Ueber die Alkaloide von *Dicentra pusilla* Sieb. et Zucc.

Von Y. Asahina,

Assistent am Pharmazeutischen Institut der Kaiserl. Universität
Tokyo (Japan).

(Eingegangen den 24. IV. 1909.)

Dicentra pusilla Sieb. et Zucc.¹⁾, ein zu den Fumariaceen gehörendes zierliches Kraut, wächst auf hohen Bergen Mittel- und Nordjapans. Wegen der Seltenheit und der lieblichen Gestalt dieser Pflanze, wird sie von den Pflanzensammlern begierig gesucht. Besonders wird sie von den Pilgern zu dem heiligen Berge „On-také“ in der Provinz Shinano als Universalmittel hoch geschätzt. Dort wird das getrocknete Kraut sehr teuer verkauft und kosten 30 mommé (= 112,5 g) lufttrockenes Kraut ca. 1 Yen (= ungefähr 2 M).

---

¹⁾ Diese Pflanze wurde neuerdings von Herrn T. Makino folgendermaßen identifiziert:

Dicentra peregrina (Rudolph).

Fumaria peregrina Rudolph. in Mém. Acad. Sc. Pétersb. I. (1803/6)
p. 379, tab. 19.

Capnorchis peregrina Kunze, Rev. Gen. Pl. I., p. 15.

Fumaria tenuifolia Ledeb. in Mém. Acad. Sc. Pétersb. V. (1815),
p. 550, n. 37.

Corydalis tenuifolia Pursh, Fl. Bor. Am. II. (1814), p. 462; Poir.
Suppl. V., p. 684.

Diclytra tenuifolia DC. Syst. II., p. 110, et Prodr. I., p. 126.

Diclytra lachenaliaeflora DC. Syst. II. (1821), p. 111, et Prodr. I.,
p. 126; Hook. Fl. Bor. Am. I., p. 36; Torr. et Gray, Fl. N.
Am. I., p. 68; Cham. et Schlecht. in Linnaea, I., p. 556.

Corydalis lachenaliaeflora Fisch. ex DC. Syst. II., p. 111.

Dicentra lachenaliaeflora Ledeb. Fl. Ross. I. (1842), p. 97.

Var. pusilla (Sieb. et Zucc.) Makino.

Dicentra pusilla Sieb. et Zucc. in Abhandl. Akad. Wiss. Münch.
IV., 2., p. 172, n. 280; Miq. Prol. Fl. Jap. p. 200; Franch. et
Sav. Enum. Pl. Jap. I., p. 28.

Nom. Jap. Koma-Kusa.

Hab. Japan, alpine region.

(The Tokyo Botanical Magazine Bd. 22, S. 162, No. 262, 1908.)

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Shimoyama, unternahm ich die Untersuchung, um zu prüfen, ob in dieser Pflanze irgend ein wirksamer Bestandteil enthalten ist, oder nicht.

Die Bestandteile der *Dicentra*-arten sind bisher nur wenig untersucht worden.

Battandier¹⁾ nahm an, daß er in *Dicentra formosa* durch Farbenreaktion das Protopin nachgewiesen habe. Gadamér²⁾ hatte in der Wurzel von *Dicentra spectabilis* etwa 1% Protopin aufgefunden. G. Heyl³⁾ hatte endlich *Dicentra formosa* näher studiert, und darin außer Protopin (Hauptalkaloid), noch drei wenig charakterisierte Alkaloide isoliert. Das erste dieser drei Alkaloide bildete grünlich gelbe Nadelchen, die, im Röhrchen erhitzt, von 186° ab erweichen und sich dann unter Schwärzung zersetzen. Das zweite dieser Alkaloide stellte glänzende, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 168,5—169° dar. Die Elementaranalysen dieser Base ergaben: C = 71,14, H = 6,42, N = 5,21%. Beide Basen gaben in Alkohol schwerlösliche Hydrobromide. Das dritte dieser Alkaloide stellte schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 142—142,5° dar, welche ein in Alkohol etwas leichter lösliches Hydrobromid gaben. Beim Reiben im dunklen Raum sollen sie mit prachtvollem, bläulichem Lichte phosphoreszieren.

Ich habe aus *Dicentra pusilla* eine neue Base, neben kleinen Mengen von Protopin, sowie einen, dem Quercetin nahe verwandten gelben Farbstoff isoliert. Der Schmelzpunkt und die Farbenreaktionen meiner Base stimmen in allen Einzelheiten mit dem von Heyl in *Dicentra formosa* aufgefundenen, bei 168° schmelzenden Alkaloide überein. Vier sorgfältig ausgeführte Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen und zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben im Mittel: C = 70,66%, H = 6,33%, N = 4,0%, woraus sich die Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ berechnen läßt. Diese Formel wurde durch die Analysen der Salze weiter bestätigt. Also ist die Base mit Papaverin, Hydroberberin und Canadin isomer. Ich habe sie *Dicentrin* benannt.

Vorprüfung.

Im Februar 1908 wurde mir eine kleine Menge getrocknetes Kraut von *Dicentra pusilla* zur Verfügung gestellt. Zunächst habe ich damit eine Vorprüfung ausgeführt.

¹⁾ Compt. rend. 1892, S. 1122.

²⁾ Apotheker-Zeitung 1901, S. 621.

³⁾ Arch. d. Pharm. Bd. 241, S. 313, 1903.

100 g zerschnittenes lufttrockenes Kraut nebst Blüten und Haarwurzeln wurden zu diesem Zwecke mit je 700 ccm Alkohol (95%) zweimal ausgekocht. Die vereinigten Auszüge wurden durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand wurde zur Sirupkonsistenz eingedampft. Das Extrakt betrug ca. 18 g. Zur weiteren Verarbeitung wurde dasselbe alsdann mit essigsäurehaltigem Wasser angerührt und der hierbei abgeschiedene harzartige Niederschlag durch Filtration beseitigt. Hierauf wurde das bräunlich gefärbte, klare Filtrat mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim völligen Verdunsten einen ca. 0,3 g betragenden, sirupartigen Rückstand, der sich beim Stehen mit sternförmig gruppierten feinen Nadeln durchsetzte.

Die Essigsäurelösung desselben gab mit mehreren Alkaloidreagentien Niederschläge und wirkte auf kleine Tiere giftig.

Die von Basen befreite wässrige Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und wiederum mit Aether behandelt. Die hierdurch erzielte ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten eine Spur eines gelben, krystallinischen Rückstandes, welcher sich in Alkalilauge mit intensiv gelber Farbe löste.

Darstellung der Alkaloide.

Das zerschnittene getrocknete Kraut von *Dicentra pusilla* wurde mit essigsäurehaltigem 95% igem Alkohol zweimal ausgekocht. Der Auszug wurde alsdann durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft. Das Extrakt wurde hierauf mit kaltem essigsäurehaltigem Wasser angerührt, wodurch ein reichlicher, harzartiger Niederschlag entstand. Derselbe wurde durch Filtration entfernt und das dunkelbraune saure Filtrat alsdann zweimal mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen eine nicht unbedeutende Menge Essigsäure, sowie eine kleine Menge gelber, nadelförmiger Krystalle welche besonders verarbeitet wurden.

Die wässrige Lösung wurde nunmehr durch Erwärmen von aufgelöstem Aether befreit und mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Die hierbei abgeschiedene flockige Substanz ging nach einiger Zeit in ein schmutzig grünlich-gelbes, pulveriges Sediment über. Dasselbe wurde, nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser, in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak wieder ausgefällt. Das Lösen in Essigsäure und Aus-

fällen mit Ammoniak wurde dreimal wiederholt und die schließlich abgeschiedene Base dann durch sofortiges Ausschütteln mit Aether gelöst. Aus der ätherischen Lösung schieden sich nach 24 stündigem Stehen weiße Krystallkrusten aus, welche aus winzigen, warzenförmigen Drusen bestanden. Dieselben erwiesen sich — besonders verarbeitet — als *Protopin*, wie dies schon aus der äußeren Beschaffenheit ersichtlich war.

Beim freiwilligen Verdunsten der vom *Protopin* abgetrennten ätherischen Lösung, die hauptsächlich *Dicentrin* enthielt, schieden sich an der Gefäßwandung gelblich-braun gefärbte, meist sternförmig gruppierte Prismen ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol gereinigt wurden. Aus der dunkel gefärbten, bläulich fluoreszierenden, ätherischen Mutterlauge schied sich schließlich eine dunkelbraune, schmierige Masse aus, die reichlich mit prismatischen Prismen und Warzen durchsetzt war.

Zur weiteren Reinigung und Trennung wurde das Alkaloidgemisch in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit starker Bromwasserstoffsäure schwach angesäuert, wobei sich die schwerer löslichen Bromhydrate krystallinisch ausschieden. Nach dem Absaugen wurden sie zunächst aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und hierauf die so gereinigten, schwach rötlich gefärbten, glänzenden Krystalle in Wasser suspendiert, mit Ammoniak zerlegt und die auf diese Weise in Freiheit gesetzte Base schließlich mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten ziemlich reines *Dicentrin* in Form von viereckigen Säulen. Die alkoholische dunkelbraune Mutterlauge der Bromhydrate war noch alkaloidhaltig, jedoch reichte die Menge zur weiteren Untersuchung nicht aus.

21 kg lufttrockenes Kraut lieferten ca. 30 g krystallisiertes, ziemlich reines *Dicentrin*, ca. 5 g *Protopin* und etwa 7 g gelbe Krystalle.

Protopin.

Das Rohalkaloid, welches sich aus Aether warzenförmig ausschied, schmolz bereits bei 199°. Zur Reinigung wurde es in wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und das auskrystallisierte Chlorhydrat alsdann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Hierauf wurde das Salz durch Ammoniak zerlegt und das freie Alkaloid abfiltriert. Die getrocknete Base wurde endlich aus einem Chloroform-Aethergemisch umkrystallisiert. Das *Protopin* schied sich hieraus in farblosen, glänzenden, derben,

körnigen Prismen ab. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 207° , übereinstimmend mit den Angaben von E. Schmidt und seinen Schülern.

Gadamer fand den Schmelzpunkt des aus *Dicentra spectabilis* isolierten Protopins bei $201\text{--}202^{\circ}$, ebenso konnte Heyl den Schmelzpunkt des von ihm aus *Dicentra formosa* erhaltenen Protopins, selbst durch vierfaches Umkrystallisieren, nicht erhöhen.

Farbenreaktionen:

Konzentrierte Schwefelsäure: farblos, gelb, violett, blau.

Erdmann's Reagens: farblos, gelb, rasch violettrot, endlich dunkelviolett.

Fröhde's Reagens: violett, rasch grünlich-blau, endlich tiefblau.

Mandelin's Reagens: violett, rasch grünlich-blau, endlich blau.

Salpetersäure (50%): farblos, gelb, braun.

Analyse.

0,2895 g Substanz lieferten 0,7192 g CO_2 und 0,1454 g H_2O .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5$:
C 67,78	67,95
H 5,57	5,42

Das Chlorhydrat verlor bei 100° kein Gewicht.

0,4110 g ergaben 0,1483 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{HCl}$:
Cl 8,92	9,10

Protopinplatinchlorid.

Zur Darstellung des Platinchloriddoppelsalzes wurde das Protopinchlorhydrat in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und alsdann mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt, wodurch sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag ausschied. Derselbe wurde abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet.

Ueber den Wassergehalt des Protopinplatinchlorids herrschen verschiedene Ansichten¹⁾. Tietz²⁾ fand bei Sanguinariapropotin 4 Mol. Wasser, wovon bei 100° nur 2 Mol. verjagt werden konnten. Dasselbe Resultat erhielt ich bei meinem Protopin.

¹⁾ Vergl. Makoshi: Arch. d. Pharm. Bd. 246, S. 399 (1908).

²⁾ Arch. d. Pharm. Bd. 231, S. 173 (1893).

Eigenschaften desselben hatte Herr Prof. Z i m b o in Tokyo die Güte mir folgendes mitzuteilen¹⁾:

Sehr stark doppelbrechende, glänzende, oft unebenflächige und nach der *c*-Achse prismatische Krystalle. Viele Luftporen sind oft parallel der Basisfläche angeordnet. Rhombisch-bisphenoidisch. Die eine Hälfte der Flächen vom Prisma (110) ist öfters breiter als die andere. Nelkenöl erzeugt deutliche, unregelmäßige, fünfseitige Aetzfiguren auf der Prismenfläche *m*, welche die Symmetrie der sphenoidischen Hemiedrie andeuten. Die Auslöschung auf denselben Flächen ist parallel. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (001). Beobachtete Flächen in den größeren, an beiden Enden ausgebildeten Krystallen sind *m* (110) und *p* (111). Flächenreicher sind aber die Endungen der kleineren, aus Aether erhaltenen Krystalle, welche nicht so vollständig entwickelt sind, wie diejenigen der ersteren.

Die Winkel wurden meistens durch Schimmelmessung bestimmt. Schärfere Kanten von *m* = ca. 75° , die Polkanten von *p* = ca. 108° .

$a:b:c$ ist gleich 0,7673:1,0000:0,4424.

Drehungsvermögen:

1. 0,4540 g zu 40 cem mit Chloroform aufgefüllt, lenkten im 1 dm-Rohr um $0,7^\circ$ nach rechts ab. Folglich $[\alpha]_D = 61,67^\circ$.
2. 0,5034 g zu 25 cem mit Chloroform aufgefüllt, lenkten im 1 dm-Rohr um $1,25^\circ$ nach rechts ab. Folglich $[\alpha]_D = 62,7^\circ$.

¹⁾ Dafür möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Z i m b o meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Elementaranalysen.

1. 0,3556 g ergaben 0,9224 g CO_2 und 0,2004 g H_2O .
2. 0,2252 g ergaben 0,5849 g CO_2 und 0,1296 g H_2O .
3. 0,2948 g ergaben 0,7638 g CO_2 und 0,1698 g H_2O .
4. 0,2966 g ergaben 0,7658 g CO_2 und 0,1694 g H_2O .
5. 0,2882 g gaben bei 753,2 mm Druck und 14° 9,8 ccm

Stickstoff.

6. 0,2526 g gaben bei 760,8 mm Druck und 15° 9,0 ccm Stickstoff.

	Gefunden:						Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$:
C	70,73	70,83	70,66	70,41	—	—	70,76
H	6,25	6,34	6,39	6,33	—	—	6,23
N	—	—	—	—	3,9	4,1	4,12

Dicentrinhydrochlorid.

Wird die alkoholische Lösung des Dicentrins mit Salzsäure neutralisiert, so scheidet sich eine gallertartige Masse aus. Um dieselbe zur Krystallisation zu bringen, wurde sie in verdünntem Alkohol heiß gelöst und die Lösung durch ein Faltenfilter rasch abfiltriert. Das Dicentrinhydrochlorid schied sich daraus in kleinen, fast farblosen, sechseitigen Blättchen ab. Es enthält kein Krystallwasser und ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

0,1942 g gaben 0,0702 g AgCl.

Gefunden:

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{HCl}$:

Cl 9,16

9,43

Dicentrinplatinchlorid.

Zur Darstellung des Dicentrinplatinchlorids wurde das Dicentrinhydrochlorid in heißem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt. Der entstandene amorphe Niederschlag war von gelblich-weißer Farbe und wurde allmählich krystallinisch.

Umkrystallisation des Doppelsalzes aus Wasser oder Alkohol ist fehlgeschlagen.

1. 0,2094 g exsikkatortrockene Substanz verloren bei 100° 0,0026 g an Gewicht.
2. 0,2128 g exsikkatortrockene Substanz verloren bei 100° 0,0026 g an Gewicht.
3. 0,2068 g bei 100° getrocknete Substanz hinterließen beim Glühen 0,0368 g Pt.
4. 0,2098 g bei 100° getrocknete Substanz hinterließen beim Glühen 0,0373 g Pt.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_3PtCl_4 + H_2O$:
H ₂ O	1,24	1,40	—	—	1,62
Pt	—	—	17,79	17,77	17,90 (wasserfrei)

Das Gold Doppelsalz wurde in gleicher Weise dargestellt, jedoch war dasselbe leicht zersetzlich, indem rasch Reduktion zu Gold eintrat.

Dicentrinhydrobromid.

Dieses Salz wird durch Neutralisieren von einer alkoholischen Lösung der Base mittels Bromwasserstoffsäure und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhalten. Schwach rötlich gefärbte Nadeln.

Dicentrinnitrat.

Wird die alkoholische Lösung des Dicentrins mit sehr verdünnter Salpetersäure neutralisiert, so scheidet sich schon während des Neutralisierens das schwerlösliche Nitrat krystallinisch aus. Das aus Wasser umkrystallisierte Nitrat bildete rötlich gefärbte, feine, filzige, wasserfreie Nadeln.

0,1914 g Substanz ergaben 0,4182 g CO₂ und 0,1004 g H₂O.

Gefunden: Berechnet für C₂₀H₂₁NO₄HNO₃:

C	59,51	59,67
H	5,81	5,51

Einwirkung von Jodmethyl auf Dicentrin.

Fein zerriebenes Dicentrin wurde mit einem Ueberschuß von Jodmethyl übergossen und zwei Stunden lang im kochenden Wasserbade in einer Druckflasche erhitzt. Dann wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert und der gelbliche, krystallinische Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach einiger Zeit schieden sich daraus farblose Blättchen ab, welche bei 217° schmolzen. Dieselben sind in heißem, verdünntem Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich. Die wässrige Lösung reagiert neutral und wird daraus durch Alkalilauge nichts gefällt. Beim Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure nahm das Gewicht der Verbindung allmählich ab, erreichte jedoch erst nach wochenlangem Stehen Gewichtskonstanz. Die so getrockneten Krystalle schmolzen bei 224° und verloren bei 60° nicht mehr merklich an Gewicht. Zur Jodbestimmung wurde die über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz benutzt.

1. 0,3054 g ergaben 0,1442 g AgJ.
2. 0,3828 g ergaben 0,1798 g AgJ.
3. 0,3302 g ergaben 0,1552 g AgJ.

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.	3.	$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_3J + H_2O$:
J 25,51	25,39	25,57	25,5

Das eine Mol. Krystallwasser ist in dem Dicentrinjodmethylat so fest gebunden, daß es ohne teilweise Zersetzung der Verbindung nicht ausgetrieben werden kann. Beim Erhitzen über 100° geht das wasserhaltige Jodmethylat in eine gelblich gefärbte, äußerst hygroskopische Substanz über.

Wird die wässrige Lösung des Dicentrinjodmethylats mit Silberoxyd erwärmt, so resultiert eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche beim Verdunsten als eine hornartige Masse zurückbleibt.

Nach obigen Beobachtungen möchte ich das Dicentrin als eine tertiäre Base ansprechen.

Methoxylbestimmung.

Die Methoxylbestimmung des Dicentrins wurde nach Z e i s e l ausgeführt; dieselbe ergab folgende Resultate:

1. 0,2838 g lieferten 0,3862 g AgJ.
2. 0,2040 g lieferten 0,2768 g AgJ.

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{15}NO_3(OCH_3)_2$:
CH ₃ O	17,95	17,90	18,28

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dicentrin.

1,5 g Dicentrin wurden mit 0,5 g entwässertem Natriumacetat und 15 cem Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen versetzt und das Gemisch etwa zwei Stunden lang im Paraffinbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in Eiswasser eingetragen und das Gemisch mit Natriumbikarbonat neutralisiert. Der ungelöst gebliebene Niederschlag wurde in Chloroform gelöst, die Lösung dann mit Alkohol überschichtet und zur Krystallisation beiseite gestellt. Es wurden hierbei farblose Blättchen vom Schmp. 202° erhalten, welche in Aether, Alkohol und Essigäther schwer löslich, in Chloroform sehr leicht löslich waren. In Wasser und in verdünnten Säuren ist das Produkt kaum löslich und reagiert die alkoholische Lösung desselben neutral. Beim Kochen mit alkoholischem Kali erleidet dasselbe keine Veränderung und lassen sich daher die bei 202° schmelzenden Krystalle wieder gewinnen.

1. 0,2054 g Substanz lieferten 0,5238 g CO₂ und 0,1154 g H₂O.
2. 0,2568 g Substanz lieferten 0,6524 g CO₂ und 0,1440 g H₂O.

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$C_{20}H_{20}(C_2H_3O)NO_4$:
C	69,54	69,28	69,29
H	6,23	6,22	6,03

Obwohl die gefundenen Zahlen mit der Formel eines Monoacetyldicentrins übereinstimmen, dürfte die Substanz doch kaum als ein solches anzusprechen sein.

Wie oben erwähnt ist, hatte das Acetylderivat seine basische Eigenschaften völlig eingebüßt, und durch Kochen mit Kali wurde es nicht verseift.

Ob in demselben ein Kondensationsprodukt von je 1 Mol. Dicentrin und Essigsäure unter Austritt von Wasser vorliegt, werden die weiteren Untersuchungen lehren.

Aehnlich verhält sich das Hydrastin. Durch Kochen von Hydrastin mit Acetylchlorid (nicht aber Essigsäureanhydrid) erhielten E. Schmidt und W. Kerstein¹⁾ einen Körper, welcher zwar die Zusammensetzung eines Monoacetylhydrastins besaß, jedoch konnte daraus durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure keine Essigsäure abgespalten werden.

Gelbe Krystalle.

Die zunächst durch Ausschütteln mit Aether aus dem essigsauren Auszug des Extrakts erhaltenen Rohkrystalle waren sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zur Reinigung wurden sie aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildete mattgelbe, feine Nadeln, welche gegen 290° ohne zu schmelzen verkohlen.

Die alkoholische Lösung derselben wird durch Eisenchlorid grünlich-braun gefärbt. Bleizucker erzeugt einen orangegelben Niederschlag. Bleiessig ruft eine rotbraune Fällung hervor. In Alkalilauge, sowie in Ammoniakwasser löst sich die Substanz mit intensiv gelber Farbe.

Bei 120° verloren die Krystalle nichts an Gewicht.

1. 0,1854 g ergaben 0,4116 g CO₂ und 0,0670 g H₂O.
2. 0,1964 g ergaben 0,4346 g CO₂ und 0,0736 g H₂O.
3. 0,1503 g ergaben nach Zeisel's Methode 0,0985 g AgJ.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	C ₁₅ H ₉ (OCH ₃)O ₆ :
C	60,54	60,35	—	60,75
H	4,01	4,10	—	3,76
CH ₃ O	—	—	8,64	9,81

Nach den vorstehenden analytischen Daten scheint die fragliche gelbe Substanz ein Monomethylquercetin zu sein. Zur weiteren Identifizierung wurde das Acetylderivat desselben dargestellt.

¹⁾ Arch. d. Pharm. Bd. 228, S. 65 (1890).

Acetylderivat. 2 g gelber Krystalle wurden mit 2 g entwässertem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen zwei Stunden lang gekocht und das Produkt dann in Wasser eingegossen. Der entstandene grauweiße Niederschlag wurde abfiltriert und aus heißem absolutem Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Nach dem Erkalten wurde das Filtrat mit glänzend weißen, asbestähnlichen, filzigen Nadeln angefüllt. Dieselben waren krystallwasserfrei und schmolzen bei 197—199°.

0,1688 g ergaben 0,3662 g CO₂ und 0,0650 g H₂O.

Gefunden:

Berechnet für C₁₆H₈(C₂H₃O)₄O₇:

C 59,16

59,50

H 4,26

4,13

Perkin und Hummel¹⁾ haben aus *Cheiranthus cheiri* einen gelben Farbstoff von der Zusammensetzung C₁₆H₁₂O₇ isoliert. Derselbe erwies sich als ein Monomethylquercetin. Da diese Verbindung mit dem Rhamnetin, einem schon damals bekannten Monomethylquercetin, nicht identisch war, wurde dasselbe Isorhamnetin genannt. Perkin und Pilgrim²⁾ haben später auch in *Delphinium zaili* Isorhamnetin nachgewiesen.

Nach Perkin bildet das Isorhamnetin gelbe Nadeln, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. In Alkalilauge löst es sich mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, und wird durch Bleizucker in derselben ein orangeroter Niederschlag hervorgerufen. Das Acetylderivat bildet eine weiche, schwammige Masse, welche aus filzigen Nadeln besteht. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 195—196°.

Diese Eigenschaften des Isorhamnetins stimmen ziemlich gut mit denen des von mir in *Dicentra pusilla* entdeckten gelben Farbstoffes überein.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Shimoyama, sowie Herrn Prof. Dr. D. Takahashi, welcher mir mit großer Liebenswürdigkeit das kostbare Rohmaterial in großer Menge überließ, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

T c k y o, März 1909.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 69, 1568.

²⁾ Journ. chem. Soc. 73, 269.