Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

146. Ueber die Alkaloide von Chelidonium majus.

Von Dr. M. Wintgen.[1])

Im Anschluss an die Arbeiten von A. Hentschke[2]) und von F. Selle[3]), hatte Herr J. A. Tyrer[4]) auf Veranlassung von Herrn Geh.-Rat E. Schmidt während des Wintersemesters 1896/1897 begonnen, sich von neuem mit dem Chelidonin und den Chelidoniumbasen zu beschäftigen. Leider setzte der Tod den Untersuchungen Tyrer's ein jähes Ziel, so dass dieselben unvollendet blieben. Es war daher notwendig, jene Arbeiten abermals aufzunehmen, um dieselben zu einem gewissen Abschluss zu bringen.

Die vorliegenden Untersuchungen bezwecken zunächst das Verhalten des Chelidonins gegen verschiedene Agentien aufzuklären, um an der Hand der bezüglichen Beobachtungen nach Möglichkeit einen Einblick in die chemische Konstitution dieser in der Neuzeit arzneilich angewendeten Base zu gewinnen. Weiter sollten auch die übrigen Chelidoniumbasen, mit denen sich früher bereits A. Henschke, F. Selle und G. Koenig[5]) experimentell beschäftigt hatten, in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden. Das Gleiche gilt von den Alkaloiden von *Glaucium luteum* und von *Eschscholtzia californica*. Die nach letzterer Richtung erzielten Resultate konnten jedoch nur als vorläufige betrachtet werden, da das vorliegende Untersuchungsmaterial zu einer eingehenderen Prüfung nicht ausreichte.

I. Chelidonin.

Als Material für diese Untersuchungen standen mir 8 g schwach gelb gefärbter Chelidoninkrystalle, welche von den früheren Arbeiten herrührten, sowie 80 g von E. Merck in Darmstadt bezogenes Chelidonin zur Verfügung. Letzteres bildete ein weisses, klein krystallinisches Pulver. Beide Alkaloide liessen sich leicht durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol, oder aus Alkohol allein, in farblose, monokline, bei 135—136° C. schmelzende Krystalle verwandeln.

[1]) Inaugural-Dissertation Marburg 1898.
[2]) Dieses Archiv 1888, 624.
[3]) Ibidem 1890, 96 u. 441.
[4]) Apoth.-Ztg. 1897.
[5]) Dieses Archiv 1893, 145.

Die in der Litteratur über den Krystallwassergehalt des Chelidonins vorliegenden Angaben zeigen gewisse Verschiedenheiten. Während Eykman[1]) bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,2—0,7 %, bei 125° C. von 3,0—4,4 % feststellte, fand Will bei 100° 4,89 % und Henschke bei derselben Temperatur 3,6 %, bei 120—125° C. 4,8 % H^2O. Die nachstehenden Resultate stimmen mit denen von Eykman überein, indem bei 100° ein Gewichtsverlust von 0,73—0,81 %, bei 115—120° dagegen von 4,73—4,83 % konstatiert wurde. Da bei 125° sich das Chelidonin etwas bräunt, so nahm Henschke an, dass bei dieser Temperatur bereits eine Zersetzung desselben stattfinde. Letztere scheint sich jedoch nur in geringem Umfange zu vollziehen, da durch Auflösen in Alkohol auch aus einer bei 120° getrockneten Probe die charakteristischen, allerdings schwach gelb gefärbten Chelidoninkrystalle wieder erhalten werden konnten. Jedenfalls geht aus obigen Beobachtungen hervor, dass das Chelidonin sein Krystallwasser erst bei einer über 100° liegenden Temperatur vollständig abgiebt.

Es verloren: 1. 0,3084 g bei 100° 0,0025 g H^2O = 0,81 %; bei 115 bis 120° 0,0146 g = 4,73 %.

2. 0,3144 g verloren bei 100° 0,0023 g = 0,73 %; bei 115—120° C. 0,0153 g = 4,83 %.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$:
H^2O	4,73	4,83	4,85.

Die Analyse des lufttrockenen Chelidonins ergab folgende Werte:

1. 0,2783 g lieferten 0,6571 g CO^2 und 0,1436 g H^2O.

2. 0,1328 g auf nassem Wege nach P. Fritsch verbrannt lieferten 0,3163 g CO^2; das daraus gebildete Ammoniak sättigte 3,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$:
C	64,40	64,61	64,70
H	5,73	—	5,66
N	—	3,62	3,77.

Diese Daten stimmen mit denen überein, welche von A. Henschke, F. Selle und A. Tyrer (l. c.) für diese Base ermittelt wurden.

Der Versuch, auf mafsanalytischem Wege die Molekulargrösse des Chelidonins zu ermitteln, und zwar durch Lösen desselben in $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure und Rücktitration mit $^1/_{100}$ N.-Kalilauge, unter Anwendung von Jodeosin als Indikator, ergab nur ein negatives Resultat. Das Chelidonin zählt zu den wenigen, bisher bekannten, unter Anwendung von Jodeosin, nicht titrierbaren Alkaloiden; die freie Base wird bei der Rücktitration durch die Kalilauge gefällt, bevor das Jodeosin die Endreaktion anzeigt.

[1]) Tokio Daiguka X.

Die Salze des Chelidonins sind von A. Henschke und F. Selle (l. c.) bereits eingehend untersucht, ich beschränkte mich daher darauf, ein von E. Merck-Darmstadt in den Handel gebrachtes Chelidoninphosphat zu analysieren und das Chelidoninhydrojodid darzustellen.

0,3016 g Chelidoninphosphat ergaben, nach Abscheidung des Chelidonins durch Ammoniak, 0,1522 g $Mg^2P^2O^7$.

Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{19}NO^5$, H^3PO^4:
H^3PO^4 21,95	21,73.

Zur Darstellung des Chelidoninhydrojodids gab eine zur Zeit der Ausführung dieser Untersuchungen erschienene Notiz von N. A. Orloff[1]) Veranlassung, nach welcher das Chelidonin in saurer Lösung mit Jodkalium ein gelb gefärbtes Salz liefern soll. Diese Angabe mussten befremden, da alle bisher bekannten Salze des Chelidonins ungefärbt sind. Bei der Prüfung dieser Angaben hat sich dann auch herausgestellt, dass dieselbe eine irrtümliche ist. Jodkalium rief in saurer Lösung des reinen Chelidonins eine vollkommen weisse Fällung hervor, welche sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblose, gut ausgebildete Krystalle verwandeln liess. Allerdings erwies sich das gefällte und das umkrystallisierte Salz, wie viele andere Hydrojodide als sehr lichtempfindlich, so dass es unter dem Einfluss von Luft und Licht rasch eine gelbe Farbe annahm. Auf dieses Verhalten dürfte wohl die irrtümliche Angabe Orloff's zurückzuführen sein.

0,2328 g dieses Hydrojodids lieferten 0,1146 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{19}NO^5$, HJ:
J 26,58	26,40.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chelidonin.

Henschke (l. c.) hatte durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chelidonin das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in dem Molekül dieses Alkaloids konstatiert, dabei jedoch gleichzeitig eine Abspaltung von H^2O beobachtet. Mangel an Material gestatteten jedoch damals nicht, diese Reaktion weiter zu verfolgen. Die von Henschke seiner Zeit in Aussicht gestellte Wiederholung dieses Versuches nahm daher erst Tyrer (l. c.) vor. Hierbei konnte zwar ebenfalls der Eintritt einer Acetylgruppe, nicht dagegen eine gleichzeitige Abspaltung von Wasser festgestellt werden. Das von Tyrer isolierte Acetyl-Chelidonin schmolz bei 159° C., wogegen die von Henschke gewonnene Anhydroverbindung schon bei 150° C. sich verflüssigte. Zur Aufklärung dieser verschiedenartigen Beobachtungen wurden 3 g Chelidonin 2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid am

[1]) Pharm. Ztg. f. Russl. 36, 214.

Rückflusskühler auf dem Dampfbade erhitzt, das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde hierauf durch Verdampfen verjagt und der Rückstand schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten auf diese Weise blättchenförmige, bei 160—161° C. schmelzende Krystalle.

Wurde das Chelidonin mit dem Essigsäureanhydrid auf der Asbestpappe zum Sieden erhitzt, so wurden graue, warzenförmige, bei 147—148° schmelzende Krystalle erhalten, die auch beim weiteren Umkrystallisieren sich nur in Krusten abschieden. Ob in diesem Produkte die von Henschke beschriebene Anhydroverbindung vorlag, mag zunächst dahingestellt bleiben.

0,2316 g der bei 160—161° C. schmelzenden Verbindung lieferten 0,5689 g CO^2 und 0,1102 g H^2O.

Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{19}(C^2H^3O)NO^5$:
C 67,01	66,83
H 5,28	5,31.

Die Bestimmung des Acetyls nach der Methode von Schiff durch Kochen mit Magnesiumoxyd, lieferte keine befriedigenden Resultate. Zweckmässiger erwies sich in diesem Falle die folgende Methode: 0,2236 g Substanz wurden mit Sodalösung auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt, die Mischung alsdann mit Phosphorsäure angesäuert und die Flüssigkeit, nach Entfernung der Kohlensäure, hierauf im Dampfstrome bis zur neutralen Reaktion destilliert. Die ersten 250 ccm Destillat erforderten 4,7 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge, die weiteren Destillate (150 ccm) noch 0,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge zur Sättigung.

Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{18}(C^2H^3O)NO^5$:
C^2H^3O 11,07	10,88.

Diese Daten stimmen mit denen überein, welche Tyrer seiner Zeit für das Monoacetyl-Chelidonin ermittelte.

Golddoppelsalz. Gelber, amorpher, bei 155° C. schmelzender Niederschlag.

0,2562 g enthielten 0,0677 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{18}(C^2H^3O)NO^5, HCl + AuCl^3$:
Au 26,43	26,72.

Platindoppelsalz. Gelblich-weisser, amorpher bei 204° C schmelzender Niederschlag.

0,2732 g enthielten 0,0438 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{20}H^{18}[C^2H^3O]NO^5, HCl)^2PtCl^4$:
Pt 16,04	16,22.

Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Chelidonin.

Chelidonin wurde mit der doppelten Menge Benzoesäureanhydrid eine Stunde lang im Dampfbade erhitzt, die erkaltete Masse alsdann mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen und das Ungelöste schliesslich aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten auf diese Weise zunächst gelbe, bei 206° C. schmelzende Krystalle, die jedoch durch Umkrystallisieren leicht farblos erhalten werden konnten. In letzterer Gestalt schmolz das Reaktionsprodukt bei 210—211° C.

0,1752 g Substanz lieferten 0,4567 g CO^2 und 0,0802 g H^2O.

Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{18}(C^7H^5O)NO^5$:
C 71,12	70,98
H 5,08	5,05.

Diese Daten stehen mit denen, welche Tyrer (l. c.) für Monobenzoyl-Chelidonin ermittelte, im Einklang.

Aus dem Verhalten des Chelidonins gegen Essigsäureanhydrid und gegen Benzoesäureanhydrid geht hervor, dass dieses Alkaloid eine Hydroxylgruppe enthält, deren Wasserstoffatome unter obigen Bedingungen leicht gegen Acetyl, bez. Benzoyl ausgetauscht wird.

Reduktionsversuche.

Die Versuche, das Chelidonin durch Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascendi* in eine Hydroverbindung überzuführen, haben nur ein negatives Resultat ergeben.

Sowohl Natriumamalgam, als auch metallisches Natrium, letzteres in die siedende Lösung des Chelidonins in absolutem Alkohol eingetragen, erwiesen sich ohne Einwirkung. In beiden Fällen konnte unverändertes Chelidonin in dem charakteristischen, bei 135° C. schmelzenden Krystallen aus den Reaktionsprodukten wieder isoliert werden. Auch das Drehungsvermögen dieses Chelidonins stimmte mit dem des naturellen überein.

Eine alkoholische Lösung 1:100 bereitet vom spezif. Gew. 0,8141 lenkte bei 20° C. im Laurent'schen Halbschattenapparate, im 200 mm-Rohre den polarisierten Lichtstrahl um + 2° 27′ ab; hieraus ergiebt sich:

$$\alpha_{[D]} = +150^{\circ}\,29'.$$

Auch die Oxydationsversuche, welche unter Anwendung von Baryumpermanganat in schwach alkalischer Lösung ausgeführt wurden, ergaben keine greifbaren Resultate. Das Gleiche gilt von der Einwirkung rauchender Salzsäure bei 150—160° C. Aus dem schwarzen, kohligen Reaktionsprodukte konnte nur eine geringe Menge unveränderten Chelidonins isoliert werden. Druck, von gasförmigen Zer-

setzungsprodukten herrührend, konnte in dem Einschmelzrohre nicht wahrgenommen werden.

Verhalten des Chelidonins gegen Brom.

A. Henschke (l. c.) beobachtete, dass beim Zusatz von wenig Brom zu einer Lösung von Chelidonin in Chloroform bereits eine Gelbfärbung eintrat, so dass eine Bromierung unter diesen Bedingungen wohl kaum stattgefunden haben konnte. Wesentlich anders gestaltet sich jedoch das Resultat, wenn das Brom in wässeriger Lösung zur Einwirkung gelangt.

Fügt man zu einer etwa einprozentigen Lösung des Chelidonins in verdünnter Schwefelsäure Bromwasser im Ueberschuss, so scheidet sich ein voluminöser Niederschlag eines Perbromids aus. Letzteres resultiert nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Chorcalcium und Aetzkalk als ein gelbes, amorphes, leicht zersetzliches und infolgedessen schwach nach Brom riechendes Pulver. Die mafsanalytische Bestimmung des als Perbromid angelagerten Broms lieferte auf jodometrischem Wege 24,49, 20,18, und 20,11% Br; eine Verbindung der Formel $C^{20}H^{18}BrNO^4, HBr + 2\,Br$ würde für 2 Atome angelagerten Broms 23,77% verlangen.

In alkoholischer Lösung wird das Chelidoninperbromid sowohl durch Natriumamalgam, als auch durch Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure zu Monobromchelidonin reduziert. Eine Bildung von Chelidonin oder einer damit isomeren Base konnte hierbei nicht beobachtet werden. Dasselbe Monobromchelidonin wird auch gebildet, wenn man die alkoholische Lösung des Perbromids längere Zeit erwärmt, oder dieselbe mit Schwefelwasserstoff behandelt, die filtrierte Flüssigkeit eindampft und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak fällt.

Monobromchelidonin: $C^{20}H^{18}BrNO^5$, bildet nach wiederholter Umkrystallisation aus Essigäther schwach gelbe, bei 230° C. unter Zersetzung schmelzende Krystalle. Letzteres beginnt bereits bei 225° C. Das Monobromchelidonin löst sich in verdünnten Mineralsäuren, namentlich beim Erwärmen, auf. Die alkoholische Lösung reagiert nicht auf Silbernitrat.

1. 0,1835 g Substanz lieferten nach Carius 0,0795 g AgBr.
2. 0,170 g Substanz lieferten 0,3499 g CO^2 und 0,0664 g H^2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{20}H^{18}BrNO^5$:
Br	18,43	—	18,52
C	—	56,14	55,55
H	—	4,35	4,17.

Platinsalz. Amorpher, schwach gelber, bei 231° C. (getrocknet) schmelzender Niederschlag.

0,2128 g verloren bei 100° 0,0078 g an Gewicht und lieferten 0,031 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{20}H^{18}BrNO^5, HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$:
H^2O 3,71	4,12
Pt 14,65	14,65.

Goldsalz. Gelbes, amorphes, bei 157—158° C. schmelzendes Pulver.

0,21 g lieferten 0,053 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{18}BrNO^5, HCl + AuCl^3$:
Au 25,24	25,48.

Durch 3stündiges Erhitzen von Chelidonin mit Jod in alkoholischer Lösung konnte dieser Base kein Wasserstoff entzogen und keine Bildung von Dehydrochelidonin konstatiert werden.

Verhalten des Chelidonins gegen Wasserstoffsuperoxyd.

Das Chelidonin enthält nach den Untersuchungen von Herzig und Meyer die Gruppe $N \cdot CH^3$, es war daher zu erwarten, dass auch dieses Alkaloid, entsprechend anderen $N \cdot CH^3$ enthaltenden Basen, durch H^2O^2 in ein Peroxyd verwandelt werden würde. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Zur Orientierung über den Reaktionsverlauf wurden zunächst 0,5 g Chelidonin in möglich wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und die erkaltete Lösung mit 20 ccm käuflicher Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Nach 24 stündigem Stehen hatten sich einige tafelförmige Krystalle ausgeschieden, die sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter löslich in verdünntem Alkohol und verdünnter Schwefelsäure waren. Diese Krystalle, welche bei 250° C. noch nicht schmolzen, erwiesen sich frei von Schwefelsäure. Die Mutterlauge lieferte bei längerem Stehen keine weiteren Krystallisationen; auch beim Eindampfen und beim Verdunsten im Vakuum war letzteres nicht der Fall, dagegen deutete das Auftreten einer starken Gelbfärbung auf eine anderweitige Zersetzung des Chelidonins hin. Ammoniak schied jedoch aus dieser Flüssigkeit nur unverändertes Chelidonin wieder ab.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches in grösserem Mafsstabe konnte nach Verlauf von 48 Stunden auch nur eine Ausbeute von 10—15% einer neuen Verbindung erzielt werden. Eine Vermehrung oder Verminderung des angewendeten Wasserstoffsuperoxyds änderte an dem Resultat nichts. Dagegen lieferte das durch Ammoniak aus den Mutterlaugen ausgeschiedene Chelidonin bei erneuter Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd stets neue Mengen dieses Oxydationsproduktes.

Bei 100° verlor diese Verbindung nichts an Gewicht. Die Analysen derselben ergaben folgende Daten:

1. 0,1864 g lieferten 0,4284 g CO^2 und 0,0905 g H^2O
2. 0,2324 „ „ 0,5290 „ „ „ 0,1166 „ „
3. 0,2037 „ „ 0,4630 „ „ „ 0,1022 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C^{20}H^{19}NO^6 + H^2O$:
C	62,68	62,09	62,03	62,02
H	5,69	5,57	5,59	5,43.

Nach diesen Daten würde das Chelidonin: $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$, bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd ein Atom Sauerstoff aufgenommen haben. Um zu konstatieren, ob dieses Sauerstoffatom zur Bildung einer OH-Gruppe Veranlassung gegeben habe, wurde dieses Oxychelidonin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt. Das Oxychelidonin wurde hierbei nur langsam gelöst; die allmählich erzielte Lösung nahm alsdann eine gelbe, orange und schliesslich blutrote Färbung. Nach dem Verjagen des überschüssigen Essigsäureanhydrids resultierte eine rote, harzartige Masse, aus der bisher ein krystallisierbarer Körper nicht isoliert werden konnte.

Besseren Aufschluss als die Acetylierung lieferte über die Natur des aufgenommenen Sauerstoffs die Ueberführung dieses Oxychelidonins in ein Golddoppelsalz. Letzteres bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, blutrote, büschelförmig gruppierte Nadeln, die sich durch das Aeussere, den Schmelzpunkt und den Goldgehalt als Chelidoningoldchlorid erwiesen.

0,1971 g enthielten 0,0599 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{19}NO^5, HCl + AuCl^3$:
Au 28,36	28,39.

Die freie Base, welche aus diesem Goldsalz isoliert wurde, ergab sich durch die Krystallform, den Schmelzpunkt und das optische Verhalten als unverändertes Chelidonin. Die Ueberführung des Oxychelidonins in das Golddoppelsalz hatte somit schon genügt, um das sechste Sauerstoffatom wieder abzuspalten. Es kann letzteres somit nicht als OH-Gruppe, sondern nur in einer labilen Bindungsform, in dem Molekül des Oxychelidonins enthalten sein. Diese Annahme findet eine Bestätigung durch die Untersuchungen von Wolffenstein und Wernick[1]), welche nach Abschluss dieser Versuche zur Publikation gelangten.

Wolffenstein und Wernick führten den Nachweis, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die an Stickstoffatom

[1]) Ber. d. chem. Ges. 31, 1553.

alkylierten Pyridinbasen die Alkylgruppe nicht in eine Oxyalkylgruppe verwandelt wird, wie es von Merling angenommen wurde, sondern dass hierbei eine direkte Anlagerung von Sauerstoff an das Stickstoffatom in peroxydartiger Bindung erfolge. Durch diese Bindungsweise erklärt es sich einesteils, dass diese Oxydationsprodukte durch Behandeln mit salpetriger oder schwefliger Säure, sowie durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff wieder in die Ausgangsmateriale durch Desoxydation verwandelt werden, andernteils, dass dieselben als freie Basen aus Jodkaliumlösung Jod abscheiden.

Auch das Oxychelidonin konnte durch Einwirkung von schwefliger Säure oder von Wasserstoff im statu nascendi leicht in Chelidonin wieder verwandelt werden, dagegen war eine Abscheidung von Jod aus Jodkalium durch dasselbe nicht zu konstatieren [1]).

Optisches Verhalten des Chelidonins.

Ueber das optische Verhalten des Chelidonins in seinen Salzen liegen in der Litteratur bisher keine Angaben vor. Die Bestimmungen der optischen Konstanten dieser Base schien von Interesse zu sein, um mit Hilfe derselben die Identität des bei den verschiedenen Reaktionen zurückgewonnenen Chelidonins mit dem naturellen Produkte zu entscheiden. Es hat sich hierbei ergeben, dass die Stärke des Drehungsvermögens einesteils von der Natur des Lösungsmittels, andernteils von der Konzentration der Lösung beeinflusst wird.

Für die freie, lufttrockene Base wurde ermittelt:

1. 1,0 g zu 50 g 96 % Alkohol gelöst; im 100 mm-Rohr
   t = 20°, spez. Gew. 0,816
   + 1°53′; daraus berechnet sich
   $[\alpha]_D$ = + 115°24′.
2. 1 g zu 50 g Chloroform gelöst; im 100 mm-Rohr
   t = 20°, spez. Gew. 1,477
   + 1°44′; $[\alpha]_D$ = + 117°21′.
3. 1 g : 100 ccm Alkohol von 96 % gelöst; im 200 mm-Rohr
   t = 20°, spez. Gew. 0,8141
   + 2°27′; $[\alpha]_D$ = + 150°59′.
4. Chelidonin aus dem mit H^2O^2 behandelten Produkt durch Fällen mit Ammoniak und Aufnahme mit Alkohol zurückgewonnen:
   1,0 : 100 ccm Alkohol gelöst; im 200 mm-Rohr
   t = 20°, spez. Gew. 0,8142
   + 2°25′; $[\alpha]_D$ = + 148°43′.

[1]) Das Oxychelidonin würde sich in letzterer Beziehung dem vor kurzem von Freund und Friedmann beschriebenen, in ähnlicher Weise dargestellten Oxycytisin: $C^{11}H^{14}N^2O^2$ (Ber. d. chem. Ges. 34, 615), zur seite stellen. E. Schmidt.

5. Chelidonin, nach Behandeln mit Natriumamalgam zurückgewonnen:
1,0 : 100 ccm Alkohol gelöst; im 200 mm-Rohr
t = 20°, spez. Gew. 0,8141
+ 2°27′; $[\alpha]_D$ = + 150°29′.

6. Chelidoniumsulfat:
1,0 : 50 ccm Wasser gelöst; im 100 mm-Rohr
t = 20°, spez. Gew. 1,008
+ 1°50′; $[\alpha]_D$ = + 90°56′.

2. Protopin.

Zur Darstellung des Protopins dienten besonders die Rückstände von der Chelidonindarstellung, welche in einer Menge von 50 g als ein graues, amorphes Pulver von E. Merck in Darmstadt bezogen waren. Dieses Pulver enthielt ausser Protopin und Chelerythrin noch kleine Mengen von anderen Basen, sowie von harzartigen Stoffen. Zur Trennung von Chelerythrin und Protopin diente Essigäther, in welchem beide Basen, entsprechend den früheren Untersuchungen von F. Selle, G. Koenig und W. Tietz (l. c.), verschieden löslich sind. Bei der Reindarstellung des Protopins leistete die von O. Hesse beobachtete leichte Löslichkeit des frisch gefällten, die Schwerlöslichkeit des krystallisierten Protopins in Aether sehr gute Dienste.

Das durch Umkrystallieren aus Chloroform-Alkohol erhaltene Protopin bildete teils farblose, stark lichtbrechende, monokline Krystalle, teils warzenförmige Gebilde von strahlig-krystallinischer Struktur. Schmelzpunkt 207° C.

1. 0,207 g lieferten 0,516 g CO^2 und 0,1012 g H^2O.

2. 0,1687 g lieferten 0,419 g CO^2 (auf nassem Wege); das gebildete Ammoniak sättigte 5,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure.

3. 0,2158 g lieferten 0,5368 g CO^2 und 0,106 g H^2O.

4. 0,2150 g lieferten 0,5355 g CO^2 (auf nassem Wege); das gebildete Ammoniak sättigte 6 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure.

5. 0,2096 g lieferten 0,5228 g CO^2 und 0,1054 g H^2O.

	Gefunden:					Berechnet für $C^{20}H^{19}NO^5$:
	1.	2.	3.	4.	5.	
C	67,97	67,75	67,84	67,95	68,04	67,98
H	5,43	—	5,46	—	5,58	5,38
N	—	4,31	—	3,91	—	3,96.

Goldsalz. Das Protopingoldchlorid resultierte als ein amorpher, hellbrauner Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol in rotbraune, warzenförmige Massen verwandelt werden konnte. Bei 100° C. verlor es nur wenig an Gewicht.

1. 0,1944 g (amorph) enthielten 0,056 g Au.
2. 0,2046 g (umkrystallisiert) enthielten 0,0582 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{20}H^{19}NO^5$, HCl + $AuCl^3$:
Au	28,80	28,53	28,42.

Platinsalz. Gelbes, fein krystallinisches Pulver, welches bei 6—8stündigem Trocknen bei 100° C. nur 0,8, bezw. 1,02 % an Gewicht verlor.

1. 0,1678 g des getrockneten Salzes lieferten 0,2574 g CO^2 und 0,063 g H^2O
2. 0,2012 „ „ „ „ „ 0,0344 „ Pt.
3. 0,2451 „ „ „ „ „ 0,0416 „ Pt.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$(C^{20}H^{19}NO^5, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$:
C	41,83	—	—	41,69
H	4,17	—	—	3,82
Pt	—	16,97	17,10	16,80.

Der Wassergehalt des Protopinplatinchlorids ist von den verschiedenen Beobachtern (l. c.) verschieden gefunden worden. Die vorstehenden Daten würden mit denen übereinstimmen, welche früher W. Tietz ermittelte.

3. Chelerythrin.

Dieses Alkaloid resultierte nach wiederholter Umkrystallisation aus alkoholhaltigem Essigäther in farblosen, bei 203—204° C. schmelzenden Krystallen. Dieselben verloren bei 100° C. nichts an Gewicht.

1. 0,1786 g lieferten 0,4573 g CO^2 und 0,1018 g H^2O.
2. 0,1389 g lieferten 0,3578 g CO^2 (auf nassem Wege); das gebildete Ammoniak sättigte 3,6 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure.
3. 0,2034 g lieferten 0,5244 g CO^2 und 0,1134 g H^2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C^{20}H^{17}NO^4 + C^2H^5 \cdot OH$:
C	69,82	70,27	70,30	70,23
H	6,32	—	6,19	5,85
N	—	3,56	—	3,56.

Diese Daten würden mit denen übereinstimmen, welche früher von Koenig (l. c.) ermittelt wurden.

Goldsalz. Braungelbes, amorphes Pulver oder, aus Alkohol umkrystallisiert, braune Nadeln. Wasserfrei.

1. 0,1867 g enthielten 0,0527 g Au.
2. 0,1946 „ „ 0,0554 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{21}H^{17}NO^4$, HCl + $AuCl^3$:
Au	28,23	28,47	28,59.

Platinsalz. Tiefgelber, krystallinischer Niederschlag. Wasserfrei. 0,2433 g enthielten 0,0429 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{20}H^{17}NO^4, HCl)^2PtCl^4$:
Pt 17,63	17,62.

Sulfat. Goldgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

1. 0,6601 g verloren bei 100° 0,0495 g an Gewicht.
2. 0,4518 g getrockneter Substanz ergaben 0,233 g $BaSO$.
3. 0,3462 g „ „ „ 0,1746 g $BaSO^4$.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C^{20}H^{17}NO^4, H^2SO^4 + 2H^2O$:
H^2O	7,50	—	—	7,51
H^2SO^4	—	21,69	21,33	22,02.

4. β-Homochelidonin.

Zur Darstellung dieser Base dienten die schwarzbraunen, extraktartigen Rückstände der Chelidonindarstellung, welche ebenfalls der Fabrik von E. Merck in Darmstadt entstammten. Die Isolierung des β-Homochelidonins aus diesem Material geschah im wesentlichen nach den Angaben von F. Selle (l. c.). Es wurde hierbei die Beobachtung gemacht, dass das β-Homochelidonin unter Umständen auch durch Ammoniak, wenigstens zum Teil, aus seinen Salzen abgeschieden wird. Die Konzentration der Lösungen und die Menge der Salze sind hierbei von Einfluss.

Das durch Umkrystallisieren aus Essigäther gewonnene Homochelidonin bildete zum Teil büschelförmig gruppierte Nadeln, zum Teil grössere Einzelkrystalle, die einen Stich ins Grünliche zeigten. Der Schmelzpunkt dieser luftbeständigen Krystalle lag bei 160—161° C. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol nahmen diese Krystalle eine andere Form und einen anderen Schmelzpunkt: 169—170° C. an, ferner verwitterten sie bei der Aufbewahrung, ohne jedoch den Schmelzpunkt zu ändern. Durch Umkrystallisieren letzterer Krystalle, nachdem sie zuvor getrocknet waren, aus Essigäther resultierten wieder die luftbeständigen, bei 160° C. schmelzenden Formen. Bei einer Krystallisation aus Essigäther resultierten aus der Mutterlauge auch einige verwitternde, jedoch schon bei 158° C. schmelzende Krystalle, die bei 100° 8,3 % an Gewicht verloren.

Da die einzelnen Krystallisationen makroskopisch oft verschiedene Form zeigten, so hatte Herr Dr. Schwantke die Güte, diese Krystalle einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

A. Aus Alkohol erhaltene Krystalle vom S.-P. 169—70°.

Probe I Krystallsystem monoklin.

$a : b : c = 0{,}98828 : 1 : 1{,}40346 \cdot \beta = 76°08'$.

Beobachtete Formen: (0,01); (100); (0,12); (111); $(\bar{1}11)$.

Achsenebene wahrscheinlich $\perp$ zur Symmetrieebene.

Probe II, aus der Mutterlauge von I gewonnen, erwies sich als mit der vorigen identisch.

Probe III, aus derselben Mutterlauge, zeigte farblose bis schwach gelbliche Kryställchen, tafelig nach einer Ebene nahezu $\perp$ zur Ebene der optischen Achsen. Durch eine Einschnürung an den 4 Seiten erhalten dieselben eine semmelförmige Gestalt. Die Richtungen der Einschnürung sind zugleich Auslöschungsrichtungen. Parallel der einen schien eine Spaltbarkeit zu gehen. Näheres nicht bestimmbar.

VI. Die durch Wasserabgabe bereits getrübten Kryställchen einer vierten Substanz liessen ein nahezu rechtwinkeliges Prisma, dessen eine Kante durch eine dritte Fläche schief abgestumpft wird, erkennen. Parallel zu der einen Fläche des Prismas ging eine deutliche Spaltbarkeit. Präparate parallel mit dieser zeigten eine optische Achse seitlich austretend. Die Auslöschung machte mit der Längsrichtung einen Winkel von ca. 74°.

Sämtliche genannte Substanzen wurden nach der Untersuchung gänzlich getrübt und weiss.

Auf Grund ihres physikalischen Verhaltens, bezüglich ihres Schmelzpunktes und raschen Verwitterns scheinen sämtliche aus Alkohol erhaltenen Krystalle identisch zu sein.

Aus Essigäther erhaltene Krystalle vom S.-P. 160°; auch beim Trocknen nicht verwitternd.

Krystallsystem monoklin. Die Krystalle sind prismatisch längs der b-Achse, die der einen Substanz tafelig nach der Basis, die zu drei anderen Flächen dieser Zone eine Neigung von 49° 24′, 65° 31′ und 124° 23′ besitzt. Am freien Ende konnte ein Klinodoma bestimmt werden, dessen Winkel zur Basis 67° 45′ beträgt. Aus der Basis tritt eine Achse fast senkrecht aus. Achsenebene wahrscheinlich die Symmetrieebene.

Die aus absolutem Alkohol erhaltenen, bei 169—170° C. schmelzenden Krystalle verloren bei 100° 5,97, bezw. 5,93 % an Gewicht; die Formel $2\,C^{21}H^{23}NO^5 + C^2H^5 \cdot OH$ verlangt 5,87 %.

Die Analysen der getrockneten Homochelidonine ergaben folgende Daten:

	Aus Essigäther (β-Homoch.):			Aus Alkohol (γ-Homoch.):		$C^{21}H^{23}NO^5$:
C	68,11	68,16	68,55	68,45	68,54	68,29
H	6,94	6,88	6,57	6,87	6,68	6,23
N	—	—	3,97	—	—	3,80.

Goldsalz. Das aus β-Homochelidonin (Schmelzpunkt 159 bis 160° C.) dargestellte Golddoppelsalz (I), bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, blutrot gefärbte Warzen, welche bei 187° C. schmelzen. Wasserfrei. Das aus γ-Homochelidonin (Schmelzpunkt 169° C.) gewonnene Goldsalz (II) war ersterem ähnlich; es schmolz ebenfalls bei 187° C.

I. 0,2092 g enthielten 0,0582 g Au.
0,2176 „ „ 0,0605 „ „
0,1680 „ lieferten 0,2091 „ CO^2 und 0,0668 g H^2O.
II. 0,1750 „ „ 0,227 „ „ „ 0,0630 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	I.		II.	$C^{21}H^{28}NO^5, HCl + AuCl^3$:
C	35,38	—	—	35,38	35,56
H	4,42	—	—	4,00	3,39
Au	—	27,63	27,80	—	27,74.

Platinsalz. Das aus β- und γ-Homochelidonin dargestellte Platindoppelsalz bildete ein gelbes, amorphes Pulver. Der Wassergehalt ergab sich bei 100° C. zu 4,97, bezw. 3,26, 3,64 %, der Platingehalt des getrockneten Salzes zu 17,02, bezw. 17,12 %; die Formel $(C^{21}H^{28}NO^5, HCl)^2PtCl^4$ verlangt 16,95 % Pt.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Grossh. Technischen Hochschule zu Darmstadt.

Ueber das Vorkommen von Alkaloiden und Saponinen in Cacteen.

Von Dr. Georg Heyl, Privatdozent für pharmazeutische Chemie.

(Erste Mitteilung.)

(Eingegangen den 10. VI. 1901.)

Die Familie der Cacteen schien bis vor kurzem vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, kein allzu grosses Interesse zu verdienen, da ihre Bestandteile als indifferent angesehen wurden. Nur eine Cactusart, die durch ihre wundervolle Blüte auffallende „Königin der Nacht" — *Cereus grandiflorus* Mill.[1]) findet schon längere Zeit als Herzmittel medizinische Verwendung. Berechtigtes Aufsehen erregte es daher, als vor einigen Jahren durch Lewin[2]) auf das Vorkommen von stark giftig wirkenden Alkaloiden in Cacteen hingewiesen, und weiterhin besonders durch die Untersuchungen von Heffter[2]) und Kauder[2]) aus den sog. „Mescal Buttons" eine ganze Reihe von Alkaloiden isoliert wurden. Durch diese Forschungen bekamen die Cacteen auch für den Chemiker ein besonderes Interesse, welches sie insofern ganz besonders zu verdienen scheinen, als durch die nach-

[1]) Als *Tinctura Cacti grandiflori* jetzt in den Preislisten, z. B. bei E. Merck, Darmstadt; in Alkohol konserviert bei Caesar & Loretz, Halle.

[2]) Genaue Angaben der Litteratur siehe Kauder: „Ueber Alkaloide aus *Anhalonium Lewinii*". Dieses Archiv 1899, pag. 190, ferner Merck's Jahresbericht 1894, pag. 33; 1898, pag. 32; 1899, pag. 38.