

94104a.

Beiträge
zur Kenntniss des Myoetonins und
Lycaconitins.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung
einer Hochverordneten medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu Dorpat
zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von
Ernst van der Bellen
aus Livland
Provisor der klinischen Apotheke der Universität zu Dorpat.

Ordentliche Opponenten:
Doc. Mag. Masing. — Prof. Dr. R. Kobert. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



Dorpat.
Druck von C. Mattiesen.
1890.



Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Referent: Prof. Dr. G. Dragendorff.

Dorpat, den 15. November 1890.

Nr. 529.

Decan: Dragendorff.

Meiner

theuren Mutter und Grossmutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

D 105207

Bei Veröffentlichung vorliegender Arbeit ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. G. Dragendorff für die wissenschaftliche Anregung während meiner Studienzeit und die freundliche Unterstützung mit Rath und That bei der Abfassung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Nachdem es im Jahre 1827 P e s c h i e r ¹⁾, einem Apotheker in Genf, gelungen war aus den Knollen des Aconitum Napellus eine Pflanzenbase zu isoliren, begann man sich mehr und mehr mit dem Studium der in den verschiedenen Aconitarten enthaltenen Alkaloide zu beschäftigen. In dem letzten Decennium nun hat die Literatur einen derartigen Umfang angenommen, dass sich eine Reihe von Aconitarten aufzählen lässt, deren Bestandtheile sowol chemisch als physiologisch untersucht worden sind.

Diese Arbeiten haben viel zur Lösung der Fragen in Bezug auf die Aconitalkaloide beigetragen, haben jedoch noch nicht zu einer in jeder Richtung wünschenswerthen Klarheit geführt.

Die Hauptursache dieses theilweisen Missglückens müssen wir in der leichten Zersetzbarkeit der aus Aconitarten isolirten Basen, der aus ihnen gewonnenen Derivate und der Amorphie einiger derselben suchen.

Um diesen Uebelstand so viel wie möglich zu beseitigen, hat man zur Darstellung der Aconitbasen ein und dieselbe Isolirungsmethode in Anwendung gebracht und diese so eingerichtet, dass das Alkaloid möglichst wenig mit starkwirkenden Agentien in Berührung kommt.

1) Deutsches Apothekerbuch von Döbereiner.

In neuester Zeit hat man ausserdem gleich nach Reindarstellung der Alkaloide eine physiologische Prüfung angeschlossen, um eventuelle unangenehme Folgen einer längeren Aufbewahrung möglichst auszuschliessen.

Um die Akonitalkaloide verschiedener Pflanzenvarietäten möglicher Weise in eine gewisse Abhängigkeit von einander zu bringen, oder um sie in chemisch ähnliche oder verschiedene Gruppen theilen zu können, wird man in erster Linie ihre Zersetzungsprodukte, deren Studium gleichfalls eine Reihe von Arbeiten gewidmet waren, ins Auge zu fassen haben.

Als ich mich bei Herrn Prof. Dragendorff um ein Thema zu einer Dissertation bewarb, schlug er mir vor das Studium zweier von ihm entdeckten Alkaloide des gelbblühenden Eisenhuts, des Myoconins und Lycaconitins, die auf seine Veranlassung später auch von Einberg und Dohrmann bearbeitet worden sind, fortzusetzen und namentlich mich mit einzelnen Zersetzungsprodukten derselben eingehender zu beschäftigen. Bevor ich an die Beschreibung der Resultate meiner Untersuchungen gehe, werde ich in Kürze über die Arbeiten der Herren Dragendorff & Spohn, Einberg und Dohrmann referiren.

Prof. Dragendorff & H. Spohn¹⁾ geben unter Anderem an, dass das Myoconin und Lycaconitin, wie sie in der Zusammensetzung, in Reactionen und in der physiologischen Wirkung nur geringe Differenzen zeigen, auch in ihren Zersetzungsprodukten unter Einfluss von Wasser und Alkali übereinstimmen.

1) Pharm. Zeitschrift für Russland. 1884.

Der Uebersichtlichkeit wegen stelle ich die von Einberg und Dohrmann ermittelten Daten neben einander:

Myoconin	Lycaconitin
C = 62,85 %	C = 65,70 %
H = 7,26 %	H = 7,58 %
N = 3,65 %	N = 3,58 %

Golddoppelsalz

19,82 % An.	20,13 % An.
-------------	-------------

Platindoppelsalz

11,36 % Pt.	11,99 % Pt.
-------------	-------------

Bromwasserstoffverbindung

10,01 % Br.	9,15 % Br.
-------------	------------

Chlorwasserstoffverbindung

5,0 % Cl.	3,96 % Cl.
-----------	------------

Bromverbindung

16,5% Br. (Dibrommyoconin) 16,61 % Br. (Dibromlycaconitin).

Nach meinen Untersuchungen enthält die Bromverbindung des Lycoconins 41,2 % Br und entspricht einer Tetrabromverbindung, die der Lycoconinsäure einer Monobromverbindung. Auch haben das Myoconin und Lycaconitin den Pyridin- oder Chinolinkern gemeinsam. Beide Alkaloide drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Myocon. [a] D = + 29,52° Lycac. [a] D = + 32,6°

Nach Einberg dreht eine 10 % alkoholische Lösung von Lycoconin auch nach rechts. Gefunden wurde für [a] D = + 38,91.

Schmelzpunkt

Myoet. 143,6° (corr.) Lycac. 116,4° (corr.)

Petrolaether löst:

0,068 % 0,07 %

Aether löst:

1,2 % 6,1 %

Benzol löst nicht völlig klar auf, dagegen lösen Chloroform und absoluter Alkohol klar in jedem Verhältniss. Die Salze des Myoetonins und Lycaconitins sind amorph. Ueber die physiologische Wirkung des Myoetonins und Lycaconitins sind von Salmonowitsch¹⁾ und von Jakubowsky²⁾ Untersuchungen ausgeführt worden. Die Verfasser kommen zu dem Schluss, dass beide Alkaloide dem Curare ähnlich wirkende Gifte seien, im Uebrigen verweise ich auf die Originalarbeiten.

Bei Einwirkung von Natronlauge liefern beide 1) das von Hübschmann³⁾ früher aus den Wurzeln abgetrennte Lycoctonin mit dem Schmelzpunkt zwischen 89,2°—92,3°, 2) Lycoctoninsäure mit:

C = 56,29 %

N = 7,84 %

H = 5,08 %

O = 30,79 %

und der Formel $C^{17}H^{19}N^2O^4$ und dem Schmelzpunkt zwischen 146°—148° (corr.), 3) eine in weit geringerer Menge sich abspaltende Säure, welche durch Chlorwasser roth,

1) Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide des Akonitum Lycoctonum. II. Myoetonin. Dissert. Dorpat. 1885.

2) Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide des Akonitum Lycoct. I. Lycaconitin. Dissert. Dorpat. 1884.

3) Schweizer Wochenschrift f. Pharmacie pag. 269 (1865).

durch Eisenchlorid und Chlorkalk violett gefärbt wird und 4) eine alkaloidartige Substanz, welche in manchen Eigenschaften mit dem von Hübschmann¹⁾ „Acolyctin“ genannten Körper übereinstimmt. Prof. Dragendorff glaubt, dass die Unterschiede zwischen Myoetonin und Lycaconitin in Verschiedenheiten des, das vierte Zersetzungsprodukt bildenden Complexes begründet liegen.

Einberg²⁾ zersetzte 5,8995 grm. Myoetonin mit der 20fachen Menge 4% Natronlauge auf dem Dampfbade und erhielt nach dem Ausschütteln eine Ausbeute von 1,4185 grm. = 24,04% einer in farblosen Nadeln krystallisirenden Base von der Formel $C^{24}H^{30}NO^6$, 1,7965 grm. = 30,45% einer, in einer amorphen Masse deutlich in Krystalldrusen ausgebildeten Säure, und einer nach der Chloroformausschüttelung restirenden (alkaloid.) Substanz von 0,879 grm. = 14,9%.

Aus der mit Natriumbicarbonat alkalisch gemachten Ausschüttelflüssigkeit nahm Aether noch 0,699 = 11,84% und Chloroform 0,525 = 8,89% einer alkaloidischen Substanz auf.

Auch Einberg erklärt das krystallinische, basische Spaltungsprodukt mit dem von Hübschmann gekennzeichneten Lycoctonin für identisch. Die durch Aether ausgeschüttelte Säure besteht aus wohlausgebildeten Nadeln, welche, auf 140° erhitzt, zu sublimiren anfangen, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether sich leicht auflösen lassen. Aus diesen und anderen Gründen spricht Einberg die Vermuthung aus, dass dieselben mit denen der Benzoesäure identisch sind.

1) Schweizerisches Wochenblatt für Pharmacie. 1865, p. 269.

2) Dissert. Dorpat. Beiträge z. Kenntniss des Myoetonins. 1887.

Die Zersetzungsprodukte betragen 90,1% der angewandten Substanz.

D o h r m a n n¹⁾ führt fünf, aus dem Lycaconitin mit 4% Natronlauge erhaltene Zersetzungsprodukte an:

1) Lycoctonin von der Formel $C^{23}H^{42}NO^7$, 2) eine durch Aether in saurer Lösung ausgeschüttelte Substanz, bestehend aus einer braunen, stickstoffhaltigen Masse, in welcher 3) zahlreiche Krystalldrüsen eingebettet liegen. Erhitzt verflüchtigt sie sich theilweise bei 150° und das Sublimat erweise sich 4) als Benzoesäure. Die durch Erhitzen von der Benzoesäure befreite Substanz, bestehend aus hellgelben Krystallen, gab, analysirt, 57,76% C, 5,21% H und 1,08% N. In Folge des so niedrig gefundenen Stickstoffgehalts hält D o h r m a n n diese Säure für keine Lycoctoninsäure. Endlich giebt D o h r m a n n 5) eine amorphe, alkaloidische Masse an, welche durch Aether und Chloroform aus alkalischer Lösung aufgenommen war und welche mit dem von H ü b s c h m a n n gekennzeichneten Acolyctin chemisch und physiologisch übereinstimmt. Hier betragen die Zersetzungsprodukte 81,0% der angewandten Substanz.

Barytwasser dagegen zersetzt das Lycaconitin nach D o h r m a n n in Lycoctonin, in die von Prof. D r a g e n d o r f f entdeckte Lycoctoninsäure, welche sich jedoch bei Letzterem auch durch Zersetzung mittels Natronlauge gebildet hatte und in einen alkaloidischen amorphen Körper.

Die Bildung der Benzoesäure als Zersetzungsprodukt stellen die Verfasser der beiden letzten Arbeiten, E i n b e r g und D o h r m a n n, noch als controvers hin.

1) Inaug.-Dissert. Dorpat. 1888. Beiträge z. Kenntniss des Lycaconitins.

Nachdem nun eine Isolirungs- und Reinigungsmethode für Lycaconitin und Myoctonin in Vorschlag gebracht worden war, wurden nach diesen die beiden Alkaloide im hiesigen Pharmaceutischen Institute in etwas grösserer Menge dargestellt¹⁾. Herrn Prof. D r a g e n d o r f f, der mir in freundlicher Weise dieses Material zu meiner Arbeit überliess, sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.

Einwirkung von Jodaethyl auf Lycaconitin und die Moleculargrössenbestimmung des Lycaco- nitins und Myoctonins nach der Raoul-van't-Hoff- schen Methode.

Zur Beantwortung der Frage, ob das Lycaconitin und Myoctonin eine primäre, secundäre oder tertiäre Base sei, schlug ich folgenden Weg ein:

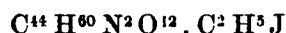
Das im Exsiccator aufbewahrte Alkaloid wurde mit farblosem Jodaethyl im Ueberschuss und unter Zusatz einer geringen Menge absol. Alkohols versetzt und die Lösung in ein Glasrohr eingeschmolzen. Nachdem letzteres auf ungefähr 80° drei Stunden hindurch in einem Kanonenofen erhitzt worden war, wurden nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres das überschüssige Jodaethyl und der Alkohol verdunstet. Es hinterblieb eine gelbe, amorphe Masse, in welcher keine Krystalle sich nachweisen liessen. Solche konnten weder aus der Chloroformlösung noch durch Ueberschichten mit Aether und Petrolaether erhalten werden.

1) Das Material stammte aus derselben Gegend, aus welcher dasselbe schon früher an das Pharmac. Institut gelangt war.

Dieses so gewonnene Produkt war in Alkohol leicht, in Wasser aber schwerer löslich. Verdünnte Kalilauge entzog dieser Verbindung kein Jod.

Die Substanz wurde nach Volhard¹⁾ mit der 40fachen Menge einer Mischung von Kaliumnitrat und Natriumcarbonat aufgeschlossen und das Jod gewichtsanalytisch nach R. Fresenius²⁾ bestimmt.

Das Jodaethyllycaconitin nach der Formel



enthält berechnet

13,7 % Jod.

Gefunden wurden in zwei Analysen:

I. 0,299 Substanz gaben 0,0769 grm. AgJ und diese entsprachen 0,0416 grm. = 13,9 % J.

II. 0,318 Substanz gaben 0,08002 grm. AgJ, welche 0,04325 grm. Jod entsprachen = 13,6 %.

Diese Angaben nöthigen zur Annahme, dass trotz der zwei Atome Stickstoff, welche bisher im Lycaconitin angenommen worden sind, nur ein Molekül Jodaethyl addirt wird. Dies veranlasste mich den Stickstoffgehalt dieser Base nochmals zu controlliren.

Ich führte die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl aus. Die Asboth'sche Modification dieser Methode, nach welcher seignettesalzhaltige Natronlauge bei der Destillation angewendet und die Arnold'sche, nach welcher 25 % Phosphorsäureanhydrid zur Schwefelsäure zugesetzt wird, wurden in Berücksichtigung gezogen.

1) Annal. Chem. u. Pharmac. 190. 40.

2) Quantitative Analyse. B. I. pag. 481.

I. 0,6385 grm. Lycaconitin verbrauchten 12,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure; diese entsprachen 0,01792 Stickstoff = 2,8 % N.

II. 0,654 grm. verbrauchten 13,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 0,01876 = 2,86 % N., im Mittel 2,83 %.

Mit den Resultaten von Dohrmann verglichen, welcher die Stickstoffbestimmung nach der von Arnold modificirten Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt hat und welcher im Mittel 3,58 % Stickstoff gefunden hat, ergiebt sich nach meiner Analyse ein Mindergehalt von 0,75 %.

Zur Bestimmung der hier angewandten Molekulargröße ist das Gold- und Platinsalz, welche sich jedoch nicht von constanter Zusammensetzung erwiesen, dargestellt worden. In meiner Absicht lag es die Molekulargröße nach der Raoul-vant-Hoff'schen Methode¹⁾ zu controlliren. Was die Ausführung des Versuches anlangt, so ist dieselbe ausführlich im citirten Ostwald'schen Werke beschrieben worden, und ich habe mich so viel wie möglich an diese Anleitung gehalten.

Als Lösungsmittel für Lycaconitin benutzte ich Benzol; da es aber darin nur zum Theil leichtlöslich war, wandte ich eine filtrirte Lösung an, liess sie nach den Gefrierpunktsbestimmungen bei niedriger Temperatur verdunsten und trocknete den Rückstand im Exsiccator bis zum constanten Gewicht.

Die Berechnung erfolgte nach folgender Formel:

$$m = \frac{r \cdot p}{d \cdot g}$$

wo m = das gesuchte Molekulargewicht bedeutet, r = eine Constante, die für Benzol speciell den Werth 5300 hat,

1) Ostwald, Grundriss der allg. Chemie. pag. 187. 1889.

p = Differenz der Gefrierpunkte des reinen Lösungsmittels (Benzol) und desselben, nachdem p Gewichtstheile des Körpers darin gelöst waren,

g = Gewicht des Lösungsmittels in Grammen.

Setze ich in die Formel die gefundenen Zahlenwerthe ein, so erhalte ich:

$$m = \frac{r \cdot p}{d \cdot g} = \frac{5300 \cdot 1,7165}{0,355 \cdot 38,7095} = 662,01.$$

Dieser Werth weicht von der auf Grundlage der Elementaranalyse mit Hülfe des Gold- und Platinsalzes aufgestellten Molekulargrösse 808 bedeutend ab.

Wollte ich die Formel von D o h r m a n n nach dem von mir ermittelten Stickstoffgehalt umrechnen, so bekäme ich eine einfachste Formel von der Zusammensetzung $C^{27}H^{38}NO^7 = 488$.

Um letzterer annähernd den Werth 662,01 zu geben, müsste ich die einfachste Formel mit 1,356 multipliciren:

$$(C^{27}H^{38}NO^7) \cdot 1,356 = C^{37}H^{52}NO^9 = 654.$$

Diese würde in der Doppelverbindung mit Platinchlorid an metall. Platin 11,43 % und mit Goldchlorid 19,81 % an Gold erfordern. Von D o h r m a n n sind durch die Analyse seiner Salze an Platin 12,02 %, an Gold 20,13 % gefunden worden, Werthe, welche mit denen von mir berechneten auffallend genau übereinstimmen. Die von D o h r m a n n auf seine Verbindung theoretisch berechneten Procentzahlen weichen jedoch von den von ihm gefundenen, an Platin 9,5 % und an Gold 17,2 % merklich ab.

Die Bestimmung der Molekulargrösse des Myoetonins nach der oben erwähnten R a o u l t - v a n t - H o f f ' s c h e n

Methode ergab, auf dieselbe Weise wie das Lycaconitin behandelt, nach Berechnung der Formel und Einschaltung der gefundenen Zahlenwerthe:

$$m = \frac{r \cdot p}{d \cdot g} = \frac{5300 \cdot 1,9075}{0,363 \cdot 39,0085} = 713,9.$$

Dieser Werth nähert sich an Genauigkeit mehr dem von E i n b e r g ermittelten Moleculargewicht 756.

Hier habe ich es auf denselben Versuch ankommen lassen, indem ich (auf dieselbe Weise wie beim Lycaconitin) mir die einfachste Formel aufstellte, welche der Hälfte der E i n b e r g ' s c h e n Formel $C^{20}H^{28}NO^6$ entsprach. Ich habe sie jedoch nicht verdoppeln können, sondern nur mit 1,88 multiplicirt, um annähernd den, nach der R a o u l t ' s c h e n Methode erhaltenen Werth zu gewinnen:

$$(C^{20}H^{28}NO^6) \cdot 1,88 =$$

$$C^{37,6}H^{52,64}N^{1,88}O^{11,28} =$$

$$C^{38}H^{53}N^2O^{11} = 699.$$

Letztere Zusammensetzung verlangt in der Doppelverbindung mit Platinchlorid 10,86 % an metall. Platin und in der Verbindung mit Goldchlorid 18,9 % an Gold.

E i n b e r g hat bei der Analyse seiner Verbindungen 11,36 % Platin und 19,82 % Gold gefunden.

Dieser Kontrollversuch bestätigt folglich die von E i n b e r g aufgestellten Behauptungen. Beim Lycaconitin dagegen glaube ich destomehr dazu berechtigt zu sein, die Formel abzuändern und ihm ein Stickstoffatom im Molecül zuzuschreiben.

Einwirkung von Jodaethyl auf Myoetonin.

Die Behandlung des Myoetonins mit Jodaethyl geschah in derselben Weise, wie die des Lycaconitins. Dabei

resultirte gleichfalls ein dunkel gefärbter Körper, welchen in den krystallinischen Zustand überzuführen, mir nicht gelungen ist.

Das Jodaethylmyoctonin mit der Formel:

$C^{40}H^{56}N^2O^{12} \cdot C^2H^5J$ enthält berechnet 13,94 % Jod.

Gefunden wurden:

I. 0,0985 grm. ergaben 0,026062 grm. $AgJ = 0,014085$ grm. = 14,3 % Jod.

II. 0,376 grm. ergaben 0,1015 $AgJ = 0,0548 = 14,57\%$ Jod.

Mit der Formel $C^{38}H^{53}N^2O^{11} \cdot C^2H^5J$ enthält es berechnet 18,1 % Jod.

Kalilauge war auch in der Wärme ohne Einwirkung auf die Verbindung. Frisch gefälltes Silberoxyd dagegen führte eine Zersetzung herbei, wobei scheinbar eine Ammoniumbase gebildet wurde, die durch eine schwache Alkalescenz sich nachweisen liess.

Oxydation des Lycaconitins durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung.

Um die durch Oxydation erhaltenen Spaltungsprodukte kennen zu lernen, wurde das Alkaloid mit Kaliumpermanganatlösung behandelt.

Das Lycaconitin wurde unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, nachdem ein geringer Ueberschuss von Kalilauge hinzugesetzt worden war, in einer Retorte zum Kochen erhitzt und solange mit einer concentrirten Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis letztere nicht mehr zersetzt wurde. Die Dämpfe wurden in verdünnte Salzsäure geleitet, diese dann mit überschüssigem Platinchlorid im Wasserbade zur Trockene einge-

dampft, der Rückstand mit Aether-Alkohol behandelt, das Ungelöste abfiltrirt, in verdünnter Salzsäure gelöst und zum Auskrystallisiren gestellt. Es resultirten wohlausgebildete reguläre Oktaeder, welche auf die Anwesenheit von Ammoniumplatinchlorid schliessen liessen. Der Stickstoff scheint also hier als Ammoniak auszutreten, nicht in Form der Derivate desselben wie z. B. beim Chelidonin als Methylamin, erkennbar an den sechsseitigen Blättchen des Methylamin-Platinechlorids.

Die Flüssigkeit wurde dann zur Isolirung der Oxydationsprodukte von dem Mangandioxydhydrat abfiltrirt und mit Schwefelsäure neutralisirt. Es entwickelte sich dabei eine reichliche Menge von Kohlensäureanhydrid, welche in Kalkwasser geleitet, einen deutlichen Niederschlag hervorbrachte.

Die neutralisirte Lösung wurde zur Trockne gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Aether bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Die Aetherlösung zeigte die Fluorescenz in Blau. Nach dem Verdunsten derselben hinterblieb ein theilweise krystallinischer Rückstand von stark aromatischem Geruche, der in heissem Wasser leicht löslich war. Ein Theil desselben schied sich beim Erkalten früher aus. Er unterschied sich, mikroskopisch betrachtet, nicht von dem leichterlöslichen und gab mit Chlorwasser keine Farbenreaction. Eisenchlorid verursachte einen gelb-braunen Niederschlag. Auf seine Flüchtigkeit geprüft, sublimirte er bei c. 150° fast vollständig in Form von kleinen Nadeln.

Bei der geringen Ausbeute konnte ich keine Elementaranalyse dieses Zersetzungsproductes ausführen, welches ich seinen qualitativen Reactionen nach für Benzoesäure halten muss. Die leichter lösliche Verbindung, welche

im Exsiccator zur Ausscheidung gelangte, färbte sich mit Chlorwasser rosa, später missfarbig werdend.

Die alkalische Chloroformausschüttelung hinterliess nach dem Verdunsten einen amorphen, durchsichtig-rothen alkaloidischen Körper, welcher nach Bittermandelöl roch.

Oxydation des Lycaconitins durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

In diesem Falle wurde zur sauren Lösung unter Kochen eine concentrirte Kaliumpermanganatlösung hinzugesetzt, wobei stets eine starke Kohlensäureentwicklung stattfand. Nach Entfernung des Mangansuperoxydhydrats durch Filtriren, wurde die klare Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockne eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten desselben blieben nur Spuren einer theilweise krystallinischen Substanz zurück. Die Oxydation in saurer Lösung ist somit weiter vorgeschritten und hat die krystallinische Substanz zerstört.

Da sich bekanntlich Benzoesäure schon mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und man andererseits voraussetzen könnte, dass beim Eindampfen nach Zusatz von Natriumcarbonat das Spaltungsprodukt sich zersetzt habe, machte ich den Versuch direct die saure Flüssigkeit mit Aether zu behandeln. Es liess auch hier der Aether fast gar keinen Rückstand zurück, wobei ich mich nochmals überzeugte, dass durch Oxydation in saurer Lösung das durch Ausschütteln in alkalischer Lösung gewonnene, nur spurweise auftretende krystallinische Zersetzungsproduct hier fast gänzlich zerstört worden war.

Die rückständige wässrige Flüssigkeit dampfte ich zur Trockne ein, versetzte die Salzmasse mit Natronlauge im Ueberschuss und erwärmte dieselbe in einer Retorte. Auch hier konnte ich in den Dämpfen Ammoniak nachweisen. Bei einer quantitativen Bestimmung des Ammoniaks leitete ich die Dämpfe in $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure und titrirte mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge zurück. An Lycaconitin wurde 1,655 grm. mittelst Kaliumpermanganat oxydirt. Das freigewordene Ammoniakgas beanspruchte 30,6 CCM- $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure zur Sättigung, woraus ein Rückschluss auf 2,58% Stickstoff im Alkaloid gemacht werden konnte.

Der im ersten Falle erhaltene amorphe Chloroformrückstand, der an das akolyctinartige Zersetzungsproduct mit Natronlauge erinnert, entfärbte ich mittelst Thierkohle und brachte durch allmähliches Eindampfen dasselbe zur Trockne. Alkohol, Chloroform und Wasser lösten diese Substanz mit alkalischer Reaction leicht auf, auch in verdünnten Säuren, wie z. B. Essigsäure, Salzsäure war sie leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Chlorwasser veränderte sie nicht, rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge färbte schmutzig roth. Der Schmelzpunkt lag zwischen 62° und 64°. Nachdem die Substanz längere Zeit im Exsiccator gestanden hatte, wurde sie analysirt.

Die Elementaranalyse, welche bei vorgelegtem Kupferoxyd und Silberspirale im Sauerstoffstrom ausgeführt wurde, ergab Folgendes:

I. 0,2445 grm. (0,01 % Asche enthaltend) lieferten auf aschefreie Substanz berechnet:

0,547 CO² = 0,149 grm. C = 61,31 %

0,216 H²O = 0,0024 grm. H = 9,87 %.

II. 0,1295 grm. auf aschefreie Substanz berechnet, lieferten:

$$0,298 \text{ CO}_2 = 0,0812 \text{ grm. C} = 63,08 \%$$

$$0,126 \text{ H}_2\text{O} = 0,014 \text{ grm. H} = 10,87 \%$$

III. 0,212 grm. derselben Substanz aschefrei berechnet, lieferten:

$$0,473 \text{ CO}_2 = 0,129 \text{ grm. C} = 61,22 \%$$

$$0,1815 \text{ H}_2\text{O} = 0,0201 \text{ grm. H} = 9,53 \%$$

Im Mittel $61,87 \%$ C.
 $10,09 \%$ H.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl mit Anbringung der schon genannten Modificationen ausgeführt:

I. 0,1965 grm. = 0,1954 grm. aschefreier Substanz gaben 0,0056 grm. Stickstoff = 2,86 %.

II. 0,2325 grm. = 0,2311 grm. aschefreier Substanz gaben 0,00644 grm. Stickstoff = 2,78 %,

im Mittel = 2,82 % N.

Ein Vergleich zwischen diesem Spaltungsprodukte und dem durch Ausschütteln mit Chloroform aus alkalischer Lösung nach Behandeln des Alkaloides mit Natronlauge gewonnenem ergab grosse Differenzen:

Spaltungsprodukt des Lycaconitins durch Kalium- permanganat:	Spaltungsprodukt des Lycaconitins durch Natron- lauge:
C = 61,87 %	C = 53,98 %
H = 10,09 %	H = 7,15 %
N = 2,82 %	N = 3,08 %

dagegen kam das von Dohrmann durch Barytwasser erhaltene Produkt diesem von mir gewonnenen nahe, z. B.:

Zersetzungsprodukt mit
Kaliumpermanganat:

$$\text{C} = 61,87 \%$$

$$\text{H} = 10,09 \%$$

$$\text{N} = 2,82 \%$$

Zersetzungsprodukt mit
Barytwasser:

$$\text{C} = 63,18 \%$$

$$\text{H} = 9,31 \%$$

$$\text{N} = 2,62 \%$$

Chlorwasser färbt nach Dohrmann weder die Base, noch die schwefelsaure Verbindung derselben. Sie theilen also auch diese Eigenschaft mit einander.

Oxydation des Lycaconitins mittelst Salpetersäure.

Zu diesem Behufe wurde das Alkaloid in starke Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 eingetragen, wobei stets eine Kohlensäureentwicklung sichtbar wurde, und später die Lösung auf dem Dampfbade zur Trockne eingedampft. Der gelb-rothe Rückstand löste sich in heissem Wasser unter Abscheidung eines harzartigen Körpers klar auf und verbreitete einen starken Geruch nach Moschus. Beim Erkalten trübte sich die Lösung und es fiel ein grösstentheils in Prismen krystallisirender Bodensatz nieder. Die Lösung dieses Bodensatzes schmeckte bitter und war gelb gefärbt; in eine erwärmte Lösung von Cyankalium gegossen, färbte sich die Mischung dunkelblutroth und liess mich, nachdem ich noch das grosse Färbungsvermögen für Wolle erkannte, auf Vorhandensein von Pikrinsäure schliessen.

Eine neutrale Eisenchloridlösung brachte eine voluminöse, gelbrothe Fällung hervor. Ein Versuch im trocknen Rückstande flüchtige Bestandtheile aufzufinden, gab mir ein positives Resultat. Ein kleiner Theil war in Form von Nadeln sublimirt. Auch hier musste ich annehmen es mit Benzoesäure zu thun zu haben.

Oxydation des Myoconitins mittelst Salpetersäure.

Die Oxydation wurde auf demselben Wege bewirkt, wie die des Lycaconitins und gab dieselben Oxydationsprodukte als: Kohlensäureanhydrid, Pikrinsäure, Benzoesäure und nach dem Versetzen des Rückstandes mit Natronlauge im Ueberschuss und Kochen den Geruch nach Ammoniak. Auch der Moschusgeruch trat beim Auflösen des gelbrothen Rückstandes in warmem Wasser auf.

Das Verhalten des Lycaconitins und Myoconitins gegen verdünnte Natronlauge.

4 % Natronlauge zersetzt die bei 50° getrockneten Alkaloide, in der Kälte und in der Wärme, wie Dragendorff & Spohn, Einberg und Dohrmann gezeigt haben, im Laufe einer gewissen Zeit. Es gehen die amorphen Alkaloide grösstentheils in nadelförmige Krystalle über.

In beiden Fällen haben wir es mit ein und demselben Spaltungsprodukte, dem Lycoctonin zu thun.

Zur Darstellung desselben und zur Isolirung der in Lösung gebliebenen Zersetzungsprodukte, erwärmte ich eine Lösung des Lycaconitins sowohl, als auch des Myoconitins in 40 Theilen 4 % Natronlauge längere Zeit auf dem Dampfbade, um so eine vollständige Zersetzung hervorzurufen. Die noch gelbgefärbten Krystalle, welche auf einem Saugfilterapparat gesammelt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen wurden, liessen sich am besten aus verdünntem Alkohol reinigen. Durch häufiges Um-

krystallisiren erhielt ich Krystalle von blendend weisser Farbe.

Die Eigenschaften dieser krystallinischen Base sind vom Hübschmann, Dragendorff & Spohn, Dohrmann und Einberg näher beschrieben worden. Ich habe mit demselben die folgenden Versuche ausgeführt.

Einwirkung von Jodaethyl auf Lycoctonin.

Die Einwirkung des Jodaethyls auf Lycoctonin¹⁾ geschah in der schon beim Lycaconitin und Myoconitin beschriebenen Weise. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodaethyls schieden sich gut ausgebildete, nur noch dunkelgelb gefärbte Krystalle aus, welche nach mehrmaliger Umkrystallisation aus absolutem Alkohol in hellgelben Krystallnadeln erhalten werden konnten. Dieselben waren unter ihrer Mutterlauge durchsichtig, trennte man sie von ihr, so trübten sie sich im Exsiccator noch im Laufe eines Tages. Dieselben lösten sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwerer in Wasser, Benzol und Aether. In Petrolaether waren sie fast unlöslich. Mit dieser Verbindung führte ich zwei Jodbestimmungen aus.

Beim Trocknen auf 100° verloren sie nicht an Gewicht.

I. 0,464 grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1804 grm. Jodsilber = 0,0975 grm. = 21,01 % Jod.

II. 0,288 grm. derselben Substanz gaben 0,1134 AgJ = 0,0613 grm. = 21,46 % Jod.

Die Formel $C^{24}H^{42}NO^4 \cdot C^2H^3J$ verlangt 20,46 % Jod.

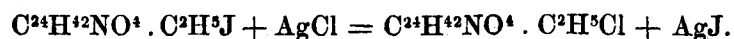
1) Aus Lycoconitin dargestellt.

Es dürfte, da Kalilauge ohne Einwirkung auf die Verbindung ist, das Lycoctonin als eine tertiäre Base aufzufassen sein.

Eine Stütze dieser Behauptung finde ich noch in dem Verhalten einer alkoholischen Lösung des reinen Lycoctonins gegen Salpetrigsäureanhydrid (mit Arseniger-Säure unter Kühlung dargestellt). Die Base verhält sich indifferent gegen dieselbe.

Lycoctoninaethylchlorid.

Durch Umsetzung mittelst Chlorsilber erhält man aus dem Lycoctoninaethyljodid die entsprechende Aethylchlorid-Verbindung. Zur Darstellung derselben löste ich Lycoctoninaethyljodid in Alkohol, verdünnte die Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und setzte frisch gefälltes Chlorsilber im Ueberschuss hinzu. Die Umsetzung geht im Sinne nachstehender Gleichung vor sich:



Das Jodsilber wurde mit heissem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat im Wasserbade eingeengt. Es hinterblieben fast farblose Krystalle, welche sich nach dem Trocknen im Exsiccator als wasserfrei erwiesen und an der Luft begierig Feuchtigkeit aufnahmen.

I. 0,327 grm. der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,143 Chlorsilber = 0,0353 grm. =
10,08 % Chlor.

II. 0,334 grm. derselben Substanz gaben 0,135 grm. Chlorsilber = 0,0334 grm. =
10,0 % Chlor.

Die Bromverbindung des Lycoctonins.

Das Bromsubstitutionsprodukt wurde einmal in der Weise erhalten, dass das Chlorhydrat in wässriger Lösung mit so viel Bromwasser versetzt wurde, bis kein Niederschlag mehr entstand, ein anderes Mal durch Fällung aus der Lösung in absolutem Alkohol mit Bromwasser. In beiden Fällen resultirte nach dem Auswaschen auf einem Saugfilterapparat mit destillirtem Wasser ein gelb gefärbtes Krystallmehl, welches unter dem Mikroskop in wohlausgebildeten Nadeln erschien. Diese lösten sich in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether und Petrolaether schwer auf. Wasser zersetzte die Verbindung im Laufe einiger Stunden. Nachdem die Verbindung einige Tage auf porösen Thonplatten im Exsiccator gestanden hatte, verlor sie beim Trocknen auf 100° nicht mehr an Gewicht.

Behufs quantitativer Bestimmung des Bromgehalts wurde sie nach Volhard¹⁾ zerstört und das Brom gewichtsanalytisch nach Fresenius bestimmt.

Gefunden wurde aus dem Chlorhydrat mit Bromwasser gefällten Salze in zwei Analysen:

I. 0,189 grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,203 grm. Bromsilber =

0,078 grm. = 41,4 % Brom.

II. 0,204 grm. derselben Substanz gaben 0,218 grm. AgBr = 0,084 grm. = 41,2 % Brom.

Die Formel $\text{C}^{24}\text{H}^{38}\text{Br}^4\text{O}^7$ mit 4 Atomen Brom verlangt
41,23 % Br.

1) Liebigs Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 190 pag. 37.

Die aus absolutem Alkohol mit Bromwasser gefällte Verbindung gab bei der Analyse aus 0,1965 grm. der bei 100° getrockneten Substanz 0,191 grm. Bromsilber = 0,0812 grm. = 41,32 % Brom.

In beiden Fällen haben wir es mit einem Tetra-bromlycoctonin zu thun. Die Bromverbindung des Lycaconitins wurde von Dohrmann durch Fällen einer wässrigen Lösung Lycaconitinhydrochlorats mit überschüssigem Bromwasser dargestellt.

Die Analyse ergab im Mittel aus drei Bestimmungen 16,61 % Br., eine Verbindung von der Formel = $C^{44}H^{56}Br^2N^2O^{12}$ verlangt 16,58 % Br., wonach der erhaltene Körper als ein Dibromlycaconitin anzusehen sei.

Die Formel $C^{37}H^{50}Br^2NO^9$ verlangt berechnet 19,61 % Br.

Die Bromverbindung des Myoconitins von Einberg wurde gleichfalls aus der Lösung des Chlorhydrats mit Bromwasser gefällt und der amorphe Niederschlag, nach dem er im Exsiccator gestanden hatte, analysirt. Es wurden beim ersten Versuch 16,59 % und beim zweiten 15,56 % Br. gefunden, woraus es sich erweist, dass obige Verbindung zwei Atome Brom enthält. Das Dibrommyoconitin von der Formel $C^{40}H^{54}Br^2N^2O^{12}$ verlangt nämlich 17,5 % Brom.

Nachweis der Methyloxygruppen im Lycoctonin.

Bisher haben sich eine Menge von Pflanzenbasen mehr oder weniger leicht als Methyloxyverbindungen erkennen lassen; unter Anwendung der quantitativen Methode von W. Zeisel¹⁾ beschloss auch ich das Lycoctonin einer solchen Untersuchung zu unterziehen.

1) Sitzungsberichte d. Kais. Akad. in Wien, 1885.

Die Methode beruht auf der Bildung von Jodmethyl, welches in einem dazu geeigneten Apparate von beigemengten Joddämpfen durch eine Vorlage mit in Wasser suspendirtem, amorphen Phosphor befreit, gasförmig in alkoholische Silberlösung geleitet wird. Hier setzt es sich anfangs in eine schwerlösliche krystallinische Doppelverbindung von Jodsilber mit salpetersaurem Silber um, welches später mit Wasser in Berührung gebracht, in amorphes Jodsilber übergeführt und in dieser Form nach üblicher Weise zur Wägung gebracht wird. Während des Processes streicht Kohlensäureanhydrid durch den Apparat. Die zu diesen Untersuchungen benutzte Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,65 stellte ich mir nach der von Lothar Meyer¹⁾ empfohlenen Methode dar.

Zu meinen Untersuchungen nahm ich:

1) 0,337 grm. = 0,326 grm. Trockensubstanz, welche in einem dazu geeignetem Kölbchen mit 10 Ccm. Jodwasserstoffsäure im Glycerinbade im Sieden erhalten wurde.

Der Process war als beendet anzusehen, nachdem die alkoholische Silberlösung sich klar vom Bodensatz getrennt hatte, wozu ungefähr 1½ Stunden erforderlich waren.

Es hatten sich 0,6615 grm. Jodsilber gebildet, welche 0,3997 grm. Jodmethyl oder 0,08726 grm. =

26,76% Methyloxy entsprachen.

2) 0,351 grm. = 0,33 grm. Trockensubstanz, lieferten 0,6904 grm. Jodsilber und diese in gleicher Weise 0,4142 grm. Jodmethyl oder 0,091086 grm. =

26,79 % Methyloxy.

1) Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft. 20, 4.

Das bei 80° getrocknete Lycoctonin mit 4 Methylcomplexen erfordert 28,44% der CH³O Gruppe und das ungetrocknete mit ebensoviel, 27,19% Methyloxy.

Das Lycoctonin gehört somit zu den Tetramethylverbindungen. Von Interesse ferner war zu erfahren, ob die Muttersubstanzen, das Myoctonin und Lycaconitin, eben so viel oder weniger Methylgruppen enthielten.

Wegen der Amorphie der beiden letzten Basen lassen sie sich auf diesem Wege leichter der Kenntniss ihrer Konstitution nähern, als durch die Analyse von Verbindungen, deren Moleküle sich gleichermassen in lockerer Bindung befinden.

I. 0,4507 grm. Myoctonin, 0,442 grm. Trockensubstanz entsprechend, lieferten 0,596 grm. Jodsilber, diese entsprachen 0,36013 grm. Jodmethyl oder 0,7862 grm. = 17,78 % CH³O.

II. 0,5415 grm. (0,5233 grm. Trockensubstanz) gaben 0,6944 grm. Jodsilber, welche 0,4196 grm. Jodmethyl oder 0,0916 grm. = 17,5 % CH³O (Methyloxy) entsprachen.

I) 0,451 grm. Lycaconitin (0,439 grm. Trockensubstanz) gaben:

0,5813 grm. Jodsilber, diese entsprachen
0,3513 grm. Jodmethyl oder
0,0767 grm. = 17,47 % Methyloxy.

II) 0,522 grm. (0,518 grm. Trockensubstanz) gaben:
0,676 grm. Jodsilber, welche
0,4127 grm. Jodmethyl oder
0,091 grm. = 17,56 % Methyloxy entsprachen.

Das Myoctonin mit 4 Molekülen CH³O erfordert berechnet 16,4 %. Der Unterschied des gefundenen und

berechneten Procentgehaltes beträgt beim Myoctonin 1,24 %. Nehme ich die Formel C³⁸H⁵³N²O¹¹ an, so verlangt sie auf vier Methyloxygruppen berechnet, 17,74 %.

Ebenso verhält es sich mit dem Lycaconitin. Hier sind auf 4 Moleküle CH³O berechnet, 15,34 % erforderlich und 17,51 % gefunden worden. Die Formel C³⁷H⁵²N²O⁹ mit vier Methyloxygruppen verlangt 18,96 % derselben. Diese Ungenauigkeit liegt, glaube ich, in der Schwierigkeit der Reindarstellung der amorphen Base.

Reaktionen des Lycoctonins.

Da trotz vielfach angestellter Versuche es bisher an einer spezifischen Reaktion des Lycoctonins fehlt, unternahm ich einige Versuche zur Auffindung einer solchen. Das Lycoctonin hat die Eigenschaft kurze Zeit hindurch bei 110° oder längere Zeit bei 80° erwärmt, eine Purpurrothfärbung anzunehmen. Nach längerem Stehen an der Luft geht diese durchsichtige amorphe Masse wieder in den krystallinischen Zustand über. Angehaucht nimmt man den Geruch nach Benzaldehyd wahr.

Um zu erforschen, ob diese Färbung noch in ganz geringen Quantitäten sichtbar auftritt, löste ich das Alkaloid in 40 Ccm. Chloroform auf und liess bekannte Mengen der Lösung auf Uhrgläsern verdunsten. Der Rückstand zeigte sich als farblos amorph und die Rothfärbung trat nach dem Erhitzen auf 110° in einem Trocknenofen noch bei einer Menge von 0,001 grm., 0,2 Ccm. der Lösung entsprechend, sichtbar auf. Ausserdem zeigt das Lycoctonin die Eigenschaft mit Wasserdämpfen in Berührung gebracht, aus dem amorphen in den krystallinischen

Zustand überzugehen, welcher noch bei den minimalsten Quantitäten sichtbar auftritt.

Das Lycoctonin erfährt beim Trocknen auf 80° einen Gewichtsverlust von 3,1% Feuchtigkeit und theilt mit vielen anderen Alkaloiden die Reaktion mit Phosphormolybdänsäure und Ammoniak, anfangs einen gelben Niederschlag und nach Zusatz von NH_3 blaue Lösung zu geben.

Eine von M. Dittmar¹⁾ zufällig gefundene Reaktionsflüssigkeit, aus einer Mischung von Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure bestehend, welche im Wesentlichen eine Chlorjodlösung darstellt, giebt uns ein schönes und einfaches Mittel in die Hand, ohne die früher benutzte trockene Destillation des Alkaloides auf dessen Muttersubstanz, welche gewöhnlich der Chinolin- oder Pyridinreihe angehörte, zu prüfen. Es entsteht gewöhnlich ein gelber krystallinischer Niederschlag, der sich leicht durch Natronlauge oder Ammoniak zersetzt.

Das Lycoctonin in Salzsäure gelöst, gab mit einer solchen frisch bereiteten Lösung von Chlorjodsäure einen gelben Niederschlag, der am Glase haften blieb, amorph war und beim Kochen sich löste, um beim Erkalten der Lösung sich wieder auszuscheiden. Auch conc. Salzsäure löste ihn im Ueberschuss auf.

Ammoniak färbte die Verbindung schwarz. Ein Parallelversuch mit Coffein und Theobromin blieb resultatlos, da diese bekanntlich keinen Pyridinring enthalten.

Lycoctoninsäure.

Das dunkelgefärbte Filtrat, des durch Natronlauge zersetzten Alkaloides²⁾ wurde mit verdünnter Salzsäure an-

1) Bericht d. chem. Deutsch. Gesellschaft. Band 18. 2.

2) Myoctonin.

gesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die Lösungen liessen eine Fluorescenz in Blau wahrnehmen.

Die Verdunstungsrückstände bestanden aus einer braunen, zum geringsten Theil amorphen Masse, welche sich allmählich an der Luft dunkler färbte. In kaltem Wasser war sie schwer, in siedendem bedeutend leichter mit Zurücklassung eines harzartigen Nebenproduktes und mit saurer Reaktion löslich. Auch in Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig erwies sich die Substanz als löslich, schwer löslich aber in Benzol. In letzterem Lösungsmittel konnte trotz der Schwerlöslichkeit gleichfalls eine Fluorescenz in Roth, ebenso wie in der Essigsäurelösung, wahrgenommen werden.

Reinigen konnte ich die Säure nur auf mechanischem Wege. Zu diesem Behufe wurde dieselbe mit einer geringen Menge Wassers übergossen und erwärmt. Dabeschied sich bei einer gewissen Concentration der Lösung die Verunreinigung in kleinen Tröpfchen ab, welche durch Umschwenken des Glases zusammenflossen und als schwere Flüssigkeit zu Boden sanken. Die davon abgegossene Flüssigkeit erstarrte sofort und stellte einen fast weissen, von den letzten Verunreinigungen kaum zu entfernenden krystallinischen Rückstand dar. Die Reinigung mittelst Thierkohle und Umkrystallisation aus Alkohol konnte aus dem Grunde keine Anwendung finden, da die fest anhaftende harzartige Verunreinigung mit der Lycoctoninsäure ihre Löslichkeit in Alkohol theilte.

Die Krystalle zeigten die Form von Platten und scheinbar rhombischen Tafeln. Uebergoss man sie mit rauchender Salpetersäure, so blieb nach Abdampfen derselben ein gelber Rückstand zurück, der sich mit einer

Lösung von Kalihydrat in Alkohol roth färbte. Mit Chlorwasser färbten sie sich rosa, später missfarbig werdend.

Durch die Lassaigne'sche Probe wurde ein beträchtlicher Stickstoffgehalt constatirt.

Die von Dragendorff & Spohn isolirte und mit dem Namen Lycoctoninsäure belegte Säure ist dieser Säure ähnlich. Erhitzt, lässt sie sich theilweise in Form seidenglänzender Nadeln sublimiren. Eisenchlorid giebt einen rothbraunen Niederschlag, Kupferacetat einen grünen. Gold- und Platinsalze werden nicht gefällt. Den Schmelzpunkt bestimmte ich nach dem von Christomanos¹⁾ empfohlenen Methode und fand ihn bei 135,98° (corr.) als Mittel dreier Bestimmungen.

Die Lycoctoninsäure ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Aetzkalk wasserfrei. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

- I. 0,177 grm. Lycoctoninsäure gaben:
 0,407 CO² = 0,111 grm. = 62,7 % C und
 0,1 grm. H²O = 0,011 grm. = 6,21 % H.
- II. 0,1975 grm. gaben:
 0,448 grm. CO² = 0,122 grm. C = 62,26 % und
 0,1045 grm. H²O = 0,011 grm. = 5,82 % H.
- III. 0,1995 grm. gaben:
 0,446 grm. CO² = 0,1216 grm. = 60,95 % C und
 0,1035 grm. H²O = 0,0115 grm. = 5,76 % H.

Im Mittel: 61,62 % C.
 5,93 % H.

Die Stickstoffbestimmung führte ich nach der Kjeld-

dahl'schen Methode aus und fügte noch einen Kontrollversuch nach der modificirten Will-Varrentrapp'schen Methode hinzu:

I. 0,163 grm. Lycoctoninsäure gaben nach Kjeldahl behandelt 0,0105 grm. = 6,44 % N.

II. 0,095 grm. gaben 0,0063 grm. = 6,63 % N.
 Nach Will-Varrentrapp gaben 0,114 grm. Substanz 0,00742 grm. = 6,51 % N.

Im Mittel: 6,53 % N.

Die einfachste Formel dafür wäre:

C¹¹H¹²NO³ mit einem Molekulargewicht von 207.

Da dieses Material in reinem Zustande nicht in genügender Menge erhalten werden konnte, so musste ich mich mit einem Kontrollversuch der Molekulargrösse nach Raoult-van't-Hoff begnügen. Als Lösungsmittel diente mir Eisessigsäure, in welcher die Lycoctoninsäure leicht löslich war. Die Constante für Eisessig beträgt 3860 und die Berechnung geschah in der schon oben angegebenen Weise.

$$m = \frac{3860 \cdot 0,562}{0,42 \cdot 31,3235} =$$

$$m = 165.$$

Die Chlorjodreaction lieferte ein Produkt, welches den von Dittmar erwähnten Eigenschaften im Allgemeinen nicht entsprach, da Ammoniak den ausgewaschenen Niederschlag nicht schwärzte, voraussichtlich weil die Chlorjodgruppe nicht freigemacht werden konnte. Es trat in Folge dessen nicht die sich dabei bildende schwarze Färbung von Jodstickstoff auf.

1) Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch. Jahrg. 23. 1890. pag.1093.

Natronlauge führte den in langen Nadeln und Drusen krystallisirenden Niederschlag, welcher in Wasser, Salzsäure, verd. Alkohol schwer löslich war, in eine amorphe Substanz über. Ein Parallelversuch mit einer Lösung von Benzoesäure gab kein unlösliches Chlorjodprodukt.

M. Dittmar glaubt, dass an das Stickstoffatom der Chlorjodcomplex herantritt und man aus der Menge des in die Verbindung getretenen Chlorjods auf ein oder mehrere Stickstoffatome im Molekül schliessen könne.

Da der Gedanke, dass sich eventuell nur ein Chlor- oder Jodadditionsprodukt gebildet haben könnte, nicht ausgeschlossen war, liess ich, bevor ich zur quantitativen Analyse übergang, eine qualitative Prüfung vorausgehen, bei welcher sich herausstellte, dass sowohl Chlor, als auch Jod sich in der Verbindung befand.

Die Chlorjodylcoctoninsäure verlor, bei 100° getrocknet, nicht an Gewicht und wurde behufs quantitativer Analyse mit der 40-fachen Menge einer Mischung aus 2 Theilen gepulvertem Natriumcarbonat und 1 Theil Kaliumnitrat gemischt und im Silbertiegel verpufft.

I. 0,18 grm. Chlorjodylcoctoninsäure lieferten 0,1875 Ag² ClJ, entsprechend 0,0804 gr. oder 41,66% ClJ.

II. 0,2075 grm. lieferten 0,2143 grm. Ag² ClJ entsprechend einer Menge von 0,092 grm. oder 44,32% ClJ.

Die Chlorjodylcoctoninsäure mit der Formel



beansprucht berechnet 43,88% ClJ:

Bromverbindung der Lycoctoninsäure.

Die Bromverbindung, welche sich schon mit unbewaffnetem Auge als krystallinisch erwies und welche sich allmählich aus alkoholischer Lösung der Lycoctoninsäure mittels Bromwasser absetzte und mit Wasser ausgewaschen wurde, erfuhr, bei 100° getrocknet, keinen Gewichtsverlust. Das fleischfarbene krystallinische Pulver löste sich in Alkohol und Aether leicht, in kaltem und siedendem Wasser, Benzol, Chloroform und Petrolaether schwer oder garnicht auf. Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,1965 grm. Substanz lieferten 0,1103 Bromsilber, welche an Brom 0,0306 grm. oder 23,8% entsprachen.

II. 0,2145 grm. Substanz lieferten 0,121 Bromsilber, welche 0,0515 grm. oder 24,009% Brom entsprachen.

Die Monobromlycoctoninsäure beansprucht 27,81% an Brom.

Aus vorliegender Arbeit möchte ich kurz hervorheben, dass das Myoctonin und Lycacnitin mit Natronlauge als Zersetzungsprodukt, Lycoctonin, Lycoctoninsäure und einen amorphen alkaloidischen Körper geben. Den von D o h r m a n n im Lycacnitin und Lycoctonin nachgewiesenen Pyridinkern, verfolgte ich noch im Myoctonin und der Lycoctoninsäure.

Das Lycoctonin ist eine schwach alkalisch reagierende tertiäre Base, in welcher vier vertretbare Wasser-

stoffatome den vier Methyloxygruppen entsprechen. Das Lycoctonin liefert mit Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und im Kanonenofen erhitzt, ein Produkt, in welchem keine Benzoesäure nachgewiesen werden konnte.

Bei der Zersetzung des Myoctonins und Lycaconitins mittelst Natronlauge halte ich die Bildung der Benzoesäure für unwahrscheinlich. Dagegen entsteht sie bei der Oxydation der Myoet. und Lycac. mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure.

Die Lycoctoninsäure bildet Additionsprodukte mit einem Molekül Chlorjod und einem Atom Brom. Es wird demnach das eine Atom Stickstoff im Molekül bestätigt und ein vertretbares Wasserstoffatom angezeigt.

Die Lycoctoninsäure enthält keine Methyloxygruppen; ob das Wasserstoffatom vielleicht durch ein Radikal, der aromatischen Reihe angehörend, z. B. durch Benzoyl ersetzt ist, lasse ich dahingestellt.

Die Versuche der Darstellung einer Acetyl- und Benzoylverbindung des Myoctonins, Lycaconitins und Lycoctonins, nach dem von Baumann¹⁾ angegebenen Verfahren, führten zu einem für die quantitative Analyse unbrauchbaren Präparat.

1) Berichte d. D. Ch. Gesellsch. Bd. 19. 4 1886 u. Bd. 21. 3 1888.

Thesen.

- I. Das Myoctonin und Lycaconitin geben nur mit energischen Oxydationsmitteln neben anderen Produkten Benzoesäure als Zersetzungsprodukt.
- II. Die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung ist in ihrer Anwendung auf Alkaloide mehr zu berücksichtigen.
- III. Die Güte einer Butter liesse sich nach der Erstarrungstemperatur feststellen.
- IV. Der unregelmäßige Verkauf von Pilzen zu Nahrungszwecken dürfte nicht zulässig sein.
- V. Es wäre wünschenswerth eine Klarheit über die Natur der Nährstoffe pflanzlicher, nur an Pflanzen wuchernder Parasiten und der fraglichen Rückgabe organ. Substanz seitens eines solchen an den Baum zu gewinnen.
- VI. Die synthetische Carbonsäure sollte der aus Theer dargestellten vorgezogen werden.
- VII. Es hat sich erwiesen, dass es praktisch ist, zur Darstellung der Quecksilbersalben das Hg in der Hälfte seiner Menge Lanolin vorher zu vertheilen.