47. Ueber das Carpaïn, das Alkaloid der Blätter von *Carica Papaya* L.*)

von Dr. J. J. L. van Ryn, Apotheker aus Venlo.

(Eingegangen den 24. I. 1893.)

Nachstehende Arbeit wurde im Oktober 1891 auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. P. C. Plugge im Pharmaceutisch-chemischen Laboratorium zu Groningen begonnen und im Sommer 1892 unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Schmidt im Pharmaceutisch-chemischen Institut zu Marburg fortgesetzt und beendet. Der grösste Teil meiner Zeit in Groningen wurde durch die mühsame Darstellung des Carpaïns beansprucht, wogegen in Marburg die eingehenden chemischen Untersuchungen stattfanden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Plugge zu Groningen, welcher meiner Arbeit stets ein reges Interesse zu teil werden liess, sowie Herrn Prof. E. Schmidt zu Marburg, welcher mich mit grosser Liebenswürdigkeit bei der Erreichung meines Zieles unterstützte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Das für meine Arbeit notwendige Rohmaterial erhielt ich vom Niederländischen Botanischen Garten zu Buitenzorg auf Java. — Ich spreche dafür dem Director desselben, Dr. Treub und dem Chemiker Dr. M. Greshoff für die grosse Bereitwilligkeit, mit der sie meinen Wünschen Rechnung trugen, meinen verbindlichsten Dank aus. Im Besonderen danke ich hier Dr. Greshoff, welcher mir beim Sammeln der Litteratur-Angaben und sonstiger Einzelheiten freundlichst zur Seite stand.

Da die Litteratur über den Melonenbaum ziemlich zerstreut und teilweise sehr schwer zugänglich ist, so ist es vielleicht nicht überflüssig, an dieser Stelle zunächst eine kurze Uebersicht über die pharmakognostischen Daten, welche auf diese Pflanze Bezug haben, zusammen zu fassen.

Carica Papaya L. [*Papaya vulgaris* A. DC.; *Papaya sativa* Tussac, *Carica Mamaja*, Vellero; *Carica hermaphrodita* Blanco] ist die am meisten bekannte Spezies des Geschlechtes *Carica* (Abteilung *Eupapaya* A. DC.)

*) Auszug aus des Verfassers Inaugural-Dissertation. Marburg 1892.

aus der Familie der Caricaceae Dümortier {Papayaceae Martius, A. DC.} und der Reihe der Passiflorinae. Sie ist einheimisch in Südamerika, jedoch ist sie schon seit längerer Zeit nach Indien übergeführt. Der Melonenbaum ist ein schöner, rasch wachsender, meist unverästelter Baum, von palmenartigem Habitus mit handförmig getheilten Blättern, der bis 20 Fuß hoch wird, und innerhalb von vier Jahren erwachsen ist. Der Stamm ist nur bei den Zwitterbäumen verästelt.

Die männlichen Blüten bilden mehrere Fuß lange Rispen, die in den Achseln der, eine schöne Laubkrone bildenden Blätter entspringen. Der weibliche Blütenstand ist kurz und meist dreiblumig. Die Blumenkrone der männlichen Blüten ist verwachsenblättrig, trichter- oder glockig-röhrenförmig, bläselgelb, auch weißgefärbt, wohlriechend: schwach jasmínähnlich.

Die Stamina sind in der Zehnzahl vorhanden, abwechselnd mit kürzeren oder längeren Filamenten versehen. Das Fruchtknoten-Rudiment ist in der männlichen Blüte stets vorhanden, in seinem unteren Teile aber nie weiter differenzirt. Es hat die Gestalt eines conischen, von einigen Gefäßbündeln durchzogenen Zapfens, der nach oben hin in einen ziemlich langen, gut ausgebildeten Griffel ausläuft. Noch sei bemerkt, daß die Antheren der Stamina ein stark hervortretendes Connectiv haben.

Bei den weiblichen Blüten, welche viel größer sind, als die männlichen, ist die Blumenkrone ebenfalls verwachsenblättrig; dieselbe ist aber fast bis an die Basis eingeschnitten. Bei den Zwitterblüten ist die Form der Krone verschieden, meist ist sie jedoch ebenfalls tief eingeschnitten. Inmitten der weiblichen sowohl, als der Zwitterblüten steht der lang cylindrige, oberwärts etwas angeschwollene Fruchtknoten, dessen Spitze die Insertion der Stamina ziemlich weit überragt und in fünf beinahe sitzende, narbentragende Griffelschenkel ausläuft; letztere sind tief gegabelt und erscheinen an den Aesten unregelmäßig buchtig eingeschnitten. Die Frucht ist zusammengesetzt aus fünf Fruchtblättern, die mit einander zu einer melonenförmigen, fleischigen Frucht verwachsen sind. Im Innern sind die Früchte mit einer fleischigen, mehlreichen Pulpa versehen, in der Scheidewände oder sonstige Differenzirungen nicht mehr unterschieden werden können. Dieser Pulpa sind die Samen regellos eingelagert.

Anatomisch ist merkwürdig, daß der bis 20 Fuß hohe Papayabaum fast kein Holz besitzt. Die Rinde ist nach Angabe von Peckolt¹⁾ zwar holzig und faserig, jedoch leicht zu schneiden, darunter befindet sich eine fingerdicke, krautartige Substanz, ähnlich wie ein Kohlstrunk; alles Übrige ist hohl, hat jedoch an den Ringeln Scheidewände, wie Bambus, die aber sehr porös und leicht zu durchstoßen sind.

¹⁾ Dr. Th. Peckolt: *Carica Papaya* L. und *Papayotinum*. Zeitschr. d. Allg. Oest. Apoth.-Ver. 1879. S. 361.

Untersuchungen von Karsten¹⁾ und Rüger²⁾ haben erwiesen, daß allerdings im anatomischen Sinne Holz vorhanden ist, das Parenchym überwiegt aber so sehr und die Verdickung resp. Verholzung der Xylem-Elemente ist eine so geringe, daß von einem eigentlichen Holze nicht die Rede sein kann. Die jüngeren Stämme und die Spitze der älteren bis zum Durchmesser von 8–10 cm sind noch gänzlich mit Gewebe gefüllt; später wird das parenchymatische Markgewebe entweder gänzlich resorbiert, oder es bleiben, den Blattknoten entsprechend, einzelne Lamellen dieses parenchymatösen Gewebes mehr oder minder lange stehen.

Die verschiedenen Organe, sowohl das primäre Rindenparenchym, als auch der Gefäßbündelkörper, führen anastomosierende Milchröhren, welche gegliedert sind und deren jedes System der verschiedenen Gewebe mit einander in Verbindung steht. Wie E. Schmidt³⁾ beschreibt, sind die Milchröhren der *Carica Papaya* entstanden durch Verschmelzung, nach welcher aber noch ein Wachstum bis um das 180fache der vorhandenen Länge stattfindet. In dem Plasmaschlauch lassen sich die Kerne deutlich wahrnehmen; diese weichen durch ihre Kleinheit, ihr fast homogenes Aussehen und das Fehlen von Kernkörperchen von normalen Kernen ab.

Eigentümlich ist, daß einzelne, einem Hauptstamme angrenzende Zellen, anscheinend ganz spät, die Verschmelzung mit dem Milchröhrensystem eingehen. Diese Zellen sind kleiner, als die benachbarten Parenchymzellen und verschmelzen meist nur an der dem Hauptstamme zugewandten Seite. Die Grenzen der einzelnen Glieder gegen den Hauptstamm und unter einander bleiben leicht kenntlich.

Ueber das wahre Vaterland des Melonenbaumes ist viel gestritten, bis zuletzt vom Grafen von Solms-Laubach die Meinung ausgesprochen wurde, *Carica Papaya* sei ein Bastard von anderen Spezies der *Carica* und sei ursprünglich in Amerika heimisch. Dieser Ausspruch fand eine besondere Stütze, als von Solms⁴⁾ nachgewiesen hatte, daß die Formen *Correae* und *Forbesii* der *Carica Papaya*, von welchen die erste nur in Amerika, die zweite nur in Ostindien vorkommt, durch die Kultur ineinander übergeführt werden können.

¹⁾ Dr. H. Karsten: Der anatomische Bau des Stammes der *Carica Papaya* L. Zeitschr. d. Allg. Oest. Apoth.-Ver. 1879. S. 479.

²⁾ Rüger: Beiträge zur Kenntnis der Gattung *Carica*. Inaug.-Diss. 1887. Erlangen.

³⁾ Ueber die Plasmakörper der gegliederten Milchröhren. Bot. Zeitg. 1882. p. 471.

⁴⁾ H. Graf zu Solms-Laubach: Die Heimat und der Ursprung des kultivierten Melonenbaumes. Bot. Zeitg. 1889. S. 709.

Im Jahre 1888 jedoch hat J. J. van Oostersee¹⁾ in einer Abhandlung über Carica Papaya zu beweisen versucht, daß dieser Baum auch in Indien einheimisch ist.

van Oostersee weist namentlich nach, daß die Chinesen bei ihrem Besuch auf Java schon vor der Entdeckung Amerikas den Melonenbaum dort gefunden haben. Weil die Abhandlung von van Oostersee, wie es mir scheint, in Europa nicht die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, sei es mir gestattet, Einiges daraus übersetzt hier anzugeben:

„So liefert z. B. die Geschichte von China während der ersten Sung-Dynastie 960—1279 n. Chr. verschiedene merkwürdige Besonderheiten: „hierunter werden z. B. genannt als von chinesischen Reisenden in Java „gefunden: mukwa (Baummelone — papaya) Pfeffer u. s. w.

„Es kann also angenommen werden, daß der Melonenbaum in „Ost-Indien ebenso gut wie in Amerika einheimisch ist. Auch in der „Ansicht, daß derselbe überall in den Tropen vorkomme, sind wir einen „bedeutenden Schritt weiter gekommen, nachdem bekannt geworden ist, „daß die Papaya in Südchina überall vorkommt, ohne daß irgendwo „ein Anhalt besteht, daß eine Importation von Aufsen anzunehmen ist.

Als Anmerkung zu diesen Zeilen findet man weiter:

„Aufmerksamkeit verdient hier auch, daß die vor einiger Zeit importierte südamerikanische Papaya-Varietät (Riesenpapaya genannt), „einen von allen javanischen Varietäten abweichenden Geschmack „besitzt.

Weiter führt van Oostersee noch ein Schreiben an von Herrn Groeneveldt:

„Meine Untersuchung über die Frage: Ist die Papaya in China „einheimisch? hat länger gedauert, als erwartet wurde, weil ich fort- „während negative Resultate fand. „Diese negativen Resultate geben „jedoch einen positiven Erfolg. In der Geschichte der Tang-Dynastie „613—906 n. Chr. wird von dem Papaya (chinesisch moekwa d. h. Baum- „melone) auf Java gesprochen, ohne jede nähere Erklärung, gleich als „sollte der Melonenbaum bei den Chinesen ganz bekannt sein.

„Weiter habe ich ein Buch aus dem fünften Jahrhundert mit „Namen: Beschreibung von Bäumen und Pflanzen der südlichen Länder, „womit hier besonders Annam und Cambodja gemeint sind; in diesem „Buche wird Alles behandelt, was in China nicht vorkommt und somit „Erklärung bedarf. Von der Papaya wird jedoch darin nichts erwähnt.

„Im Übrigen wird in allen Büchern wie auch Wörterbüchern und „Encyclopädien, in welchen ich über die Frucht habe nachschlagen „können, immer davon gesprochen, als von einer ganz bekannten Pflanze, „so daß kein Grund vorliegt, an einen exotischen Ursprung zu denken.

¹⁾ J. J. van Oostersee: Bydrage tot de kennis van den Carica Papaya. Tydschrift voor Land en Tuinboun in Nederlandsch Oost-Indie. 1888. No. 6.

„Jedenfalls ergibt sich aus dem vorher Gesagten genügend, daß der Gedanke, die Frucht des Melonenbaumes sei von den Europäern in Ostasien eingeführt, ganz unhaltbar erscheint.

Weiter weist van Oostersee noch auf die großen Verschiedenheiten in den Volksnamen des Papayas hin. Nach allem diesem scheint es auch mir sehr wahrscheinlich, daß *Carica Papaya* in Ostindien heimisch ist.

Die einzelnen Pflanzenteile der *Carica Papaya* haben bei den verschiedenen Völkern vielerlei Anwendung gefunden.

Letzteres tritt deutlich hervor aus folgendem Fragment aus „Plantenkundig woordenboek voor Nederlandsch Indië door Filet“, S. 49, welches ich hier wörtlich übersetzt wiedergebe:

„Der Papayabaum wird überall wegen seines arzneilichen und wirtschaftlichen Nutzens angepflanzt. Die nach Zitwer riechende Wurzel wird bei Blasen- und Nierenleiden angewendet; der Saft aus dem Stamme und den Blattstielen gegen Impetigo. Die Blätter sind sehr bitter und wirken als Laxans; dieselben werden als Gemüse sehr gern gegessen und gelten für Pferde als gutes Heilmittel. Die männlichen Blüten ist man in Essig eingelegt, die Früchte unreif als Gemüse (letzteres schmeckt nach Möhren), reif zum Nachtisch; sie besitzen erfrischende, schwach laxierende Eigenschaften. Die Samen schmecken kressenartig scharf und wirken als Anthelminticum.

Nach den Beschreibungen von anderen Autoren giebt man den Milchsaft in kleinen Dosen gegen Wurmbeschwerden. Die frischen Blätter benutzten schon die Indianer seit undenklichen Zeiten, indem sie das Fleisch damit einhüllten, um es mürbe und schmackhaft zu machen, ferner als Waschmittel zum Reinigen der Wäsche und den Brei als cataplasma gegen unreine Wunden.

Der Melonenbaum wurde jedoch erst seit den letzten 15 Jahren von mehr Interesse für den Europäer, seitdem aus den Arbeiten von Wittmack und von G. C. Roy hervorgegangen ist, daß der Milchsaft der *Carica Papaya* eine pepsinartige Substanz enthält, welche sich daraus als weißes Pulver abscheiden läßt. Dieses Ferment erhielt den Namen Papayotin oder Papain.

Die ersten chemischen Untersuchungen über die Bestandteile des Melonenbaumes wurden von Th. Peckolt (Zeitschrift d. A. Oest. Apoth.-Ver. 20. Aug. 1879) ausgeführt. Als Material für seine Arbeiten verwendete dieser Forscher das frische Fruchtfleisch und den Samen, später auch den Milchsaft, die grünen Blätter und die unreifen Früchte. Diese Untersuchungen waren namentlich auf das im Milchsaft des Melonenbaumes vorkommende Papayotin gerichtet. Peckolt beschrieb es als ein amorphes, schneeweißes, nicht hygroskopisches,

geruchloses Pulver von süßlichem, schwach salzigem, etwas zusammenziehendem Geschmacke. Weiter wurden von ihm, neben verschiedenen Extraktivstoffen gefunden:

- 1) Caricafettsäure, eine krystallisierte Fettsäure;
- 2) Papayaöl, ein Öl von dunkelbrauner Farbe;
- 3) Papayasäure, eine nicht krystallisierbare Säure;
- 4) Papayaharzsäure, eine Harzsäure.

Wittmack und Roy stellten später aus dem Milchsaft des Melonenbaumes ein Produkt dar, welches identisch war mit dem Papayotin; diese Forscher wiesen jedoch zuerst auf die pepsinartige Wirkung desselben hin. Das Papayotin ist seitdem Gegenstand vieler chemischen und physiologischen Untersuchungen gewesen und wird jetzt ziemlich viel als Arzneimittel verwendet.

Im August 1889 wurde alsdann von M. Greshoff¹⁾ im chemischen Laboratorium von „s Lands Plantentuin“ in Buitenzorg, Java, aus den Blättern der *Carica Papaya* ein Alkaloid dargestellt, das er Carpaïn nannte. Den Namen dieser Base leitet Greshoff in der Weise ab, daß er von den beiden Wörtern des Pflanzennamens die ersten Silben zusammenfügte. Dieses Alkaloid findet sich hauptsächlich in den Blättern des Melonenbaumes, nicht oder doch nur sehr wenig dagegen in den Früchten, in den Samen, in der Stammrinde, in dem Holz und in den Wurzeln desselben.

Das Carpaïn wird von Greshoff beschrieben als ein gut krystallisierendes und gut zu definierendes Alkaloid von sehr bitterem Geschmacke. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°. Dasselbe wirkt nicht stark giftig, beeinflusst jedoch namentlich die Herzthätigkeit.

Später ist das Carpaïn von dem Chemiker der chemischen Fabrik von Merck untersucht und für dasselbe die Formel $C_{14}H_{27}NO_2$ aufgestellt worden. Als Schmelzpunkt wird auch hier 115° C. angegeben, und übrigens das Carpaïn als Ersatz für Digitalis empfohlen. Weitere Angaben liegen bisher über das Carpaïn in der Litteratur nicht vor, es schien daher von Interesse zu sein, dieses Alkaloid, soweit es das sehr schwierig zu beschaffende Material ermöglichte, einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

¹⁾ Eerste Verslag van het onderzoek naar de Plantenstoffen van Nederlandsch-Indie.

Darstellung des Carpaïns.

Von Greshoff wurde zur Darstellung des Carpaïns das Stas'sche Verfahren angewendet und zu diesem Zwecke die fein gepulverten trockenen Papayablätter nach zwei mal 24 stündiger Digestion mit saurem Alkohol, mit reinem Alkohol perkoliert, die Perkolate zur Extraktkonsistenz eingedampft und die so gewonnene Masse mit saurem Wasser extrahiert.

Die auf diese Weise gewonnenen Flüssigkeiten wurden hierauf zunächst sauer, später alkalisch wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Greshoff erzielte nach diesem Verfahren eine sehr gute Ausbeute an Carpaïn. Bei meinen Versuchen nahm ich jedesmal eine Menge Papayablätter nach folgenden Methoden in Arbeit:

1) 2 Kilo nach dem von Greshoff angegebenen Verfahren. Ausbeute sehr befriedigend, 0,08 Proz.

2) 2 Kilo trockener gepulverter Papayablätter wurden mit 10 Liter Wasser und 50 g Essigsäure erwärmt und mehrere Stunden stehen gelassen, die Masse alsdann ausgepresst und die so erhaltene Flüssigkeit bis zur Extraktstärke eingedampft. Dieses Extrakt wurde hierauf öfters mit Alkohol extrahiert, was jedoch nur sehr schwierig ausführbar war, da das Extrakt sich zu einem dicken, harzartigen Klumpen zusammenballte, der kaum mehr zu extrahieren war. Als ein weiterer Uebelstand dieses Verfahrens erwies sich der Umstand, daß die zu erschöpfende Extraktmasse eine sehr große war. Diese Methode wurde daher als unzuverlässig verlassen, umsomehr als die Ausbeute nur gering, 0,03 Proz., war.

3) 2 Kilo gepulverter trockener Papayablätter wurden mit 4 Liter Alkohol und 3 Liter Wasser während acht Tagen in steinernen Gefäßen nach Zufügung von 60 g Essigsäure maceriert, die Mischung alsdann koliert, die eingedampfte Flüssigkeit hierauf mit Alkohol extrahiert, der hierbei verbleibende Rückstand wieder mit saurem Wasser aufgenommen. Alsdann wurde die hierbei erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit mit einem Ueberschuß von Bleiessig ausgefällt, um soviel wie möglich die anwesenden Extraktivstoffe zu entfernen. Der entstandene schmutziggelbe Niederschlag wurde durch Filtrieren entfernt und durch das klare Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Bleis so lange Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, als noch ein Niederschlag entstand. Der Niederschlag von Schwefelblei wurde alsdann abfiltriert und das klare, nur noch gelb gefärbte Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs eingedampft. Die so gewonnene und konzentrierte wäßrige Lösung wurde nun erst sauer, später alkalisch mit Aether ausgeschüttelt. Das Extrahieren des

wässerig-alkoholischen Extrakts war jedoch auch hier sehr mühsam. Die Ausbeute betrug 0,04 Proz.

4) Das Greshoff'sche Verfahren wurde ohne Anwendung von Säure benutzt. Die Ausbeute betrug 0,07 Proz.

5) Die getrockneten und gepulverten Papayablätter wurden mit ammoniakalischem Alkohol übergossen und nach zweitägiger Digestion mit Alkohol perkoliert.

Die hierbei erhaltenen Flüssigkeiten wurden weiter, wie bei 1, verarbeitet. Die Ausbeute betrug 0,03 Proz.

Die Methoden 1 und 4 erwiesen sich somit als die zweckentsprechendsten, da sie die besten Ausbeuten lieferten und die Bearbeitung sehr bequem war. Da ich jedoch nicht im Stande war, grosse gläserne Perkolatoren (Metall konnte ich bei Anwendung der ersteren Methode nicht gebrauchen), die zur Bearbeitung grosser Mengen von Blättern jedenfalls gute Dienste geleistet hätten, zu erhalten, so zog ich letztere Methode vor. Infolgedessen wurde zur Darstellung des Carpaïns verfahren, wie folgt:

Zwei galvanisierte eiserne Deplakatoren, von denen jeder etwa $12\frac{1}{2}$ k fafste, wurden mit grobem, trockenem Pulver der Blätter von *Carica Papaya* gefüllt und mit so viel ammoniakalischem Alkohol übergossen, daß die Flüssigkeit über der Masse stehen blieb. Hierauf wurden die gefüllten Apparate während 8—10 Stunden im Wasserbade auf etwa 60° C. erwärmt und alsdann noch 2—3 Tage stehen gelassen. Die hierdurch erzielten dunkelgrün gefärbten Auszüge liefs ich hierauf ablaufen und deplazierte so lange mit Alkohol, bis die ablaufende Flüssigkeit kein Alkaloid mehr enthielt. Die gesamten Flüssigkeiten wurden alsdann bis zur dünnen Extraktstärke abdestilliert und der Rückstand mit saurem Wasser gemischt. Es entstand hierbei ein schmutzig-grüner, fettiger Niederschlag, der grösstenteils aus Chlorophyll bestand, sich aber durch Filtrieren nicht entfernen liefs. Die trübe Flüssigkeit wurde daher hiernach so lange bis zum Kochen erhitzt, als noch Alkohol anwesend war. Nach dem völligen Erkalten schied sich an der Oberfläche eine dicke, fettige, alles Chlorophyll enthaltende Schicht ab, die leicht mittelst eines Löffels von der darunter befindlichen klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit zu trennen war. Die chlorophyllhaltige Schicht wurde alsdann nochmals mit saurem Wasser ausgekocht. Beim Verdünnen der so erhaltenen wässerigen Flüssigkeit entstand abermals ein starker Niederschlag, welcher mittelst Filtrieren sich nicht entfernen liefs. Infolgedessen wurden die gesamten wässerigen Flüssigkeiten mit soviel Wasser verdünnt, daß keine weitere Trübung mehr entstand, und hierauf ohne Weiteres bis zum Kochen erhitzt.

Beim Erkalten klärte sich die Flüssigkeit völlig, es hatte sich jedoch nicht, wie erwartet wurde, eine fettige Schicht an der Oberfläche abgeschieden, dagegen befand sich auf dem Boden des Gefäßes eine feste, harte, zerbrechliche harzartige Schicht, die sich leicht herausnehmen und zu einem schwarzbraunen Pulver zerreiben liefs. Dieses wurde zu späterer Untersuchung aufbewahrt. Die obenstehende Flüssigkeit wurde durch Dekantieren von der harzartigen Schicht getrennt. Die auf diese Weise gewonnene dunkelbraune, saure, wässerige, alkaloidhaltige Flüssigkeit wurde hierauf bis zur sehr dünnen syrupartigen Konsistenz eingedampft und alsdann mit Äther ausgeschüttelt, um Farbstoffe und sonstige Verunreinigungen zu entfernen. In den hierbei in Lösung gegangenen Substanzen liefs sich kein Carpaïn nachweisen. Hierauf wurde das Extrakt mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der bei der dritten Ausschüttelung erhaltene Äther liefs bereits bei der Verdunstung kein Alkaloid mehr zurück. Bei dem angegebenen Verfahren erhielt ich eine nur gelb gefärbte ätherische Carpaïnlösung, die beim Verdunsten direkt schöne, nur wenig gefärbte, aber gut ausgebildete Krystalle hinterliefs. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren dieses Rohalkaloids aus Äther und später aus absolutem Alkohol erhielt ich ohne Schwierigkeiten schöne, weisse Krystalle des reinen Carpaïns. Bemerkenswert ist, dafs die wässrigen Flüssigkeiten beim Schütteln sehr stark schäumten, ein Verhalten, welches wohl auf die Anwesenheit eines saponinartigen Körpers hinweist. Hierauf beruht auch wohl der Gebrauch, welchen die Indianer von den frischen Blättern machen, indem sie dieselben als Waschmittel zur Reinigung der Wäsche verwenden.

In den Arbeiten über Saponin nennt Kruskal¹⁾ unter den saponinhaltigen Pflanzen auch *Carica Papaya*.

Leider ging bei dieser Darstellung durch Zufälligkeiten viel Material verloren, da das Verarbeiten dieser grossen Mengen an Rohmaterial in einem nicht dafür eingerichteten Lokal geschehen musste. Abgesehen hiervon war die Ausbeute nicht so gross, als sie hätte erwartet werden können, eine Thatsache, die wohl dadurch zu erklären ist, dafs bei den empfangenen Papayablättern sehr viele alte waren. Aus den Untersuchungen von Greshoff geht hervor, dafs sehr junge Blätter 0,25 Proz., alte Blätter jedoch nur 0,07 Proz. Alkaloid enthielten. Im Ganzen erhielt ich daher aus 80 k Papayablättern nur 60 g Carpaïn.

¹⁾ Arbeiten aus dem Pharmacologischen Institute zu Dorpat. Herausgegeben von Kobert.

Eigenschaften des Carpaïns.

Das Carpaïn ist ein durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnetes Alkaloid von sehr bitterem Geschmacke. Die Krystalle bilden wasserhelle, stark glänzende, farblose Prismen, welche dem monoklinen System angehören. Es gelang mir nicht, die von Greshoff beschriebenen Nadeln zu erhalten. Nach Greshoff läßt sich der bittere Geschmack noch sehr deutlich wahrnehmen bei einer Verdünnung von 1 : 100 000. Das Carpaïn ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Chloroform, in Alkohol und in den meisten ähnlichen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung färbt rotes Lackmuspapier blau, verhält sich aber indifferent gegenüber Phenolphthaleïn.

Schmelzpunkt des Carpaïns. Als Schmelzpunkt des Carpaïns wurde der Punkt des beginnenden Schmelzens in einem Kapillarröhrchen angesehen. Nach mehreren Bestimmungen fand ich als solchen $119,5^{\circ}$ C. Für den herausragenden Teil des Thermometers brachte ich nach den Tabellen von Rimbach (E. Rimbach, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, 22. Jahrg., S. 3072) eine Korrektion an von $+ 1,5^{\circ}$ C. Hiernach ergibt sich als korrigierter Schmelzpunkt von Carpaïn 121° C. Da dieser Schmelzpunkt wesentlich abweicht von dem von Greshoff und Merck angegebenen (115° C.) wurden zur Kontrolle einige Bestimmungen in der Weise ausgeführt, daß das Thermometer bis über 125 in ein Paraffinbad eintauchte und durch eine Rührvorrichtung dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur im Bade überall die gleiche war, eine Korrektion war also hier überflüssig. Als Punkt des beginnenden Schmelzens wurde auch hier 121° C. gefunden.

Das geschmolzene Carpaïn bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, welche beim Erkalten bei etwa 90° C. zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt. Beim weiteren Erhitzen im Capillarröhrchen fängt die Flüssigkeit an, sich zu bräunen, gleichzeitig sublimiert jedoch ein Teil des Alkaloids in Gestalt von farblosen Nadeln.

Wird eine kleine Menge des Alkaloids in einem trockenen Reagenrohr erhitzt, so tritt Verkohlungen ein, indem sich starke, weiß, empyreumatisch riechende Nebel bilden. Am oberen Teil des Rohres kondensieren sich braungelbe Tropfen, welche in Äther leicht löslich sind, rotes Lackmuspapier blau färben und in salzsaurer Lösung Niederschläge mit den verschiedenen Alkaloidreagentien geben.

Löslichkeit des Carpaïns. Die Löslichkeit des Carpaïns bestimmte ich, indem ich einen Überschufs des Alkaloids längere Zeit (2—3 Tage) mit dem Lösungsmittel, unter öfterem Umschütteln, an einem Orte, wo die Temperatur ungefähr gleich blieb, stehen liefs. Alsdann wurde in einem tarierten Gefäfs eine Menge abfiltriert und gewogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes bei 100° wurde letzterer schliefslich gewogen.

In absolutem Alkohol löst sich Carpaïn schnell und leicht auf. Nach zweitägigem Stehen waren bei einer Temperatur von 12° C. in 5,850 g desselben 0,629 g Carpaïn gelöst, also 10,77 Proz. In verdünntem Alkohol (0,95 sp. G.) ist Carpaïn schwer löslich; es eignet sich dieses Lösungsmittel daher sehr gut zum Abwaschen und Reinigen des Alkaloids, weil die Farbstoffe in demselben leicht löslich sind. 6,884 g der konzentrierten Lösung hinterliefsen 0,012 g Alkaloid. Also beträgt die Löslichkeit 0,17 Proz.

Wasser. Eine Menge Carpaïn wurde zunächst während längerer Zeit mit Wasser geschüttelt; es ging jedoch hierbei keine wägbare Menge in Lösung, auch in der Wärme war das Carpaïn in Wasser unlöslich.

In Chloroform ist das Carpaïn sehr leicht löslich. Als die Lösung schon so konzentriert war, dafs sie syrupartig aussah, wurde eine Bestimmung ausgeführt. 6,100 g der Lösung hinterliefsen 2,915 g Carpaïn, somit hatte sich im Chloroform nahezu das gleiche Gewicht Alkaloid gelöst. Da diese Lösung zu dick wurde, habe ich dieselbe nicht weiter konzentriert. In Chloroform löst sich Carpaïn anscheinend in jedem Verhältnis.

In Petroleumäther löst sich das Carpaïn nur sehr langsam. 6,228 g einer konzentrierten Lösung enthielten 0,056 g Alkaloid, also nur 0,985 Proz.; bei einer zweiten Bestimmung hinterliefsen 4,387 g konzentrierter Lösung 0,047 g Alkaloid, also 1,07 Proz. Im Mittel also 1,02 Proz.

Frisch gefälltes Carpaïn löst sich in Aether sehr leicht und rasch auf; krystallisiertes Carpaïn wird jedoch viel langsamer gelöst. Bemerkenswert ist, dafs sich aus Äther immer sehr grofse Krystalle abscheiden, welche meist einzelne gut ausgebildete Individuen bilden.

3,344 g der konzentrierten Lösung hinterließen 0,100 g Alkaloid. Löslichkeit also 3 Proz.

In Amylalkohol löst sich Carpaïn ziemlich rasch auf. 9,066 g der konzentrierten Lösung enthielten 0,947 g Alkaloid. Löslichkeit also 10,4 Proz.

Carpaïn löst sich in Schwefelkohlenstoff leicht und rasch auf. Die anfangs farblose Lösung wird jedoch bald gelb und geht dann in eine feste gelatinöse Masse über, welche bei höherer Temperatur wieder flüssig wird. Wahrscheinlich bildet sich hierbei ein sulfocarbaminsaures Carpaïn.

In Benzol löst sich das Carpaïn sehr leicht und rasch auf. 8,600 g der konzentrierten Lösung hinterließen nach dem Verdunsten 1,560 g Carpaïn. Löslichkeit also 18,14 Proz.

In Ligroïn ist das Carpaïn ziemlich schwer löslich, es sei jedoch hier bemerkt, daß dasselbe sehr geeignet ist zur Reinigung des Carpaïns, weil bei der Lösung fast alle harzartigen Beimengungen zurückbleiben.

Nachstehend gebe ich eine Übersichtstabelle der Löslichkeit des Carpaïns, und sei nur noch bemerkt, dass die Löslichkeit bei allen Lösungsmitteln mit der Temperatur zunimmt.

Lösungsmittel	Löslichkeit		Temperatur
Chloroform	Jed. Verh.	—	—
Schwefelkohlenstoff	sehr leicht	—	—
Benzol	18,14 Proz.	1 : 5,5	16° C.
Absol. Alkohol	10,77 „	1 : 9	12° C.
Amylalkohol	10,4 „	1 : 9	14° C.
Äther	3 „	1 : 33	12° C.
Ligroïn	schwer	—	—
Petroleumäther	1,02 Proz.	1 : 103	13° C.
Alkohol, 0,95 S. G.	0,17 „	1 : 574	11° C.
Wasser	unlöslich	—	—

Optische Drehung. Um zu ermitteln, ob das Carpaïn optisch aktiv oder inaktiv ist, wurde eine alkoholische Lösung des Alkaloids von willkürlicher Konzentration im Polarisations-Apparate untersucht.

Das Carpain erwies sich als optisch aktiv und zwar drehte es die Polarisationsebene nach rechts.

Die spezifische Drehung wurde in alkoholischer Lösung (Alkohol von 99,2 Proz.) bestimmt mittelst des Halbschatten-Apparats von Laurent. Es ergab sich:

$$\text{I. } [\alpha]_D = \frac{100 \times 4^{\circ} 3'}{2 \times 9,236} = 21^{\circ} 55,5'.$$

$$\text{II. } [\alpha]_D = \frac{100 \times 2^{\circ} 6'}{2 \times 4,792} = 21^{\circ} 54,7'.$$

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß Carpain rechtsdrehend ist, weiter daß der Unterschied zwischen den Bestimmungen in konzentrierter und verdünnterer Lösung nur unbedeutend ist.

Verhalten des Carpains gegen Reagentien.

Um das Verhalten des Carpains gegen Reagentien zu untersuchen, wurde eine Lösung des salzsauren Salzes desselben angefertigt, welche in jedem Kubikzentimeter Lösung 1 Milligramm des salzsauren Carpains enthielt. Von dieser Lösung wurden jedesmal einige Kubikzentimeter auf einem Uhrglas verdunstet und mit diesen Reste die Versuche angestellt.

Platinchlorid giebt in der wässrigen Lösung einen ockergelben Niederschlag, der unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint, und weder im kalten oder warmem Wasser, noch in Alkohol merklich löslich ist. Goldchlorid giebt in der wässrigen Lösung einen citronengelben Niederschlag, der anfangs amorph, später jedoch krystallinisch erscheint. Dieser Niederschlag löst sich beim Erwärmen mit Wasser unter teilweiser Zersetzung, indem sich Gold abscheidet. In Alkohol löst sich das Golddoppelsalz sehr leicht, indem es sich beim Verdunsten des Lösungsmittels als schöne, glänzende Krystallnadeln abscheidet.

Kalium-Quecksilberjodid giebt einen weißen Niederschlag, der nicht krystallinisch ist, sich aber beim Erwärmen löst. In Alkohol gelöst, scheidet er sich beim freiwilligen Verdunsten in schönen, fächerförmigen Krystallgruppen aus, welche aus sehr feinen, vielfach verästelten Nadeln bestehen. Grenze der Verdünnung, bei welcher noch ein Niederschlag entsteht: 1:200,000. Phosphormolybdänsäure giebt einen gelblich-weißen, nicht krystallinischen Nieder-

schlag. Ammoniak ändert die Farbe nicht. Grenze der Verdünnung, bei welcher noch ein Niederschlag entsteht: 1:70,000. Phosphorwolframsäure giebt einen weissen, nicht krystallinischen Niederschlag. Ferrocyankalium liefert keinen Niederschlag. Ammoniak giebt einen weissen Niederschlag, der aus sehr schönen Krystallnadeln besteht und sich im Überschufs des Fällungsmittels nicht löst. Pikrinsäure liefert einen gelben, nicht krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst, sich jedoch nicht krystallinisch ausscheidet. Gerbsäure fällt die schwachsaure Lösung nicht, Greshoff giebt dagegen an, dafs sie noch bei einer Verdünnung von 1:5000 ausfällt. Jod-Jodkalium giebt einen braunen, nicht krystallinischen Niederschlag, der bei einer Verdünnung von 1:250,000 noch entsteht. Wird eine wässrige Lösung des salzsauren Carpains mit Salzsäure schwach angesäuert und alsdann mit einer klaren, wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Kali versetzt, so entsteht unmittelbar eine weisse Trübung, welche sehr bald unter dem Mikroskop als Krystallnadeln erscheint.

Greshoff hat die Empfindlichkeit der verschiedenen Reagentien untersucht, indem er in einem Reagensrohre etwa 10 Kubikzentimeter mit dem Fällungsmittel zusammenbrachte. Als Grenzen der Verdünnung, wobei noch ein Niederschlag oder Trübung wahrzunehmen ist, giebt er folgendes an:

Bei einer Verdünnung von 1:5000 geben noch deutlich Reaktion: Pikrinsäure, Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Gerbsäure, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure.

1:20,000 geben noch deutliche Reaktion: Pikrinsäure, Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure.

1:40,000 geben noch Reaktion: Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium und Phosphormolybdänsäure.

1:80,000 geben nur noch Kalium-Quecksilberjodid und Jod-Jodkalium deutliche Reaktionen. Nach demselben Autor liegt die Grenze: für Jod-Jodkalium und Kalium-Quecksilberjodid bei einer Verdünnung von 1:300,000; für Phosphormolybdänsäure 1:75,000; für Pikrinsäure 1:30,000 und für Goldchlorid 1:25,000.

Folgende Versuche wurden mit dem trockenen Verdunstungsrückstande einer alkoholischen Carpainlösung ausgeführt:

Schwefelsäure giebt keine Färbung, auch nicht bei längerem Stehen, weder beim gelinden, noch beim starken Erhitzen.

Konzentrierte Salpetersäure giebt keine Färbung, auch nicht beim Erwärmen.

Konzentrierte Schwefelsäure mit ein wenig Salpetersäure giebt ebenfalls keine Reaktion.

Schwefelsäure mit Ceriumoxydul giebt keine Färbung.

Vanadinschwefelsäure giebt keine Färbung.

Eine Probe mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft giebt keine Reaktion. Derselbe Versuch mit Phosphorsäure blieb auch ohne Resultat.

Schwefelsäure mit Kaliumchromat giebt Grünfärbung.

Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure und späterer Zusatz von alkoholischer Kalilauge giebt keine Färbung.

Konzentrierte Schwefelsäure und Bromwasser geben keine Reaktion.

Nach diesen Reaktionen erweist sich das Carpaïn als ein Alkaloid, das mit den meisten und stärksten Reagentien unverändert bleibt; nur starke Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat, werden reducirt. Bemerkenswert ist noch, daß eine schwefelsaure Lösung des Carpaïns mit einem Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung mehrere Stunden lang rot gefärbt bleibt.

Zusammensetzung des Carpaïns.

Das Carpaïn enthält kein Krystallwasser. Die Elementaranalysen wurden anfänglich ausgeführt mit Carpaïn, das bei 100° getrocknet war. Es gelang mir jedoch nicht, hierbei übereinstimmende Resultate zu erhalten. Da nun Carpaïn kein Krystallwasser enthält, somit das Trocknen bei 100° sich als überflüssig erwies und nur den Nachteil hatte, daß das Alkaloid sich gelb färbte, sich also teilweise zersetzte, wurde eine neue Menge Alkaloid erst exsiccator-trocken gemacht und hierauf während einer halben Stunde noch bis etwa 50° C. im Lufttrockenschrank getrocknet. Dieses wurde zur Elementaranalyse im Sauerstoffstrome verwendet.

I.	0,1826 g	lieferten	0,4695 g	CO ₂	und	0,1748 g	H ₂ O.
II.	0,1975 „	„	0,5086 „	„	„	0,1913 „	„
III.	0,2234 „	„	0,5745 „	„	„	0,2150 „	„
IV.	0,2245 „	„	0,5771 „	„	„	0,2508 „	„

Der Stickstoff wurde nach dem Dumas'schen Verfahren bestimmt.

- V. 0,429 g Carpaïn lieferten 27,6 ccm Stickstoff. Luftdruck 753 mm, Temperatur 10° C.
 VI. 0,835 g Carpaïn lieferten 21,3 ccm Stickstoff. Luftdruck 755 mm, Temperatur 10° C. Spannung des Wasserdampfes bei 10° C. ist 9,126 mm.

	Gefunden						Im	Berechnet für
	I.	II.	III	IV.	V.	VI.	Durchschnitt	$C_{14}H_{25}NO_2$
C	70,12	70,23	70,13	70,10	—	—	70,14	70,29
H	10,63	10,76	10,64	10,68	—	—	10,68	10,46
N	—	—	—	—	6,08	6,00	6,04	5,85

Die Formel, welche sich aus den gefundenen Zahlen für Carpaïn berechnen läßt und welche am besten damit übereinstimmt, wird somit sein: $C_{14}H_{25}NO_2$.

Merck giebt als Formel an: $C_{14}H_{27}NO_2$, nach welcher das Carpaïn bestehen würde aus: 69,676 Proz. C, 11,226 Proz. H und 5,80 Proz. N.

Carpaïn - Platinchlorid: $[C_{14}H_{25}NO_2HCl]_2PtCl_4$.

Carpaïn-Platinchlorid stellte ich dar, indem ich eine schwach saure, wässrige Lösung von salzsaurem Carpaïn mit einem Überschuß von Platinchloridlösung ausfällte. Es entstand hierbei ein flockiger, ockergelber Niederschlag, der unter dem Mikroskop krystallinisch erschien. Dieses Carpaïn-Platinchlorid löste sich nicht in kaltem und in warmem Wasser, ebensowenig in Alkohol. Nachdem sich der Niederschlag völlig abgesetzt hatte, wurde er auf einem Filter gesammelt, mit einer Saugpumpe die Mutterlauge davon so gut als möglich entfernt, mit wenig Wasser ausgewaschen und schließlich zwischen Fließpapier getrocknet. Das so erhaltene Salz wurde hierauf bis zum konstanten Gewicht zunächst im Exsiccator, alsdann im Wassertrockenschrank während einer Stunde bei 100° getrocknet. Das Doppelsalz hatte nach letzterer Operation nichts von Belang an Gewicht verloren, erwies sich somit als krystallwasserfrei.

I. 0,1855 g lieferten 0,0405 g Platin.

II. 0,1891 „ „ 0,0414 „ „

Es wurde also gefunden:

	I.	II.	Berechnet für
Pt	21,83	21,89	$[C_{14}H_{25}NO_2, HCl]_2PtCl_4$ 21,91 Proz.

Carpaïn - Goldchlorid: $[C_{14}H_{25}NO_2HCl, AuCl_3]_2 + 5H_2O$.

Das Carpaïn-Goldchlorid erhielt ich, indem ich eine wässrige Lösung von salzsaurem Carpaïn mit Goldchloridlösung völlig ausfällte. Auf diese Weise resultierte ein citronengelbes Salz, das anfangs amorph, später jedoch krystallinisch erschien. Dieses Doppelsalz ist löslich in warmem Wasser und auch in Alkohol, woraus es sich beim Verdunsten als schöne Nadeln ausscheidet. Beim Lösen in warmem Wasser wird das Carpaïn-Goldchlorid teilweise zersetzt, indem sich Gold abscheidet.

Das gefällte Carpaïn-Goldchlorid wurde zur Reinigung aus starkem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen schönen Krystallnadeln wurden im Exsiccator und dann bei 100° getrocknet. Das wasserfreie Carpaïn-Goldchlorid schmilzt bei 205° C. zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

I.	0,5609 g	verloren	0,0388 g	H_2O .
II.	0,2291 „	„	0,0161 „	„
III.	0,8034 „	„	0,0568 „	„

Es wurden somit gefunden an Wasser:

I.	6,91 Proz.	II.	7,02 Proz.	III.	7,07 Proz.
----	------------	-----	------------	------	------------

Berechnet für die Formel $[C_{14}H_{25}NO_2HCl, AuCl_3]_2 + 5H_2O$: 7,21 Proz. Wasser.

0,2130 g wasserfreien Carpaïn - Goldchlorids lieferten 0,0727 g Au
= 34,13 Proz.

Berechnet sind für die Formel $C_{14}H_{25}NO_2HClAuCl_3$: 33,97 Proz. Au.

Aus den Daten, welche bei der Analyse des Platin- und Gold-doppelsalzes des Carpaïns ermittelt wurden, ergibt sich somit, daß die im Vorstehenden acceptierte Formel $C_{14}H_{25}NO_2$ die richtige ist. Letzterer Ausdruck findet eine weitere Bestätigung durch die Analyse des Hydrochlorids, Nitrats, Sulfats, Hydrobromids, Hydrojodids, sowie auch durch die der sonstigen Carpaïnabkömmlinge.

Salzsaures Carpaïn: $C_{14}H_{25}NO_2HCl$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine alkoholische Lösung des Carpaïns mit Salzsäure neutralisiert, hierauf bis zum Trocknen eingedampft und das zurückgebliebene in Wasser gelöst. Aus dieser wässerigen Lösung schieden sich schöne, farblose, bis 3 cm lange Krystallnadeln aus von salzsaurem Carpaïn. Die hierbei erhaltenen Krystalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit sehr wenig kaltem

Wasser abgewaschen und schliesslich in den Exiccator gebracht. Carpaïn-Hydrochlorid enthält somit kein Krystallwasser.

0,6840 g salzsaures Carpaïn lieferten 0,363 g AgCl = 13,12 Proz. Cl.

Berechnet sind für die Formel $C_{14}H_{25}NO_2HCl$, 12,83 Proz. Cl.

Bei 225° fängt das Carpaïnhydrochlorid an sich zu bräunen, ohne jedoch zu schmelzen; bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich völlig. Die Löslichkeit des salzsauren Carpaïns in Wasser ist 11,63 Proz.

Bromwasserstoffsäures Carpaïn: $C_{14}H_{25}NO_2BrH$.

Dieses Salz wurde ebenfalls erhalten durch Zufügen von Bromwasserstoffsäure zu einer alkoholischen Carpaïnlösung. Das aus Wasser umkrystallisierte Salz enthält kein Krystallwasser. Das Carpaïn-Hydrobromid ist in Wasser viel schwerer löslich wie das Hydrochlorid, und scheidet sich daraus als schöne weisse Krystallnadeln ab.

0,4183 g bromwasserstoffsäures Carpaïn lieferten 0,2450 g AgBr = 24,92 Prozent Brom.

Berechnet sind für die Formel $C_{14}H_{25}NO_2BrH$, 25,07 Proz. Brom.

Jodwasserstoffsäures Carpaïn: $C_{14}H_{25}NO_2JH$.

Das jodwasserstoffsäure Carpaïn, entsprechend dem Hydrochlorid dargestellt, bildet, aus Wasser umkrystallisiert, bläsigelblich gefärbte Rosetten von Krystallnadeln, welche schwer löslich in Wasser sind.

Aus der Mutterlauge schieden sich neben den Krystallen des jodwasserstoffsäuren Carpaïns noch sehr feine, schwarzgrüne Flocken aus, welche das Salz verunreinigten, da sie sich durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht entfernen liessen. Es hatte sich hier wahrscheinlich ein Perjodid gebildet. Das jodwasserstoffsäure Carpaïn verlor beim Trocknen bei 100° nur unbedeutend an Gewicht; Krystallwasser war somit nicht vorhanden.

0,2513 g Carpaïnhydrojodid lieferten 0,1616 g AgJ = 34,75 Proz. Jod.

Berechnet für: $C_{14}H_{25}NO_2JH$ findet man 34,87 Proz. Jod.

Schwefelsäures Carpaïn: $C_{14}H_{25}NO_2H_2SO_4 + 3H_2O$.

Schwefelsäures Carpaïn wurde dargestellt durch Sättigung einer alkoholischen Carpaïnlösung mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Verdunsten blieb jedoch dieses Salz amorph zurück. Es wurde der

Rückstand daher in Wasser gelöst und die konzentrierte Lösung in den Exsiccator zur Krystallisation gesetzt. Infolge der großen Löslichkeit des schwefelsauren Carpaïns in Wasser gelang es aber auch hier nicht, Krystalle zu erzielen. Zu einem weiteren Krystallisationsversuch wurde daher einer alkoholischen Lösung des Salzes soviel Aether zugefügt, bis die Flüssigkeit sich zu trüben anfang, das Gefäß alsdann geschlossen und zur Seite gestellt. Nach einiger Zeit schieden sich schöne, farblose, prismatische Krystalle aus, welche gesammelt, zwischen Fließpapier getrocknet und schließlich in den Exsiccator gestellt wurden.

Das so erhaltene schwefelsaure Carpaïn verlor bei 100° 10,17 Prozent an Gewicht und enthielt in dem bei 100° getrockneten Salze bei zwei Bestimmungen 27,25 Proz. H_2SO_4 .

Der Schwefelsäuregehalt für die Formel $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2]_2\text{H}_2\text{SO}_4$, berechnet sich zu 17,01 Proz. H_2SO_4 ; für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{H}_2\text{SO}_4$, zu 29,06 Proz. H_2SO_4 . Jedenfalls war also die erste Formel ausgeschlossen, da die gefundenen Zahlen annähernd auf die zweite Formel stimmen, obwohl bei beiden Bestimmungen zu wenig Schwefelsäure gefunden wurde. Es lag jedoch noch die Möglichkeit vor, daß das verwendete schwefelsaure Carpaïn bei 100° nicht alles Krystallwasser verloren hatte.

Um dieses zu ermitteln, wurde das bei 100° getrocknete Salz auf 125° erhitzt, wobei das schwefelsaure Carpaïn in der That noch Wasser verlor. Im Ganzen verlor das krystallisierte Salz nach dem Trocknen bei 125° 13,86 Proz. an Gewicht, während sich für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, 13,80 Proz. H_2O berechnen.

0,2938 g des bei 125° getrockneten Salzes lieferten 0,2035 g BaSO_4 , = 29,13 Proz. H_2SO_4 .

Die Zusammensetzung des krystallisierten schwefelsauren Carpaïns entspricht der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, das untersuchte Salz ist somit ein saures schwefelsaures Carpaïn. Die alkoholische und die wässrige Lösung dieses Salzes zeigt daher auch stark saure Reaktion.

Salpetersaures Carpaïn: $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Das salpetersaure Carpaïn wurde erhalten durch schwaches Ansäuern der alkoholischen Carpaïnlösung mit verdünnter Salpetersäure.

Der Alkohol wurden hierauf verdunstet und das Zurückgebliebene durch Erwärmen in Wasser gelöst. Beim Erkalten dieser wässerigen Lösung scheiden sich allmählich farblose, blätterförmige Krystalle von salpetersaurem Carpaïn aus.

Das Carpaïnnitrat erwies sich als schwer löslich in Wasser: etwa 1 : 50. Wird eine 1prozentige Lösung des salzsauren Carpaïns mit einigen Tropfen starker Salpetersäure versetzt und ruhig zur Seite gestellt, so entstehen nach einiger Zeit sehr schön ausgebildete Krystallprismen von salpetersaurem Carpaïn. Hieraus ergibt sich, daß die Löslichkeit des salpetersauren Carpaïns durch die Anwesenheit von Salzsäure noch sehr bedeutend abnimmt.

0,4934 g Carpaïnnitrat verloren bei 100° 0,0271 g an Gewicht = 5,49 Proz. H₂O, während sich für die Formel C₁₄H₂₅NO₂HNO₃ + 1 H₂O, 5,62 Proz. berechnen.

0,2360 g des bei 100° getrockneten Carpaïnnitrats lieferten 0,1784 g H₂O und 0,4784 g CO₂ = 8,40 Proz. H und 55,28 Proz. C. Berechnet man den C- und H-Gehalt für die Formel C₁₄H₂₅NO₂HNO₃, so findet man 8,60 Proz. H und 55,44 Proz. C.

Physiologische Wirkung des Carpaïns.

Greshoff hat zuerst die Hauptwirkung des Carpaïns angegeben, indem er durch Tierversuche ermittelte, daß das Carpaïn hauptsächlich auf das Herz wirkt und für die Intoxication eine große Dose erforderlich ist. Als letale Dose giebt Greshoff für eine ostindische Kröte (*Bufo melanostictus* Schneid) 10—15 mg und für ein Huhn von 500 g Körpergewicht 200 mg an. Goldfische (*Cyprinus flavipinnis* K.) starben, nach demselben Forscher, erst in einer Lösung, welche 1 Proz. Alkaloid enthielt.

Auf Veranlassung von Merck unternahm Dr. v. Oefele die therapeutische Prüfung des Carpaïns. Dieselbe ergab, daß das Carpaïn mit Ausnahme der Caffeingruppe, das einzige Digitalisersatzmittel ist, das subcutan appliziert an Ort und Stelle weder Reizung noch Abscess verursacht. Intern in der Dosis bis zu 0,025 g pro die verabreicht, besitzt das Mittel keinen Vorzug gegenüber den anderen Digitalisstoffen. Dagegen ist die subcutane Applikation einer Dosis von 6 mg bis zu 1 cg täglich oder jeden zweiten Tag empfehlenswert. Die Wirkung ist stets schon wenige Minuten nach der Injektion nachzuweisen.

Zur Charakterisierung des Carpaïns habe ich im pharmaceutischen Laboratorium in Groningen unter Leitung des Herrn Prof. Plugge einige Tierversuche angestellt, welche jedoch durch meine unerwartete Abreise nach Marburg auf sehr wenige beschränkt blieben. Ich behalte mir jedoch vor, später noch weitere Versuche anzustellen und deren Resultate zu veröffentlichen.

Aus den bisher von mir angestellten Versuchen ergibt sich, daß Carpaïn hauptsächlich auf das Herz wirkt, eine Bestätigung der von Greshoff gemachten Beobachtungen. Die Respiration und die Wirkung des Rückenmarkes wird jedoch auch beeinflusst. Das Alkaloid wirkt nicht muscarinähnlich, weil das mit Carpaïn vergiftete Herz nach Applikation von Atropin in seinem Stillstand beharrt. Die Blutgefäße werden verengt und die Farbe der roten Blutkörperchen erblaßt. Noch sei bemerkt, daß nach der Einspritzung der Carpaïnhydrochloridlösung immer eine starke Ausdehnung des Körpers bei den Fröschen stattfand. Keine Wirkung übt dagegen das Carpaïn auf die peripherischen Nerven und Muskeln aus; ebenso werden Erbrechen und Tetanus nicht verursacht. Fibrilare Krämpfe, wie Greshoff erwähnt, wurden nicht wahrgenommen. Die letale Dose des Carpaïns ist eine ziemlich große.

Der jetzt noch sehr hohe Preis des Carpaïns, 28 Mark pro Gramm, wird der Einführung desselben in den Arzneischatz nicht im Wege stehen, da Material genügend zu beschaffen und dieses noch viel reichlicher durch die Kultur hervorzubringen ist, wenn die Blätter des Melonenbaumes einen praktischen Wert erhalten sollten. Greshoff schätzt die Menge des Carpaïns, die man im Jahre von einem zu diesem Zwecke kultivierten Baume erhalten kann, auf 30 Gramm.

Einwirkung von Jodäthyl auf Carpaïn.

Um die Frage zu entscheiden, ob das Carpaïn als eine tertiäre oder eine sekundäre Base anzusehen ist, wurden 10 Gramm Carpaïn mit einem Überschufs von Jodäthyl übergossen. Die hierbei entstandene farblose, klare Lösung wurde alsdann während drei Stunden im kochenden Wasserbade in einer Druckflasche erhitzt. Nach dieser Behandlung hatte sich die Flüssigkeit braungelb gefärbt, indem sich beim Erkalten eine feste Masse abschied. Das überschüssige Jod-

äthyl wurde alsdann abdestilliert und der zurückbleibende Teil mit Alkohol übergossen. Es entstand hierdurch eine dunkelgelbe Flüssigkeit, während das Jodäthylcarpaïn als weißes, nur wenig gefärbtes Pulver zurückblieb. Letzteres wurde auf einem Filter gesammelt und durch Erwärmen in Wasser gelöst.

Die wässerige Lösung wurde filtriert und zur Krystallisation hingestellt. Nach einiger Zeit hatte sich jedoch anstatt der erwarteten Krystalle nur eine gelblich gefärbte, ölige Substanz auf dem Boden des Gefäßes abgesetzt, welche sich in der Wärme zu einer völlig farblosen Flüssigkeit in der Mutterlauge wieder auflöste. Die Lösung wurde daher soweit mit Wasser verdünnt, bis sich in der Kälte keine ölige Substanz mehr abschied, und alsdann in den Exsiccator gestellt. Allmählich entstanden hierbei schöne, blassgelbe Rosetten, welche aus feinen Krystallnadeln zusammengesetzt waren. Die Mutterlauge wurde jetzt abgegossen und zur weiteren Verdunstung in den Exsiccator gebracht. Nach einiger Zeit schieden sich hieraus abermals schöne Krystallrosetten ab, die jedoch jetzt völlig farblos waren. Dagegen war es nicht möglich, die anfangs entstandenen, gelblich gefärbten Krystalle durch Umkrystallisieren farblos zu erhalten.

Das Jodäthylcarpaïn enthält kein Krystallwasser; es ist in Wasser schwer löslich. Wird das trockene Produkt in einem Kapillarröhrchen erhitzt, so schmilzt es bei 235° unter teilweiser Zersetzung.

0,2998 g Jodäthylcarpaïn lieferten 0,177 g AgJ = 31,90 Proz. Jod. Berechnet sind für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 32,15 Proz. Jod.

Die wässerige Lösung des Jodäthylcarpaïns gab mit Kalilauge einen weißen, nicht krystallinischen Niederschlag, welcher beim Schütteln mit Chloroform ganz darin überging. In der ausgeschüttelten wässerigen Lösung konnte Jodwasserstoffsäure nachgewiesen werden, wogegen in dem in Chloroform übergegangenen Teil kein Jod aufzufinden war.

Aus dem Einwirkungsprodukt des Jodäthyls auf Carpaïn liefs sich also mittelst Kalilauge Jodwasserstoffsäure entziehen und ist somit das Carpaïn nicht als eine tertiäre, sondern als eine primäre oder sekundäre Base anzusehen. Obige Verbindung ist daher als jodwasserstoffsaures Äthylcarpaïn zu bezeichnen und ist somit die Formel derselben wie folgt zu schreiben: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_2\text{JH}$.

Das jodwasserstoffsäure Äthylcarpaïn wurde zur weiteren Charakterisierung durch gelindes Erwärmen der wässrigen Lösung derselben mit frisch gefälltem Chlorsilber in salzsaures Äthylcarpaïn umgewandelt und die hierbei erhaltene wässrige Lösung zur einen Hälfte mit Platinchlorid, zur anderen Hälfte mit Goldchlorid ausgefällt.

Äthylcarpaïnplatinchlorid: $(C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$.

Dieses Doppelsalz bildet einen amorphen ockergelben Niederschlag, der in kaltem und warmem Wasser, sowie in Alkohol unlöslich ist.

0,2423 g des im Exsikkator getrockneten Äthylcarpaïnplatinchlorids verloren bei 100° 0,0134 g an Gewicht = 5,53 Proz. H_2O . Berechnet für die Formel: $(C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, sind 5,41 Proz.

0,2289 g des wasserfreien Salzes lieferten 0,0469 g Pt, = 20,49 Proz. Berechnet für die Formel: $(C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2HCl)_2PtCl_4$, sind 20,61 Proz. Pt.

Äthylcarpaïngoldchlorid: $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2HClAuCl_3$.

Das frisch gefällte Äthylcarpaïngoldchlorid bildet eine zitronengelbe, mikrokristallinische Masse, welche in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich allmählich in schön ausgebildeten wasserfreien Krystallnadeln ab.

Das trockene Salz schmilzt bei $175-176^{\circ}$ unter teilweiser Zersetzung zu einer braungelben Flüssigkeit.

0,2705 g Äthylcarpaïngoldchlorid lieferten 0,0874 g Gold = 32,35 Proz.

Berechnet für: $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2HClAuCl_3$ sind 32,41 Proz. Au.

Aethylcarpaïn: $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2$.

Zur weiteren Charakterisierung des Einwirkungsproduktes des Jodäthyls auf Carpaïn wurde aus demselben die freie Base dargestellt und analysiert. Zur Gewinnung derselben wurde eine größere Menge des jodwasserstoffsäuren Äthylcarpaïns in Wasser gelöst, die Lösung mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und als-

dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine gelbe, syrupartige Substanz zurück. Diese wurde hierauf in Äther gelöst und die erzielte Lösung zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Am nächsten Morgen hatte sich jedoch nur an den Wänden des Gefäßes eine krystallinische Masse abgesetzt, wogegen einzelne Krystalle hierbei nicht erhalten wurden. Auch in Alkohol zeigte sich die Base sehr leicht löslich, nur nicht in sehr verdünntem Alkohol. Die erhaltene Base wurde daher in starkem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung so viel Wasser zugesetzt, bis die Flüssigkeit eben anfang, sich zu trüben. Beim freiwilligen Verdunsten dieser trüben Flüssigkeit wurde die Abscheidung allmählich größer; die anfangs amorphe Masse wandelte sich dabei sehr bald in eine größere Menge von sehr lockeren, weissen, seiden-glänzenden Krystallnadeln um. Das getrocknete Äthylcarpaïn bildete eine sehr leichte, weisse Masse, welche im Kapillarrohr erwärmt bei etwa 91° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Die geschmolzene Substanz bleibt bis zum völligen Erkalten eine syrupartige Masse, welche erst allmählich krystallinisch erstarrt.

Die Analyse des an sich krystallwasserfreien Äthylcarpaïns lieferte folgende Prozentzahlen:

I. 0,2027 g lieferten 0,5314 g CO_2 und 0,1892 g H_2O = 71,49 Proz. C. und 10,86 Proz. H.

II. 0,2234 g gaben 0,5854 g CO_2 und 0,2190 g H_2O = 71,46 Proz. C. und 10,89 Proz. H.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{14} \text{H}_{24} (\text{C}_2 \text{H}_5) \text{NO}_2$ sind 71,64 Proz. C und 10,82 Proz. H.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Aethylcarpaïn farblos; diese Lösung bleibt sowohl beim längeren Stehen, als auch beim Erwärmen unverändert. Konzentrierte Salpetersäure verhält sich ebenso. Erdmann's Reagens giebt keine Reaktion. Vanadinschwefelsäure, keine Färbung. Fröde's Reagens läßt es unverändert.

Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylcarpaïn.

Nachdem jetzt nachgewiesen war, daß das Carpaïn keine tertiäre Base ist, blieb noch die Frage zu entscheiden, ob dem Aethylcarpaïn der Charakter einer sekundären oder primären Base zukommt. Zu diesem Zwecke wurde etwas der fein zerriebenen Verbindung in einer Druckflasche mit einem Überschufs von Jodäthyl 6 Stunden

lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Bei gewöhnlicher Temperatur war keine Einwirkung des Jodäthyls wahrzunehmen. Alsdann wurde das überschüssige Jodäthyl von dem Reaktionsprodukt abdestilliert und letzteres in Alkohol gelöst. Das Aethylcarpaïnäthyljodid erwies sich als sehr leicht löslich in Alkohol, viel schwerer aber in Wasser. Obwohl aus beiden Lösungen das Aethylcarpaïnäthyljodid krystallinisch zurückblieb, gelang es mir nicht, einzelne Krystalle zu erhalten. Dasselbe wurde daher in Wasser gelöst und diese Lösung während einigen Stunden mit frisch gefälltem Silberchlorid erwärmt, um in dieser Weise das Aethylcarpaïnäthylchlorid zu erhalten.

Die wässerige Lösung desselben wurde von dem Jodsilber abfiltriert und eine Hälfte dieser Lösung mit Goldchlorid, die andere mit Platinchlorid ausgefällt. Die wässerige Lösung des Aethylcarpaïnäthyljodids liefs sich mit Natronlauge nicht umsetzen. Das Aethylcarpaïn ist somit als eine tertiäre und das Carpaïn selbst als eine sekundäre Base zu bezeichnen.

Aethylcarpaïnäthylchloridplatinchlorid:

Das Aethylcarpaïnäthylchloridplatinchlorid bildet eine ockergelbe, mikrokrySTALLINISCHE Masse, welche in Alkohol löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich allmählich sehr feine Krystallnadeln aus, welche kein Krystallwasser enthalten.

0,3420 g lieferten 0,0673 g Platin = 19,68 Proz. Pt.

Berechnet für $[C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2C_2H_5Cl]_2PtCl_4$ sind 19,46 Proz.

Aethylcarpaïnäthylchloridgoldchlorid:

Das frisch gefällte Doppelsalz bildet eine citronengelbe, mikrokrySTALLINISCHE Masse, welche in Alkohol leicht löslich ist und sich aus demselben in schönen Nadeln ausscheidet. Das exsikkatortrockene Aethylcarpaïnäthylchloridgoldchlorid verliert beim Trocknen bei 100° kein Krystallwasser. Wird das Salz in einem Kapillarröhrchen erhitzt, so schmilzt es bei 170—171° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

0,4124 g lieferten 0,1200 g Gold = 29,09 Proz. Au.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2C_2H_5ClAuCl_3$, sind 28,88 Proz. Au.

Einwirkung von Silberoxyd auf Aethylcarpaïnäthyljodid.

Da nach vorstehend erörtertem Verhalten es den Anschein gewonnen, als sei das Aethylcarpaïn als eine tertiäre Base anzusprechen, so schien es zur weiteren Bestätigung hiervon angezeigt, das Aethylcarpaïnäthyljodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in die Ammoniumbase überzuführen. Ich löste daher eine kleine Menge Aethylcarpaïnäthyljodid in warmem Wasser und setzte der Lösung gut ausgewaschenes Silberoxyd zu, und zwar so viel als zur Eliminierung des Jods hinreichte. Die Lösung wurde hierauf von dem suspendierten Jodsilber durch Filtration getrennt, letzteres noch mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und die vereinigten Filtrate auf ein kleines Volumen eingeeengt.

Die so erhaltene wässrige Flüssigkeit reagierte merkwürdigerweise nicht alkalisch, sondern neutral und hinterließ beim Verdunsten nur sehr wenig einer gelben, syrupartigen Masse. Es war hierbei somit keine Ammoniumbase in Lösung gegangen, wie der Regel nach erwartet werden konnte. Es lag daher die Wahrscheinlichkeit nahe, daß das Reaktionsprodukt im Wasser schwer löslich sei und somit mit dem Silberjodid auf dem Filter zurückgeblieben war. Der Filtrerrückstand wurde daher mit Alkohol ausgezogen und die filtrierte Flüssigkeit verdunstet. Es blieb hierbei ein krystallinischer Rückstand, der alkalisch reagierte. Beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure löste er sich, ohne daß Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen war. Diese salzsaure Lösung wurde mit Platinchlorid ausgefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet. Das lufttrockene Platindoppelsalz verlor nach dem Trocknen bei 100° kein Krystallwasser. Eine Platinbestimmung des trockenen Salzes führte zu folgenden Zahlen:

0,1067 g Substanz lieferten 0,0210 g Platin = 19,68 Proz.

Dieser Platingehalt stimmt merkwürdigerweise genau überein mit dem, welcher bei dem Platindoppelsalz des Äthylcarpaïnäthylchlorids gefunden wurde. Anscheinend ist somit bei der Behandlung mit Silberoxyd noch eine C_2H_5 -Gruppe in das Molekul des Äthylcarpaïns unter Bildung eines Diäthylcarpaïns eingetreten.

Die Ursache von dieser abweichenden, der Einwirkung von Kalilauge auf gewisse quarternäre Alkaloidammoniumjodide ähnelnden

Reaktion ist vielleicht darin zu suchen, daß ich das Äthylcarpaïn-äthyljodid mit einem zu großen Überschuß von Silberoxyd zu lange (während zwei Stunden auf dem kochenden Wasserbade) und zu stark erwärmt habe. Um dieses zu entscheiden, war leider kein Material mehr vorhanden.

Nitrosocarpaïn: $C_{14}H_{24}(NO)NO_2$.

Obwohl es nach den vorstehenden Beobachtungen keinem Zweifel mehr unterliegen kann, daß das Carpaïn als eine sekundäre Base anzusprechen ist, wurde einestheils zur näheren Bestätigung dieser Thatsache, anderseits um hierdurch weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Formel des Carpaïns zu gewinnen, die Nitrosoverbindung des letzteren dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurden 1,5 g Carpaïn in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und diese Lösung mit einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Natron versetzt. Unmittelbar entstand hierbei ein weißer, flockiger Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit zu festen Klumpen zusammenballte. Nach vollendeter Reaktion wurde derselbe auf einem Filter gesammelt, zwischen Fließpapier getrocknet und schließlich in Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit waren beim freiwilligen Verdunsten in dieser alkoholischen Lösung kleine, farblose, prismatische Krystalle angeschossen, deren Schmelzpunkt ich bei 144 bis 145° fand. Bei 100° getrocknet, verloren dieselben kein Krystallwasser.

I. 0,2436 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,5598 g CO_2
= 62,67 Proz. C und 0,1978 g H_2O = 9,02 H.

II. 0,2670 g lieferten 0,6108 g CO_2 = 62,39 Proz. C und 0,2223 g H_2O
= 9,20 Proz. H.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{24}(NO)NO_2$ sind 62,68 Proz. C und 8,95 Proz. H.

Es hatte sich somit hier eine Nitrosoverbindung gebildet. Zur weiteren Bestätigung hiervon wurde die Liebermann'sche Reaktion ausgeführt. Ich erhitzte zu diesem Zwecke einige der Krystalle mit Phenol und ein wenig konzentrierter Schwefelsäure, verdünnte dann mit Wasser und übersättigte die Flüssigkeit mit Kalilauge. Ich erhielt so eine intensiv blaugefärbte Lösung. Diese Reaktion gab also das Recht, die entstandene Verbindung als Nitrosocarpaïn zu bezeichnen.

Die alkoholische Lösung des Nitrosocarpaïns reagiert neutral, das Carpaïn hat somit bei dem Eintritt der NO-Gruppe seine alkalischen Eigenschaften völlig verloren.

Zur Kennzeichnung der beiden in dem Carpaïn enthaltenen Sauerstoffatome wurde zunächst auf das Vorhandensein von Methoxylgruppen geprüft, jedoch mit negativem Erfolge. Ferner suchte ich festzustellen, ob in dem Carpaïn Hydroxylgruppen enthalten sind, deren Wasserstoffatome durch Säureradikale ersetzt werden können.

Zu diesem Zwecke kochte ich das Carpaïn sowohl mit Benzoylchlorid, als auch mit Acetylchlorid, ohne jedoch hierdurch ein Benzoyl- oder Acetylderivat gewinnen zu können.

Da Benzoyl- und Acetylchlorid anscheinend nicht substituierend auf das Carpaïn einwirken, so wurde eine Menge des letzteren zwei Stunden lang mit Essigsäureanhydrid und ein wenig wasserfreiem essigsauerm Natron am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt war unlöslich in verdünnter Salzsäure, erwies sich aber löslich in ziemlich starker Salzsäure, woraus es sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ausschied, sich aber in sehr viel Wasser wieder löste. Weder mit Platinchlorid noch mit Goldchlorid wurde in dieser Lösung ein Niederschlag erhalten. Auch auf Zusatz von Kalilauge entstand keine Trübung; beim Ausschütteln dieser alkalischen Lösung mit Äther und nachher mit Chloroform ging nichts in Lösung.

Die chemische Natur der Verbindung, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid aus dem Carpaïn gebildet worden war, konnte ich bisher nicht feststellen.

Wird das Carpaïn in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat unter Anwendung von Wärme oxydiert, so resultiert neben Ammoniak eine stickstofffreie Säure.

Die weitere Untersuchung dieser, sowie anderer Carpaïnabkömmlinge behalte ich mir vor.