scheint. Herr G. Koenig, welcher dieses Alkaloid ebenfalls aus *Chelidonium majus*, sowie aus *Sanguinaria canadensis* isolierte, wird hierüber demnächst berichten.

Die Krystalle des Alkaloid V sind nach freundlicher Mitteilung von Herrn Professor Dr. O. Lüdecke monokline Kombinationen von [110] [001] [010] [111]; die Winkelverhältnisse sind dieser Symmetrie entsprechend, doch schwierig festzulegen, weil die Flächen 110 und 010 vielfach geknickt sind. Auf 010 liegt die Auslöschung 12—13° nach oben hinten geneigt.

Nach der Methode von Zeisel konnten in diesem Alkaloid keine Methoxylgruppen nachgewiesen werden.

Ein Vergleich dieses Alkaloids mit anderen Papaveraceenbasen ergab, dafs dasselbe mit dem von O. Hesse[1] aus dem Opium isolierten Protopin und auch mit dem von Eyckman[2] aus der *Macleya cordata* gewonnenen Macleyin eine sehr grofse Ähnlichkeit zeigte. Sowohl der Schmelzpunkt, als auch das Verhalten des Alkaloids gegen Lösungsmittel, die Löslichkeitsverhältnisse seiner Salze, die Reaktionen und die durch die Elementaranalyse gewonnenen Daten zeigen eine grofse Übereinstimmung mit den Angaben jener Forscher. Auch das aus der Stylophoronwurzel gewonnene, gegen 200° schmelzende Alkaloid scheint in naher Beziehung zu dieser Base zu stehen.

Zur besseren Übersicht lasse ich hier eine Zusammenstellung dieser drei neuen Chelidoniumalkaloide in Bezug auf die Formeln, Schmelzpunkte etc. folgen.

	Alkaloid II. *α*-Homochelidonin	Alkaloid III. *β*-Homochelidonin	Alkaloid V. Protopin (?)
Schmelzpunkt	182°	159°	207°
Formel	$C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_3$	$C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_3$	
Löslichkeitsverhältnisse der reinen Base.			
Äther	schwer löslich	schwer löslich	fast unlöslich
Essigäther . .	mäfsig leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Alkohol	mäfsig leicht löslich	mäfsig leicht löslich	schwer löslich
Chloroform . .	leicht löslich, die Lösung reagiert *sehr* schwach alkalisch	leicht löslich, *stark* alkalische Reaktion	mäfsig leicht löslich; alkalische Reaktion

[1] Annal. für Chem. u. Pharmac. Supplementband VIII.

[2] Tokio Daigaku X.

	Alkaloid II. α-Homochelidonin	Alkaloid III. β-Homochelidonin	Alkaloide V. Protopin (?)
Löslichkeitsverhältnisse der Base in Säuren.			
Essigsäure . .	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Salzsäure . . .	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Salpetersäure	schwer löslich	leicht löslich	schwer löslich
Schwefelsäure	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Alkaloidreaktionen.			
Schwefelsäure	ohne Färbung gelöst	sofort schön violett	*blauviolett*, schmutzig violett, *grün*
Salpetersäure	gelb	gelb	gelb
Erdmann'sches Reagens . .	rötlich-gelb	gelblich, rasch in *schön violett* übergehend, sehr best. blauviolett, schmutzig violett	grün, violett } vorübergehend, *kornblumenblau*, schmutzig blau, *schön grün*
Froehde's Reagens	schmutzig braungrün, gelbbraun	gelb, violett, grün } vorübergehend, *blau* vom Rande her die ganze Masse durchzieh., sehr best. blaugrün, *intensiv moosgrün*, sehr beständig	violett, grün } vorübergehend, *tief blau* schön grün
Vanadin-Schwefelsäure	rötlich-gelb	gelb, violett, schmutzig grün, blauviolett, } schnell intensiv blau, lange Zeit blaugrün schön grün	violett, grün, blaugrün, } schnell intensivblau, längere Zeit
Ammoniak.			
	wird gefällt	wird nicht gefällt	zum kleinen Teil nicht gefällt.

Im Anschlufs an die vorstehenden Beobachtungen über das Verhalten dieser Alkaloide möchte ich eine Methode zur Darstellung derselben aus der Chelidoniumwurzel bringen:

Das getrocknete und gepulverte Rohmaterial wird wiederholt mit essigsäurehaltigem Alkohol extrahiert, der Alkohol nach Filtration dieser Auszüge und Zusatz von Wasser abdestilliert und das hierbei

eventuell ausgeschiedene Harz durch nochmaliges Filtrieren gesondert. Hierauf wird die Lösung mit Ammoniak versetzt und das die Basen enthaltende Liquidum mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Das von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennte Chloroform wird der Destillation im Wasserbade unterworfen und der hierbei verbleibende Rückstand in möglichst wenig salzsäurehaltigem Alkohol zu lösen gesucht. Nach dem vollständigen Erkalten wird die alkoholische Flüssigkeit von den nicht gelösten, respektive auskrystallisierten, salzsauren Salzen des Protopins und Chelidonins abfiltriert. Die alkoholische Flüssigkeit wird, nach Zusatz von Wasser, durch Destillation vom Alkohol befreit, mit salzsäurehaltigem Wasser noch stark verdünnt und nach dem Filtrieren mit Ammoniak im Überschufs versetzt. In Lösung bleibt hierbei das β-Homochelidonin, welches aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen werden kann. Im Niederschlag ist neben α-Homochelidonin das Chelerythrin enthalten; letzteres kann durch längeres Digerieren mit Äther gewonnen werden.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Über die Alkaloide der weifsen Nieswurz (Veratrum album).

Von Georg Salzberger.

(Eingegangen den 31. VII. 1890.)

Die Untersuchungen, über welche ich im nachstehenden Bericht erstatte und die ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. med. R. Böhm, im Oktober 1885 begonnen habe, waren auf das Ziel gerichtet, den wirksamen Bestandteil der weifsen Nieswurz, der bis dahin im reinen Zustande noch nicht bekannt war, aufzufinden und zugleich die Angaben früherer Autoren über die Alkaloide dieser Giftpflanze zu revidieren.

Erst nach vierjähriger, unausgesetzter Beschäftigung mit diesem Gegenstand ist es mir gelungen, dieses Ziel der Hauptsache nach zu erreichen; man mag hieraus die Schwierigkeiten ermessen, mit welchen ich zu kämpfen hatte. Bezüglich der Geschichte der auf die Er-