

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Breslau.

32. Ueber Corydalisalkaloide.
(Bulbocapnin).

10. Mitteilung.

Von J. Gadamer mit Fritz Kuntze.

Das Bulbocapnin, $C_{19}H_{19}NO_4$, kommt neben Corydalin und Corytuberin am reichlichsten in *Corydalis cava* vor. Es hat daher auch frühzeitig die Alkaloid-Chemiker beschäftigt, meist aber in noch sehr unreinem Zustande. Die reine Base haben wohl erst Freund und Josephi¹⁾ in den Händen gehabt, welche auf Grund ihrer Analysen die obige Formel aufgestellt haben. Es gelang ihnen ferner der Nachweis einer Methoxylgruppe, des Phenolcharakters und der tertiären Bindung des Stickstoffes, so daß von ihnen die rationelle Formel $C_{18}H_{13}N \begin{cases} (OH)_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ aufgestellt wurde. Herzig und Meyer²⁾ stellten dann fest, daß im Bulbocapnin eine Methylimidgruppe enthalten war; die Formel erfuhr dadurch eine Erweiterung zu $C_{17}H_{10} \begin{cases} NCH_3 \\ (OH)_3 \\ OCH_3 \end{cases}$.

Die inzwischen einsetzenden Versuche von Ziegenbein³⁾ basierten auf der Annahme von drei Phenolhydroxylgruppen. Durch Verätherung mit Methyl hoffte er zu einem dem Corydalin ähnlichen Körper zu gelangen. Er erhielt jedoch bei der Einwirkung von Jodmethyl in alkalischer Lösung nur ein Bulbocapnin-methyljodid. Leicht hingegen gelang ihm die Azylierung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Der dabei entstandene Körper konnte nach der Analyse als Triacetylbulbocapnin aufgefaßt werden. Auffallend waren seine außerordentlich schwach basischen Eigenschaften. Es gelang Ziegenbein nicht, ein einheitlich zusammengesetztes Chloroplatinat zu bekommen; ebenso zeigte das salzsaure Salz eine ganz abnorme Zusammensetzung.

¹⁾ Ann. 277, 10 (1893).

²⁾ Monatsh. f. Chem. 1897, 386.

³⁾ Dieses Archiv 234, 524 ff. (1896).

Auch die später von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Ziegenbein¹⁾ ausgeführten orientierenden Versuche führten zu keinem ohne weiteres verwertbaren Ergebnis. Doch konnte festgestellt werden, daß bei der Behandlung des Acetylbulbocapnins mit Natriummethylat kein Trimethyläther entstand, sondern ein stickstoffhaltiger Körper, der den Charakter einer schwachen Säure trug, und daß es möglich sein würde, durch Oxydation des Acetyl-derivates zu krystallisierbaren Abbauprodukten zu gelangen.

Dies war der Stand unserer Kenntnisse über das Bulbocapnin, als wir im Frühjahr 1908 seine Bearbeitung aufnahmen.

Die von Ziegenbein vergebens angestrebte Methylierung des Bulbocapnins gelang leicht, sowohl mit Dimethylsulfat als auch mit Diazomethan. In beiden Fällen wurde aber, wie aus der Elementaranalyse, der Methoxyl- und Methylimidbestimmung hervorging, nur eine Methylgruppe angelagert. Vorzuziehen ist die Anwendung von Diazomethan, da dann quartäre Base als Nebenprodukt nicht entsteht. Die Ausbeute ist daher größer und das Reaktionsprodukt leichter rein zu erhalten. Mit Dimethylsulfat wurden stets nur 25% des angewandten Bulbocapnins in Methyläther verwandelt, 25% blieben intakt, während der Rest in quartäre Basen überging. Von diesen quartären Basen müssen zwei entstehen und zwar die Verbindungen von Dimethylsulfat mit Bulbocapnin resp. dem Methyläther. Es stellt sich anscheinend ein Gleichgewicht zwischen diesen vier Körpern her, das trotz vieler Versuche nicht zugunsten des Methyläthers verschoben werden konnte.

Der Bulbocapninmonomethyläther krystallisiert in schönen, tetragonalen Pyramiden. In Natronlauge ist er nicht mehr löslich, folglich enthält er keine freien Phenolhydroxylgruppen mehr.

Beim Kochen mit alkoholischer Jodlösung bildete sich in guter Ausbeute ein schön gelb gefärbter, dem Berberin ähnlich aussehender Körper, der sich vom Ausgangsprodukt durch einen Mindergehalt von vier Wasserstoffatomen unterschied. Dieses Dehydrobulbocapninmethylätherjodid war optisch inaktiv und lieferte bei der Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure einen im rhombischen System krystallisierenden r-Bulbocapninmethyläther, dessen Spaltung in die aktiven Komponenten mit Hilfe der Bitartrate keine großen Schwierigkeiten bereitete. Beide, der d- und l-Methyläther stimmten im Schmelzpunkt, der optischen Aktivität und der Krystallform vollständig überein.

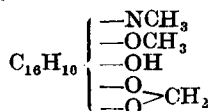
Angeregt durch die guten Erfolge bei der Oxydation dieses Methyläthers haben wir die von Ziegenbein studierte Ein-

¹⁾ Dieses Archiv 240, 93 (1902).

wirkung des Jods auf Bulbocapnin wiederholt, aber mit demselben Mißerfolge wie ihn Ziegenbein zu verzeichnen hatte. Zwar schien eine kleine Menge eines gelben Körpers zu entstehen, aber wir konnten ihn trotz vieler Zeit und Mühe, die wir darauf verwandten, nicht fassen. Wir erhielten stets nur die grünschwärzen, amorphen Massen, mit denen sich der eine von uns und Ziegenbein¹⁾ bereits früher ohne Erfolg abgemüht hatten.

Nachdem durch die Methylierung bewiesen worden war, daß das Bulbocapnin nur eine einzige Phenolhydroxylgruppe besitzt, entstand die Frage, in welcher Form die beiden anderen Sauerstoffatome gebunden waren und wie die Bildung des Ziegenbein'schen Triacetylbulbocapnins zu erklären wäre.

Die experimentelle Behandlung des zweiten Teiles der Frage und die daraus sich ergebenden Spekulationen ließen die Gegenwart einer Dioxymethylengruppe vermuten. Diese wurde auch tatsächlich von Gaebel²⁾ ad hoc gelegentlich seiner Arbeiten über das Corycavin mit Hilfe der von ihm ausgearbeiteten Phloroglucin-Schwefelsäureprobe nachgewiesen. Die Formel des Bulbocapnins war nunmehr in



aufzulösen.

Zur Untersuchung des Ziegenbein'schen Triacetylbulbocapnins stand eine größere Menge Acetylprodukt, das noch von früheren Versuchen herrührte, zur Verfügung. Außerdem stellten wir es von neuem aus Bulbocapnin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid her und erhielten es, aus Alkohol krystallisiert, in weißen, seidenglänzenden Nadeln. Die Elementaranalysen, von denen eine ganze Anzahl ausgeführt wurden, stimmten untereinander schlecht überein. Auch der Schmelzpunkt variierte um einige Grade, je nachdem ob wir ihn nach 24 stündigem oder mehrtägigem Liegen im Exsikkator bestimmten. Es stellte sich schließlich heraus, daß das Präparat hartnäckig eine halbe Molekel Krystallalkohol zurückhält, die erst durch Trocknen bei 60—70° vollständig abgegeben wird. Getrocknetes Acetylprodukt lieferte übereinstimmende Werte, die allerdings nicht auf ein Triacetyl- sondern auf ein Diacetylbulbocapnin hinwiesen. Ziegenbein war einem Zufall zum Opfer gefallen: ein Triacetylbulbocapnin besitzt den gleichen

¹⁾ Arch. d. Pharm. 234, 523 (1896).

²⁾ Arch. d. Pharm. 248, 226 (1910).

Kohlenstoffgehalt wie ein Diacetylbulbocapnin mit einer halben Molekel Krystallalkohol.

Auch die Bildung eines Diacetylderivates war noch überraschend, da nach den Methylierungsversuchen nur eine Phenolhydroxylgruppe angenommen werden konnte.

Bei der Besprechung der Ziegenbein'schen Angaben haben wir hervorgehoben, daß das acetylierte Bulbocapnin fast gar keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Dazu kommt aber noch, daß es im Gegensatz zum Ausgangsprodukt, das starke Rechtsdrehung besitzt, $[\alpha]_D^{20} = +237,1^\circ$, optisch inaktiv ist. Der Grund für die Verminderung der basischen Eigenschaften kann sicherlich nur darin zu suchen sein, daß das zweite Acetyl an den Stickstoff herangetreten ist. Diese Anlagerung setzt nun ein sekundäres Stickstoffatom voraus, und es muß angenommen werden, daß unter dem Einfluß des Säureanhydrides ein Uebergang des tertiären Stickstoffes im Bulbocapnin in sekundären mit darauffolgender Anlagerung von Acetyl stattfindet. Da nun der Stickstoff zyklisch gebunden ist, so ist dieser Uebergang nur denkbar, wenn eine Aufspaltung des Ringes erfolgt. Damit wäre dann gleichzeitig die Erklärung für die dabei auftretende Inaktivierung gegeben. Im Bulbocapnin müssen Stickstoff und asymmetrisches Kohlenstoffatom miteinander verbunden sein. Unter dem Einfluß des Essigsäureanhydrids tritt Trennung beider ein und gleichzeitig wird dadurch das bisher asymmetrische Kohlenstoffatom symmetrisch.

War diese Annahme richtig, so mußte auch der Bulbocapnin-methyläther mit Essigsäureanhydrid gekocht, ein optisch inaktives Derivat liefern. Der Versuch bestätigte das, doch konnte das Reaktionsprodukt nicht krystallisiert erhalten werden.

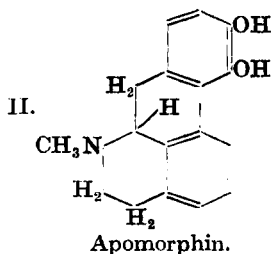
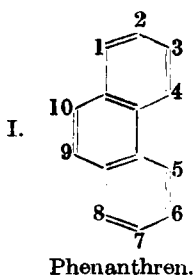
Die Veresterung der Hydroxylgruppe allein durch Essigsäureanhydrid ergab keinen krystallisierenden Körper, dagegen erhielten wir bei der Benzoylierung, sowohl nach Schotten-Baumann, als auch in der Siedehitze gut krystallisierende Körper, die allerdings verschieden waren. Das in der Kälte erhaltene war ein Monobenzoylbulbocapnin und krystallisierte in großen rhombischen Tafeln. Es war noch optisch aktiv und lieferte mit Jodmethyl im Einschlußrohr auf 100° erhitzt ein Jodmethylat. Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wurde Bulbocapnin zurückgewonnen. Mit alkoholischer Jodlösung ließ sich die Monobenzoylverbindung zu einer intensiv gelb gefärbten Dehydroverbindung oxydieren. Dieses optisch inaktive Dehydromonobenzoylbulbocapninjodid ging bei der Reduktion in farbloses r-Monobenzoylbulbocapnin über, aus dem

beim Verseifen mit alkoholischer Alkalilauge r-Bulbocapnin erhalten wurde. Die Spaltung dieses Körpers ist in einem kleinen Vorversuch gelungen und wird später in größerem Maßstabe wiederholt werden.

Das durch Kochen mit Benzoylchlorid erhaltene Produkt war ein Dibenzoylbulbocapnin und krystallisierte in gelblich gefärbten Drusen. Es lieferte kein Jodmethylat mehr und bei der Verseifung wurde ein Monobenzoylbulbocapnin gewonnen, das schwach saure Eigenschaften besaß. Die Dibenzoylverbindung war inaktiv. Offenbar war eine analoge Veränderung wie bei der Bildung des Diacetylbulbocapnins eingetreten.

Die Erkenntnis dieser Tatsachen sollte sich ungemein fruchtbar erweisen, denn ganz ähnliche Verhältnisse sind vor einigen Jahren von P s c h o r r an einem anderen Körper, dem A p o m o r p h i n, beobachtet worden. Es wird daher notwendig sein auf die bezüglichen Arbeiten mit einigen Worten einzugehen.

Das Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, ein aus dem Morphin durch Abspaltung von Wasser gewonnenes Produkt, ist nach P s c h o r r¹⁾ ein Derivat des Phenanthrens (I), dem folgende Formel II zukommt:



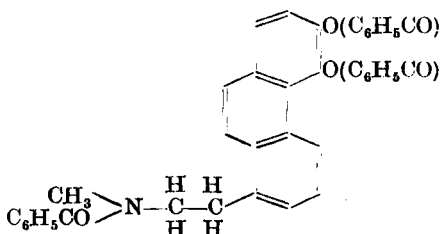
Zur Aufstellung dieser Konstitutionsformel führten P s c h o r r folgende Tatsachen:

Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid²⁾ entstehen zwei Produkte. Das eine, das Dibenzoylapomorphin, ist wie das Ausgangsprodukt optisch aktiv, reagiert noch mit Jodmethyl und liefert mit alkoholischer Alkalilauge das Apomorphin zurück. Es können demnach nur die beiden Phenolhydroxylgruppen verestert sein.

¹⁾ Ber. 35. 4377 ff. (1902).

²⁾ Ber. 35. 4384 u. 4385 (1902).

Das zweite in der Siedehitze gewonnene Tribenzoylapomorphin ist optisch inaktiv. Apomorphin wird bei der Verseifung nicht zurückgewonnen. Gegen Jodmethyl ist es unempfindlich. Die Anlagerung des dritten Säurerestes kann, da Hydroxyle nicht mehr vorhanden, nur in der Weise vor sich gegangen sein, daß unter Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes Benzoyl an den Stickstoff herangetreten ist:



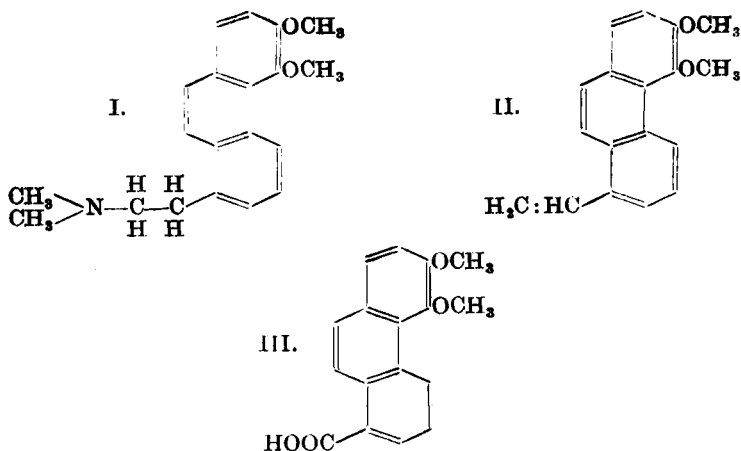
War diese Annahme richtig, so mußte bei der Oxydation ein o-Chinon entstehen. Tatsächlich konnte P s c h o r r¹⁾ dieses darstellen, als er die Tribenzoylverbindung mit Chromsäureanhydrid in Eisessig als Lösungsmittel oxydierte. Die Orthostellung der beiden CO-Gruppen bewies er durch Kondensation des Chinons mit o-Diamidobenzol zum Azin.

Den weiteren Beweis für seine Annahme erbrachte P s c h o r r durch erschöpfende Methylierung des Apomorphins nach H o f m a n n²⁾. Anfangs ging er dabei von dem Apomorphindimethyläther aus. Diesen gewann er durch Behandlung des Apomorphinchlorhydrats mit Diazomethan in amyalkoholischer Lösung. Durch Kochen des Jodmethylats mit Natronlauge erhielt er den Apomorphimethindimethyläther (I). Später ging er direkt vom Apomorphin aus³⁾, indem er dieses in wässrig-alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat vollständig methylierte und das Reaktionsprodukt, ohne es zu isolieren, sofort mit Natronlauge verkochte. Der weitere Abbau über das Jodmethylat der neugebildeten tertiären Base führte zur Spaltung in Trimethylamin und ein stickstoff-freies ungesättigtes Phenanthrenderivat, ein Dimethoxyvinylphenanthren (II), aus welchem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Dimethoxyphenanthrenkarbonsäure (III) hervorging.

¹⁾ Ber. 40, 1996 (1907).

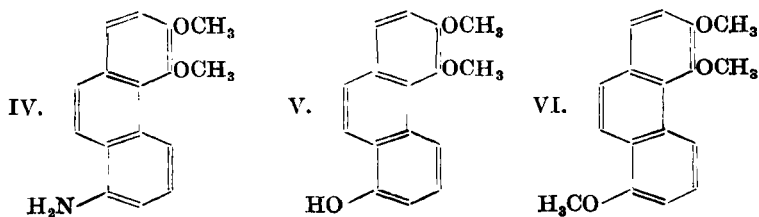
²⁾ Ber. 35, 4390 (1902).

³⁾ Ber. 39, 3124 (1906).



Durch diesen Abbau ist gleichzeitig der Beweis erbracht, daß der Stickstoff tertiär ist, eine Methylgruppe besitzt und monozyklisch gebunden ist, und daß die Hydroxylgruppen nicht an dem Seitenringe, sondern am Phenanthrenkern selbst haften müssen. Die Reduktion der Methinbase (I) resp. der Vinylverbindung (II) durch Zinkstaubdestillation führten zu einem Aethylphenanthren, das als Phenanthrenderivat durch die Bildung eines o-Chinons charakterisiert wurde.

In der obigen Formel (III) ist die Stellung der beiden Methoxygruppen und des Carboxyls noch willkürlich. Zu ihrer Ermittlung führte P s c h o r r¹⁾ die Dimethoxyphenanthrenkarbonsäure nach der Methode von Curtius in das Amin (IV), dieses durch Diazotieren in das Phenanthrolderivat (V) und durch folgende Methylierung das letztere schließlich in ein Trimethoxyphenanthren (VI) über.

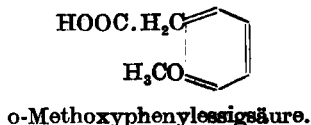


Ein damit identisches Trimethoxyphenanthren hat P s c h o r r nach der von ihm ausgearbeiteten Methode zur synthetischen Dar-

¹⁾ Ber. 40, 1998 ff. (1907).

stellung von Phenanthrenderivaten dargestellt, das nur das 3, 4-, 8-Trimethoxyphenanthren sein kann.

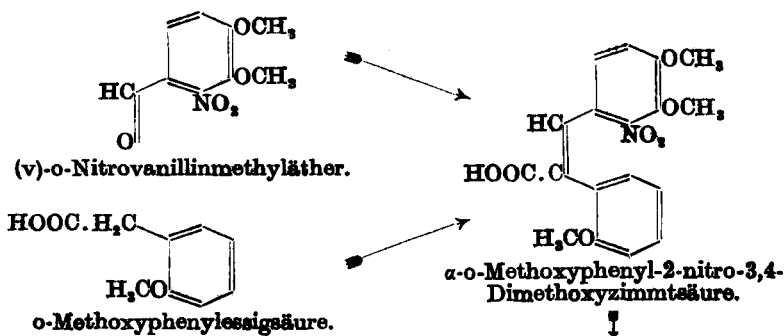
Als Ausgangsprodukte wählte er das Vanillin und die o-Methoxyphenylessigsäure:



Die Hydroxylgruppe des Vanillins wurde mit Essigsäure¹⁾ verestert, das Acetylvanillin mit rauchender Salpetersäure behandelt und so das (v) o-Nitroacetylvanillin erhalten. Aus diesem wurde durch Verseifen das Acetyl abgespalten und die nunmehr wieder freie Hydroxylgruppe mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung²⁾ veräthert.

Um den (v) o-Nitrovanillinmethyläther zu bekommen, ist es nicht angängig das Vanillin direkt zu methylieren und in das Methylierungsprodukt die Nitrogruppe einzuführen. In diesem Falle entsteht der s-Nitrovanillinmethyläther.

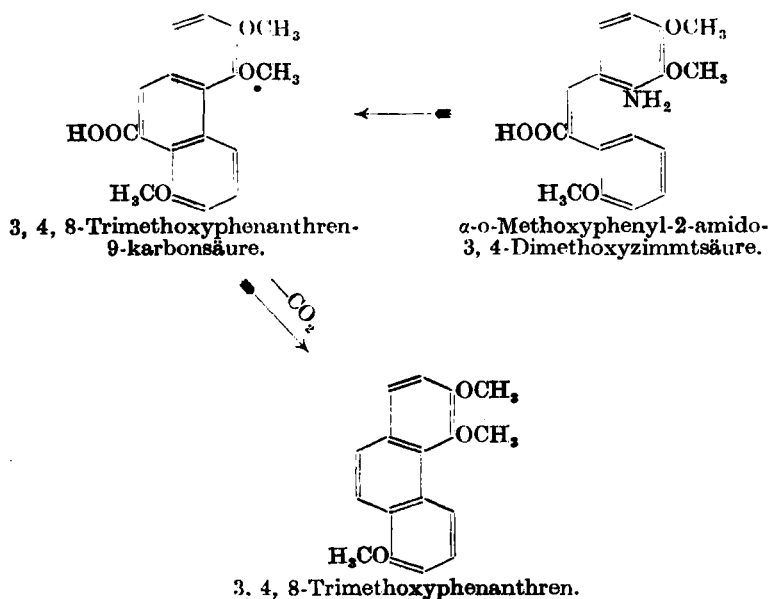
Der (v) o-Nitrovanillinmethyläther wurde nun mit o-methoxyphenylessigsaurem Natrium kondensiert³⁾, die α-o-Methoxyphenyl-2-nitro-3,4-Dimethoxyzimmtsäure zur entsprechenden Amido-Verbindung reduziert, diese in die Diazoverbindung übergeführt und durch Zerstören der letzteren Ringschluß zur 3, 4, 8-Trimethoxyphenanthren-9-karbonsäure herbeigeführt. Es blieb nun nur noch übrig, die Carboxylgruppe abzuspalten. Es gelang dies leicht durch Schmelzen der Säure im Vakuum. Der Prozeß wird durch folgende Gleichungen illustriert:



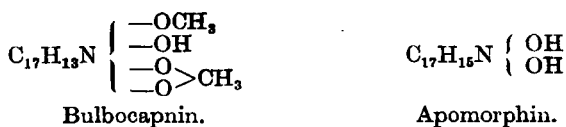
¹⁾ Ber. 32, 3405 (1899).

²⁾ Ber. 39, 3108 (1906).

³⁾ Ber. 40, 2001 (1907).



Für das Apomorphin ist somit die Konstitution vollständig bewiesen. Vergleichen wir nun die rationellen Formeln des Apomorphins und Bulbocapnins, wie wir sie jetzt kennen:



so sehen wir, daß beiden die Muttersubstanz $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}$ zugrunde liegt, die möglicherweise für beide Alkaloide identisch ist. Die Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn wir die große Aehnlichkeit in dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid in Betracht ziehen. Einige weitere Stützen, die auf enge verwandtschaftliche Beziehungen hindeuten scheinen, waren in dem ähnlichen Verhalten der freien Basen und der Salze zu finden. Apomorphinbase färbt sich am Licht und an der Luft grün bis grünschwarz. Bulbocapnin ist zwar nicht so empfindlich, immerhin tritt auch bei ihm schwache Grünfärbung auf. Die Lösungen der freien Base und der Salze färben sich allmählich intensiv grün. Eisenchlorid verursacht in den neutralen Lösungen der Salze eine Rotfärbung. Die für Apomorphin typische Pella grise Reaction gibt Bulbocapnin ebenfalls, wenn auch

in etwas abweichender Weise. Das physiologische Verhalten ist allerdings ein anderes; Apomorphin stimmt hier mehr mit dem Corytuberin überein, dem nach den neuesten Untersuchungen die gleiche Muttersubstanz $C_{17}H_{17}N$ zugrunde liegt.

Recht deutlich zeigten sich die vermuteten Beziehungen aber erst bei den vorher erwähnten Benzoyl- resp. Acetylderivaten. Allerdings gelang es uns nicht, durch Oxydation des Dibenzoylbulbocapnins mit Chromsäure ein krystallisiertes o-Chinon zu erhalten. Auch das Kondensationsprodukt mit o-Phenylendiamin konnten wir nicht fassen. Daß das Chinon entstanden war, verriet die Rotfärbung der beim Ausschütteln mit Chloroform erhältlichen Lösung.

Die erschöpfende Methylierung nach Hofmann brachte endlich den strikten Beweis für die vermuteten nahen Beziehungen.

Der Abbau bereitete keine besonderen Schwierigkeiten und führte zu Körpern, die mit den beim Apomorphin gewonnenen Abbauprodukten analoge Zusammensetzung und Eigenschaften zeigten. Wir erhielten eine nicht krystallisierende Methinbase, daraus durch weitere Methylierung und Kochen mit Natronlauge die Vinylverbindung und durch Oxydation der letzteren mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung eine Monokarbonsäure. Die Reduktion der Vinylverbindung mit Hilfe der Zinkstaubdestillation ergab dasselbe Aethylphenanthren, das Pschorr aus dem Apomorphin erhalten hatte. Die Reindarstellung dieses Produktes bereitete allerdings viel Schwierigkeiten, da es stets durch einen öligen Körper¹⁾ verunreinigt war, der in den verschiedenen Lösungsmitteln fast die gleiche Löslichkeit wie das Aethylphenanthren zeigte. Die Trennung gelang schließlich auf dem Wege über das Pikrat.

In neuerer Zeit hat Emde²⁾ eine Methode zur Darstellung gemischter tertiärer Aminbasen ausgearbeitet, die darauf basiert, daß aromatische Reste weniger fest am Stickstoff haften als aliphatische. Er geht z. B. vom Tribenzylamin aus, verwandelt dieses durch Jodmethyl in die quartäre Base und behandelt deren Lösung mit Natriumalmagam in der Wärme. Der Erfolg ist der, daß ein Benzylrest abgespalten wird und eine neue tertiäre Base, das Dibenzylmethylamin resultiert.

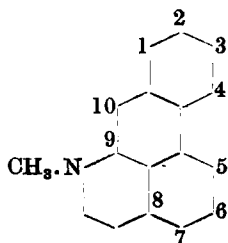
Diese Tatsache war insofern von Interesse, als wir hoffen durften, durch Reduktion des Bulbocapnimethinmethyljodids

¹⁾ Vermutlich handelt es sich um ein nicht völlig reduziertes Phenanthrenderivat.

²⁾ Arch. d. Pharm. 249, 111 (1911).

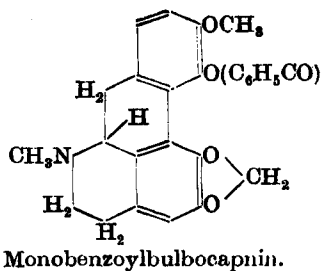
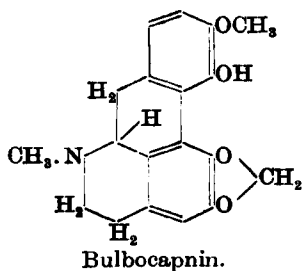
direkt zu einer Aethylverbindung zu gelangen, die bei der folgenden Zinkstaubdestillation bessere und reinere Ausbeuten an Aethylphenanthren ergeben würde. Bei der Reduktion der Vinylverbindung besteht immer die Gefahr der Polymerisation, der polymerisierte Anteil ist aber für die Konstitutionserforschung wertlos. Die Reduktion, in der von E m d e angegebenen Weise ausgeführt, lieferte in ca. 40% iger Ausbeute ein zähflüssiges Reaktionsprodukt. Die Ausbeute bei der Zinkstaubdestillation war als gut zu bezeichnen, der Erfolg aber insofern nicht viel besser, als auch hier die ölige Verunreinigung nebenher entstanden war, die nur schwierig von dem Aethylphenanthren zu trennen ist.

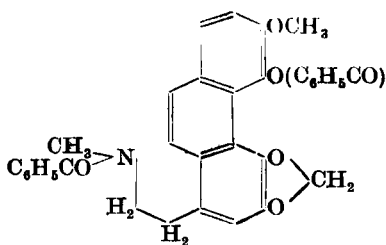
Der H o f m a n n'sche Abbau hat also den Beweis erbracht, daß das Bulbocapnin sich von demselben Ringsystem, nämlich der Kombination des Phenanthrens mit dem Isochinolin, ableitet wie das Apomorphin:



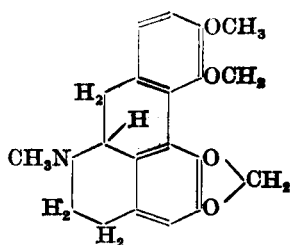
Der Ort der Substituenten OCH_3 , OH und O_2CH_2 ist zwar noch nicht mit Sicherheit festgestellt, doch besteht große Wahrscheinlichkeit, daß OCH_3 in 3, OH in 4 und O_2CH_2 in 5, 6 angenommen werden muß, wie in dem Artikel „Die Untergruppe des Corytuberins“ auseinander gesetzt worden ist.

Die Konstitution des Bulbocapnins und der sich von ihm ableitenden Derivate, sowie der Verlauf des H o f m a n n'schen Abbaus wird durch nachstehende Formeln illustriert:

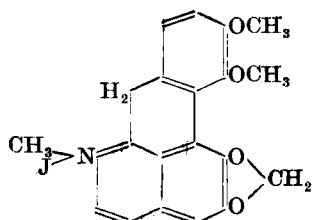
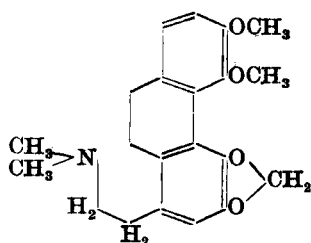




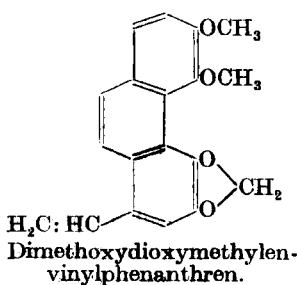
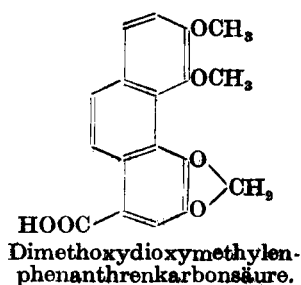
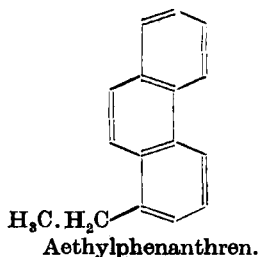
Dibenzoylbulbocapnin.



Bulbocapninmethyläther.

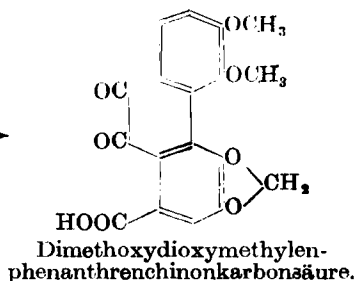
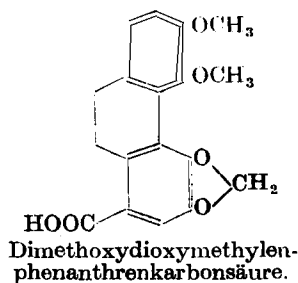
Dehydrobulbocapnin-
methylätherjodid.

Bulbocapnimethinmethyläther.

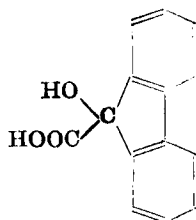
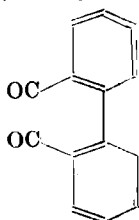
Dimethoxydioxymethylen-
phenanthren.Dimethoxydioxymethylen-
phenanthrenkarbonsäure.

Aethylphenanthren.

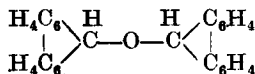
Natürliche Alkaloide, welche sich von einer Kombination des Phenanthrens mit dem Isochinolin ableiten, sind, wenn wir vom Morphin absehen, bis jetzt nicht bekannt, so daß im Bulbocapnin die erste in diese Gruppe gehörige, natürlich vorkommende Base aufgefunden ist. Für Morphin, auch Thebain und Kodein, wird



Vom Phenanthrenchinon ist bekannt, daß es beim Kochen mit Natronlauge in eine Diphenylenglykolsäure (9-Oxyfluoren-9-karbonsäure) übergeht¹⁾.

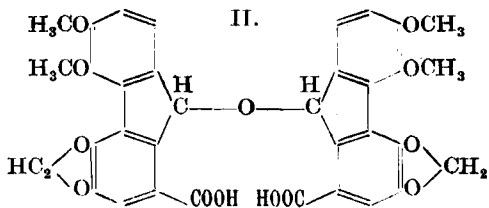
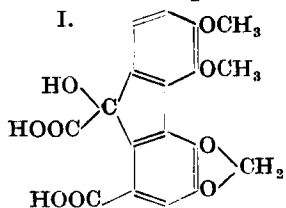


Erwärmen dieser Säure mit konzentrierter Schwefelsäure gibt eine intensiv blaue Flüssigkeit, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser der Fluorenäther abscheidet²⁾:



Durch Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt entsetzt unter Abspaltung von Kohlendioxyd derselbe Körper.

Es ist kaum zweifelhaft, daß bei der Dimethoxydioxymethylenphenanthrenkarbonsäure die Verhältnisse ganz analoge sind. Durch Behandlung mit Natronlauge entsteht aus dem Chinon die Glykolsäure (I), und durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure daraus der entsprechende Fluorenäther (II).



¹⁾ Ber. 10, 123 (1877).

²⁾ Ber. 10, 534 (1877).

Der Verlauf der Reaktion konnte leider nicht weiter verfolgt und durch Analysen belegt werden, da, wie oben erwähnt, die Ausbeute sehr gering war und es außerdem nicht gelungen ist, diesen Körper ein zweites Mal zu fassen. Daß es sich um einen ketonartigen Körper handelt, geht noch aus dem Umstande hervor, daß sich das Oxydationsprodukt in Natriumbisulfidlösung farblos auflöste. Die Bildung des Chinons ist eine immerhin willkommene Bestätigung des Phenanthrenkerns, denn wie vorher erwähnt wurde, war es trotz einer großen Anzahl von Versuchen nicht gelungen, durch Oxydation des Dibenzoylbulbocapnins das o-Chinon in kristallisierter Form zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Von F r i t z K u n t z e.

Darstellung der Alkaloide.

Die Methode der Alkaloidgewinnung erfuhr gegen die von J. G a d a m e r¹⁾ angegebene nur eine geringe, aber immerhin wichtige Abänderung: Bei der Alkalisierung der wässrigen Extraktlösung wurde ein größerer Ueberschuß von Ammoniak sorgfältig vermieden. Dadurch wurde erreicht, daß auch das Corytuberin bequem zugänglich wurde, wie im experimentellen Teil der nächsten Mitteilung ausführlich beschrieben ist.

Von einigem Interesse ist dann noch folgende Beobachtung: Aus der ätherischen Alkaloidlösung, die beim Ausschütteln der schwach alkalisierten Extraktlösung mit Aether erhalten wurde, schied sich neben schwach gelbgefärbten Krystallen, die aus Bulbocapnin bestanden, ein brauner Sirup ab. Durch Waschen mit Wasser konnte er leicht von den Krystallen getrennt und nach Ueberführung in das Chlorid als D e h y d r o c o r y d a l i n durch den Schmelzpunkt und das Verhalten bei der Reduktion charakterisiert werden. Das Dehydrocorydalin ist in den Knollen von *Corydalis ambigua* (chinesischen Corydalisknollen) von M a k o s h i²⁾ und in den Knollen von *Corydalis cava* von E. S c h m i d t³⁾ zuerst nachgewiesen worden. Unabhängig davon und etwa zur selben Zeit gelang es mir, das Dehydrocorydalin in den ätherischen Ausschüttelungen aufzufinden. Die Hauptmenge verbleibt aber natürlich in der wässrigen Extraktlösung.

¹⁾ Dieses Archiv 240, 21 (1902).

²⁾ Dieses Archiv 246, 381 ff. (1908).

³⁾ Dieses Archiv 246, 575 ff. (1908).

Bei der Reduktion der Dehydroverbindung erhielt ich auch, neben der Base vom Schmelzpunkt $134\text{--}135^\circ$, wieder die von G a d a m e r¹⁾ bereits aufgefundene bei $158\text{--}159^\circ$ schmelzende Base, das r-Mesocorydalin. Als ich die von mir angewandte Arbeitsmethode zur Reduktion mit denen anderer Autoren verglich, fiel es mir auf, daß diese Base stets bei langsamer Reduktion bei Gegenwart von Alkohol gebildet wurde. Ich habe nun eine Reihe von Versuchen angestellt, die meine Vermutung bestätigten. Um die bei $158\text{--}159^\circ$ schmelzende Base in größerer Menge zu gewinnen, ist es nötig, bei niedriger Temperatur in alkoholischer Lösung die Reduktion der Dehydroverbindung vorzunehmen. Die Reduktion geschah durch Zinkstaub und Schwefelsäure.

Die Gesamtausbeute an Alkaloiden betrug, übereinstimmend mit den G a d a m e r'schen Ergebnissen, 5% ohne Corytuberin. Die ersten Krystallisationen bestanden aus fast reinem Bulbocapnin, denn aus 140 g Basengemisch erhielt ich z. B. 122 g reines Bulbocapnin und 5,5 g Corycavin.

Bulbocapninmethylläther: $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$.

a) Methylierung mit Dimethylsulfat:

Bei den Methylierungen ging ich zunächst noch von der Anschauung aus, daß Bulbocapnin drei Phenolhydroxylgruppen enthielte, und wählte dementsprechend die Mengenverhältnisse an Natrium und Dimethylsulfat. Das Reaktionsprodukt stellte einen Körper dar, der nicht mehr Phenolcharakter trug. Die Elementaranalyse und die Methoxylbestimmung ließen erkennen, daß nur ein Hydroxyl veräthert war. Die Ausbeute betrug ca. 25—30% der Theorie. Versuche, die zur Erhöhung der Ausbeute unternommen wurden, hatten keinen Erfolg. Ich fügte z. B. in einem Falle eine größere Menge Natrium und Dimethylsulfat hinzu als berechnet war, in einem anderen gab ich nach einstündigem Stehen mit den berechneten Mengen noch einmal die gleiche Menge hinzu. Ebensowenig führten Dauer der Einwirkung und Konzentrationsänderung eine bessere Ausbeute herbei. Die Ausführung der Versuche gestaltete sich daher in folgender Weise:

0,71 g metallisches Natrium wurden zu 70 g Methylalkohol hinzugegeben und in der so erhaltenen Lauge 10 g Bulbocapnin aufgelöst. Der Lösung wurden 3,9 g Dimethylsulfat zugefügt, wobei die grünliche Farbe der Lösung unter geringer Erwärmung

¹⁾ Dieses Archiv 240, 37 (1902).

rasch in Braunrot übergang. Nach einstündigem Stehen wurde zur Zerstörung des Dimethylsulfats eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten mit einer berechneten Menge $\frac{1}{2}$ Salzsäure schwach angesäuert und, nach Zugabe von Wasser, auf dem Wasserbade zur Verjagung des Methylalkohols eingedampft. Der zurückbleibende braune Sirup wurde mit Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die rötliche, mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten wohlausgebildete rötliche Krystalle vom Schmelzpunkt 129—130°. Die Krystalle wurden auf dem Wege über das Sulfat gereinigt, da dieses durch mehrmaliges Umkrystallisieren leicht farblos zu erhalten ist. Durch Zerlegung der farblosen Krystalle wurde die Base ebenfalls in farblosen, nunmehr bei 130—131° schmelzenden Krystallen erhalten.

Zu der ausgeschüttelten, stark alkalischen Flüssigkeit wurde zur Gewinnung unveränderter Phenolbase Chlorammonium zugegeben, bis kein Niederschlag mehr entstand und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die grau gefärbten Krystalle bestanden aus unverändertem Bulbocapnin vom Schmelzpunkt 199—200°. Zurückgewonnen wurden ca. 2,5 g.

Die von Bulbocapnin und dem Methyläther befreite Lösung wurde zur Gewinnung der quartären Basen schwach angesäuert, zur Trockne verdampft und im Soxhlet mit absolutem Alkohol extrahiert. Der Alkohol, welcher noch viel Chlorammonium enthielt, wurde verdunstet, der Rückstand unter schwachem Erwärmen mit absolutem Alkohol digeriert und das Gelöste abfiltriert. Der nach dem Verdunsten verbleibende Sirup wurde in Wasser gelöst und, da eine Reinigung über das Gold- oder Quecksilbersalz nicht zu erzielen war, mit Natronlauge zur Gewinnung der Methinbase gekocht.

b) Methylierung mit Diazomethan:

Das dazu nötige Diazomethan stellte ich mir anfangs selbst nach der von Pechmann'schen¹⁾ Vorschrift her, später aus von Schuchardt in Görlitz bezogenem Nitrosomethylurethan.

1. Das zu methylierende Bulbocapnin wurde fein zerrieben in der dreißigfachen Menge Aether suspendiert; zur Erhöhung der Löslichkeit des entstehenden Methyläthers wurden noch ca. 10% Methylalkohol zugesetzt. Nach Zugabe der ätherischen Diazo-

¹⁾ Ber. 28, 1642 (1895).

methanolösung läßt man unter häufigem Umschütteln solange stehen, bis alles gelöst ist. Die Hauptmenge des Aethers wird abdestilliert, eine berechnete Menge $\frac{1}{2}$ Salzsäure zugefügt und in einer Schale zur Verjagung der letzten Mengen Alkohol und Aether erwärmt, dann mit Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute war in diesem Falle, da ich ca. fünfmal soviel Diazomethan angewandt hatte, als berechnet war, quantitativ.

2. Sehr bequem gestaltet sich auch die Darstellung in folgender Weise:

5 g Bulbocapnin werden mit 15 g Methylalkohol übergossen, 2,1 g Nitrosomethylurethan zugegeben und dazu allmählich eine Auflösung von 0,75 g KOH in 12 g Methylalkohol. Man läßt unter häufigem Umschütteln stehen, bis alles in Lösung gegangen ist (ca. 6 Stunden), säuert dann mit Salzsäure an, verdampft den Alkohol, nimmt mit Wasser auf und schüttelt nach Zusatz von Natronlauge mit Aether aus. Die Ausbeute beträgt hierbei nur 50% der Theorie; man hat aber den großen Vorteil, daß man die Darstellung des giftigen Diazomethans umgehen kann. Aus der ausgeschüttelten wässrigen Lösung kann das Bulbocapnin durch Zusatz von Chlorammonium und Ausschütteln mit Chloroform zurückgewonnen werden. Nebenprodukte entstehen bei der Methylierung nicht.

Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Methyläther besitzt rein den Schmelzpunkt $130-131^{\circ}$ und krystallisiert in gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden Krystallen¹⁾. Herr Geheimrat Prof. Dr. C. Hintze, Direktor des mineralogischen Instituts, hatte die große Liebenswürdigkeit, Herrn Dr. K. Blas die Untersuchung der Krystalle zu übertragen, und ich möchte an dieser Stelle hierfür meinen verbindlichsten Dank abstatten. Die Untersuchungen von Herrn Dr. Blas²⁾ ergaben folgendes:

„Krystallform: Tetragonal hemiedrisch.

Achsenverhältnis: $a : c = 1 : 1,0554$

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $c\{001\}$.

Winkeltabelle:	Berechnet:	Gemessen:
$0 : 0 = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	$71^{\circ} 57'$
$0 : 0 = (111) : (11\bar{1}) =$	$67^{\circ} 40'$	$67^{\circ} 40'$

¹⁾ A n m. In ihrem Aeußeren, in der Löslichkeit in Aether und im Schmelzpunkt gleichen diese Kristalle fast dem Corydin, für welches ich früher denselben Schmelzpunkt gefunden hatte. Wie die Monographie über Corydin zeigen wird, schmilzt jedoch völlig reines Corydin bei 149° C.

J. G a d a m e r.

²⁾ Zeitschr. f. Kr. u. Mineral. 48, 28 ff. (1910).

Bei den bis $1\frac{1}{2}$ cm großen, gut ausgebildeten Krystallen tritt {001} gegen {111} zurück. Die Härte ist gering. Bruch muschelig. Erst in sehr dünnen Schichten zeigt sich eine Spaltbarkeit nach {110}. Doppelbrechung stark und negativ.

Die Krystalle sind höchstwahrscheinlich optisch inaktiv.

Eine einer Symmetrieebene entsprechende Fläche stand mir bei dem Material nicht mehr für Aetzversuche zur Verfügung. Auf einigen der Pyramidenflächen erhielt ich durch kurzes Liegen in stark verdünntem Alkohol Grübchen, deren Umrisse schiefwinklige Dreiecke darstellten, und die in den nach der Spitze der Pyramide zuliegenden Ecken vertieft waren. Auf der Mehrzahl der Flächen waren diese Grübchen in Risse parallel den Basiskanten verlängert. Diese Aetzfiguren gestatten aber wohl den Schluß auf Hemiedrie.“

0,7848 g wurden bei 20° in Chloroform zu 49,86 ccm aufgelöst. Die im 2 dem-Rohr bei 20° beobachtete Drehung betrug $\alpha_D^{20} = + 7,78^{\circ}$. Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{20} = + 247,2^{\circ}.$$

1. 0,2224 g Substanz im Kupferoxydrohr verbrannt ergaben 0,1233 g H_2O und 0,5734 g CO_2 .

2. 0,2688 g Substanz auf nassem Wege verbrannt ergaben 0,6946 g CO_2 und brauchten zur Bindung des NH_3 7,6 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_{20}H_{21}NO_4$:
C = 70,3%	70,5%	70,8%
H = 6,2%	—	6,2%
N = —	4,0%	4,1%

Methoxyl- und Methylimidbestimmung:

0,1398 g gaben bei der Zersetzung im Glycerinbade 0,1885 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für 2 Methoxylgruppen:
$OCH_3 = 17,8\%$	18,3%

Bei der Zersetzung im Sandbade wurden 0,0834 g AgJ abgeschieden.

Gefunden:	Berechnet für 1 N. CH_3 :
$N \cdot CH_3 = 7,4\%$	8,6%

Sulfat des Bulbocapninmethyläthers: $(C_{20}H_{21}NO_4)_2 \cdot H_2SO_4 + 7 H_2O$.

Das neutrale Salz entsteht durch Auflösen des Methyläthers in Wasser, das mit der berechneten Menge $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure versetzt ist. Aus der Lösung krystallisiert das Salz in großen, farblosen, gut ausgebildeten Krystallen. Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser.

0,4616 g Substanz verloren bei 50—60° 0,0644 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für (C ₂₀ H ₂₁ NO ₄) ₂ ·H ₂ SO ₄ + 7 H ₂ O:
H ₂ O = 14,0%	14,0%

0,3962 g getrocknetes Salz gaben 0,1162 g BaSO₄.

Gefunden:	Berechnet für (C ₂₀ H ₂₁ NO ₄) ₂ ·H ₂ SO ₄ + 7 H ₂ O:
H ₂ SO ₄ = 12,3%	12,6%

Chlorid und Nitrat des Methyläthers waren nicht krystallisiert zu erhalten.

Dehydrobulbocapninmethylätherjodid: C₂₀H₁₈NO₄·J.

Ziegenbein (l. c.) hatte früher bereits Versuche unternommen, das Bulbocapnin in alkoholischer Lösung mit Jod zu oxydieren; er war aber dabei zu keinen greifbaren Resultaten gekommen. Auch später mit G a d a m e r zusammen aufgenommene Versuche führten nicht zum Ziel, es entstanden kohleartige Massen, die Lösung färbte sich intensiv dunkelgrün. Ich stellte ebenfalls noch eine Reihe von Versuchen an mit demselben Mißerfolge. Zwar schien ein gelber Körper in geringer Menge zu entstehen, aber er war nicht faßbar.

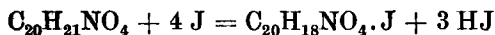
Dagegen war die Oxydation des Methyläthers von Erfolg begleitet und ich konnte einen gelben, im Aussehen an Berberin erinnernden Körper isolieren.

Zur Ermittlung der quantitativen Verhältnisse benutzte ich die von E. S c h m i d t¹⁾ angegebene Methode:

0,2242 g Methyläther wurden in 10 ccm Alkohol (96%) gelöst, mit 20 ccm titrierter alkoholischer Jodlösung (= 65,85 ccm ⁿ/₁₀ J) versetzt und in einer Druckflasche eine Stunde im siedenden Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Einwirkung sah die Flüssigkeit, in der gelbliche Krystalle suspendiert waren, rotbraun aus. Sie wurde nach dem Erkalten mit Natriumbikarbonat schwach alkalisch gemacht und nach Zugabe von 65,85 ccm ⁿ/₁₀ Natriumthiosulfatlösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung nur noch schwach bräunlich gefärbt war. Die Flüssigkeit wurde dann auf 500 ccm aufgefüllt; 250 ccm wurden abfiltriert und der Ueberschuß an Thiosulfat mit ⁿ/₁₀ Jodlösung zurücktitriert. Hierzu wurden, auf 500 ccm berechnet, verbraucht:

29,23 ccm ⁿ/₁₀ J = 0,3711 g Jod.

Unter Zugrundelegung der Gleichung:



berechnen sich 0,3357 g Jod.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 232, 144 (1894).

Bei der Darstellung größerer Mengen der Dehydroverbindung wich ich von der üblichen Vorschrift etwas ab; ich erhitzte nicht unter Druck, sondern im offenen langhalsigen Kolben und benutzte als Lösungsmittel 50% igen Alkohol. Die Darstellung gestaltete sich folgendermaßen:

Je 1 g Bulbocapninmethylläther werden in 30 g Alkohol (von 96%) heiß gelöst und mit 30 g Wasser versetzt. Man erhitzt nun zum Sieden und läßt unter Umschwenken im Laufe einer Viertelstunde eine Auflösung von 1,5 g Jod (= 4 Atomen) in 15 g Alkohol (96%) zufließen. Anfangs entsteht eine braune Lösung, die rasch in Gelb übergeht. Nachdem ungefähr ein Drittel der Jodlösung eingetragen ist, beginnt die Abscheidung eines gelben, krystallisierten Körpers. Der Uebergang von Rotbraun in Gelb verlangsamt sich immer mehr, bis schließlich die braune Farbe bestehen bleibt; auch die Krystalle nehmen allmählich eine rotbraune Farbe (Perjodidbildung) an. Nachdem alles Jod eingetragen ist, erhält man die Flüssigkeit unter Umschwenken noch eine Viertelstunde im Sieden und leitet zur Zerstörung der Perjodide Schwefeldioxyd ein. Die rotbraune Farbe der Lösung geht dabei in Gelb über, ebenso färben sich die Krystalle heller und lösen sich allmählich auf. Sobald dieser Punkt erreicht ist, kühlt man rasch ab. Die Dehydroverbindung krystallisiert in gelben Krystallen aus. Nach zweistündigem Stehen sammelt man und dampft die Mutterlauge event. unter Zugabe von etwas schwefliger Säure ein. Es ist notwendig, die Lösung rasch zu verarbeiten, da sonst leicht wieder Perjodidbildung eintritt. Die Krystalle werden noch einmal aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert. Sie sind schwer in kaltem und heißem Wasser, kaltem Alkohol von 96 und 50%, leichter in heißem 50%igem Alkohol löslich. Schmelzpunkt 228°. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie.

Zur Untersuchung auf optische Aktivität wurden 0,2 g in 10 ccm Wasser suspendiert und heiß mit Silbersulfat digeriert. Die filtrierte Lösung, welche nunmehr das leichter lösliche Sulfat der Dehydroverbindung enthielt, war, im 1 dm-Rohr beobachtet, optisch inaktiv.

Goldsalz des Dehydrobulbocapninmethyllätherjodids: $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot AuCl_4$.

Das Jodid wurde in Alkohol gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Digerieren mit Chlorsilber im Wasserbade in das Chlorid übergeführt. Der filtrierten heißen Lösung wurde Goldchloridlösung im Ueberschuß zugesetzt und erkalten gelassen. Das Goldsalz schied sich in feinen, zimmtbraunen Nadelchen ab.

Die Goldbestimmung ergab:

0,2118 g lieferten 0,0620 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot AuCl_4$:
Au = 29,3%	29,2%

r-Bulbocapninmethyläther.

Die Anreibung des Dehydrobulbocapninmethylätherjodids in Wasser wurde mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, mit Zinkstaub versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die gelbe Flüssigkeit farblos geworden war. Die Lösung wurde dann erkalten gelassen, und da sich Zinkdoppelverbindungen abschieden, ohne zu filtrieren mit Natronlauge übersättigt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der mit Natriumsulfat getrocknete Aether schied beim Verdunsten kleine, wohlausgebildete, gelbliche Krystalle ab. Schmelzpunkt 136° .

Die Lösung der Base in Chloroform war optisch inaktiv.

Herr Dr. B l a ß hat in lebenswürdiger Weise auch die Messung dieser Krystalle übernommen. (Privatmitteilung.)

„Krystallform: Rhombisch.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 0,87288 : 1 : 0,61037$.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $p\{110\}$, $b\{010\}$.

Winkeltabelle:	Berechnet:	Gemessen:
(110) : (010)	—	$48^\circ 53'$
(110) : (111)	—	$47^\circ 8'$
(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	$82^\circ 14'$	$82^\circ 14'$
(111) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	$53^\circ 9'$	$53^\circ 12'$
(111) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	$61^\circ 39' 50''$	$61^\circ 35'$

Die bis zu $\frac{1}{2}$ cm großen gelbbraunlichen Krystalle sind prismatisch nach der c-Achse gestreckt. Die Pyramide ist selten mit allen vier Flächen gut ausgebildet, meist herrscht eine von ihnen vor, während die anderen stark, eventuell vollständig zurücktreten. Die Flächen des Prismas geben gute, die der Pyramide stark verschwommene Signale. Bei einigen Individuen konnte ich in der Vertikalzone noch ein zweites Prisma beobachten, dessen eindeutige Bestimmung jedoch die Kleinheit der Flächen unmöglich machten. Spaltbarkeit vollkommen nach $\{110\}$.

Ebene der optischen Achsen ist die Längsfläche $\{010\}$. Den Charakter der Doppelbrechung und die Apertur der optischen Achsen gelang mir nicht festzulegen, da es nicht möglich war, infolge der ausgezeichneten Spaltbarkeit einen Schliff nach $\{100\}$ herzustellen. Die Dispersion der Farben ist stark.“

Spaltung des r-Bulbocapninmethyläthers.

War keine weitgehende Veränderung im Molekül des optisch-aktiven Methyläthers bei der Oxydation mit Jod und folgender Reduktion eingetreten, so mußte es möglich sein, den als r-Bulbocapninmethyläther bezeichneten Körper in seine optischen Antipoden zu spalten.

Der erste mit bromkampfersulfosaurem Ammonium angestellte Versuch mißlang. Das Salz schied sich als öliges Körper beim Erkalten der wässrigen Lösung aus. Die Versuche damit wurden nicht weitergeführt, da die Spaltung mit Hilfe der Bitartrate ausgezeichnete Resultate zu liefern versprach.

0,5 g fein zerriebener r-Methyläther wurden mit 20 ccm Wasser übergossen und 0,23 g d-Weinsäure zugegeben. Auf dem Wasserbade wurde nunmehr bis zur Lösung erwärmt und dann bis auf ungefähr 2 ccm eingedampft. Die Bitartratlösung blieb 24 Stunden im Exsikkator stehen. Nach dieser Zeit war alles zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Diese wurde herausgenommen, zerrieben, mit 20 ccm Wasser übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei ging nur ein Teil in Lösung, ein anderer blieb ungelöst. Das Ungelöste wurde noch heiß durch Absaugen entfernt und getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,2 g. Ein Teil davon wurde mit Ammoniak zerlegt und mit Aether in Lösung gebracht: Die Lösung besaß starke Linksdrehung. In der gleichen Weise wurde ein Teil der wässrigen Lösung mit Ammoniak und Aether behandelt: Die ätherische Lösung zeigte starke Rechtsdrehung. Die Spaltung war gelungen.

a) Darstellung des l-Bulbocapninmethyläthers.

Zur Darstellung der linksdrehenden Antipode löste ich 2 g r-Methyläther mit 0,9 g d-Weinsäure in 35 g Wasser auf dem Wasserbade auf. Zur klaren, heißen Lösung gab ich eine Spur des vorher gewonnenen l-Bulbocapninmethyläther-d-Bitartrats hinzu und ließ, um eine möglichst feine Krystallisation zu erzielen, unter Umrühren erkalten. Das Bitartrat schied sich sofort in der Hitze reichlich aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde auf dem Saugfilter gesammelt und nach dem Auswaschen noch feucht mit Natronlauge zerlegt und mit Aether in Lösung gebracht. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ nach dem Verdunsten die für den Methyläther charakteristischen tetragonalen Pyramiden. Die Krystalle waren schwach bräunlich gefärbt. Ausbeute 0,9 g. Schmelzpunkt 130—131°.

Optisches Verhalten:

0,8636 g zu 49,86 cem in Chloroform gelöst drehten im 2 dem-Rohr $\alpha_D^{20} = -8,54^\circ$. Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{20} = -246,5^\circ.$$

b) Darstellung des d-Bulbocapninmethylläthers.

Die Mutterlaugen von der Darstellung des l-Methylläthers wurden mit Natronlauge zerlegt, die freie Base mit Aether aufgenommen, der Aether nach dem Trocknen verdunstet. Der dabei erhaltene Rückstand ließ die schon in großer Menge vorhandenen typischen Krystalle des d-Methylläthers neben den rhombischen der r-Base erkennen. Zur weiteren Verarbeitung wurden die 1,1 g mit 0,51 g l-Weinsäure in ca. 40 g Wasser gelöst und erkalten gelassen. Das d-Methylläther-l-Bitartrat krystallisierte aus. Es wurde in der gleichen Weise wie vorher das d-Bitartrat weiter behandelt. Die Ausbeute an ebenfalls bräunlich gefärbter Base betrug 0,75 g. Schmelzpunkt $130-131^\circ$.

Optisches Verhalten:

0,3930 g in Chloroform zu 24,96 cem gelöst zeigten im 2 dem-Rohr eine Ablenkung von $\alpha_D^{20} = +7,87^\circ$. Daraus ergibt sich

$$[\alpha]_D^{20} = +247,0^\circ.$$

Diacetylbulbocapnin: $C_{19}H_{17}NO_4(CH_3CO)_2$.

Zur Darstellung wurde die bereits von Ziegenbein angewandte Methode beibehalten. Es wurden 10 g Bulbocapnin mit 75 g Essigsäureanhydrid und 1 g entwässertem Natriumacetat ein bis zwei Stunden lang am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich allmählich dunkel und zeigte eine schön violettblaue Fluoreszenz. Das Essigsäureanhydrid wurde nach Beendigung der Reaktion auf dem Dampfbade verjagt, der Rückstand mit Essigäther aufgenommen, vom Natriumacetat abfiltriert und die Lösung verdunstet. Die weißliche Krystallkruste wurde aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisiert und so in weißen, glänzenden Nadeln erhalten, die selbst in sehr verdünnter alkoholischer Lösung dem Lösungsmittel eine intensive blaue Fluoreszenz erteilten. Der Schmelzpunkt variierte, je nachdem das Präparat längere oder kürzere Zeit an der Luft gelegen hatte. Nach eintägigem Liegen schmolz die Verbindung bei $113-115^\circ$ unter Aufschäumen, nach ca. 8 Tagen bei $152-153^\circ$, während ein bei $60-70^\circ$ getrocknetes Präparat bei 156° schmolz. Als Ursache für dieses Verhalten wurde erkannt, daß das Diacetylbulbocapnin eine halbe Molekel Krystallalkohol enthält, die beim Liegen

an der Luft zum Teil abgegeben wird. Der Gewichtsverlust von 1,1822 g frisch umkrystallisiertem Diacetylbulbocapnin betrug, nach dem Trocknen bei 60—70°, 5,9%. Für $C_{19}H_{17}NO_4(CH_3CO)_2 + \frac{1}{2} C_2H_5OH$ berechnet sich 5,3%. Ein Präparat, das ca. 6 Tage gelegen hatte, ergab 4,1%, während bei einem älteren, das mir Herr Professor Dr. Gadamer gütigst überlassen hatte, der Verlust 3,6% betrug. Damit ist auch aufgeklärt, wie Ziegenbein zu einem C-Gehalt von 66,69% kam, ein Diacetylbulbocapnin mit einer halben Molekel Alkohol verlangt 66,6%.

Die bei 60—70° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Werte:

1. 0,2055 g lieferten 0,5110 g CO_2 und 0,1120 g H_2O .
2. 0,1756 g lieferten 0,4358 g CO_2 und 0,0878 g H_2O .
3. 0,1803 g lieferten 0,4478 g CO_2 und 0,0990 g H_2O .
4. 0,2303 g lieferten 0,5726 g CO_2 und 0,1884 g H_2O .
5. 0,2690 g auf nassem Wege verbrannt brauchten zur Bindung des NH_3 6,4 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.
6. 0,2594 g brauchten zur Bindung des NH_3 6,1 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.
7. 0,2280 g brauchten zur Bindung des NH_3 5,5 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C =	67,8%	67,7%	67,7%	67,8%	—	—	—
H =	6,1%	5,6%	6,1%	5,8%	—	—	—
N =	—	—	—	—	3,3%	3,3%	3,4%

Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_4(CH_3CO)_2$:

C = 67,5%
H = 5,7%
N = 3,4%

Eine 4% ige alkoholische Lösung war optisch inaktiv.

Durch die Acetylbestimmung konnte bewiesen werden, daß nur eine Acetylgruppe esterartig gebunden war, die zweite war selbst durch Kochen mit Salzsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure nicht abspaltbar.

Acetylbestimmungen:

1. 0,5 g wurden in 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit schied sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, von dem weiter unten die Rede sein wird. Nach halbstündigem Kochen wurde erkalten gelassen und nach Zugabe von 25 ccm Phosphorsäure im Dampfstrom destilliert. Der gelbe Körper wurde auf Zusatz der Säure farblos und ballte beim Erwärmen zähe zusammen.

Zur Neutralisation des Destillats waren 11,5 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge erforderlich.

2. 0,3 g wurden mit 5 g Phosphorsäure (50%) eine Stunde auf dem Wasserbade mit vorgelegtem Kühler erhitzt und die Essigsäure im Dampfstrom abdestilliert: Verbraucht wurden 7,5 cem $\frac{n}{10}$ KOH.

3. 0,3 g wurden mit 6 cem einer Mischung von 1 Teil Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann wie oben weiter behandelt. Verbraucht wurden 8,1 cem $\frac{n}{10}$ KOH.

Das Destillat enthielt kleine Mengen schwefliger Säure.

Gefunden:

1.	2.	3.
$\text{CH}_3\text{CO} = 9,9\%$	10,75%	11,6%

Berechnet 1 CH_3CO für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_4(\text{CH}_3\text{CO})_2$: 10,5%.

Die basischen Eigenschaften waren sehr geschwächt, wie sich aus den vergeblichen Versuchen von Ziegenbein, ein salzsaures Salz und das Chloroplatinat herzustellen, ergibt. Ich habe den Versuch, das salzsaure Salz herzustellen, noch einmal aufgenommen, aber bald wieder aufgegeben, da das dabei erhaltene Präparat den Chlorwasserstoff beim Liegen an der Luft wieder abgab, wie ich leicht durch den Geruch feststellen konnte.

N-acetylbulbocapninkalium: $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CO})\text{K}$.

Bei der Acetylbestimmung erwähnte ich, daß sich bei der Verseifung des Diacetylbulbocapnins mit alkoholischer Kalilauge ein gelber, krystallinischer Körper ausschied. Zur Untersuchung wurde dieser Körper in größerer Menge leicht in folgender Weise gewonnen:

1 g Diacetylbulbocapnin wurde mit 10 cem $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es schied sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der auf dem Saugfilter gesammelt, mit Alkohol und Aether nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde. Der Körper ist sehr empfindlich, da er sich beim Liegen an der Luft rasch braun färbt und feucht wird. In wenig Wasser ist er zu einer gelbbraunen Flüssigkeit klar löslich, auf Zusatz von viel Wasser tritt Trübung ein. Viel Natronlauge löst den Niederschlag wieder auf, Chlorammoniumzusatz bewirkt wieder die Abscheidung. Der Körper trägt also den Charakter einer schwachen Säure, als welche Phenole, und um eine Phenolkaliumverbindung handelt es sich in diesem Falle, aufgefaßt werden können. Die Veränderung an der Luft ist auf den Feuchtigkeits- und Kohlensäuregehalt letzterer zurückzuführen.

Im Vakuumexsikkator und bei 60° getrocknet, trat kein Gewichtsverlust ein.

Kaliumbestimmung:

1. 0,5136 g lieferten 0,1024 g Kaliumsulfat.
2. 0,5320 g lieferten 0,1110 g Kaliumsulfat.

Gefunden:

Berechnet für

1. 2.

 $C_{19}H_{17}NO_4(CH_3CO)K$:

K = 9,0% 9,4%

9,7%

N-acetylbulbocapnin: $C_{19}H_{18}NO_4(CH_3CO)$.

4 g N-acetylbulbocapninkalium wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen, im Wasserbade erhitzt und bis zur schwach sauren Reaktion mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben. Nach 10 Minuten langem Erhitzen wurde die rötliche, stark blau fluoreszierende Lösung noch heiß vom Kaliumsulfat abfiltriert, und das Filtrat auf die Hälfte eingedampft. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisierte das N-acetylbulbocapnin in feinen, schwach rötlich gefärbten Nadeln aus, die sehr schwer in Aether, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Chloroform löslich waren. Schmelzpunkt 163—165°.

0,1888 g Substanz gaben 0,4776 g CO_2 und 0,0988 g H_2O .

Gefunden:

Berechnet für $C_{19}H_{18}NO_4(CH_3CO)$:

C = 69,0%

68,6%

H = 5,9%

5,8%

Versuch die Phenolhydroxylgruppe zu verestern.

Säureanhydride reagieren in der Kälte nur langsam mit Alkoholen und Phenolen, es haben daher A. Verley und Fr. Bölsing¹⁾ eine Methode ausgearbeitet, bei der mit Hilfe von Pyridin die Acylierung leicht vonstatten geht. Diese Methode versuchte auch ich anzuwenden. Ich löste 1 g Bulbocapnin in 25 ccm einer Mischung aus 12 Teilen Essigsäureanhydrid und 88 Teilen Pyridin, erwärmte eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, verjagte das überschüssige Pyridin in der Wärme und schüttelte im Scheidetrichter mit Aether und Natriumbikarbonat. Der Aether wurde mit Natriumsulfat getrocknet und dann verdunstet. Als Rückstand verblieb eine glasige, bräunliche Masse, die aus keinem organischen Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden konnte.

Ein Teil des Rückstandes, 0,46 g, wurde zu 40 ccm in Chloroform gelöst. Die ziemlich dunkel gefärbte Lösung erlaubte nur wenig genaue Ablesungen. Die Ablenkung betrug im $\frac{1}{4}$ dem-Rohr $\alpha_D = ca. + 0,45^\circ$. Daraus würde sich eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = ca. + 156^\circ$ berechnen.

¹⁾ Ber. 34, 3354 (1901).

Essigsäureanhydrid und Bulbocapninmethylläther.

Bulbocapninmethylläther wurde unter den gleichen Bedingungen wie sie bei der Darstellung des Diacetylbulbocapnins beschrieben worden sind, mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Steigrohr gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde unter Umrühren in kaltes Wasser eingegossen; nach dem Alkalisieren mit Natriumbikarbonat wurde der ausgeschiedene Körper mit Aether, worin er leicht löslich war, aufgenommen. Die ätherische Lösung zeigte wieder blaue Fluoreszenz. Nach der Entwässerung mit Natriumsulfat wurde der Aether verdunstet. Es verblieb ein bräunlicher Sirup, der weder aus Alkohol, Chloroform, Essigäther, noch aus Aceton krystallisiert erhalten wurde. Daß die erwartete Spaltung am Stickstoff eingetreten war, konnte dadurch bewiesen werden, daß die alkoholische Lösung die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nicht ablenkte.

Monobenzoylbulbocapnin: $C_{19}H_{18}NO_4(C_6H_5CO)$.

Die Monobenzoylverbindung läßt sich leicht nach der Methode von Schotten-Baumann gewinnen. Zu diesem Zweck werden 3,6 g salzsaures Bulbocapnin in 50 ccm Wasser gelöst, 3,2 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser und 7 g Benzoylchlorid hinzugegeben. Um zu verhindern, daß das Reaktionsprodukt zähe zusammenballt, fügt man zweckmäßig vor der Zugabe des Benzoylchlorids zu der wässerigen Lösung ein gleiches Volumen alkoholfreien Aether hinzu. Dadurch wird erzielt, daß das nicht vom Aether aufgenommene Reaktionsprodukt sich pulverig abscheidet und durch Schütteln mit neuen Mengen Aether leicht in Lösung gebracht werden kann.

Nach Zugabe des Benzoylchlorids schüttelt man, bis der Geruch danach verschwunden ist. Man trennt dann den Aether von der wässerigen Lösung und schüttelt letztere solange mit neuen Mengen Aether, bis alles Benzoylbulbocapnin in Lösung gegangen ist. Die vereinigten Aetherlösungen werden zur Zerstörung von kleinen Mengen Benzoylchlorid mit Natronlauge geschüttelt; der Aether wird mit Natriumsulfat getrocknet und verdunstet. Das Monobenzoylbulbocapnin krystallisiert in gut ausgebildeten Krystallen, die schwer in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in Chloroform löslich sind. Schmelzpunkt 202—203°.

Optisches Verhalten:

Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens führte bei einer Lösung von 0,3930 g zu 24,96 ccm in Chloroform (bei $l = 2$ und $\alpha_D^{20} = + 2,92^\circ$) zu $[\alpha]_D^{20} = + 92,7^\circ$.

0,2224 g Substanz gaben 0,1170 g H_2O und 0,5932 g CO_2 .

Gefunden: Berechnet für $C_{19}H_{18}NO_4(C_6H_5CO)$:

C = 72,8% 72,7%

H = 5,9% 5,4%

Herr Dr. Blaß (l. c.) hatte die Liebenswürdigkeit, diese ebenfalls zu messen:

„Krystallform: Rhombisch.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 0,89437 : 1 : 0,63116$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $n\{210\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$.

Winkeltabelle:	Berechnet:	Gemessen:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$83^\circ 37'$
$m : b = (110) : (010)$	$48^\circ 11\frac{1}{2}'$	$48^\circ 10'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	$64^\circ 31'$
$q : b = (011) : (010)$	$57^\circ 44\frac{1}{2}'$	$57^\circ 40'$
$n : n = (210) : (2\bar{1}0)$	$48^\circ 11'$	$48^\circ 6'$
$m : n = (110) : (210)$	$17^\circ 43'$	$17^\circ 40'$
$n : b = (210) : (010)$	$65^\circ 54\frac{1}{2}'$	$65^\circ 50'$

Die kleinen, gelblich bis grünbräunlichen Krystalle sind in der Mehrzahl tafelig nach $\{010\}$ ausgebildet. $\{210\}$ tritt überhaupt selten und dann nur in feinen schmalen Flächen auf. Einige Male wurde Vorherrschen von $\{110\}$ den Flächen von $\{010\}$ gegenüber beobachtet. In der Ecke, gebildet von $\{611\}$ und $\{210\}$, konnte eine winzige Fläche, ein Brachydoma, konstatiert werden, dessen Kleinheit eine Messung und genaue Bestimmung nicht ermöglichte. $\{010\}$ zeigt feine Streifung parallel der c-Achse, die von einer ziemlich deutlichen Spaltbarkeit nach $\{100\}$ hervorgerufen wird. Alle Messungen waren durch das Auftreten von Vicinalflächen erschwert. Eine höchst vollkommene Teilbarkeit geht nach $\{010\}$ und zwar zerbricht der Krystall sehr leicht in zwei gleiche Hälften, ohne daß eine wahre Spaltbarkeit nach $\{010\}$ hindurchginge.

Ebene der optischen Achsen ist $\{601\}$. Erste Mittellinie, Achse der größten Elastizität, die b-Achse.“

Die methylalkoholische Lösung wurde mit einem Ueberschuß von Natriummethylat eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von Natriumbikarbonat mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Aethers verbleibenden Krystalle wurden durch Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und Farbreaktionen als Bulbocapnin erkannt.

Ein krystallisiertes salzsaures Salz konnte ich nicht erhalten, selbst als zu einer alkoholischen Lösung der Base eine alkoholische Chlorwasserstofflösung hinzugegeben wurde. Es verblieb nur eine trockene amorphe Masse. In Wasser entstanden, selbst in starker Verdünnung, Gallerten.

Monobenzoylbulbocapninmethyljodid: $C_{19}H_{18}NO_4(C_6H_5CO)(CH_3J)$.

1 g Monobenzoylbulbocapnin wird in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit einem Ueberschuß von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde auf 100° erhitzt. Die rötliche Lösung wird nach dem Erkalten auf die Hälfte eingedampft. Es krystallisieren reichlich zu Rosetten angeordnete Nadeln aus, die aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, farblose, seidenglänzende Blättchen bilden. Sie sind leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie. Zersetzungspunkt 228—230°.

Optisches Verhalten.

Eine Lösung von 0,3998 g in Chloroform zu 24,96 ccm drehte die Ebene des polarisierten Lichtstrahls $\alpha_D^{20} = +0,9^\circ$. Daraus ergibt sich

$$[\alpha]_D^{20} = +28,1^\circ.$$

0,2381 g Substanz im Bleichchromatrohr verbrannt gaben 0,1608 g H_2O und 0,4956 g CO_2 .

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{18}NO_4(C_6H_5CO)(CH_3J)$:
C = 56,8%	56,7%
H = 5,0%	4,6%

Dehydromonobenzoylbulbocapninjodid: $C_{19}H_{15}NO_4(C_6H_5CO) \cdot J$.

Die Oxydation des Benzoylbulbocapnins mit alkoholischer Jodlösung geschieht in ähnlicher Weise wie beim Methyläther. 1 g wird heiß in 40 g Alkohol (96%) gelöst, zum Sieden erhitzt und im Verlauf einer Viertelstunde eine Auflösung von 1,2 g Jod in 15 g Alkohol (96%) hinzugegeben. Die resultierende rotbraune Lösung mit rotbraunem Bodensatz wird noch eine Viertelstunde im Sieden gehalten und dann zur Zerstörung der Perjodide Schwefeldioxyd eingeleitet. Die nunmehr grünlichgelbe Lösung, in der ein krystallinischer Niederschlag suspendiert ist, läßt man erkalten und trennt die Krystalle von der Flüssigkeit durch Absaugen. Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus 50% igem Alkohol zeigen die Krystalle den Schmelzpunkt 219° unter Schwärzung.

Die Dehydroverbindung ist optisch inaktiv.

r-Monobenzoylbulbocapnin.

Die Dehydroverbindung wird in Wasser suspendiert, Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure zugegeben und auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung gelinde erwärmt. Die Reduktion geht rasch vonstatten. Nach dem Erkalten wird, ohne vom überschüssigen

Zinkstaub abzufiltrieren, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der getrocknete Aether hinterläßt nach dem Verdunsten das r-Benzoylbulbocapnin in farblosen Krystallkrusten. Schmelzpunkt 201—202°.

r-Bulbocapnin.

Aus dem r-Benzoylbulbocapnin kann das r-Bulbocapnin durch Verseifen mit alkoholischer Natriummethylatlösung in derselben Weise gewonnen werden, wie es beim Monobenzoylbulbocapnin beschrieben ist. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 209 bis 210°.

Zur Spaltung in die optischen Antipoden wurden 0,2 g in 20 ccm Alkohol gelöst und die zur Bildung des Bitartrats berechnete Menge d-Weinsäure zugegeben. Beim sehr langsamen Verdunsten schieden sich neben undurchsichtigen Drusen durchsichtige glänzende Krystallnadeln ab. Die undurchsichtigen Drusen wurden ausgelesen, mit Ammoniak zerlegt und die freie Base mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wies Linksdrehung auf. Wie dieser Versuch lehrt, ist es möglich, auf diese Weise die Trennung der Antipoden zu erreichen. Die Spaltung soll später, wenn mehr Material vorliegt, wiederholt werden.

Dibenzoylbulbocapnin: $C_{19}H_{17}NO_4(C_6H_5CO)_2$.

Zur Gewinnung dieses Körpers kann man entweder vom Bulbocapnin oder von der Monobenzoylverbindung ausgehen. 1 g wird mit 5 ccm Benzoylchlorid eine Stunde am Steigrohr zum Sieden erhitzt und die darauf abgekühlte dunkelbraune Flüssigkeit mit einem mehrfachen Volumen Aether versetzt. Nach einigem Stehen scheiden sich dunkelbraune krystallinische Massen ab. Der Aether wird abgegossen und der krystallinische Rückstand zur Zerstörung des Benzoylchlorids mit Alkohol erwärmt. Die Krystalle gehen dabei in Lösung und scheiden sich beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als dunkle Massen ab. Aus Essigäther können sie schließlich nach mehrfachem Umkrystallisieren in gelblichen, zu Rosetten angeordneten Nadeln erhalten werden, die leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol und Essigäther löslich sind. Ausbeute 85—90% der Theorie. Schmelzpunkt 156—157°.

Eine 5% ige Lösung in Chloroform war optisch inaktiv.

0,2094 g Substanz gaben 0,1056 g H_2O und 0,5730 g CO_2 .

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_4(C_6H_5CO)_2$:
C = 74,6%	74,3%
H = 5,6%	5,1%

Bei der Verseifung mit methylalkoholischer Natronlauge wurde ein bräunlich gefärbter, krystallisierter Körper erhalten, ein *n*-Benzoylbulbocapnin. Schmelzpunkt 160° . In kaltem Alkohol war er schwer löslich, leicht dagegen bei Zugabe von Natronlauge.

0,1995 g auf nassem Wege verbrannt, brauchten zur Bindung des NH_3 4,65 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})$:
N = 3,3%	3,3%

Mit Jodmethyl bildete sich kein Additionsprodukt; es wurde unverändertes Dibenzoylbulbocapnin zurückgewonnen.

Zahlreiche Versuche, das Dibenzoylbulbocapnin analog dem Tribenzoylapomorphin mit Chromsäureanhydrid in Eisessig zum Chinon zu oxydieren, schlugen fehl. Ein krystallisierter Körper konnte nicht erhalten werden. Daß das Chinon aber entstanden sein mußte, bewies die rote Farbe des Chloroforms, mit dem es ausgeschüttelt wurde.

Bulbocapninmethyljodid: $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{smallmatrix}$

Dieser Körper ist von Freund und Josephi¹⁾ bereits in reinem Zustande dargestellt worden durch Zusammenbringen von Bulbocapnin mit Jodmethyl. Auch Ziegenbein²⁾ hat das Präparat, allerdings in unreinem Zustande, in Händen gehabt. Ich stellte das Jodmethylat nach der Vorschrift von Freund und Josephi dar, indem ich Bulbocapnin in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl einige Stunden am Rückflußkühler kochte. Die beim Verdunsten des Lösungsmittels erhaltenen Krystalle wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert.

In ihren Eigenschaften stimmten die Krystalle mit den von Freund und Josephi erhaltenen überein. Der Zersetzungspunkt lag bei 257° .

0,3734 g in Alkohol ($d = 0,9240$) zu 24,96 ccm bei 20° gelöst, gaben bei $l = 2$ eine Ablenkung von $\alpha_D^{20} = +5,2^{\circ}$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = +173,8^{\circ}$.

Bulbocapninmethyläthermethyljodid: $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{smallmatrix}$

Die 10% ige Lösung des Methyläthers in Methylalkohol wird mit einem Ueberschuß an Jodmethyl sechs Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene schnee-

¹⁾ Annal. d. Chem. 277, 14 (1893).

²⁾ Arch. d. Pharm. 234, 513 (1896).

weiße Krystallpulver wird abgesogen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Krystalle sind frei von Krystallwasser.

Das Jodmethylat ist schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in Chloroform löslich. Schmelzpunkt 245—247°.

0,3698 g wurden in Alkohol (d = 0,9240) zu 24,96 ccm gelöst und im 2 dem-Rohr untersucht. $\alpha_D^{20} = + 4,85^\circ$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = + 163,7^\circ$.

Bulbocapnimethinmethyläther: $C_{17}H_{13}O_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$.

1. Versuch: Zur Auflösung einer abgewogenen Menge Bulbocapninmethyläthermethyljodid in heißem Wasser wurde zur Umwandlung in das Sulfat eine abgewogene Menge Silbersulfat hinzugegeben und einige Zeit in der Wärme des Wasserbades digeriert. Nach Entfernung des Jodsilbers wurde das noch in Lösung befindliche Silber als Schwefelsilber gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Ausfällung der Schwefelsäure mit einer berechneten Menge titrierten Barytwassers versetzt und unter möglichstem Abschluß der Luft filtriert. Das schwach bräunlich gefärbte, stark alkalische Filtrat wurde nunmehr im Vakuum zur Trockene destilliert und das Destillat in Salzsäure aufgefangen.

Der Rückstand im Destillationsgefäß bestand aus einem bräunlich gefärbten Sirup, der bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure vollständig in Lösung ging. Auf Zusatz von Ammoniak entstand eine Abscheidung, die von Aether aufgenommen wurde. Der Aether, der eine schöne blaue Fluoreszenz zeigte, wurde getrocknet und verdunstet; der Rückstand war wieder eine zähe Masse, die auch aus keinem anderen Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden konnte. Das salzsaure Salz zeigte Neigung zum krystallisieren, doch war es in Wasser und in Alkohol zu leicht löslich, als daß es zwecks Reinigung hätte Verwendung finden können.

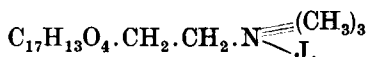
Das in Salzsäure aufgefangene Destillat wurde in zwei Teile geteilt. Der eine wurde mit Goldchlorid, der andere mit Platinchlorid versetzt und auf ein kleines Volumen eingedampft. In keinem von beiden trat eine Abscheidung von Krystallen ein, es war also keine Aminbase bei der Destillation entstanden.

2. Versuch: Als Ausgangsprodukt wählte ich wieder das Jodmethylat. Ich löste es in der fünfzigfachen Menge heißen Wassers, gab konzentrierte Natronlauge bis zur gerade noch verschwindenden Trübung hinzu und destillierte wiederholt. Die

Methinbase schied sich als zähe Masse ab, eine Abspaltung von Aminbasen konnte nicht beobachtet werden.

3. Versuch: Zur Gewinnung der Methinbase in größerer Menge verfuhr ich in der von Pschorr¹⁾ beim Apomorphin angegebenen Weise. 10 g Bulbocapnin werden mit 100 ccm Wasser angeschüttelt und mit der berechneten Menge $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure in Lösung gebracht. Hierzu gibt man unter Umrühren 50 ccm 30% ige Natronlauge und zu dem nunmehr entstandenen Brei 50 ccm Dimethylsulfat. Unter starker Erwärmung, die sich bis zum Sieden des Kolbeninhalts steigert, findet Lösung zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit statt. Zu dieser werden noch heiß 200 ccm Wasser und 200 ccm 30% ige Natronlauge zugegeben und zur Spaltung ein bis zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Methinbase scheidet sich als Oel ab und wird durch Ausäthern getrennt. Die ausgeätherte Flüssigkeit wird noch einmal zirka ein bis zwei Stunden gekocht und wiederum ausgeäthert; die vereinigten Auszüge werden nach dem Trocknen verdunstet. Die Ausbeute an Methinbase beträgt 80—85% der Theorie. Die Methinbase stellt eine zähe, gelbliche Flüssigkeit dar, die leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Aceton löslich ist. Die Lösung ist ohne Einfluß auf die Ebene des polarisierten Lichtstrahls.

Bulbocapnimethinmethylläthermethyljodid:



Die Methinbase wird mit der zehnfachen Menge Methylalkohol aufgenommen und mit Jodmethyl im Ueberschuß versetzt. Die Abscheidung erfolgt sehr rasch. Man läßt zirka sechs Stunden stehen, nach welcher Zeit die Umsetzung sicher beendet ist. Erwärmen ist nicht ratsam, ebensowenig Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus heißem Alkohol, da dabei das Jodmethylat bereits eine Zerlegung erfährt, wie der Geruch nach Aminbase lehrt. Als ich eine größere Menge umzukrystallisieren versuchte, schieden sich in der erkalteten Auflösung gelbe, amorph aussehende Massen und ein krystallisierter, farbloser Körper ab. Der letztere bestand aus jodwasserstoffsauerm Trimethylamin, denn nach der Ueberführung in das Chlorid konnte ich daraus das Gold- resp. Platindoppelsalz herstellen, welche beide die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte besaßen.

¹⁾ Ber. 39, 3124 (1906).

Platinsalz: Schmelzpunkt 240—245°¹⁾.

0,2070 g lieferten 0,076 g Pt = 36,7% Pt.

Berechnet für $(N[CH_3]_3)_2 \cdot H_2PtCl_6 = 36,9\%$ Pt.

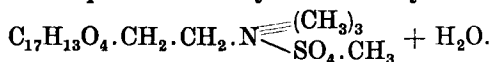
Goldsalz: Schmelzpunkt 250° (unter Zersetzung).

0,1812 g lieferten 0,0905 g Au = 49,9% Au.

Berechnet für $N(CH_3)_3 \cdot HAuCl_4 = 49,4\%$ Au.

Die anscheinend amorphen Massen bestanden aus der später zu beschreibenden Vinylverbindung.

Bulbocapnimethinmethylätherdimethylsulfat:



Beständiger als das Jodmethylat ist der Körper, welcher entsteht, wenn man die Auflösung der Methinbase in Aether mit Dimethylsulfat behandelt. Nach sehr kurzer Zeit scheiden sich schwach gelb gefärbte Massen aus. Sobald die Abscheidung beendet ist, wird der Aether abgegossen und der Rückstand in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Additionsprodukt in derben, gelblichen Nadeln aus, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leichter löslich sind.

1. 0,2562 g verloren, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,0088 g an Gewicht.

2. 0,2914 g verloren, im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet, 0,0100 g an Gewicht.

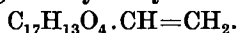
Gefunden:

1. 2.
H₂O = 3,4% 3,4%

Berechnet für

$C_{21}H_{23}O_4N(CH_3)_2SO_4 + H_2O$:
3,6%

3,4-Dimethoxy-5,6-Dioxymethylen-8-vinylphenanthren



Die Vinylverbindung stellte ich sowohl aus dem Jodmethylat als auch aus der Dimethylsulfatverbindung der Methinbase durch Verkochen mit verdünnter wässriger Natronlauge her. Das Jodmethylat wird dabei sehr leicht zerlegt, während die Dimethylsulfatverbindung der Zerlegung größeren Widerstand entgegensetzt. In beiden Fällen findet aber reichlich Polymerisation der primär entstandenen Vinylverbindung statt. In einem Falle waren 50% polymerisiert. P s c h o r r²⁾ hat nun in neuerer Zeit eine Methode an-

¹⁾ Ber. 22, 184 (1889).

²⁾ Annal. d. Chem. 373, 65 (1910).

gegeben, nach der es bei analogen Prozessen gelingt, die Ausbeute quantitativ zu gestalten, ohne daß das unbrauchbare Nebenprodukt entsteht. Er kocht nicht in wässriger, sondern methylalkoholischer Lösung. Diese Methode habe ich ebenfalls angewandt und ausgezeichnete Resultate erzielt. Die Darstellung gestaltete sich in folgender Weise:

10 g Bulbocapnimethinmethyläthermethyljodid werden in 400 g Methylalkohol unter Erwärmen gelöst und in die warme Lösung 20 g gepulvertes Natriumhydroxyd eingetragen. Die Flüssigkeit gerät ins Sieden und es findet reichlich Abspaltung von Trimethylamin statt. Man kocht 4—5 Stunden am Rückflußkühler und verdunstet dann den Methylalkohol vor dem Gebläse. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und bringt die Vinylverbindung durch Schütteln mit Aether in Lösung. Der Aether wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und es scheidet sich dabei das Dimethoxydioxymethylenvinylphenanthren in kleinen, gelblich gefärbten Nadeln ab. Schmelzpunkt 101°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Aceton.

0,1923 g gaben 0,0914 g H_2O und 0,5202 g CO_2 .

Gefunden:

H = 5,3%

C = 73,8%

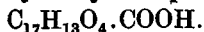
Berechnet für $C_{19}H_{16}O_4$:

5,2%

74,0%

Den Beweis, daß in der Vinylverbindung eine doppelte Bindung vorhanden ist, konnte ich dadurch führen, daß bei der allmählichen Zugabe von bromhaltigem Chloroform zu einer Chloroformlösung der Verbindung sofort Entfärbung ohne Entwicklung von Bromwasserstoff eintrat. Ich fügte auf eine Molekel Vinylverbindung eine Molekel Brom hinzu. Das Reaktionsprodukt konnte ich aber nicht fassen, es verblieb nach dem Verdunsten des Chloroforms eine schmierige Masse.

3,4-Dimethoxy-5,6-dioxymethylen-8-phenanthrenkarbonsäure:



Pschorr¹⁾ führt die Oxydation der Vinylverbindung zur Karbonsäure in der Weise aus, daß er die 1% ige Lösung in Aceton solange mit einer 2% igen wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat unter Umrühren versetzt, bis nach einstündigem Stehen keine Entfärbung mehr eintritt. Ich wich von dieser Vorschrift insofern ab, als ich die berechnete Menge Kaliumpermanganat in kalt gesättigter Lösung rasch zusetzte. Im übrigen verfuhr ich in

¹⁾ Ber. 35, 4392 (1902).

gleicher Weise. Die Ausbeuten waren sehr gute, ungefähr 70% der Theorie. Die Ausführung der Oxydation und Gewinnung der Säure gestaltet sich folgendermaßen:

6 g Dimethoxydioxydimethylenvinylphenanthren werden in 300 g über Kaliumpermanganat rektifiziertem Aceton gelöst. Hierzu werden unter Umrühren und Abkühlen auf Zimmertemperatur im Verlauf einer halben Stunde eine Auflösung von 10,5 g Kaliumpermanganat in 200 g Wasser hinzugegeben. Nach ein- bis zweistündigem Rühren war Entfärbung eingetreten. Es wird vom Mangandioxyd abfiltriert, die gelbe Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung, welche noch viel Aceton enthält, wird wiederholt mit verdünnter Natriumkarbonatlösung durchgeschüttelt und ihr so die Säure entzogen. Beim Verdunsten der Aether-Acetonlösung verbleibt ein Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde und wahrscheinlich aus dem Glykol $C_{17}H_{13}O_4CHOH.CH_2OH$ besteht.

Die Natriumkarbonatlösung wurde wieder angesäuert, die abgeschiedene Säure mit Aether in Lösung gebracht, der Aether getrocknet und verdunstet. Die Säure schied sich in rötlich gefärbten, feinen Krystallen ab. Aus Eisessig und dann aus Alkohol umkrystallisiert, konnte sie nicht farblos erhalten werden, sie bildete stets schwach rötliche Nadeln, die schwer in Aether, kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform, heißem Alkohol und heißem Eisessig löslich sind. Schmelzpunkt 228° .

Molekelgewichtsbestimmung:

0,2780 g wurden in 10 ccm $\frac{n}{10}$ KOH gelöst und mit $\frac{n}{10}$ HCl zurücktitriert. Der Endpunkt der Reaktion wurde durch Tüpfeln auf Lackmuspapier festgestellt. Es waren an die Säure 8,4 ccm $\frac{n}{10}$ KOH gebunden.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_4.COOH$:
Mol.-Gew. = 331	326

0,2326 g gaben 0,5628 g CO_2 und 0,0868 g H_2O .

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_4.COOH$:
C = 66,0%	66,3%
H = 4,2%	4,3%

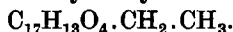
0,3 g wurden im Vakuum bei 16 mm Druck ca. 10° über den Schmelzpunkt erhitzt. Die Substanz schmolz, und es fand Gasentwicklung statt. Nach dreistündigem Erhitzen wurde der erkaltete, dunkel gefärbte Rückstand in wenig Chloroform gelöst und mit dem mehrfachen Volumen Aether verdünnt. Es schieden sich braunschwarze Flocken aus, von denen abfiltriert wurde. Die

klare, schwach bräunliche Lösung wurde dann zur Entfernung unveränderter Säure mit verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt, die Aether-Chloroformlösung getrocknet und verdampft. Der Rückstand war ölig und lieferte mit alkoholischer Pikrinsäurelösung ein Pikrat, das ich noch nicht rein erhalten konnte. Der Versuch soll später noch einmal wiederholt werden. Es gelingt jedenfalls auf diesem Wege, den auch P s c h o r r bei Synthesen von Phenanthrenderivaten benutzt hat, die Karboxylgruppe abzuspalten und zu dem Dimethoxydioxymethylenphenanthren zu gelangen.

Aethylphenanthren: $C_{14}H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Die Reduktion mit Hilfe der Zinkstaubdestillation führte ich an der Vinylverbindung in der bekannten Weise aus. Das Destillat bestand aus einer zum Teil erstarrten Masse. Zur Trennung der Kohlenwasserstoffe wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether nach dem Trocknen verdunstet. Der Rückstand bestand aus einer teils öligen, teils krystallisierten Masse. Durch Destillation im Vakuum bei 190—210° und 15 mm Druck konnten beide Bestandteile nicht vollständig voneinander getrennt werden. Die krystallinischen Massen wurden zwischen Tonplatten gepreßt; der Schmelzpunkt lag bei 80—85°, während Aethylphenanthren nach P s c h o r r¹⁾ bei 109—110° schmelzen soll. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnte es nicht frei von dem öligen Körper erhalten werden. Ich versuchte nunmehr die Reinigung über das Pikrat. Das Pikrat des von P s c h o r r dargestellten Aethylphenanthrens schmilzt bei 138—140°. Das von mir dargestellte, noch unreine, bei 128—130°. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Aethylalkohol führte auch hier nicht zum Ziel. Schließlich gelang die Trennung von der störenden Beimengung durch wiederholtes Ausziehen des Pikrats mit rektifiziertem Petroläther. So gereinigt, besaß das Pikrat den Schmelzpunkt 138—140°.

3,4-Dimethoxy-5,6-Dioxymethylen-8-Aethylphenanthren:



Die Reduktion quartärer Ammoniumbasen mit Natriumamalgam wird nach E m d e so ausgeführt, daß man die möglichst konzentrierte heiße Lösung des Salzes der Base allmählich mit dem Fünffachen der theoretisch nötigen Menge 5% igen Natriumamalgams versetzt. Die Methode mußte für meine Zwecke eine

¹⁾ Ber. 39, 3127 (1906).

kleine Aenderung erfahren. Es entsteht durch den Verbrauch des Natriumamalgams Natronlauge. Diese wirkt natürlich für sich schon auf die Ammoniumbase unter Bildung der Vinylverbindung ein. Um diese störende Nebenreaktion zu vermeiden, wurde dafür Sorge getragen, daß das entstehende Alkalihydroxyd möglichst durch Säure abgestumpft wurde.

Die modifizierte Reduktion nach E m d e wurde an dem Jodmethylat und der Dimethylsulfatverbindung der Methinbase versucht. Bei ersterer mit außerordentlich geringem Erfolge. Die Ausbeute bei der Reduktion der Dimethylsulfatverbindung betrug 40% eines zähflüssigen, bräunlich gefärbten Körpers.

Die damit ausgeführte Zinkstaubdestillation lieferte reichliche Ausbeute. Leider entsprach der Erfolg insofern nicht den Erwartungen, als wieder in großer Menge die störende ölige Beimengung entstanden war.

Oxydation der 3,4-Dimethoxy-5,6-Dioxymethylen-8-phenanthren- karbonsäure.

0,5 g Säure wurden mit der berechneten Menge $\frac{2}{10}$ Kalilauge in Lösung gebracht. Die zu 50 ccm mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit einer Auflösung von 1 g Kaliumpermanganat in 100 g Wasser auf einmal versetzt. Nach ca. 10 Minuten war Entfärbung eingetreten. Nunmehr wurden noch 0,5 g Kaliumpermanganat, in 50 g Wasser gelöst, zugegeben und wieder unter Umschwenken bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Permanganat war nach 20 Minuten verbraucht. Die rötliche Lösung wurde vom Mangandioxyd abfiltriert, angesäuert und ausgeäthert. Die gelbe ätherische Lösung wurde getrocknet und verdunstet. Als Rückstand verblieben kleine rötliche Krystalldrusen, die in einer gelbroten, zähen Masse eingebettet waren. Durch Ueberspülen mit wenig Alkohol gelang es die zähe Masse in Lösung zu bringen und von den Krystallen zu trennen. Die rötlichen, glänzenden Krystalle schwärzten sich beim Erhitzen, der Zersetzungspunkt lag bei 247°.

Die rötlichen Krystalle, vermutlich eine Dimethoxydioxy-methylenphenanthrenchinonkarbonsäure, lösten sich in sehr verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe auf. Die Gelbfärbung verschwand aber rasch, besonders beim Erwärmen, sobald man Natronlauge im Ueberschuß zufügte. Die nunmehr farblose Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Aether hinterließ beim Verdunsten einen farblosen, krystallinischen Rückstand. Schmelzpunkt 256 bis 257°. Die Krystalle lösen sich, im Gegensatz zu den rötlichen, leicht in Alkohol. Beim Liegen an der Luft tritt Gelbfärbung ein.

Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure:

Dimethoxydioxymethylen- phenanthrenkarbonsäure	farblos, beim Erwärmen schmutzig violett
Säure vom Schmp. 247°	schön violett
Säure vom Schmp. 256—257°	smaragdgrün, beim Erwärmen violett

Die in Alkohol gelöste zähe Masse schied beim längeren Stehen farblose Krystallnadeln ab, die wieder in der zähen Masse eingebettet waren. Durch Abspülen mit Aether konnten die Krystalle rein erhalten werden. Schmelzpunkt 209°. Ueber die Natur dieser Krystalle läßt sich vorläufig nichts sagen, da sie nur in sehr geringer Menge entstanden sind.

**Aus dem Laboratorium des pharmazeutischen Instituts
zu Dorpat.**

Ueber ein Pfefferminzöl aus dem Kaukasus.

Von J. Maisit.

(Eingegangen den 5. X. 1911.)

Die Pfefferminze wird in verschiedenen Gegenden des europäischen Rußlands kultiviert. Das Kraut erscheint im Handel theils in getrocknetem Zustande, theils wird daraus das ätherische Oel destilliert. Die größten Pfefferminzplantagen befinden sich im Rostow'schen Kreise des Jaroslaw'schen Gouvernements und in den Bogoroditz'schen, Wenew'schen und Kaschir'schen Kreisen des Tula'schen Gouvernements; größere Quantitäten der Pfefferminze werden außerdem bei Kasan und in einigen Kreisen der Woronesch'schen, Saratow'schen, Orel'schen, Cherson'schen und Tambow'schen Gouvernements, sowie auch hier und da im Zarentum Polen kultiviert.

Daselbst befinden sich auch die meisten Destillationsanlagen. Die Destillationsgeräte waren früher größtenteils sehr primitiver