

I. Über das Chelidonin.

Dr. Alfred Henschke.

Das Chelidonin ist bereits im Jahre 1824 von Godefroy¹⁾ entdeckt, jedoch nur in so unreinem Zustande aus Kraut und Wurzel von *Chelidonium majus* isoliert worden, daß seine Existenz von Leo Meier²⁾ überhaupt bestritten wurde. Erst Probst³⁾ und Polex⁴⁾ gelang es in den Jahren 1838 und 1839, diese Base rein darzustellen.

Das Chelidonin ist neben Chelerythrin bisher nur in der Wurzel und in dem Kraute von *Chelidonium majus* aufgefunden worden. Von den verschiedenen Teilen dieser Pflanze ist besonders die Wurzel durch Alkaloidreichtum ausgezeichnet, und zwar ist der Gehalt an Basen zur beginnenden Blütezeit am geringsten, um jedoch schon nach einigen Tagen wieder eine Erhöhung zu erfahren (Masing, Arch. d. Pharm. [3] 8, 224). Die Vermutung Weppen's, daß das Chelidonin auch in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* vorkomme, hat bisher keine Bestätigung gefunden. (Arch. d. Pharm. [3] 2, 8).

Die ersten genaueren Untersuchungen des Chelidonins rühren von Will⁵⁾ her, der dieser Base auf Grund seiner Analysen die Formel $C_{40}H_{40}N_6O_6$ erteilte, ein Ausdruck, für welchen Gerhardt⁶⁾ die Formel $C_{40}H_{19}N_5O_6$, Gmelin⁷⁾ $C_{42}H_{19}N_3O_6$, Löwig⁸⁾ $C_{40}H_{20}N_3O_6$ vorschlugen. Limpricht stellte dagegen für das Chelidonin die Formel $C_{19}H_{17}N_3O_3$ auf, welche mit den analytischen Resultaten am besten in Einklang zu bringen sein sollte. Obschon in dem Limpricht'schen „Lehrbuch der organischen Chemie“ (1862) diese Formel mit einem Fragezeichen versehen ist, ging dieselbe doch in die meisten Lehr- und Handbücher über und findet sich bis jetzt noch in denselben.

Erst in neuerer Zeit sprach Eykman⁹⁾ die Vermutung aus, daß

1) Journ. de Pharm. Dez. 1824; im Auszuge im Mag. f. Pharm. IX. 274 und in Buchner's Repert. Bd. 21, Heft 3, p. 403.

2) Berl. Jahrb. f. Pharm., 29. Jahrg., p. 169.

3) Annalen d. Pharm. 29, p. 123.

4) Arch. d. Pharm. 16, p. 77.

5) Annalen d. Chemie u. Pharm. 35, p. 113.

6) Traité 4 p. 210.

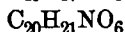
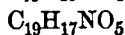
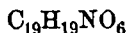
7) Gmelin, Handb. d. organ. Chemie IV., p. 1534.

8) Löwig, Lehrb. d. organ. Verb., 1846.

9) Abhandl. d. Tokio Daigaku No. 10, 1883, p. 30.

diese Formel, besonders im Stickstoffgehalt, nicht richtig sei, sich stützend auf die Analogie mit den übrigen, besser untersuchten Papaveraceen-Alkaloiden, eine Vermutung, die er in der That bestätigt fand.

Auch Eykman's Untersuchungen lassen indessen die Wahl zwischen drei, bezüglich zwei Formeln für das Chelidonin, nämlich:



In Erwägung dieser Meinungsverschiedenheiten und in Berücksichtigung der lückenhaften Kenntnis des Chelidonins überhaupt, trat ich, auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Schmidt, diesem Gegenstande näher und bemühte mich nicht nur die Zusammensetzung des Chelidonins endgültig festzustellen, sondern auch das Verhalten dieses noch wenig untersuchten Alkaloides einem näheren Studium zu unterziehen.

Das für die vorliegende Arbeit erforderliche Chelidonin habe ich teils durch Umkrystallisieren der käuflichen Basen, teils direkt aus *Chelidonium majus* gewonnen.

Bei der Darstellung des Chelidonins verfuhr ich nach dem von Probst¹⁾ angegebenen Verfahren. Die zerstampften Schöllkrautwurzeln wurden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der geklärte Auszug mit Ammoniak übersättigt, der hierdurch entstandene Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und ausgepresst. Hierauf wurde derselbe in schwefelsäurehaltigem Weingeist gelöst, der Weingeist nach Zusatz einer geringen Wassermenge abdestilliert, die Lösung von den harzartig ausgeschiedenen Stoffen abfiltriert und die restierende Flüssigkeit wiederum mit Ammoniak gefällt.

Der auf diese Weise erzeugte Niederschlag ward nach dem Trocknen, behufs weiterer Reinigung, wiederholt mit Äther geschüttelt, einem Lösungsmittel, welches vorzugsweise das schon erwähnte Chelerythrin aufnimmt, das Ungelöste alsdann in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die hierdurch erzielte Lösung mit ungefähr dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure versetzt. Hierdurch fällt zunächst schwer lösliches salzsaures Chelidonin nieder, welches alsdann behufs Darstellung der freien Base mit Ammoniak zu zerlegen, der Niederschlag nochmals in schwefelsäurehaltigem Wasser zu lösen, diese Lösung dann von neuem

¹⁾ Annalen d. Pharm. 29, p. 123.

mit Ammoniak zu fällen und dieses Präcipitat schliesslich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol zu reinigen ist.

Ich erhielt auf diese Weise aus 34 kg frischer Chelidoniumwurzel ca. 10 g reines Chelidonin, entsprechend 0,29 Proz., eine Ausbeute, die allerdings sehr gering erscheint, die aber jedenfalls bei vollständiger Ausnützung des Rohmaterials, wie sie der Fabrikbetrieb zulässt, etwas gesteigert werden kann. Immerhin rechtfertigt die relativ geringe Ausbeute im Verein mit der ziemlich mühsamen Darstellungsweise den hohen Preis des Alkaloides, der bei grosser Ausbeute sonst mit dem leicht zu beschaffenden Rohstoffe in keinem Verhältnis stehen würde.

Vielleicht erklärt sich hieraus auch die irrthümliche Annahme Leo Meier's¹⁾; da derselbe mit nur kleinen Mengen arbeitete und als Ausgangsmaterial das Kraut benutzte, welches, wie oben bemerkt, arm an Chelidonin ist, so ist es erklärlich, dass ihm die geringe Menge des darin enthaltenen Alkaloides entgangen ist.

Aus ungefähr 30 kg frischen Krautes gelang es auch mir, nur eine unbedeutende Quantität Chelidonin zu isolieren.

Das in der oben angegebenen Weise in chemischer Reinheit dargestellte Chelidonin bildet ziemlich grosse, einen Durchmesser von 3 mm und mehr erreichende farblose, glasglänzende Tafeln, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Amylalkohol, Aether und Chloroform sind.

Herr Prof. Dr. Luedecke in Halle a. S. hatte die Güte, die Krystalle des Chelidonins zu messen, und theilte mir darüber folgendes mit :

„Das Chelidonin bildet monokline Krystalle, vom Axenverhältnis $a:b:c = 0,9817:1:1,1718$. $\beta = 86^{\circ} 29'$; und den Flächen $c = oP$, $a = \infty P\infty$, $S = \infty P$, $p = +P$, $x = \frac{7}{5}P\frac{7}{5}$.

Die Krystalle sind tafelig nach oP , und seitlich durch ∞P begrenzt; P und $\frac{7}{5}P\frac{7}{5}$ treten sehr zurück. Auf a und c liegen die Maxima der Auslöschungen den Symmetrieverhältnissen des monoklinen Systems entsprechend.

Durch c sieht man im Konoskop den Austritt einer optischen Axe: wahrscheinlich ist $\infty P\infty$ Ebene der optischen Axen.“

¹⁾ Berl. Jahrb. f. Pharm. 29. Jahrgang, p. 169.

Konzentrierte Salzsäure scheidet das Chelidonin aus seinen Lösungen als schwer lösliches Hydrochlorat ab.

Die Lösungen des Alkaloides schmecken stark bitter, sie sind jedoch nach den Versuchen von Reuling¹⁾ und Probst²⁾ nicht giftig, vielmehr wird die toxische Wirkung des Schöllkrautes nach diesen Autoren nur durch das Chelerythrin bedingt.

Die Angabe Reuling's³⁾, daß das Chelidonin mit den Wasserdämpfen flüchtig sei, fand ich nicht bestätigt. Reuling hat, seinen Angaben nach zu urteilen, überhaupt kein reines Chelidonin in Händen gehabt, sondern wahrscheinlich nur ein mit Chelerythrin und anderen Stoffen verunreinigtes Präparat. Immerhin würde dieser Umstand eine zweite irrtümliche Angabe Reuling's noch nicht erklären, nämlich daß Platinlösung mit Chelidonin keinen Niederschlag liefere⁴⁾. Gegen Reagentien verhält sich Chelidonin im Einklang mit den in der Litteratur vorliegenden Angaben folgendermaßen:

Die Lösungen des Chelidonins werden durch Gerbsäure weiß gefällt; essigsaures Chelidonin liefert in wässriger Lösung durch Jodtinktur einen kermesfarbigen, durch Kaliumchromat einen gelben, durch Bleiessig einen weißen Niederschlag. Alkalien scheiden das Chelidonin aus den Lösungen seiner Salze als weißen, käsigen, allmählich körnig-krystallinisch werdenden Niederschlag ab; auch Tierkohle schlägt die Base aus ihren Lösungen nieder.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Alkaloid zunächst mit schwach gelber, dann bräunlich, kirschrot und endlich dunkelviolettt werdender Farbe. Ist der Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit grün, bei 150° olivgrün und nach dem Erkalten mit Salpetersäure dunkelbraun⁵⁾. Konzentrierte Salpetersäure löst die Base mit intensiver Gelbfärbung.

Verteilt man Chelidonin in Zuckerlösung und gibt konzentrierte Schwefelsäure dazu, so entsteht eine rotviolette Färbung⁶⁾.

Außer diesen, schon durch die Versuche von Probst, Eykman und Anderen bekannten Reaktionen, die ich nur bestätigen kann, studierte

¹⁾ Annalen d. Pharm. 29, p. 131.

²⁾ Annalen d. Pharm. 29, p. 123.

³⁾ Annalen d. Pharm. 29, p. 131.

⁴⁾ Ebendasselbst.

⁵⁾ Dragendorff, Russ. Ztg. Pharm. 2, p. 458; Jahresb. d. Chemie 1864, p. 728.

⁶⁾ Schneider, Journ. f. prakt. Chemie 2, p. 460.

ich noch das Verhalten des Chelidonins gegen konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumdichromat. Das Chelidonin löst sich hierbei anfänglich mit hell-blaugrüner Färbung, die bald schön dunkelgrün, endlich olivgrün erscheint.

Von Froehde'schem Reagens wird das Chelidonin zunächst mit gelber Farbe gelöst, jedoch geht letztere schnell in eine schön-grüne über. Allmählich geht diese Färbung in Blaugrün über und gleicht dann der, welche das Sanguinarin unter den gleichen Bedingungen liefert.

Eisenchlorid gibt mit Chelidonin keine Farbenreaktion.

Wie weit die Reaktionsfähigkeit des Chelidonins gegen die hauptsächlichsten der allgemeinen Alkaloidreagentien geht, erhellt aus folgender Zusammenstellung:

Lösung 1:1000

(mittelst Salzsäure in Lösung gebracht)

- | | |
|------------------------------|------------------------|
| 1. Wismutjodidjodkalium | starke, rote Fällung. |
| 2. Quecksilberjodidjodkalium | weiße Fällung. |
| 3. Phosphomolybdänsäure | stark weiße Fällung. |
| 4. Gerbsäure | weiße Trübung. |
| 5. Jodjodkalium | stark gelbe Trübung. |
| 6. Kaliumkadmiumjodid | starke, weiße Trübung. |
| 7. Phosphowolframsäure | starke, weiße Trübung. |

Lösung 1:10000

- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| 1. Wismutjodidjodkalium | gelbe Trübung. |
| 2. Quecksilberjodidjodkalium | schwache, weiße Trübung. |
| 3. Phosphomolybdänsäure | weiße Trübung. |
| 4. Gerbsäure | keine Reaktion. |
| 5. Jodjodkalium | gelbe Trübung. |
| 6. Kaliumkadmiumjodid | deutliche weiße Trübung. |
| 7. Phosphowolframsäure | kaum wahrnehmbare Trübung. |

Lösung 1:100 000

- | | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Wismutjodidjodkalium | gelbe Trübung. |
| 2. Quecksilberjodidjodkalium | kaum wahrnehmbare, weiße Trübung. |
| 3. Phosphomolybdänsäure | keine Reaktion. |
| 4. Gerbsäure | — |
| 5. Jodjodkalium | gelbe Trübung. |
| 6. Kaliumkadmiumjodid | keine Reaktion. |
| 7. Phosphowolframsäure | keine Reaktion. |

Den Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Chelidonins fand ich in Übereinstimmung mit Eykman bei 135° (unkorrigiert)¹⁾, jedoch weichen meine Beobachtungen über den Wassergehalt des Chelidonins von denen Eykman's ab, dagegen stimmen sie annähernd mit denen Will's überein.

Nach Eykman verliert das Chelidonin bei 100° nur 0,2 bis 0,7 Proz. Wasser; letzteres soll noch dazu nur sehr schwierig abgegeben werden, selbst bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt des Alkaloides liegen. Ich kann dieser Ansicht nicht beipflichten, vielmehr glaube ich, daß bei diesen Temperaturen mit der Abgabe von Wasser schon eine tiefer greifende Zersetzung Hand in Hand geht, worauf nicht nur die hierbei auftretende, intensive Bräunung, sondern auch ein, wenn auch schwacher, so doch deutlich wahrnehmbarer Geruch des Alkaloides hinweist.

Nach meinen zahlreichen Bestimmungen des Wassergehaltes verlor das Chelidonin bei 100° durchschnittlich 3,60 Proz., bei 110° 3,80 Proz., bei 120 bis 125° 4,80 Proz.

Die Hauptmenge des Krystallwassers entweicht also schon bei 100°.

- I. 0,3736 Chelidonin verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0186 = 3,64 Proz. Wasser.
- II. 0,6946 Substanz verloren in gleicher Weise getrocknet, 0,0248 = 3,57 Proz. Wasser.
- III. 0,9496 der Base gaben bei gleicher Behandlung 0,0342 Wasser ab, = 3,60 Proz.
- IV. 0,2246 Substanz verloren bei 100° 0,0082 = 3,65 Proz. Wasser.
- V. 0,3468 Chelidonin verloren bei 100° 0,0125 = 3,64 Proz., dieselben verloren beim weiteren Trocknen bei 110° noch 0,0007 Wasser, zusammen = 3,80 Proz.
- VI. 0,5807 Substanz verloren bei 110° 0,022 = 3,78 Proz. Wasser; dieselben gaben bei 125° noch 0,0059 Wasser ab, zusammen 4,80 Proz.
- VII. 0,4456 Substanz verloren bei 100° 0,0161 = 3,61 Proz. Wasser; dieselben 0,4456 verloren bei 110° 0,0008 Wasser = 3,79 Proz., und weiter bei 125° getrocknet noch 0,0046, zusammen 4,83 Proz.
- VIII. 0,2722 Chelidonin verloren bei 100° 0,01 Wasser = 3,66 Proz.

¹⁾ Nach Will 130°.

Nach Eykman giebt das bei 100 bis 105° getrocknete Chelidonin, wie oben schon bemerkt, 0,2 bis 0,7 Proz. Wasser ab, bei 125° 3 bis 4,4 Proz.; nach Will verliert es bei 100° im Mittel 4,89 Proz.

Die Elementaranalyse des bei 120 bis 125° getrockneten Chelidonins lieferte folgende Prozentzahlen:

- I. 0,2872 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,7139 CO₂ = 67,79 Proz. C, und 0,144 H₂O = 5,57 Proz. H.
- II. 0,2176 der Substanz ergaben in gleicher Weise 0,5412 CO₂ = 67,83 Proz. C, und 0,1088 H₂O = 5,53 Proz. H.
- III. 0,2813 Substanz gaben 0,6988 CO₂ = 67,75 Proz. C, und 0,1386 H₂O = 5,47 Proz. H.
- IV. 0,3108 der Substanz lieferten 0,7736 CO₂ = 67,88 Proz. C, und 0,1513 H₂O = 5,41 Proz. H.
- V. 0,3464 Substanz ergaben 0,8602 CO₂ = 67,71 Proz. C, und 0,169 H₂O = 5,42 Proz. H.
- VI. 0,4163 der Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,1142 Platin = 0,0161 Stickstoff = 3,86 Proz. N.
- VII. 0,4891 Substanz ergaben in gleicher Weise 0,1327 Platin = 0,0188 Stickstoff = 3,84 Proz. N.

Nach vorstehenden Daten würde sich die Formel C₂₀H₁₉NO₅ berechnen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	67,79	67,83	67,75	67,88	67,71	—	—
H	5,57	5,53	5,47	5,41	5,42	—	—
N	—	—	—	—	—	3,86	3,84

Berechnet für C₂₀H₁₉NO₅

C 67,98 Proz.

H 5,38 „

N 3,96 „

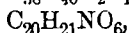
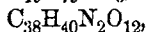
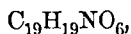
Eykman fand im Mittel:

Kohlenstoff 63,36 Proz.

Wasserstoff 5,68 „

Stickstoff 4,09 „

berechnet auf lufttrockene Substanz; diese Werte führen nach Angaben dieses Forschers zu den Formeln:



welche verlangen:

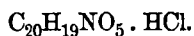
C ₁₉	63,84 Proz.	C ₃₈	63,86 Proz.	C ₂₀	64,70 Proz.
H ₁₉	5,32 "	H ₄₀	5,62 "	H ₂₁	5,66 "
N	3,92 "	N ₂	3,92 "	N	3,77 "
O ₆	26,92 "	O ₁₂	26,60 "	O ₆	25,87 "

Die oben angeführten Werte meiner Analysen stimmen sehr gut mit der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ überein, und zwar kommt danach dem krystallisierten, lufttrockenen Chelidonin die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ zu.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$
H ₂ O 4,80 Proz.	4,85 Proz.

Die Richtigkeit dieser Formel dürfte um so wahrscheinlicher sein, als auch die Analysen der Salze des Alkaloides hiermit gut übereinstimmende Werte lieferten.

Salzsaures Chelidonin



Zur Darstellung des salzsauren Chelidonins löste ich Chelidonin in möglichst wenig salzsäurehaltigem, heißem Wasser auf. Beim Erkalten schieden sich aus dieser Lösung feine Krystalle von Chelidoninhydrochlorat aus, welche ich zur weiteren Reinigung aus heißem Wasser umkrystallisierte.

Das salzsaure Chelidonin bildet feine, farblose Krystalle, die sich aus den Lösungen zu zarten Krystallkrusten vereinigt ausscheiden. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter in Alkohol. Diese Lösungen reagieren sauer; das Gleiche gilt auch von den Lösungen der übrigen Salze des Chelidonins.

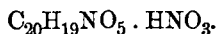
Das Chelidoninhydrochlorat enthält kein Krystallwasser; die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 0,1299 Substanz verloren bei mehrstündigem Trocknen bei 100° nicht an Gewicht, und gaben $0,0462 AgCl = 0,01143 Cl = 9,03 \text{ Proz. } HCl$.
- II. 0,2309 der Substanz lieferten $0,0838 AgCl = 0,0207 Cl = 9,22 \text{ Proz. } HCl$.
- III. 0,4170 des salzsauren Chelidonins lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale
 $0,9398 CO_2 = 61,46 \text{ Proz. } C$, und
 $0,1971 H_2O = 5,25 \text{ „ } H$.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
HCl	9,03 Proz.	9,22 Proz.	—
C	—	—	61,46 Proz.
H	—	—	5,25 „
Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HCl$			
HCl	9,37 Proz.		
C	61,61 „		
H	5,13 „		

Aus vorstehenden Daten würde sich somit für das salzsaure Chelidonin, im Einklang mit den Analysen der freien Base, die Formel $C_{20}H_{19}NO_5HCl$ ergeben.

Salpetersaures Chelidonin



Das salpetersaure Chelidonin wird erhalten beim Lösen des Chelidonins in ganz verdünnter heißer Salpetersäure. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Nitrat in ziemlich großen, farblosen, säulenförmigen Krystallen aus. Diese Krystalle sind in Wasser schwer löslich und enthalten kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse ergab bezüglich des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes folgende prozentische Zusammensetzung:

- I. 0,2928 des Nitrates gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,6186 CO_2 = 57,61 Proz. C, und 0,1300 H_2O = 4,93 Proz.
- II. 0,1483 des Salzes gaben 0,3148 CO_2 = 57,89 Proz. C, und 0,0614 H_2O = 4,60 Proz. H.
- III. 0,386 Substanz lieferten 0,8151 CO_2 = 57,59 Proz. C, und 0,1701 H_2O = 4,89 Proz. H.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	57,61 Proz.	57,89 Proz.	57,59 Proz.
H	4,93 „	4,60 „	4,89 „
Berechnet auf $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HNO_3$			
C	57,69 Proz.		
H	4,80 „		

Diese Daten führen somit zu der Formel $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HNO_3$, und würden auch hier die erzielten Resultate mit den für die freie Base gefundenen Daten gut übereinstimmen.

Schwefelsaures Chelidonin



Das schwefelsaure Chelidonin erhält man durch Eintragen von Chelidonin in sehr verdünnte Schwefelsäure, worin sich das Alkaloid leicht sofort auflöst. Dampft man diese Lösung zur Trockne ein und löst den Rückstand in heissem, absolutem Alkohol, so scheidet sich bei längerem Stehen der Lösung das Sulfat in Krystallen aus, die indessen nicht sehr beständig sind, vielmehr beim Liegen an warmer oder feuchter Luft zu einer gummiartigen Masse zusammenfließen.

Die Krystalle enthalten Krystallwasser.

- I. 0,1729 derselben verloren beim Trocknen bei 100^0 bis zum konstanten Gewicht 0,0133 = 7,69 Proz. H_2O .
- II. 0,1132 des Sulfats verloren bei 100^0 0,0084 = 7,42 Proz. H_2O .
- III. 0,2988 der Substanz verloren bei 100^0 0,0222 = 7,42 Proz. H_2O und gaben 0,1424 $BaSO_4$ = 0,0598 H_2SO_4 = 20,01 Proz. H_2SO_4 .
- IV. 0,341 des schwefelsauren Salzes lieferten 0,1626 $BaSO_4$ = 0,0683 H_2SO_4 = 20,02 Proz. H_2SO_4 .

Gefunden

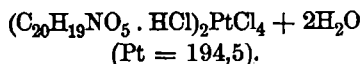
	I.	II.	III.	IV.
H_2O	7,69 Proz.	7,42 Proz.	7,42 Proz.	—
H_2SO_4	—	—	20,01 „	20,02 Proz.

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$

H_2O	7,89 Proz.
H_2SO_4	20,12 „

Auch diese Zahlen würden mit der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ gut übereinstimmen, und zwar liegt in dem Sulfat ein saures Salz der Base vor.

Chelidonin-Platinchlorid



Zur Bestimmung der Molekulargröße des Chelidonins verwendete ich das Platin- und das Golddoppelsalz dieser Base.

Man erhält ersteres durch Fällen der salzsauren Lösung des Chelidonins mittels Platinchlorides als einen flockigen, gelben Niederschlag, der allmählich zwar dichtere, aber durchaus nicht krystallinische Beschaffenheit annimmt.

Die Versuche, das Platindoppelsalz aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallinisch zu erhalten, führten zu keinem Resultat.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

- I. 0,1464 der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0061 Wasser = 4,16 Proz.
- II. 0,1944 des Doppelsalzes verloren unter gleicher Bedingung 0,0079 = 4,06 Proz. H₂O.

Gefunden

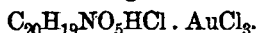
I.	II.
H ₂ O 4,16 Proz.	4,06 Proz.
Berechnet für (C ₂₀ H ₁₉ NO ₅ · HCl) ₂ PtCl ₄ + 2H ₂ O	
H ₂ O = 3,10 Proz.	

Der Wassergehalt ist demnach für obige Formel etwas zu hoch gefunden, jedoch kann dies bei einem amorphen Pulver nicht sehr ins Gewicht fallen.

- I. 0,1147 des bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Platindoppelsalzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,1801 CO₂ = 42,82 Proz. C, und 0,0418 H₂O = 4,04 Proz. H.
- II. 0,1322 der in gleicher Weise getrockneten Substanz gaben 0,2084 CO₂ = 42,92 Proz. C, und 0,0478 H₂O = 4,04 Proz. H; das im Schiffchen zurückbleibende Platin betrug 0,0281 = 17,47 Proz.
- III. 0,1348 der Substanz, direkt im Tiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht, hinterließen 0,0236 metallisches Platin = 17,50 Proz.
- IV. 0,254 derselben Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,0437 Platin, entsprechend 0,0061 Stickstoff = 2,40 Proz. N.
- V. 0,465 Substanz ergaben in gleicher Weise behandelt 0,0811 Platin = 0,012 Stickstoff = 2,57 Proz. N.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	42,82	42,92	—	—	—
H	4,04	4,04	—	—	—
N	—	—	—	2,40	2,57
Pt	—	17,47	17,50	—	—
Berechnet für $(C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HCl)_2 PtCl_4$					
C	43,03 Proz.				
H	3,60 "				
N	2,42 "				
Pt	17,45 "				

Chelidoningoldchlorid



Dieses Doppelsalz eignet sich vorzüglich zur Bestimmung der Molekulargröße des Chelidonins, da es leicht in Krystallen zu erhalten ist und somit mehr Garantie für die Reinheit der Verbindung bietet, als dies beim Platindoppelsalz der Fall ist.

Ich erhielt das Chelidonin-Goldchlorid durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit überschüssiger Goldchloridlösung, wodurch das Doppelsalz als flockiger, orangeroter Niederschlag abgeschieden wird, der sich nach dem Auswaschen und Pressen zwischen Fließpapier in heißem Alkohol löst und aus dieser Lösung in dunkel purpurroten, glänzenden, meist zu Büscheln gruppierten Nadelchen auskrystallisiert.

Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

- I. 0,1875 des Golddoppelsalzes hinterließen beim direkten Glühen im Tiegel bis zum konstanten Gewicht 0,0529 Gold = 28,21 Proz.
- II. 0,2706 der Substanz ergaben bei der Elementaranalyse 0,3406 CO_2 = 34,32 Proz. C, und 0,0733 H_2O = 3,00 Proz. H.
- III. 0,3177 des Doppelsalzes gaben bei der Verbrennung 0,4018 CO_2 = 34,49 Proz. C, und 0,0867 H_2O = 3,03 Proz. H.
- IV. 0,2388 Substanz ergaben 0,1968 $AgCl$, entsprechend 0,0486 Chlor = 20,35 Proz. Cl.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	—	34,32 Proz.	34,49 Proz.	—
H	—	3,00 "	3,03 "	—
Cl	—	—	—	20,35 Proz.
Au	28,21 Proz.	—	—	—

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HClAuCl_3$

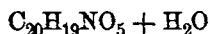
C 34,64 Proz.

H 2,88 „

Cl 20,49 „

Au 28,39 „

Überblicken wir nunmehr die bisher gefundenen Resultate, so stimmen dieselben zweifellos mit der aufgestellten Formel gut überein, und dürfte hiernach das Chelidonin als eine einsäurige Base anzusprechen sein, der im lufttrocknen Zustande die Formel



zuzuerteilen ist.

Einwirkung von Jodaethyl auf Chelidonin.

Um die Frage zu entscheiden, ob in dem Chelidonin eine primäre, secundäre oder tertiäre Base vorliegt, wurde ein Quantum des bei 100 bis 110° getrockneten Chelidonins mit farblosem, überschüssigem Jodaethyl in ein starkwandiges Glasrohr eingeschmolzen und einige Stunden auf ungefähr 130° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde das überschüssige Jodaethyl im Wasserbade abdestilliert und der Röhreninhalt in heißem Alkohol gelöst.

Aus dieser alkoholischen Lösung läßt sich die neue Verbindung am geeignetsten in Krystallen abscheiden, wenn man die Flüssigkeit mit ungefähr dem gleichen Volumen Äther vorsichtig schichtet und sie dann längere Zeit beiseite stellt. Auf diese Weise scheiden sich bei längerem Stehen an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten zarte, schwach gelb gefärbte, zu Büscheln gruppierte Nadeln aus.

Diese Krystalle enthalten im lufttrocknen Zustande kein Krystallwasser. Dieselben sind in Alkohol ziemlich leicht, in Äther und Wasser schwer löslich. Zur Charakterisierung dieser Verbindung hielt ich eine Jodbestimmung für ausreichend.

I. 0,5284 der Subst. gaben 0,2433 Ag J = 0,1302 J = 24,87 Proz. J.

II. 0,2452 Subst. lieferten 0,1118 Ag J = 0,06047 J = 24,63 Proz. J.

Gefunden

I.

II.

J 24,87 Proz.

24,63 Proz.

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot C_2H_5J$

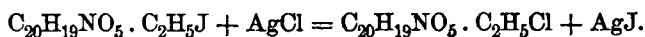
J 24,94 Proz.

Der neuen Verbindung kommt somit die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot C_2H_5J$ zu, und dürfte dieselbe wohl als Chelidoninaethyljodid aufzufassen sein, da Kalilauge, entsprechend dem Verhalten der Tetraalkylammoniumjodide, auf dieselbe ohne Einwirkung ist.

Chelidoninaethylchlorid.

Durch Umsetzung mittels Chlorsilbers erhält man aus dem Chelidoninaethyljodid leicht die entsprechende Chlorverbindung, das Chelidoninaethylchlorid.

Zur Darstellung desselben löste ich Chelidoninaethyljodid in Alkohol, verdünnte die Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und setzte frisch gefälltes Chlorsilber im Überschufs hinzu. Schon beim kräftigen Durchschütteln, ohne Anwendung von Wärme, geht die Umsetzung im Sinne nachstehender Gleichung vor sich:



Das Jodsilber wurde abfiltriert, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat im Wasserbade eingengt. Es schieden sich beim Erkalten kleine, farblose Krystalle aus. Dieselben erwiesen sich als wasserfrei.

0,2811 der lufttrockenen Krystalle verloren bei 100 nicht an Gewicht und lieferten 0,0949 Chlorsilber = 0,0234 Chlor = 8,32 Proz. Cl.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot C_2H_5Cl$
Cl 8,32 Proz.	8,51 Proz.

Das Platin- und Golddoppelsalz des Chelidoninaethylchlorides wurde durch Füllen der Lösung desselben mit Platin-, resp. Goldchlorid im Überschufs erhalten.

Erstere Verbindung stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelbes, letzteres ein gelbrotes, amorphes Pulver dar. Bei beiden Körpern fand ich kein geeignetes Lösungsmittel, aus welchem sich diese Doppelsalze in Krystallen abscheiden lassen.

Beide Verbindungen erwiesen sich als wasserfrei; zu ihrer Kennzeichnung hielt ich eine Platin-, bezüglich Goldbestimmung für ausreichend.

0,2875 des Platindoppelsalzes hinterliessen beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0477 Platin = 16,59 Proz.

Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{19}NO_5 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$
Pt 16,59 Proz.	16,60 Proz.

- I. 0,1587 des Golddoppelsalzes hinterließen beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0427 Au = 27,25 Proz.
 II. 0,2382 der Substanz ergaben in derselben Weise behandelt 0,065 Au = 27,28 Proz.

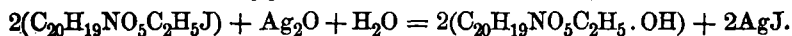
Gefunden

I.	II.
Au 27,25 Proz.	27,28 Proz.
Berechnet auf $C_{20}H_{19}NO_5C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$	
Au 27,28 Proz.	

Zur Bestätigung der Annahme, daß das Chelidonin eine tertiäre Base ist, schien es wünschenswert zu sein, aus dem Chelidoninaethyljodid durch Einwirkung von Silberoxyd die Ammoniumbase darzustellen.

Zu diesem Behufe löste ich ein Quantum des Chelidoninaethyljodides in Alkohol, fügte Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu und setzte, nach dem Erwärmen im Wasserbade, dieser Lösung allmählich frisch gefälltes Silberoxyd so lange zu, bis in einer abfiltrierten Probe eine Jodreaktion nicht mehr bemerkbar war.

Das Silberoxyd reagierte anscheinend im Sinne folgender Gleichung auf das Chelidoninaethyljodid.



Aus dem Reaktionsprodukte versuchte ich, nachdem es von dem Jodsilber und dem überschüssigen Silberoxyd abfiltriert war, die allem Anschein nach gebildete Ammoniumbase zu isolieren. Leider sind jedoch die Ammoniumbasen der Alkaloide, mit Ausnahme einer verhältnismäßig geringen Anzahl, nur schwer oder gar nicht aus ihren Lösungen in Krystallen abzuscheiden; auch hier gelang dies nicht, trotz verschiedentlich angewandter Lösungsmittel (Alkohol, Chloroform). Auch die Schichtung dieser Lösungen mit anderen Flüssigkeiten (Äther, Petroläther) erwies sich für die Abscheidung des Chelidoninaethylhydroxydes ohne Erfolg.

Ein Versuch, das Chelidoninaethylhydroxyd in derselben Weise abzuscheiden, wie es Polstorff¹⁾ bei dem Morphinmethylhydroxyd erreichte, durch Umsetzung des Sulfats der Base mit Baryumhydroxyd, führte ebenfalls nur zu einem negativen Resultat. Ich mußte mich daher begnügen, durch abermalige Einwirkung von Jodaethyl die Natur dieser Base zu kennzeichnen. Ich schloß deshalb die alkoholische

¹⁾ Arch. d. Pharm. XIV, Heft 6, p. 427.

Lösung derselben mit Jodaethyl in ein Glasrohr ein und erhitze die Mischung einige Stunden im Wasserbade.

Schon beim Erkalten des Rohres schieden sich an den Wandungen desselben Krystalle aus, die sich als Chelidoninaethyljodid erwiesen. Da die Krystalle jedoch stark gelb gefärbt erschienen, so krystallisierte ich sie nochmals (durch Lösen in Alkohol und Schichten dieser Lösung mit Äther) um, wodurch ich die Verbindung in gewünschter Reinheit, und zwar in der gleichen Form, wie das Reaktionsprodukt zwischen Chelidonin und Jodaethyl, das Chelidoninaethyljodid, erhielt.

Bei einer Jodbestimmung gaben 0,2718 der Substanz 0,1238 AgJ = 0,0669 J = 24,61 Proz.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot C_2H_5J$
J 24,61 Proz.	24,94 Proz.

Obschon es nicht gelungen ist, die Aethylammoniumbase des Chelidonins als solche zu isolieren, so scheint doch das Verhalten des erhaltenen Produktes gegen Jodaethyl, ebenso wie das Verhalten des Reaktionsproduktes des Chelidonins und Jodaethyls, des Chelidoninaethyljodids, gegen Kalilauge, mit Bestimmtheit darauf hinzuweisen, daß das Chelidonin eine tertiäre Base ist.

Oxydation des Chelidonins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Von Interesse schien es ferner zu sein, die Spaltungsprodukte zu studieren, in welche das Chelidonin durch Oxydationsmittel, insbesondere durch Kaliumpermanganat, in alkalischer Lösung zerlegt wird.

Um das Chelidonin in möglichst feiner Verteilung zu erhalten, löste ich ein Quantum desselben in verdünnter Schwefelsäure, fügte der Lösung viel Wasser zu und setzte dann Kaliumhydroxyd im Überschuß hinzu. Die Flüssigkeit wurde nun zum Kochen erhitzt und derselben allmählich so lange eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat zugefügt, bis eine dauernde Rotfärbung eintrat. Zur Erzielung dieser Färbung war ungefähr die achtfache Menge des Chelidonins an Kaliumpermanganat erforderlich.

Da sich gleich beim Anfange dieser Operation ein deutlicher Methylamingeruch bemerkbar machte, so wurden die entweichenden Gase in verdünnte Salzsäure geleitet, um später durch ihr Verhalten gegen Platinchlorid näher gekennzeichnet zu werden.

Die Flüssigkeit selbst wurde behufs Isolierung der Oxydationsprodukte von dem ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat abfiltriert, letzteres wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen und die vereinigten Lösungen hierauf mit Schwefelsäure genau neutralisiert. Die hierbei auftretende Entwicklung reichlicher Mengen von Kohlensäureanhydrid zeigte, daß diese Verbindung in größerer Menge bei der Oxydation des Chelidonins gebildet worden war.

Die neutralisierte Lösung dampfte ich nunmehr zur Trockne ein, durchfeuchtete den Rückstand mit Schwefelsäure und schüttelte ihn wiederholt mit Äther aus, einem Lösungsmittel, welches reichliche Mengen einer krystallisierbaren Substanz aufnahm.

Nachdem der Oxydationsrückstand durch Äther erschöpft war, gab derselbe weder an Alkohol noch an Chloroform noch etwas ab.

Die nach dem Verdunsten des Äthers erhaltenen Krystalle erwiesen sich durch den Schmelzpunkt, sowie durch ihr Verhalten gegen Calciumsulfatlösung etc. als Oxalsäure, eine Säure, die zwar an sich in Äther wenig löslich ist, hier jedoch beim anhaltenden Ausschütteln mit größeren Mengen dieses Lösungsmittels, vollständig in die ätherische Lösung hineingegangen war. Der in Äther unlösliche Teil des Oxydationsrückstandes enthielt keine Oxalsäure mehr.

Zur weiteren Charakterisierung dieser Säure diente die Bestimmung des Silbergehaltes ihres Silbersalzes und die Bestimmung des Kalkgehaltes ihres Kalksalzes.

Von ersterem gaben 0,218 in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt 0,3485 AgCl = 0,1545 Ag = 70,87 Proz.

Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$
Ag 70,87 Proz.	71,05 Proz.

Von dem Calciumsalz hinterließen 0,2988 beim Glühen 0,1138 CaO = 38,08 Proz. CaO .

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{CaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
CaO 38,08 Proz.	38,35 Proz.

Um die bei der Oxydation sich bildenden flüchtigen Verbindungen näher zu bestimmen, wurde die salzsaure Flüssigkeit, in welcher dieselben, wie oben bemerkt, aufgefangen wurden, mit Platinchlorid in Überschuß versetzt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Ätherweingeist aufgenommen, wobei reichliche Mengen eines Platinsalzes ungelöst zurückblieben.

Zur weiteren Reinigung löste ich letzteres nochmals in salzsäurehaltigem Wasser und überließ diese Lösung der freiwilligen Verdunstung. Die sich hierbei zuerst ausscheidenden Krystalle erwiesen sich als Ammoniumplatinchlorid, wie nicht nur ihr Äußeres zeigte, sondern wie auch aus einer Platinbestimmung des Salzes hervorging:

Es gaben 0,6892 der Substanz 0,3028 Platin = 43,93 Proz.

Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$
Pt 43,93 Proz.	43,93 Proz.

Aus der von dem Platinsalmiak abgegossenen Mutterlauge schieden sich bei längerem Stehen weitere Krystalle aus, die sich schon durch die Form (sechseitige, glänzende Blättchen) als Methylaminplatinchlorid erkennen ließen.

Auch im Oxydationsrückstande wurde, nach dem Behandeln desselben mit Kalkmilch, Ammoniak und Methylamin in gleicher Weise konstatiert.

Das Chelidonin zerfällt also bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Kohlensäure, Oxalsäure, Methylamin und Ammoniak, und zwar tritt das Ammoniak, wie ich in Folgendem beweisen werde, nur als Spaltungsprodukt des Methylamins auf.

Das Chelidonin zeigt somit in seinem Verhalten gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Morphin, einem Alkaloid, mit dem es auch noch in anderer Beziehung, z. B. in dem Verhalten gegen Zinkstaub, in Relation zu stehen scheint.

Oxydation des Chelidonins durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Obschon anzunehmen war, daß die Oxydation des Chelidonins mittels Kaliumpermanganats in saurer Lösung eine noch weitgehendere sein würde, als dies schon in alkalischer Lösung der Fall ist, führte ich dieselbe doch aus, um zu konstatieren, in welcher Form der Stickstoff hierbei austritt.

Zur Ausführung dieses Versuches löste ich eine kleine Menge (ungefähr 2 g) Chelidonin in verdünnter Schwefelsäure auf, fügte der Lösung eine größere Menge Wasser zu, erhitzte sie in einem geräumigen Kolben zum Kochen und setzte hierauf in kleinen Portionen eine konzentrierte Kaliumpermanganatlösung so lange zu, bis eine dauernde Rotfärbung eintrat.

Bei Zusatz der Chamäleonlösung trat sofort eine starke Kohlensäureentwicklung auf.

Die bei der Oxydation erhaltene Lösung wurde mit kohlensaurem Kalium genau neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Den Rückstand durchfeuchtete ich mit Schwefelsäure und schüttelte ihn in der oben angegebenen Weise mit Äther aus. Bei dem Verdunsten des Äthers blieben nur Spuren von Oxalsäure zurück. Die Oxydation war somit in saurer Lösung noch weiter vorgeschritten als in alkalischer Flüssigkeit und hatte auch die in letzterem Falle entstandene Oxalsäure fast vollständig zerstört.

Den mit Äther extrahierten Oxydationsrückstand unterwarf ich nach Zusatz von Kalkmilch der Destillation, fing die Dämpfe in verdünnter Salzsäure auf und dampfte die salzsaure Flüssigkeit nach Zusatz von Platinchlorid zur Trockne ein. Das überschüssige Platinchlorid wurde hierauf mit Ätheralkohol entfernt und das zurückbleibende Platinsalz nochmals in salzsäurehaltigem Wasser gelöst.

Aus dieser Lösung schieden sich beim Verdunsten derselben nur Krystalle von reinem Methylaminplatinchlorid aus, wie sich leicht aus der charakteristischen Form derselben erkennen liefs. Oktaëder von Platinsalmiak waren unter denselben nicht vorhanden.

Es erhellt aus diesem Verhalten, daß das bei der Oxydation des Chelidonins in alkalischer Lösung gebildete Ammoniak erst secundär auftritt, da bei der Oxydation in saurer Lösung nur Methylamin nachzuweisen war.

Von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugte ich mich durch einen vergleichenden Versuch: ein Quantum bromwasserstoffsäures Methylamin, in der oben beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit oxydiert, lieferte reinen Platinsalmiak.

Eine Platinbestimmung des schon durch die Form sich kennzeichnenden Ammoniumplatinchlorids ergab 43,83 Proz. Platin.

Es hinterliefsen 0,2555 des Doppelzalzes beim Glühen 0,112 Platin = 43,83 Proz.

Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$
43,83 Proz.	43,93 Proz.

Auch bei dem Glühen des Chelidonins mit Natronkalk im Schnabelrohr bildet sich sowohl Ammoniak, als auch Metylamin, wie ich durch besondere Versuche feststellte.

Oxydation des Chelidonins durch Salpetersäure.

Bei der durch Salpetersäure bewirkten Oxydation des Chelidonins wurden von gut charakterisierten Produkten ebenfalls nur Oxalsäure, Methylamin und Kohlenstoffdioxid erhalten, daneben resultierte jedoch ein harzartiger, rother Körper (vielleicht eine Nitroverbindung), der sich indessen nicht näher kennzeichnen liefs. Mit Kalium- resp. Natriumhydroxyd lieferte letzterer eine prächtig karminrote Lösung.

Die Oxydation wurde in der Weise bewirkt, dafs das Alkaloid in starke Salpetersäure (spez. Gewicht 1,40) eingetragen, wobei sogleich lebhaft Kohlensäureentwicklung auftrat, diese Lösung hierauf längere Zeit gekocht und schliesslich im Wasserbade eingedampft wurde. Der harzartige, gelbrote Rückstand löste sich in Alkohol klar auf, Wasser entzog ihm reichliche Mengen Oxalsäure.

Beim Behandeln des wässrigen Auszuges mit Kalkmilch resultierte nur Methylamin.

Da bei den im Vorstehenden beschriebenen Oxydationsversuchen die Einwirkung der Agentien auf das Alkaloid eine sehr weitgehende ist, so untersuchte ich auch das Verhalten des Ferricyankaliums, eines schwächeren Oxydationsmittels, gegen Chelidonin in alkalischer Lösung, und zwar führte ich diesen Versuch hauptsächlich aus im Hinblick auf die Untersuchungen Polstorffs¹⁾ über die Oxydationsprodukte des Morphins, einer Base, die, wie ich schon oben andeutete, in mancher Beziehung eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Chelidonin zeigt.

Ferricyankalium wirkt jedoch auf Chelidonin nicht ein, weder in der Kälte noch beim Kochen.

Brom, welches bei einer grossen Anzahl von Alkaloiden Substitutionsprodukte liefert, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Chelidonin nicht ein.

In der Lösung von circa 1 g der Base in Chloroform rief schon ein Tropfen einer Lösung von Brom in Chloroform eine dauernde Gelbfärbung hervor, auch machte sich hierbei nicht die geringste Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar.

Auch Schwefelwasserstoff, welcher allerdings mit nur verhältnismässig wenigen Pflanzenbasen Verbindungen eingeht, reagiert nicht auf Chelidonin.

¹⁾ Archiv d. Pharm. 3. 17. 401. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1880, p. 86.

Aus einer alkoholischen, mit Schwefelammonium versetzten Lösung des Alkaloides schied sich dasselbe unverändert wieder aus.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chelidonin.

Von Bedeutung für die Kennzeichnung der chemischen Natur des Chelidonins mußte auch die Frage sein, ob in dem Molekül dieser Base durch Säureradikale vertretbare Hydroxylgruppen existieren, wie letzteres bei einer Reihe von anderen Alkaloiden, speziell dem Morphinum, an welches das Chelidonin in mancher Beziehung erinnert, festgestellt ist.

Zu diesem Zwecke liefs ich auf das bei 110 bis 120° getrocknete Chelidonin Essigsäureanhydrid im Überschuß etwa eine Stunde lang einwirken, und zwar durch Kochen am Rückflußkühler.

Es resultiert auf diese Weise eine braunrote, klare Lösung, die nach dem Eindampfen im Wasserbade bis zur völligen Vertreibung des überschüssigen Essigsäureanhydrides eine firnisartige Masse zurückläßt. Als das geeignetste Lösungsmittel für diesen Rückstand, behufs Gewinnung von Krystallen, erwies sich Methylalkohol. Aus der Lösung in letzterem Lösungsmittel schieden sich bei längerem Stehen kleine, glänzende, stark gefärbte Krystalle aus, welche noch einer zweimaligen Umkrystallisation unter Anwendung von Tierkohle bedurften, um farblos und zur Analyse geeignet zu resultieren.

Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 150° (unkorrig.). Die Krystalle erwiesen sich als wasserfrei.

Die Analysen, welche ich von dieser Verbindung, sowie von deren Platindoppelsalz und dem entsprechenden Benzoylderivat ausführte (Inauguraldissertation, Erlangen 1886), lieferten Werte, welche wohl untereinander, nicht aber bei Produkten verschiedener, unter den gleichen Bedingungen ausgeführter Versuche genügend übereinstimmten. Ich unterlasse es daher, mich schon jetzt über die chemische Natur des Reaktionsproduktes zwischen Chelidonin und Essigsäureanhydrid zu äußern. Herr F. Selle, welcher diese Untersuchungen fortsetzt, wird später hierüber berichten.
