Beziehung zum Cineol, und läßt sich als Terpenmonohydrat auffassen; es ist jedoch zur Zeit noch nicht möglich, eine Strukturformel für denselben aufzustellen.

In geringer Menge wurde ferner Essigsäure nachgewiesen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

20. Über Papaveraceenalkaloide.

(Zweite Mitteilung).¹

Die Alkaloide der Wurzeln von *Stylophoron diphylum*.

Von Dr. Friedrich Selle.

(Eingegangen den 2. I. 1890).

Stylophoron diphylum. Syn.² *Meconopsis diphylla* seu *Chelidonium diphylum* ist eine im nördlichen Amerika in schattigen Wäldern wachsende Pflanze aus der Familie der Papaveraceen. Von den in Europa einheimischen Gliedern dieser Familie ist sie am meisten mit *Chelidonium* verwandt. Genus *Chelidonio* affine, differt imprimis habitu et stigmatē.³

Von den Alkaloiden dieser Papaveracee war bisher wenig bekannt. E. Schmidt isolierte aus der Wurzel ein Alkaloid, welches in seiner Krystallform und seinem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Chelidonin zeigte.⁴ Lloyd gewann ebenfalls aus der Wurzel ein Alkaloid, welches Eykman analysierte. Letzterer gelangte aber zu keinem befriedigenden Resultate, da einerseits die Menge des ihm zur Verfügung gestellten Alkaloides eine zu geringe war, andererseits die analytischen Daten der freien Base mit denen des Pt-Salzes nicht übereinstimmten. Trotzdem sprach Eykman die Ansicht aus, daß das Alkaloid der Wurzel von *Stylophoron diphylum* identisch mit Chelidonin von der Formel $C_{19}H_{19}NO_5$ sei. Letztere Formel steht jedoch im Widerspruch mit den Resultaten, welche A. Henschke⁵ in seiner ausführlichen

¹ Vergl. diese Zeitschrift 1888, 623.

² Decandolle, Prodrömus Systematis regni vegetabilis.

³ Bentham et Hooker, genera plantarum.

⁴ Diese Zeitschrift 1888, 623.

⁵ Ibidem 1888, 624 bis 644.

Arbeit über das Chelidonin erhielt, indem derselbe durch die Analysen des Platin- und Goldsalzes, des salzsauren, salpetersauren, schwefelsauren Salzes, sowie der reinen, bei 125° getrockneten Base zu dem Schluß gelangte, daß diesem Alkaloide die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ zuzuerteilen sei.

Verfasser analysierte daher zunächst sowohl das lufttrockene als auch das bei 125° getrocknete Chelidonin, welches Herr Professor Dr. E. Schmidt die Güte hatte, ihm als notorisch reines, selbst dargestelltes Material zur Verfügung zu stellen. Das mir übermittelte Alkaloid bildete gut ausgebildete, wasserhelle, glasglänzende monokline Krystalle, welche nach dem Trocknen bei 100°, bei 135° C. schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Daten:

- I. 0,2411 lufttrockene Substanz gaben: 0,5694 CO_2 , 0,122 H_2O .
- II. 0,2544 lufttrockene Substanz gaben: 0,6017 CO_2 , 0,131 H_2O .
- III. 0,2717 Substanz verloren bei 100° 0,0096 H_2O = 3,53 Proz. H_2O , bis auf 125° erhitzt im ganzen 0,0125 H_2O = 4,60 Proz. H_2O .
- IV. 0,3484 Substanz gaben nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,0918 Pt = 0,013 N = 3,73 Proz. N.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$:
C	64,40	64,50	—	—	64,70 Proz.
H	5,62	5,72	—	—	5,66 „
N	—	—	—	3,73	3,77 „
H_2O	—	—	4,60	—	4,85 „

Da die vorstehenden Daten sehr gut mit den von Henschke ermittelten übereinstimmen, wurde von der bei 125° getrockneten Substanz nur eine Analyse ausgeführt:

0,2592 der bei 125° getrockneten Substanz gaben 0,6441 CO_2
= 67,77 Proz. C und 0,128 H_2O = 5,4 Proz. H.

	Gefunden:	Berechnet für
		$C_{20}H_{19}NO_5$:
C	67,77	67,98 Proz.
H	5,40	5,38 „

Wie aus diesen Daten ersichtlich ist, stimmen meine Analysen mit denen von A. Henschke gut überein.

Auch die s. Z. von Will¹ ausgeführten Analysen sind, wenigstens was den C- und H-Gehalt anbetrifft, mit der Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ vereinbar.

Dieser Forscher führte drei Analysen des bei 100° getrockneten

¹ Annalen d. Chemie u. Pharm. 35, 114.

Alkaloids aus (bei welcher Temperatur dasselbe zum grössten Teil sein Krystallwasser verliert), wobei er zu folgenden Resultaten gelangte:

	I.	II.	III.
C	69,07	68,76	68,30 Proz.
H	5,62	5,65	5,69 „

Berechnet man jedoch die von Will ermittelten Mengen der Kohlensäure und des Wassers nach dem gegenwärtig üblichen Atomgewicht, so ergeben sich die Zahlen:

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{19}NO_5$:
C	68,14	67,83	67,37	67,98 Proz.
H	5,62	5,65	5,69	5,38 „

Auch der von Will bestimmte Pt-Gehalt des Pt-Doppelsalzes dürfte für die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ sprechen, da zwischen den von ihm gefundenen Prozentzahlen des Pt-Gehalts:¹ 17,42 und 17,60, und der für die obige Formel berechneten: 17,45, kein grosser Unterschied ist.

Nachdem so durch den Versuch von neuem festgestellt worden war, daß dem Chelidonin die von A. Henschke aufgestellte Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ zukommt, schien es weiter von Interesse zu sein, zu konstatieren, ob das in der Wurzel von *Stylophoron diphylum* enthaltene Alkaloid die gleiche Zusammensetzung besitzt, bezüglich ob dasselbe, wie es nach den Vorversuchen von E. Schmidt den Anschein hat, mit dem Chelidonin identisch ist. Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr E. Schmidt habe ich daher das fragliche Alkaloid, welches vorläufig mit dem Namen „Stylophorin“ bezeichnet werden soll, aus *Stylophoron*wurzel in etwas grösserer Menge dargestellt und dessen Zusammensetzung und Eigenschaften mit denen des Chelidonins verglichen.

Darstellung.

Zur Gewinnung der *Stylophoron*basen wurden 5 kg grob gepulverter *Stylophoron*wurzeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgekocht und die schleimige Masse durch ein grobmaschiges Sieb gegossen, da ein Kolieren durch Leinwand, Flanell etc. sich als unausführbar erwies. Da die schleimigen Auszüge auch bei längerem Stehen nicht absetzten, dagegen ein Vorversuch gelehrt hatte, daß durch Alkoholzusatz der Schleim abgeschieden werden konnte, dampfte ich die

¹ Annalen d. Chemie u. Pharm. 35, 114.

erhaltenen Auszüge auf den vierten Teil ihres Volumens ein und fügte dann soviel Alkohol zu, daß nach dem Absetzen eine klare, leicht filtrierbare Flüssigkeit resultierte. Der durch Filtrieren getrennte Schleim wurde hierauf nochmals mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgekocht und dieser Auszug nach dem Filtrieren mit dem ersteren vereinigt.

Dem mit Ammoniak alkalisch gemachten, nach dem Auskochen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol verbliebenen Rückstande konnte durch Alkohol, Äther, Chloroform, Petroleumäther etc. kein Alkaloid mehr entzogen werden. Zur Isolierung der Alkaloide wurden daher die sauren alkoholischen Extrakte durch Destillation von Alkohol befreit, die aus dem Destillationsrückstande ausgeschiedenen harzartigen Massen abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Der hierdurch erzeugte Niederschlag wurde alsdann nach dem Auswaschen und Trocknen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgekocht, die filtrierten Auszüge nach Zusatz von Wasser von Alkohol befreit und der filtrierte Rückstand von neuem mit Ammoniak gefällt.

Das auf diese Weise gewonnene Präcipitat zeigte noch keineswegs einen einheitlichen Charakter, es wurde dasselbe daher, behufs weiterer Reinigung (zur Entfernung von Chelerythrin etc.), im lufttrockenen Zustande mit Äther erschöpft, die hierdurch erzielten blau fluorescierenden Auszüge (A) verdunstet, die bei der Extraktion restierenden Rohalkaloide dagegen in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die klare Lösung mit dem mehrfachen Volumen rauchender Salzsäure gemischt.

Es resultierte hierdurch eine reichliche krystallinische, jedoch immer noch braun gefärbte Abscheidung, welche nach mehrtägigem Stehen von der Mutterlauge getrennt und auf porösen Thonplatten geprefst wurde. Die salzsaure Mutterlauge lieferte, nach abermaliger Ausfällung mit Ammoniak, unter den gleichen Versuchsbedingungen eine weitere, jedoch etwas heller gefärbte, krystallinische Ausscheidung. Aus den hierdurch gewonnenen Hydrochloriden wurde alsdann die freie Base durch Fällen der wässerigen Lösung mit Ammoniak abgeschieden, letztere, nach dem Auswaschen und Trocknen, in chloroformhaltigem Alkohol gelöst, diese Lösung mit frisch ausgeglühter Tierkohle digeriert und schliesslich der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die allmählich ausgeschiedenen Krystalle, welche in ihrem Äusseren eine große Ähnlichkeit mit Chelidonin zeigten, liessen zwar in ihrer krystallographischen Ausbildung nichts zu wünschen übrig, jedoch besaßen sie noch gelbe Farbe. Letztere liefs sich auch durch wieder-

holtes Umkrystallisieren aus den gleichen Lösungsmitteln nicht vollständig entfernen, ebensowenig durch Behandlung der essigsäuren wässerigen Lösung mit Bleiacetat und Schwefelwasserstoff. Dagegen gelang es das gesuchte Alkaloid in chemischer Reinheit dadurch zu erhalten, daß die alkoholische Lösung desselben mit Salzsäuregas gesättigt, aus dem abgeschiedenen Hydrochlorid dann die freie Base isoliert und letztere hierauf von neuem in der gleichen Weise in das Hydrochlorid übergeführt wurde. Die aus dem wiederholt gereinigten Hydrochlorid durch Fällung mit Ammoniak erzielte Base bildete schliesslich ein weißes, krystallinisches Pulver, welches durch Lösen in chloroformhaltigem Alkohol und freiwilliges Verdunstenlassen dieser Lösung leicht in ansehnliche, vollkommen einheitliche Krystalle verwandelt werden konnte.

Eigenschaften. Das in der angegebenen Weise gewonnene Stylophorin bildete ansehnliche, wasserhelle, glasglänzende Krystalle, welche in dem Äußeren und in den Löslichkeitsverhältnissen in jeder Beziehung mit dem Chelidonin übereinstimmten. Den Schmelzpunkt des Stylophorins fand ich nach dem Trocknen bei 100° bei 135° C. E. Schmidt und Eykman ermittelten den Schmelzpunkt bei der gleichen Temperatur. Das Gleiche gilt für das Chelidonin.

Gegen Alkaloidreagentien zeigte das Stylophorin in essigsaurer Lösung das folgende, dem Chelidonin durchaus entsprechende Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Wismutjodidjodkalium	=	weiße Fällung,
Quecksilberjodidjodkalium	=	" "
Phosphomolybdänsäure	=	" "
Gerbsäure	=	" "
Jodjodkalium	=	gelbbraune "
Kaliumcadmiumjodid	=	weiße "
Phosphowolframsäure	=	" "
Pikrinsäure	=	gelbe "
Platinchlorid	=	gelbweiße "
Goldchlorid	=	orangerote "
Quecksilberchlorid	=	erst Trüb., dann flock. Niederschl.,
Bleiessig	=	weiße Fällung,
Chromsaures Kalium	=	gelber Niederschlag,
Bromwasser	=	gelbe Fällung.

Das Alkaloid in Substanz zeigte nachstehende Reaktionen:

Konzentrierte Schwefels.	= gelb, braun, kirschr. u. schließl. viol.
Froebde's Reagens	= dunkelgrün, dann blaugrün,
Erdmann's Reagens	= grün längere Zeit, dann vom Rande her gelb werdend,
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	= grasgrün, dann blaugrün, schließlich schmutzig grün,
Vanadinschwefelsäure	= hellgrün, dunkelgrün, blaugrün, schließlich schmutzig grün,
Konzentr. Salpetersäure	= gelb.

Die Farbenreaktionen wurden hier, wie auch bei den später beschriebenen Alkaloiden, in der Weise ausgeführt, daß eine Spur des zu einem feinen Pulver verriebenen Alkaloids mit 2 Tropfen des betreffenden Reagens auf einem Uhrglase zusammengebracht wurde. Unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe wurden dann die Farbenercheinungen resp. -veränderungen notiert. Wendet man ganze Krystalle an oder unterläßt man das Umrühren, so kommt man zu wesentlich anderen Resultaten. Obige Reaktionen wurden mit dem Chelidonin sowie dem Stylophorin zu gleicher Zeit angestellt, und bei beiden Basen waren die Ergebnisse vollständig dieselben. Zu bemerken ist noch, daß ich, entgegen der Angabe von A. Henschke,¹ Brom wirke auf Chelidonin nicht ein, gefunden habe, daß, wenn man zu der in HCl oder $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ bewirkten Lösung nach dem Erkalten Bromwasser gibt, ein schön gelber Niederschlag erhalten wird.

Es liefert also auch das Chelidonin wie viele andere Alkaloide mit Brom ein Substitutions- bezüglich ein Additionsprodukt.

Die Analysen des Stylophorins lieferten folgende Daten:

0,1735 g der lufttrockenen Base verloren bei 125° 0,0082 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5 + \text{H}_2\text{O}$:
H_2O 4,72 Proz.	4,85 Proz.
I. 0,1842 der lufttrockenen Substanz gaben 0,4348 Kohlensäure und 0,859 Wasser.	
II. 0,4654 der lufttrockenen Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,119 Platin = 0,01687 Stickstoff.	

¹ Diese Angabe bezieht sich nur auf das Verhalten des Chelidonins in Chloroformlösung gegen Brom (s. Inaugural-Dissertation). E. S.

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$:
C	64,37 Proz.	64,70 Proz.
H	5,18 „	5,66 „
N	3,62 „	3,77 „

III. 0,1672 der bei 125° getrockneten Substanz gaben 0,4156 Kohlen-
säure und 0,0838 Wasser = 67,79 Proz. Kohlenstoff und 5,56 Proz.
Wasserstoff.

Berechnet auf $C_{20}H_{19}NO_5$:
C = 67,98 Proz. H = 5,38 Proz.

Die gefundenen Werte dürften mit den für die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$
berechneten Prozentzahlen wohl vereinbar sein.

Stylophorin-Goldchlorid.

Salzsaures Stylophorin wurde zur Darstellung dieses Doppelsalzes
in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit wenigen Tropfen Salzsäure
angesäuert und mit Goldchloridlösung im Überschuß versetzt. Es fiel
hierdurch ein orangerot gefärbter, flockiger Niederschlag, welcher sich
nach dem Auswaschen und Trocknen als löslich in Alkohol erwies. Die
gesamte Menge des Niederschlages wurde daher in Alkohol gelöst. Nach
dem Erkalten schieden sich dunkelrote, zu Büscheln vereinigte nadelförmige
Krystalle aus. Bei 100° getrocknet verloren dieselben kein Krystallwasser.

- I. 0,2236 des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen bis
zum konstanten Gewicht 0,0635 Au.
II. 0,1706 Substanz gaben 0,1423 AgCl = 0,035 Cl.
III. 0,2236 Substanz gaben nach dem Verbrennen 0,2844 CO₂ und
0,0629 H₂O.
IV. 0,1831 Substanz gaben nach dem Verbrennen 0,2300 CO₂ und
0,0521 H₂O.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{20}H_{19}NO_5HCl, AuCl_3$:
C	34,68	34,28	—	—	34,64 Proz.
H	3,12	3,16	—	—	2,88 „
Cl	—	—	20,51	—	20,49 „
Au	—	—	—	28,39	28,39 „

Stylophorin-Platinchlorid.

Dieses Salz wurde analog dem Goldsalz durch Fällen der heißen
Lösung des HCl-Salzes mit überschüssigem Platinchlorid dargestellt.
Der entstandene Niederschlag war von gelblich-weißer Farbe. Aus
Alkohol war dieses Salz nicht krystallisiert zu erhalten.

I. 0,2361 des lufttrockenen Salzes verloren bei 100°

0,0087 H₂O = 3,68 Proz. H₂O.

Berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$:

H₂O 3,10 Proz.

II. 0,2274 des bei 100° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0394 Pt.

III. 0,1557 des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,2442 CO₂ und 0,0551 H₂O.

Gefunden:		Berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$:	
C	42,77 Proz.		43,03 Proz.
H	3,93 „		3,60 „
Pt	17,32 „		17,45 „

Salzsaures Stylophorin.

Dieses Salz wurde gewonnen durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Auflösung der freien Base und Umkrystallisieren des Niederschlages aus heißem Wasser. Es bildet bei langsamer Abkühlung des Lösungsmittels feste, würfliche Krystalle, welche in Wasser schwer löslich sind. Bei 100° getrocknet verliert dasselbe kein Wasser.

I. 0,1863 Substanz gaben 0,0671 AgCl = 0,0170 HCl.

II. 0,3627 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,8139 CO₂ und 0,1779 H₂O.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{HCl}$:	
C	61,20 Proz.		61,61 Proz.
H	5,44 „		5,13 „
HCl	9,12 „		9,37 „

Salpetersaures Stylophorin.

Das Nitrat wurde dargestellt durch Auflösen des Alkaloids in heißem Alkohol und Versetzen der alkoholischen Lösung mit verdünnter Salpetersäure bis zur sauren Reaktion. Die gewonnenen farblosen säulenförmigen Krystalle verloren bei 100° getrocknet nichts an Gewicht. Eine Elementaranalyse ergab für C und H folgende Resultate:

0,1762 g gaben 0,3727 CO₂ und 0,081 H₂O = 57,68 Proz. C und 5,10 Proz. H.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{HNO}_3$:

C	57,69 Proz.
H	4,80 „

Es mag hier zur besseren Übersicht eine Zusammenstellung der von Will, Eykman, A. Henschke (l. c.) für Chelidonin ermittelten Werte, sowie der vom Verfasser für das Chelidonin und Stylophorin erzielten Resultate folgen:

Will	Eykman	A.Henschke	Verfasser		Berechnet
<i>Lufttrockene Substanz.</i>					
	Chelidonin		Chelidon.	Stylophor.	$C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$
	Im Mittel:		Im Mittel:		
C —	63,36	—	64,45	64,37	64,70
H —	5,68	—	5,18	5,18	5,66
N —	4,09	—	3,75	3,62	3,77
<i>Getrocknete Substanz.</i>					
100°		125°	125°	125°	$C_{20}H_{19}NO_5$
Im Mittel:		Im Mittel:			
C 67,78°	—	67,79	67,77	67,79	67,98
H 5,65	—	5,48	5,40	5,56	5,38
N 12?	—	3,85	—	—	—
H ₂ O 4,8	—	4,80	4,60	—	—
<i>Platin-Doppelsalz, bei 100°, $(C_{20}H_{19}NO_5HCl)_2PtCl_4$.</i>					
		Im Mittel:			
Pt 17,5	17,48	17,48	—	17,32	17,45
C —	—	42,87	—	42,77	43,03
H —	—	4,04	—	3,93	3,60
N —	—	2,48	—	—	2,42
H ₂ O —	3,60	4,11	—	3,83	3,10
<i>Gold-Doppelsalz, $C_{20}H_{19}NO_5HClAuCl_3$, krystallisiert.</i>					
Verliert bei 100° kein Wasser.					
		Im Mittel:			
C —	—	34,40	—	34,48	34,64
H —	—	3,01	—	3,14	2,88
Cl —	—	20,35	—	20,51	20,49
Au —	—	28,21	—	28,39	28,39
<i>Salzsaures Salz, $C_{20}H_{19}NO_5HCl$.</i>					
		Im Mittel:			
C —	—	61,46	—	61,20	61,61
H —	—	5,25	—	5,44	5,13
HCl —	—	9,12	—	9,12	9,37
<i>Salpetersaures Salz, $C_{20}H_{19}NO_5HNO_3$.</i>					
		Im Mittel:			
C —	—	57,69	—	57,68	57,69
H —	—	4,80	—	5,10	4,80

Aus vorstehenden Daten dürfte zur Genüge hervorgehen, daß das Stylophorin mit dem Chelidonin identisch ist. Die Identität ergibt sich nicht allein durch das chemische Verhalten, sondern auch durch die Übereinstimmung in der Krystallform. Herr Professor Dr. Luedecke, welcher die Güte hatte, die Krystalle des Stylophorins zu messen, teilt mir darüber folgendes mit:

Das Stylophorin stimmt mit dem früher gemessenen Chelidonin (s. diese Zeitschrift 1888, p. 626) in den Winkeln, in der Säulenform und der Zone $p:c$, also Säule zur Pyramide zur Basis vollkommen überein.

Chelidonin gemessen:	Chelidonin berechnet:	Stylophorin gemessen:
$\bar{1}10 : \bar{1}11 = 31^{\circ} 34'$	$31^{\circ} 31,5'$	$31^{\circ} 31,5'$
$\bar{1}11 : 001 = 60^{\circ} 58'$	—	$60^{\circ} 21'$
$\bar{1}11 : 001 = 60^{\circ} 58'$	—	$60^{\circ} 38'$
$001 : \bar{1}\bar{1}0 = 87^{\circ} 12'$	$87^{\circ} 30,5'$	$87^{\circ} 49'$

In 001 liegen die Auslöschungen, der monosymmetrischen Symmetrie entsprechend, diagonal.

A. Henschke (l. c.) fand, daß das Chelidonin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ein ähnliches Verhalten wie Morphin zeigt, indem dabei nur Kohlensäure, Oxalsäure, Methylamin und Ammoniak gebildet werden. Hierdurch veranlaßt, versuchte ich, ob das Chelidonin auch durch Behandeln mit Salzsäure vielleicht ein ähnliches Zersetzungsprodukt liefert, wie das Morphin. Zu diesem Zweck wurden einige Gramm krystallisierten Chelidonins (Stylophorins) mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Es scheint jedoch hierdurch eine nahezu vollständige Zerstörung des Alkaloids veranlaßt zu werden, denn der Inhalt der Röhre bestand aus einer schwarzen, kohligen Masse, der durch verschiedene Lösungsmittel nichts entzogen werden konnte, ebenso lieferte die Salzsäure nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Ammoniak nur noch einen geringen Niederschlag. Beim Erhitzen des Chelidonins (Stylophorins) mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100° wurde letzteres nicht ganz gelöst. Die Salzsäure hatte eine grüne Farbe angenommen, die aber nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser unter Bildung eines geringen, braunen Bodensatzes nach einiger Zeit verschwand. Das Volumen der nicht in Lösung gegangenen

Krystalle hatte sich vergrößert; dieselben wurden zur näheren Charakterisierung in viel Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, durch Kochen gelöst und die Lösung mit Ammoniak behandelt. Nach Auflösung des getrockneten Niederschlages in chloroformhaltigem Alkohol und Verdunsten der Flüssigkeit schieden sich nur Chelidoninkrystalle aus, erkennbar durch Form und Schmelzpunkt. Unter letzteren Bedingungen scheint somit das Chelidonin durch Salzsäure nicht zersetzt zu werden. Wenn auch dieser Versuch nicht den Erfolg hatte, eine Analogie zwischen Chelidonin und Morphin darzuthun, so scheinen doch die physiologischen Eigenschaften, welche Herr Professor Dr. Hans Meyer festzustellen die Liebenswürdigkeit hatte, auf eine gewisse Verwandtschaft des Chelidonins mit dem Morphin hinzudeuten. Das Ergebnis der physiologischen Untersuchung war, nach gütiger Mitteilung von Herrn Professor Dr. H. Meyer, folgendes:

„Chelidoninum sulfuricum, in 5 proz. Lösung verwandt, bewirkt in Dosen von einigen Centigrammen an Fröschen centrale Lähmung, die sich anfangs in schlaffen, schlecht koordinierten Bewegungen, schliesslich in völliger Unfähigkeit zu spontaner Bewegung äussert. Die Erregbarkeit der motorischen Muskeln bleibt dagegen intakt. Die Reaktion gegen chemische, später auch gegen taktile, Reize nimmt erheblich ab, um schliesslich ganz zu schwinden.

In diesem Zustande liegen die Tiere vollkommen gelähmt und reaktionslos da, nur die Thätigkeit des Herzens und der Respiration dauert einstweilen fort. Bei Säugetieren kommt es nach Applikation von 4 bis 6 cg ebenfalls zu grosser Unsicherheit der Bewegungen, sowie zu einer Art Narkose: die Empfindlichkeit ist stark vermindert; Nadelstiche, Kniffe, Schnitte werden nicht beantwortet, auch lässt sich das vergiftete Tier ohne Widerstand in unnatürliche Lage bringen und verharrt in derselben längere Zeit; dabei scheint die Reflexfunktion des Rückenmarks erhalten zu sein.

Stärkere taktile Reize rufen in gewohnter Weise Reflexbewegungen hervor. Der ganze Zustand gleicht in vieler Beziehung der Morphin-narkose; auch die Herzthätigkeit scheint in ähnlicher Weise beeinflusst zu werden. Die Zahl der Pulse nimmt erheblich ab, besonders stark bei Fröschen und Kaninchen; bei Katzen in viel geringerem Grade. An Menschen konnten entscheidende Versuche noch nicht angestellt werden. Ausser den centralen Lähmungserscheinungen bewirkt das Chelidonin aber auch eine Lähmung der peripheren sensiblen Nervenapparate. Taucht

man ein Bein eines Frosches in 5 proz. Chelidoninlösung, so wird dasselbe vollkommen insensibel, während die motorische Erregbarkeit normal bleibt.

Werden einige Tropfen der Lösung in den Bindehautsack am Auge eines Kaninchens oder Meerschweinchens injiziert, so wird nach einigen Minuten die Cornea für Stiche, oberflächliche Schnitte und dergleichen unempfindlich. Auch beim Menschen tritt ohne vorangehende Reizung eine, allerdings nur geringe, Abstumpfung der Corneal-Empfindlichkeit ein. Vollständige Anästhesierung zum Zwecke schmerzfreier Operationen läßt sich jedoch mit Chelidonin nicht erzielen.“

Da die Einwirkung der Salzsäure auf Chelidonin resultatlos verlief, so wurde das Verhalten dieser Base gegen Jodwasserstoff untersucht.

Nach der von Zeisel angegebenen Methode im Glycerinbade mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, wurde kein Jodmethyl gebildet. Die vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung wurde kaum merklich getrübt. Die Base enthält somit keine Methoxylgruppe. Es würde dies Verhalten der Vermutung von A. Henschke (l. c.) widersprechen, nach welcher das Chelidonin vielleicht als ein Methoxylchelerythrin aufzufassen ist, eine Vermutung, zu der allerdings unter allem Vorbehalt nur der Umstand Veranlassung gab, daß die Formel des Chelidonins $C_{20}H_{19}NO_5$ sich durch einen Mehrgehalt von $CH_2.OH$ von der von Schiel für das Chelerythrin aufgestellten Formel $C_{19}H_{17}NO_4$ unterscheidet.

Das Stylophoron (Chelidonin) ist zwar das hauptsächliche, keineswegs jedoch aber das einzige Alkaloid, welches in der Wurzel von *Stylophoron diphylum* vorkommt; in geringer Menge finden sich vielmehr darin wenigstens noch zwei andere, von dem Chelidonin wesentlich verschiedene Basen. Bei der Schwierigkeit, das zu einer eingehenderen Untersuchung letzterer Alkaloide erforderliche Rohmaterial zu beschaffen, muß ich mich leider vorläufig auf wenige Bemerkungen hierüber beschränken. Sobald jedoch größere Mengen Stylophoronwurzeln zu einem civilen Preise erhältlich sein werden, soll die Untersuchung auch dieser Basen, die dem Anschein nach in Beziehung zu den in den Wurzeln von *Chelidonium majus* und *Sanguinaria canadensis* enthaltenen Alkaloiden stehen, von neuem in Angriff genommen werden.

Zur Isolierung anderweitiger Alkaloide diente der beim Verdunsten des ätherischen Auszuges der Rohalkaloide (A, s. S. 99) verbleibende harzartige Rückstand. Letzterer löste sich bei der Digestion mit verdünnter Salzsäure nur teilweise, unter Zurücklassung eines bräunlichen Harzes (B), auf. Aus der erzielten, intensiv rot gefärbten Lösung

schieden sich beim Kochen weifliche Krystalle aus, welche im Vereine mit jenem ungelöst gebliebenen Harze (B) durch Kochen mit viel Wasser, dem etwas Salzsäure zugefügt war, nach Möglichkeit gelöst wurden. Ammoniak rief in dieser Lösung eine flockige Abscheidung hervor, welche nach dem Auswaschen und Trocknen durch Lösen in chloroformhaltigem Alkohol und freiwilliges Verdunstenlassen dieser Lösung zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle zeigten jedoch keinen einheitlichen Charakter, da neben Stylophorin (Chelidonin), welches sich durch die Form und durch den Schmelzpunkt kennzeichnete, auch nadelförmige Krystalle abgeschieden waren. Letztere wurden ausgelesen und aus Essigäther umkrystallisiert. Es resultierten hierdurch nadelförmige, fast farblose, bei 193 bis 195⁰ C. schmelzende Krystalle, welche sich in verdünnter Salzsäure als nahezu unlöslich, in verdünnter Schwefelsäure als schwer löslich erwiesen. Aus letzterer Lösung schied sich das gebildete Sulfat in Nadeln aus. Die Menge dieses Alkaloids reichte zu einer näheren analytischen Untersuchung nicht aus, ich mußte mich daher zunächst darauf beschränken, das Verhalten dieser Base gegen Alkaloidreagentien zu studieren. In essigsaurer Lösung zeigte dieselbe folgendes Verhalten:

Wismutjodidjodkalium	= rotgelbe Fällung,
Gerbsäure	= keine „
Phosphowolframsäure	= weifse „
Kaliumcadmiumjodid	= „ „
Phosphomolybdänsäure	= weifsgelbe „
Quecksilberjodidjodkalium	= weifse, käsige Fällung,
Kaliumchromat	= gelbe Fällung,
Bromwasser	= gelbe Trübung, dann gelbe, käsige Flocken.

Ein Gemisch der Auflösungen von Eisenchlorid und Ferricyankalium wurde nicht verändert, erst nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit grün gefärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure wurde das Alkaloid vorübergehend gelb, blafsgrün, dann schwach violett, zuletzt braun.

Salpetersäure rief nur eine Gelbfärbung hervor, die sich nicht veränderte.

Froede'sches Reagens: gelb, grün, blaugrün, intensiv blau, schliesslich lange Zeit blaugrün.

Erdmann'sches Reagens: Gelb, prächtig grün, vom Rande her vorübergehend blau, dann schmutzig grün.

Vanadin-Schwefelsäure: grün, blaugrün, lange Zeit sehr schön blau, dunkel blaugrün.

Der durch Kaliumchromat in der Alkaloidlösung erzeugte Niederschlag zeigte nach dem Auswaschen gegen konzentrierte Schwefelsäure folgendes Verhalten: Es wurde sofort eine schön grüne Färbung hervorgerufen, welche später in braun überging.

Die intensiv rot gefärbte Flüssigkeit, welche die in Salzsäure leicht löslichen Körper des ätherischen Auszuges der Rohalkaloide (A) enthalten konnte, wurde mit Ammoniak versetzt und der abgeschiedene braune Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen hierauf mit Äther im Soxhlet'schen Apparate extrahiert. Der Niederschlag löste sich hierbei nur zum Teil zu einem blau fluorescierendem Liquidum, aus welchem trockener Chlorwasserstoff eine intensiv rot gefärbte, krystallinische Masse ausschied, die aus Wasser in schön rot gefärbten, den Hydrochloriden des Chelerythrins und Sanguinarins sehr ähnlichen Nadeln krystallisierte. Ob diese Krystalle zu den Salzen letzterer Alkaloide in Beziehung stehen oder vielleicht mit dem einen oder anderen derselben identisch sind, habe ich vorläufig aus Mangel an Material nicht entscheiden können. Es war dies um so weniger möglich, als das Sanguinarin von Naschold (Journ. f. prakt. Chemie 106, 385) nach den Untersuchungen von Herrn G. König (Privatmitteilung) aus einem Gemisch mehrerer Alkaloide besteht.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

Drei neue Bleiverbindungen.

Von Dr. Georg Kafsner.

(Eingegangen den 9. XII. 1889.)

In dem Bestreben, einen Ersatz für das von mir früher als Oxydationsmittel vorgeschlagene mangansäure Baryum aufzufinden, habe ich versucht, neue Verbindungen herzustellen, oder aber eine neue Kombination bekannter Verbindungen zu gewinnen, durch welche es möglich