

Mittheilungen.

1. J. O. Schlotterbeck und H. C. Watkins: Beiträge zur Chemie des *Stylophorum diphyllum*.

(Eingegangen am 9. October 1901; mitgetheilt in der Sitzung vom 25. November von Hrn. R. Stelzner.)

Stylophorum diphyllum, eine Papaveracee, welche der hiesigen Bevölkerung unter dem Trivialnamen »Yellow poppy« oder »Celandine poppy« bekannt ist, wächst in niedrigen Gehölzen von Ohio bis Tennessee, sowie westwärts bis nach Wisconsin und Missouri. Sie ist eine perennirende, krautartige Pflanze mit halbgefederten Blättern, ähnlich wie sie das Schellkraut besitzt. Die mohnartig gestalteten Blüthen sind tief gelb gefärbt und haben ungefähr 1 Zoll Durchmesser. Die Früchte sind eiförmig und tragen noch den Griffel; von dieser Besonderheit ist der Gattungsname *Stylophorum* hergeleitet. Alle Theile der Pflanze scheiden beim Zerquetschen einen gelblichen Saft aus, welcher der Farbe der Blumenkrone entspricht. Unter dem Namen »Large golden seal« wird die Wurzel von Lloyd als gelegentliche Beimischung der *Hydrastis* erwähnt¹⁾.

Ohne Zweifel war J. U. Lloyd der Erste, welcher eine chemische Untersuchung dieser Pflanze unternahm, aber wir konnten die Stelle nicht auffinden, an welcher er über seine Resultate berichtet hat. In einem an uns gerichteten Briefe schreibt er, dass sein Bruder C. G. Lloyd vor einigen zwanzig Jahren seine Aufmerksamkeit auf diese Pflanze lenkte und ihm anrieth, eine chemische Prüfung derselben auf Alkaloide vorzunehmen, da die botanischen Beziehungen der Pflanze auf das Vorkommen von Alkaloiden in derselben hinwiesen. Der gegebenen Anregung Folge leistend, extrahirte J. U. Lloyd eine beträchtliche Menge der Wurzel und gewann hierdurch reichliche Quantitäten eines alkaloidartigen Productes, welches er provisorisch mit dem Namen »Stylophorin« belegte, um demselben einen Platz in der Literatur zu sichern. Dieses »Stylophorin« wurde behufs Vornahme einer kritischen Untersuchung an Hrn. Prof. Eykman nach Tokio (Japan) gesandt, welcher zu jener Zeit speciell mit dem Studium der Bestandtheile von Papaveraceen beschäftigt war. Es ist uns jedoch ebenfalls nicht gelungen, in der Literatur einen Bericht dieses Gelehrten über *Stylophorum* und dessen Alkaloide zu finden. Dass sich Eykman jedoch mit diesem Gegenstand beschäftigt hat,

¹⁾ Lloyd, Drugs and Medicines of North-America.

geht aus einer Mittheilung von Schmidt¹⁾ hervor, in welcher dieser angiebt, dass sich die von ihm erzielten Resultate mit denen von Eykman decken. Die genannten beiden Chemiker sind der Ansicht, dass das Hauptalkaloid aus *Stylophorum diphyllum* identisch ist mit dem Chelidonin aus *Chelidonium majus*.

Eine vergleichende Prüfung des Chelidonins und des Stylophorins²⁾ wurde 1890 von Schmidt und Selle³⁾ ausgeführt. Die Identität des von ihnen unter der Bezeichnung »Stylophorin« verstandenen Alkaloides mit dem Chelidonin wurde von Schmidt und Selle sichergestellt; gleichzeitig wiesen die Genannten jedoch auf das Vorkommen zweier weiterer Alkaloide im *Stylophorum* hin, deren Untersuchung sie aus Mangel an Material nicht ausführen konnten.

Dies war, wie wir glauben, zu der Zeit, als wir diese Arbeit in Angriff nahmen, alles, was man über die Alkaloide aus *Stylophorum diphyllum* wusste.

Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Lloyd wurden wir mit 50 Pfund der getrockneten Wurzel versehen, welche von einem berufsmässigen Wurzelgräber in den Wäldern nordöstlich von Cincinnati (Ohio) gesammelt waren. In seinem Briefe an uns sagt Hr. Prof. Lloyd: »Das *Stylophorum* wurde mit der grössten Sorgfalt gesammelt und ausgesucht; es enthält keine fremden Beimengungen. Stück für Stück wurde besichtigt, sodass Sie das Material mit Vertrauen verwenden dürfen.«

Extractions-Verfahren.

Die gepulverte Droge wurde zunächst mit ungefähr 5-procentigem wässrigem Ammoniak durchfeuchtet, um die in der Pflanze an Säuren gebundenen Alkaloide in Freiheit zu setzen, und dann in dünnen Schichten bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Für die Extraction diente ein nach dem Princip von Soxhlet gebauter Apparat aus Kupfer, dessen Capacität ungefähr 25 Pfund betrug. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet und mit der Extraction so lange fortgefahren, bis eine Probe der vom Boden des Percolators entnommenen Flüssigkeit die gebräuchlichen Reactionen auf Alkaloide nicht mehr gab. Das Chloroform wurde von dem Percolat abgetrennt, verdunstet und der wachsartige, dunkel gefärbte Rückstand mit sehr verdünnter Essigsäure auf dem Dampfbade erwärmt, bis er kein Alkaloid mehr enthielt.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 226, 622.

²⁾ Während Lloyd unter der Bezeichnung »Stylophorin« die gesammten alkaloidischen Producte aus *Stylophorum diphyllum* zusammenfasst, wenden Schmidt, Selle, Eykman u. A. diesen Namen nur für das in der genannten Pflanze am reichlichsten vorkommende Alkaloid an.

³⁾ Arch. d. Pharm. 228, 98.

Das von dem Pflanzenmark zurückgehaltene Chloroform wurde völlig zurückgewonnen durch Einleiten von hochgespanntem Dampf auf den Boden des Percolators, Condensiren des aus Wasser und Chloroform bestehenden Destillates und Trennen der beiden Schichten. Das heisse Mark wurde noch einmal mit destillirtem Wasser percolirt behufs Extraction der von vornherein in der Droge vorhandenen löslichen Salze, sowie der Ammoniumverbindungen derjenigen Säuren, welche ursprünglich mit den Basen vereinigt waren. Das wässrige Percolat wurde bis auf ein kleines Volumen eingeeengt, dann zur Conservirung mit 10 pCt. Alkohol vermischt und für die spätere Untersuchung beiseite gestellt.

Die rothe Lösung der Basen-Acetate wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, wodurch ein dicker, grauweisser Niederschlag gefällt wurde. Derselbe wurde auf einem grossen Buchner'schen Filter gesammelt und gründlich mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat war nunmehr goldgelb, statt roth, gefärbt, ein Beweis, dass die rothe Verbindung durch Ammoniak ausgefällt war. Dies deutete auf die Gegenwart einer Base hin, welche zu dem rothe Salze liefernden Alkaloïd aus der Sanguinaria, dem Chelidonium und der Bocconia in Beziehung steht. Andererseits zeigte die gelbe Farbe des Filtrates das Vorhandensein eines Farbstoffes an, welcher von dem gelbe Salze bildenden Alkaloïd aus verwandten Pflanzen verschieden ist. Das gelbe Filtrat wurde mit den Waschwässern, so lange dieselben noch stark gefärbt waren, vereinigt, aufbewahrt und später auf den Farbstoff verarbeitet.

Die Alkaloïde wurden in einer kleinen Menge Eisessig gelöst, die intensiv roth gefärbte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak wieder gefällt und wie oben ausgewaschen. Diese zur vorläufigen Reinigung dienende Operation wurde mehrmals wiederholt, bis der Niederschlag nahezu weiss erschien.

Isolirung der Alkaloïde.

Passende Mengen der Alkaloïde wurde nunmehr in Säure gelöst, die Lösung in einem Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Aether vermischt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Wurde nicht allzuviel Alkaloïd auf einmal in Arbeit genommen, so genügte ein kurzes, energisches Schütteln, um die Basen völlig in den Aether überzuführen, welcher hierdurch eine bläuliche Fluorescenz annahm. Die ätherische Lösung bleibt jedoch nur kurze Zeit klar; sie muss deshalb zur Vermeidung eines vorzeitigen Auskrystallisirens schnell durch einen Bausch Baumwolle filtrirt werden. Wir fanden weithalsige Erlenmeyer-Kolben von verschiedener Grösse für diese Art des Umkrystallisirens besonders geeignet, da in diesen ein unnöthiger Verlust an Aether vermieden wird, und die Substanz an den Wänden derartiger Gefässe nicht emporkriecht. Im allgemeinen begannen die

Alkaloïde sehr schnell, sich aus dem Filtrat abzuscheiden, gelegentlich sogar so schnell, dass die ätherische Lösung nicht mehr rechtzeitig aus dem Scheidetrichter abgelassen werden konnte. Wenn keine sichtbare Vermehrung der Krystallisation mehr erfolgt, was gewöhnlich innerhalb einiger Stunden der Fall ist, so wird die überstehende Lösung, falls sie nahezu farblos ist, zum Ausschütteln einer weiteren Alkaloïdmenge benutzt. Ist der Aether zu stark gefärbt, so wird er durch Destillation wiedergewonnen, getrocknet und nochmals benutzt. Schieden sich nach mehrstündigem Stehen aus der farblosen oder nahezu farblosen Lösung keine Krystalle mehr ab, so wurde auf ein kleines Volumen eingeeengt und wiederum zur Krystallisation beiseite gestellt. Die Gesammtmenge der Alkaloïde wurde in dieser Weise verarbeitet. Alle Filter und Baumwollen-Bäusche wurden in ein grosses Gefäss gethan und für die spätere Aufarbeitung zurückgestellt. Mit dem Material wurde sorgsamst hausgehalten, sodass praktisch nichts von den Alkaloïden verloren gegangen sein dürfte.

Es wurde beobachtet, dass sich Krystalle von zwei deutlich verschiedenen Formen abzuscheiden pflegten, und zwar manchmal gleichzeitig, manchmal jedoch erst nach einander. Das in vorwiegender Menge vorhandene Alkaloïd krystallisirte in monoklinen Prismen, das andere dagegen in Nadeln. Bei sorgsamem Ueberwachen der Abscheidung konnten diese beiden Formen durch fractionirte Krystallisation völlig von einander getrennt werden. In noch unreinem Zustande schmolzen die verschiedenen Fractionen des ersteren Alkaloïds bei 130—134°, die des Letzteren bei 197—200°.

Durch fortwährende Wiederholung des oben geschilderten Verfahrens (Lösen in Essigsäure, Fällen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether) gelang es, innerhalb dreier Monate die Gesammtmenge der Alkaloïde aufzuarbeiten. Alle Prismen-Fractionen wurden vereinigt und ebenso alle in Säulen krystallisirten Antheile. In dem Maasse, wie die Arbeit fortschritt, wurde der grösste Theil der indifferenten Substanzen, welche sich als in Wasser und Aether unlöslich, in Gestalt eines amorphen Pulvers an der Grenze der beiden Flüssigkeitsschichten abschieden, entfernt.

Eine sehr interessante und charakteristische Eigenschaft des in vorwiegender Menge vorhandenen Alkaloïds — des Chelidonins, wie wir später sehen werden — wurde zufällig beobachtet, als eine grössere Quantität der Krystalle von den Gefässwänden mit Hülfe eines Glasstabes abgekratzt wurde. Sowie der Glasstab mit den Krystallen in Berührung kam, begannen die Flächen, Licht von ungewöhnlicher Stärke auszustrahlen, sodass sofort an eine Phosphorescenz-Erscheinung gedacht werden musste. Der Versuch liess sich in einem völlig dunklen Raum mit noch besserem Erfolg wiederholen; hier trat, als die Krystalle zerdrückt wurden, eine äusserst intensive Licht-

erscheinung auf. Gleichzeitig liess sich ein knisterndes und knattern- des Geräusch vernehmen, wie man es gelegentlich in Gefässen hört, in welchen eine sehr lebhaft^e Krystallisation im Gange ist. Ob hierbei ein wirkliches Zerfallen der Krystalle eintrat, können wir nicht sagen. Es wurde nunmehr eine in rascher Krystallisation befindliche Lösung des Alkaloïds in einen dunklen Raum gebracht und einige Zeit überwacht. Sobald das oben erwähnte knisternde Geräusch gehört wurde, trat auch eine schwache Lichterscheinung auf. Wurde ein Gefäss mit grossen Krystallen der Substanz auf die Innenfläche der Hand gestellt, so genügte die Körperwärme, um sowohl die Schall- als auch die Licht-Erscheinung hervorzurufen. Das gleiche Resultat liess sich durch Rotirenlassen eines Gefässes mit diesen Krystallen erzielen. Wurde ein Gefäss mit Krystallen mässig geschüttelt, so genügte die Reibung der Krystalle an den Wänden des Gefässes, um Hunderte von intensiv blauweissen, lebhaft umhersprühenden Funken hervorzurufen. Letztere liessen sich am besten mit trocknen Krystallen aus Aether erzielen, nicht so gut mit solchen aus Alkohol oder Chloroform, bezw. einem Gemisch beider. Ueberschichtet man die Krystalle mit Wasser, Aether oder Benzol, so ist der Effect derselbe. Schüttelt man eine Flasche mit den Krystallen dicht vor einer photographischen Platte, die mit einem Negativ bedeckt war, so liess sich in sehr kurzer Zeit ein Positiv erhalten. Weitere Versuche, über welche wir später berichten werden, sind im Gange. Wir glauben, dass die Erscheinung auf die Bildung von Reibungselektricität zurückzuführen ist¹⁾. Da von allen Alkaloiden aus *Stylophorum* nur dieses eine die beobachtete Erscheinung zeigt, so ist hiermit gleichzeitig ein ausgezeichnetes Mittel zur Identificirung der betreffenden Substanz gegeben.

Aus den späteren, ätherischen Mutterlaugen liessen sich drei weitere Alkaloïde abscheiden und reinigen, allerdings nur durch ein sehr ermüdendes fractionirtes Umkrystallisiren. Die fünf Alkaloïde, welche wir bei der geschilderten Isolirungsmethode mittels Aether erhielten, sollen mit den Zahlen I, II, III, IV und V bezeichnet werden. Das Alkaloïd V wurde wegen seiner ausserordentlichen Löslichkeit in Aether zuletzt erhalten, aber seine Identificirung gelang bei dem innegehaltenen Verfahren schon frühzeitig.

Alkaloïd I.

Bei weitem die Hauptmenge der gesammten basischen Producte aus *Stylophorum diphyllum* besteht aus diesem Alkaloïd. Die Reinigung desselben gelang wie folgt: Die Substanz wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einem Ueberschuss an starker Salzsäure

¹⁾ Vergl. auch L. Tschugaeff, Ueber Triboluminescenz, diese Berichte 34, 1820 [1901].

behandelt. In sehr kurzer Zeit begann sich ein Salz in Gestalt eines grob-krystallinischen Pulvers abzuscheiden. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt und in siedendem Wasser gelöst. Die rasch durch einen Bausch von Baumwolle filtrirte Lösung wurde mit Eiswasser abgekühlt und zur Krystallisation angeregt. Dieses Verfahren musste mindestens zehnmal wiederholt werden, bis das Chlorhydrat weiss erschien. Die vereinigten Filtrate wurden einer ähnlichen Behandlung unterzogen. Ein Theil des Salzes wurde in Wasser gelöst, in die freie Base übergeführt und Letztere mit Aether ausgeschüttelt. Die so gewonnenen Krystalle schmolzen bei 136° . Der Rest des Chlorhydrates wurde ebenso behandelt, dann mehrere Male aus heissem Alkohol und schliesslich aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkrystallisirt. Aus letztgenanntem Gemisch liessen sich leicht reichlich $\frac{1}{4}$ Zoll lange Krystalle erzielen, welche genau denselben Schmelzpunkt 136° zeigten.

Dem Schmelzpunkt, der Krystallform und dem Verhalten gegen Lösungsmittel nach, kann kein Zweifel bestehen, dass das Hauptalkaloïd des Stylophorum Chelidonin ist.

Das Chelidonin ist bisher nur in einer anderen Pflanze, dem Chelidonium majus, aufgefunden worden. Es wurde zuerst von Godfroy¹⁾, jedoch in unreinem Zustande isolirt. Später hat es Probst²⁾ rein dargestellt und einige seiner Eigenschaften studirt. Ungefähr gleichzeitig veröffentlichte Reuling³⁾ eine kurze Mittheilung über diese Base, ohne jedoch das bereits Bekannte wesentlich zu ergänzen. Einige Jahre darauf beschäftigte sich Poleck⁴⁾ mit dem Alkaloïd und stellte es in reiner Form dar. Eykman⁵⁾ veröffentlichte eine Abhandlung über Chelidonin, das er jedoch aus Chelidonium majus und nicht aus Stylophorum diphyllum bereitete; es gelang ihm nicht, bezüglich der Zusammensetzung des Alkaloïds zu endgültigen Resultaten zu kommen. Henschke⁶⁾ führte eine eingehende Untersuchung mit einem ebenfalls aus Chelidonium gewonnenen Chelidonin aus. Schmidt und Selle⁷⁾ waren bisher die Einzigen, welche über die Alkaloïde des Stylophorum gearbeitet haben.

In der Literatur herrscht bezüglich der Zusammensetzung dieses Alkaloïds noch keine Uebereinstimmung. Will⁸⁾ berechnete aus seinen Verbrennungen die Formel $C_{40}H_{40}O_6N_6$, welche später wie folgt abgeändert wurde: Gerhard⁹⁾ $C_{40}H_{19}O_6N_3$, Gmelin¹⁰⁾ $C_{42}H_{19}O_6N_3$,

¹⁾ Journ. de pharm., Dec. 1824.

³⁾ Ann. d. Chem. 29, 131.

⁵⁾ Rec. d. trav. chim. 3, 190.

⁷⁾ Arch. d. Pharm. 228, 96.

⁹⁾ Traité 4, 210.

²⁾ Ann. d. Chem. 29, 113.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 16, 77.

⁶⁾ Arch. d. Pharm. 226, 624.

⁸⁾ Ann. d. Chem. 35, 113.

¹⁰⁾ Handbuch IV, 1534.

Löwig¹⁾ $C_{40}H_{20}O_6N_3$, Limpricht²⁾ $C_{19}H_{17}O_3N_3$. Henschke, sowie Schmidt und Selle gelang es, mit der Formel $C_{20}H_{19}O_5N + H_2O$ übereinstimmende Resultate zu erzielen. Wir sind der Ansicht, dass ein grosser Theil der Schwierigkeiten, für diese Substanz eine Formel aufzustellen, darauf zurückgeführt werden muss, dass es nicht leicht ist, reines Material zu erhalten.

Da wir aus dem Stylophorum eine beträchtliche Menge Chelidonin gewonnen hatten, nahmen wir das Studium dieses Alkaloïds wieder auf, hauptsächlich in der Absicht die Zusammensetzung völlig genau zu ermitteln.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde eine kleine Menge des frisch umkrystallisirten Alkaloïds in einem Luftbade auf 100° bis zu constantem Gewicht erhitzt. Henschke trocknete bei 125°; aber bei dieser Temperatur begann unser Präparat, sich allmählich dunkler zu färben. Da weder Henschke noch Selle dieses Umstandes Erwähnung thun, so waren wir anfänglich der Meinung, dass unser Präparat noch Unreinigkeiten enthalten könnte. Wir krystallisirten das farblose Alkaloïd deshalb noch zweimal aus Alkohol um, konnten aber mit so gereinigtem Material nur dasselbe Resultat erzielen. Auch bei genügend langem Trocknen bei niedrigerer Temperatur ging eine erhebliche Menge Wasser fort, aber gleichzeitig änderte sich wiederum die Farbe. In der Befürchtung, dass diese Aenderung der Färbung auf eine geringe Zersetzung hindeuten und das Resultat fehlerhaft machen könnte, versuchten wir, das Wasser im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid zu entfernen. Das Vacuum wurde — mit den für das Wägen erforderlichen Unterbrechungen — einen vollen Monat aufrecht erhalten; hierdurch gingen zunehmende Mengen an Wasser fort, und das Alkaloïd färbte sich gelb. Unglücklicherweise konnten wir den Versuch in Folge eines Unfalles nicht zu Ende führen; es scheint uns jedoch klar erwiesen zu sein, dass mit der Entfernung des Krystallwassers selbst in der Kälte Verfärbung einhergeht. Da das Licht diese Veränderung zu beschleunigen scheint, so ist zur Zeit ein Versuch im Gange, um zu ermitteln, ob alles Krystallwasser in der Kälte zu entfernen ist und ob Verfärbung des Materials hierbei auch im Dunkeln eintritt.

Eine bis zu constantem Gewicht auf 100° erhitzte Probe verlor innerhalb 14 Stunden 4.5 pCt. an Gewicht; im Sinne der Formel $C_{20}H_{19}O_5N + H_2O$ beträgt der theoretische Wassergehalt 4.8 pCt.

Mehrere Verbrennungen wurden mit lufttrocknem, wie auch mit bis zu constantem Gewicht erhitztem Material ausgeführt, aber die Resultate stimmten miteinander nicht so gut überein wie wir wünschten.

¹⁾ Lehrbuch 1846.

²⁾ Lehrbuch 1862.

und wurden deshalb verworfen. Ausgezeichnete Resultate wurden dagegen mit dem Nitrat erhalten, welches leicht rein zu erhalten ist und kein Krystallwasser enthält. Bei der Bestimmung der Salzsäure im Hydrochlorat mit Hülfe von Silbernitrat schied das Filtrat vom ausgefallenen Chlorsilber grosse Nadeln von Chelidonin-Nitrat ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und dem Trocknen im Exsiccator gab das Salz bei der Verbrennung die folgenden Zahlen.

0.333 g Sbst.: 0.7044 g CO_2 , 0.1524 g H_2O . — 0.350 g Sbst.: 0.1532 g H_2O . — 0.317 g Sbst.: 0.6738 g CO_2 , 0.1354 g H_2O .

In entwässertem Chelidomin wurde der Stickstoff nach dem Dumas-schen Verfahren bestimmt.

0.4926 g Sbst.: 0.02118 g N (Dumas). — 0.551 g Sbst.: 0.022 g N (Dumas).

Der Stickstoffgehalt der freien Base wurde mit Hülfe der Kjeldahl-schen Methode ermittelt.

0.412 g Sbst.: 3.33 pCt. N (Kjeldahl). — 0.486 g Sbst.: 3.4 pCt. N (Kjeldahl).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$.

Ber. C 57.69, H 4.84, N 3.77.

Gef. » 57.69, 57.63, » 5.08, 4.86, 4.74, » 4.27, 3.97, 3.33, 3.4.

Das Chlorhydrat wurde wie oben beschrieben dargestellt und gereinigt. Lufttrocknes Material verlor bei mehrstündigem Erhitzen im Trockenschrank nicht an Gewicht, enthält mithin kein Krystallwasser. Die Salzsäure wurde in der gebräuchlichen Weise mit Silbernitrat bestimmt, das Chlorsilber nach dem Waschen und Trocknen gewogen.

0.455 g Sbst.: 0.1656 g AgCl . — 0.3406 g Sbst.: 0.1264 g AgCl .

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$. Ber. HCl 9.36. Gef. HCl 9.22, 9.40.

Die Analysen des Gold- und Platin-Doppelsalzes bestätigten die aus den Verbrennungen des Nitrates abgeleitete Formel. Das Golddoppelsalz wurde gewonnen durch Fällern einer heissen sauren Lösung des Chelidonin-Chlorhydrats mit überschüssiger 2-procentiger Goldchloridlösung. Das Doppelsalz fiel als voluminöser orangerothter Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt, gründlich ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Hierbei schieden sich in kurzer Zeit schöne violettrothe Krystalle ab, die zu Rosetten vereinigt waren. Nochmals umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet, verloren sie durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht.

0.0774 g Sbst.: 0.022 g Au.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$. Ber. Au 28.21. Gef. Au 28.42.

Das Platindoppelsalz wurde in gleicher Weise unter Verwendung einer 5-procentigen Platinchloridlösung bereitet. Das Doppelsalz schied sich als gelblicher Niederschlag aus, welcher nach dem

Umlösen dichter und dunkler gefärbt erschien. Es gelang uns nicht, die Verbindung aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol krystallisirt zu erhalten. Nur einmal wandelte sich eine Substanzprobe bei mehrtägigem Stehen in Methylalkohol in dünne, seidenglänzende Nadeln um. Durch Trocknen bei 100° bis zu constantem Gewicht gab die Substanz 3.4 pCt. Wasser ab.

0.136 g wasserfreie Stbst.: 0.0236 g Pt.

$(C_{20}H_{19}O_5N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. Pt 17.45, H_2O 3.10.

Gef. » 17.40 » 3.40.

Einwirkung von Jodäthyl. — 5 g reines trocknes Chelidonin wurden mit überschüssigem reinem Jodäthyl 4 Stdn. auf 130 — 140° erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres zeigte sich in demselben nur geringer Druck. Am Boden des Rohres hatte sich ein gelblicher Niederschlag angesammelt, während die darüber stehende, durchsichtige Flüssigkeit hellroth gefärbt erschien. Das überschüssige Jodäthyl wurde entfernt und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst. Das Filtrat schied erst nach ziemlich langer Zeit Krystalle ab; Ueberschichten der Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Aether beschleunigte, was auch Henschke beobachtet hat, die Krystallisation erheblich. An den Seiten des Gefässes, sowie an der Berührungsfläche der beiden Schichten bildeten sich feine, seidenglänzende Nadeln. Dieselben wurden mit den späteren Fractionen vereinigt und mehrmals in gleicher Weise umkrystallisirt. Hierdurch gingen erhebliche Mengen Material verloren, doch blieb uns noch genug zur Bestimmung des Jodgehaltes mit Silbernitrat. Die neue Verbindung erwies sich als krystallwasserfrei.

0.2038 g Stbst.: 0.0948 g AgJ.

$C_{20}H_{19}O_5N.C_2H_5J$. Ber. J 24.94. Gef. J 24.8.

Durch längere Berührung mit Kali wurde das Jodäthylat nicht verändert: Wir erhielten die Substanz mit gleichem Schmelzpunkt und in nahezu quantitativer Menge zurück. Das Chelidonin ist wahrscheinlich, wie bereits Henschke gezeigt hat, eine tertiäre Base.

Bei einem Versuch zur Bestimmung der Methoxylgruppen wurde die wohlbekannte Zeisel'sche Methode dadurch modificirt, dass sämtliche Theile des Apparates durch Glasschliffe mit einander verbunden waren. Nachdem die Reaction eine volle Stunde im Gange erhalten worden war, hatte sich die Silbernitratlösung noch nicht im geringsten getrübt. Das Alkaloid enthält demnach keine Methoxylgruppen.

Giesst man eine Lösung von Chelidonin-Sulfat in einen grossen Ueberschuss von Wagner'schem Reagens ein, so bildet sich ein reichlicher, chocoladenfarbiger Niederschlag, welcher bei kräftigem Umschütteln dichter wird und sich zu Boden setzt. Als derselbe nach

gründlichem Auswaschen in heissem Methylalkohol aufgenommen und die Lösung in einer flachen Schale zur Krystallisation beiseite gestellt wurde, schieden sich Krystalle von zwei verschiedenen Formen ab: Hellrothe Nadeln und fast schwarze Prismen. Die beiden Modificationen wurden mechanisch getrennt und jede für sich mehrmals aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde in den hellrothen Krystallen der Jodgehalt ermittelt. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel $C_{20}H_{19}O_5N.HJ.J_3$ eines Trijodides überein. In den schwarzen Krystallen liegt wahrscheinlich das Pentajodid, $C_{20}H_{19}O_5N.HJ.J_5$, vor.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass eine absolut-alkoholische Lösung von freiem Chelidonin eine optische Drehung von $[\alpha]_D = +115^{\circ}24'$ aufwies.

Alkaloïd II.

Dieses Alkaloïd ist nach dem Chelidonin in reichlichster Menge in *Stylophorum diphylllum* enthalten und krystallisirt in deutlichen Nadeln. Die Nadeln, welche Selle¹⁾ in so geringer Menge erhalten hat, dass er nur den Schmelzpunkt bestimmen konnte, sind mit dieser Substanz wahrscheinlich identisch. Da wir in der Literatur nirgends die Beschreibung eines Alkaloïdes fanden, welches die Eigenschaften des unserigen besitzt, so entschlossen wir uns, dem Letzteren den Namen »Stylopin« zu geben. Alle Fractionen von Nadeln, welche in der Nähe von 200° schmolzen, wurden vereinigt und in der beim Chelidonin angegebenen Art gereinigt. Schliesslich erhielten wir ein reines Product vom constanten Schmp. 202° .

Das neue Alkaloïd ist in Salzsäure fast unlöslich, liefert aber feine Nadeln eines Chlorhydrates, wenn man zu einer Lösung des Acetates starke Salzsäure fügt. Das Stylopin ist auch in Schwefelsäure unlöslich, welche ein ausgezeichnetes Mittel für die Trennung vom Chelidonin darbietet. Das freie Alkaloïd ist in Eisessig sehr leicht löslich, viel schwerer in verdünnten Säuren. Das Nitrat scheidet sich aus wässrigen Lösungen in sehr feinen Nadelbüscheln ab, die in grösserer Menge gelée- oder gallert-artig aussehen.

Mit den bekannteren Alkaloïd-Reagentien wurden folgende Niederschläge erhalten:

Gerbsäure	unbedeutend, weiss
Kalium-Wismuth-Jodid . . .	hellgelb, flockig
Kalium-Cadmium-Jodid . . .	weiss
Bromwasser	gelb
Phosphorwolframsäure . . .	weiss
Jodkalium	weisse Nadeln
Phosphormolybdänsäure . .	schmutzig weiss

¹⁾ Arch. Pharm. 228, 108.

Goldchlorid	lachs- bis ocker-farbig
Platinchlorid	weiss bis hellgelb
Pikrinsäure	dunkelcitronengelb
Kaliumdichromat	gelb
Wagner's Reagens	chocoladenbraun.

Das freie Alkaloid enthält kein Krystallwasser. Die reine trockne Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1926 g Sbst.: 0.4712 g CO₂, 0.0958 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 0.0864 g H₂O. — 0.1704 g Sbst.: 0.4206 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.2714 g Sbst.: 0.6680 g CO₂. — 0.1768 g Sbst.: 0.007478 g N. — 0.177 g Sbst.: 0.007292 g N. — 0.1824 g Sbst.: 0.00698 g N. — 0.1316 g Sbst.: 0.005578 g N.

C₁₉H₁₉O₅N.

Ber. C 66.83, H 5.54, N 4.10.

Gef. » 66.72, 66.78, 67.1, » 5.52, 5.58, 5.57, » 4.23, 4.12, 3.83, 4.24.

im Durchschnitt

Gef. C 66.86, » 5.55, » 4.10.

Das Chlorhydrat wurde in der üblichen Weise dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es enthält kein Krystallwasser. Zur Ermittlung der Formel dieses Salzes wurde die Salzsäure mit Silbernitrat gefällt und das Chlorsilber nach dem Waschen und Trocknen gewogen.

0.0524 g Sbst.: 0.020 g AgCl.

C₁₉H₁₉O₅N.HCl. Ber. HCl 9.65, Gef. HCl 9.7.

Das Platinsalz wurde durch Füllen einer heissen, sauren Lösung des Chlorhydrats mit 5-procentiger Platinchloridlösung gewonnen. Der Niederschlag war zunächst hellgelb, wurde aber nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren dunkler; er enthielt kein Krystallwasser.

0.0406 g Sbst.: 0.0074 g Pt. — 0.0156 g Sbst.: 0.0028 g Pt.

(C₁₉H₁₉O₅N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 17.7. Gef. Pt 18.2, 17.9.

Einwirkung von Jodäthyl. — 2 g des reinen Alkaloides wurden in einem Hartglas-Rohr mit überschüssigem, frisch dargestelltem Jodäthyl ungefähr 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Die Umsetzung begann allerdings schon in der Kälte, doch erwies sich die Anwendung von Wärme zur Vollendung derselben erforderlich. Die neue Verbindung färbte sich im Rohr hellgelb und erschien bedeutend voluminöser als das ursprüngliche Alkaloid. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet und das überschüssige Jodäthyl durch Destillation entfernt. Der Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst, die erkaltete Flüssigkeit mit Aether überschichtet und zur Krystallisation beiseite gestellt. Die allmählich entstehenden Krystallansätze wurden vereinigt und auf dem gleichen Wege, wie oben

beschrieben, nochmals zur Krystallisation gebracht. Die so gewonnenen kleinen Büschel feiner Nadeln schmolzen bei 255° .

0.1062 g Sbst.: 0.0486 g AgJ. — 0.1086 g Sbst.: 0.050 g AgJ.

$C_{19}H_{19}O_5N.C_2H_5J$. Ber. J 25.5. Gef. J 24.7, 24.8.

Kalilauge war gänzlich ohne Einwirkung auf das Jodäthylat. Das Stylopin ist demnach wahrscheinlich ebenfalls eine tertiäre Base.

Ein Versuch zum Nachweis von Methoxylgruppen mit Hülfe der Zeisel'schen Methode in der weiter oben erwähnten Modification, gab ein negatives Resultat: Die Silbernitratlösung trübte sich nicht im geringsten. Wir müssen demnach annehmen, dass das Stylopin keine Methoxylgruppen enthält.

Zum Nachweis von Hydroxylgruppen wurde eine kleine Quantität Alkaloid mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat mehrere Stunden in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt. Hierbei trat eine geringe Aenderung der Farbe der Lösung ein. Als die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen wurde, schieden sich einige kleine Oeltropfen ab, die sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes in Gestalt eines unangenehm riechenden Firnisses absetzten. Wiederholte Versuche, aus diesem Firniss Krystalle zu erzielen, blieben erfolglos, und da die Menge des vorhandenen Materials zu gering war, verschoben wir diesen Theil der Untersuchung, bis uns reichlichere Substanzmengen zur Verfügung stehen würden.

Ein krystallisirtes Perjodid ist nach dem gebräuchlichen Verfahren leicht zu erhalten; aus Mangel an Material haben wir jedoch noch keine Analyse ausführen können.

Jodkalium fällt aus der Lösung des Stylopins in Essigsäure einen aus feinen Nadeln bestehenden, weissen Niederschlag. Wahrscheinlich besitzt dieses Jodid die Zusammensetzung $C_{19}H_{19}O_5N.HJ$; wegen Substanzmangel konnten wir die Analyse jedoch nicht wiederholen.

Das reine Alkaloid zeigt in absolut-alkoholischer Lösung das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -315^{\circ} 12'$.

Alkaloid III.

Dieses Alkaloid kommt nach dem Chelidonin und Stylopin in *Stylophorum diphyllum* am reichlichsten vor, doch erhielten wir es aus dem ursprünglichen Gesamt-Alkaloid aus dem Grunde nur in kleiner Menge, weil es, wie später gezeigt werden wird, in Ammoniak in gewissem Grade löslich ist. Bei der Trennung der beiden, schon beschriebenen Alkaloide trat dieses Alkaloid nur in einer oder zwei Fractionen in annähernd reiner Form auf. Kleine, weisse Warzen oder farblose durchsichtige Prismen wurden in diesen Fractionen in ungefähr derselben Menge beobachtet. Wir schlossen sofort auf die Gegenwart von Protopin; unsere Vermuthung wurde dann

auch durch den Schmp. 203° des noch unreinen Productes, sowie durch die charakteristischen Farbenreactionen mit Schwefelsäure und Erdmann's Reagens bestätigt.

Es sei daran erinnert, dass die alkalischen wässrigen Flüssigkeiten, welche behufs Entfernung der Alkaloide ausgeäthert worden waren, so lange aufgefangen wurden, als sie noch gelb gefärbt erschienen. Nach dem Ansäuern dieser Flüssigkeiten mit Essigsäure und dem Einengen auf ein kleineres Volumen wurde durch Kalilauge ein Gerinnsel ausgefällt, das in Aether aufgenommen wurde. Als die filtrirte ätherische Lösung zur Krystallisation beiseite gestellt wurde, schieden sich aus derselben in sehr kurzer Zeit Warzen und Prismen ab, welche sich als Protopin erwiesen. Alle Fractionen dieses Alkaloïds wurden vereinigt, in der gebräuchlichen Weise gereinigt und schliesslich aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkrystallisirt. Die so erhaltenen, ziemlich grossen Prismen schmolzen bei $204-205^{\circ}$. Dass wirklich Protopin vorlag, bewies auch die folgende Analyse:

0.4203 g Sbst.: 1.0467 g CO_2 , 0.198 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 67.98, H 5.38.

Gef. » 67.92, » 5.23.

Das Protopin enthält, wie mittels der Zeisel'schen Methode festgestellt wurde, keine Methoxylgruppen. Ein Perjodid, welches in schönen, weinrothen Rosetten krystallisirt, wurde erhalten, konnte aber aus Mangel an Material nicht analysirt werden.

Alkaloïd IV.

Diese Base kommt im Stylophorum diphyllum nur in sehr geringer Menge vor und liess sich durch eine grosse Zahl von Krystallisationen nur mit grosser Mühe rein erhalten. Sie scheidet sich im Allgemeinen gleichzeitig mit dem Chelidonin ab, aber in so geringer Quantität, dass die Reindarstellung derselben so viel Mühe machte, wie die Isolirung aller übrigen Alkaloide zusammen. Die Fractionen, welche Chelidonin und das neue Alkaloïd enthielten, wurden in Essigsäure aufgenommen, die Lösung mit Wasser verdünnt, in einen Scheidetrichter gebracht, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die Krystallisation der filtrirten Aetherlösung wurde sorgfältig überwacht; sobald sich eine kleine Menge von Krystallen abgeschieden hatte, wurde der Aether in ein anderes Gefäss abgegossen, das Erscheinen geringer Quantitäten neuer Krystalle abgewartet, dann wieder der Aether abgegossen, u. s. w. Diese Operationen wurden immer und immer wiederholt, bis ungefähr 25 kleine Fractionen erhalten waren, welche um 210° schmolzen. Diese wurden vereinigt und nochmals wie oben gereinigt. Durch einen unglücklichen Zufall verloren wir hierbei ungefähr zwei Drittel des Materials,

konnten aber noch genug retten, um einige Eigenschaften des Alkaloïds festzustellen. Die völlig reine Substanz schmilzt bei 216°. Sie scheidet sich gelegentlich in äusserst dünnen Platten ab, die durch ihre Form und die Art, wie sie an den Wänden des Gefässes haften, an Schmetterlingsflügel erinnern.

Die essigsäure Lösung dieses Alkaloïds verhielt sich gegen Reagentien fast genau so wie Stylopin, mit der Ausnahme, dass das mittels Jodkalium erhaltliche Hydrojodid amorph und nicht krystallinisch ist.

Folgende Farbenreactionen liessen sich beobachten: Wenige Tropfen einer Lösung des freien Alkaloïds wurden in je eine der Aushöhlungen einer weissen Porzellanplatte hineingegeben und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Hierdurch gelang es, die Oberfläche der Vertiefungen mit einer sehr dünnen, aus dem Alkaloïd bestehenden Haut zu überziehen. Hierauf liessen wir einen Tropfen des betreffenden Reagens hinzufliessen.

Salpetersäure langsam schmutzig gelb, dann violet, roth, dunkelgrün, schliesslich röthlich braun;

Marquis' Reagens zuerst violetblau, dann weinroth;

Erdmann's Reagens gelblich grün bis leuchtend grün;

Froehde's Reagens tiefgrün, olivengrün mit blauem Rand, schliesslich gleichmässig blau.

Da dieses Alkaloïd noch nicht beschrieben zu sein scheint, so haben wir ihm den Namen »Diphyllin« beigelegt.

Alkaloïd V.

In sauren Lösungen erscheint dieses Alkaloïd glänzend roth gefärbt, von Alkalien wird es jedoch rein weiss gefällt. Das freie Alkaloïd ist in Aether ausserordentlich leicht löslich, und zwar weit löslicher als die vorher beschriebenen, sodass es als letztes auskrystallisirt. Die bläulich fluorescirende, ätherische Lösung, aus welcher sich die oben erwähnten Alkaloïde wegen ihrer geringeren Löslichkeit bereits abgeschieden hatten, wurde in einer Waschflasche eine Stunde mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt, wodurch sich im Einleitungsrohr, sowie am Boden und den Wänden des Gefässes ein glänzend rothes Salz abschied. Dann wurde der Aether abgegossen, das rothe Salz in heissem Wasser gelöst, bis zum Beginn der Krystallisation abgekühlt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die filtrirte ätherische Lösung überliessen wir über Nacht in einem Vacuumexsiccator der Krystallisation. Am nächsten Morgen hatten sich Aggregate weisser Platten abgeschieden, welche bei Zutritt der Luft sich alsbald roth zu färben begannen. Die Substanzmenge betrug jedoch nicht mehr als 0.3 g, sodass von der Analyse Abstand genommen werden musste. Ohne Zweifel liegt hier das Alkaloïd vor,

welches Schmidt und seine Schüler mit dem Namen »Sanguinarin« bezeichnet haben.

Organische Säuren.

Die organischen Säuren, welche mit den Alkaloïden in der Droge ursprünglich in Verbindung standen, waren nunmehr in dem wässrigen Percolat aus dem Marke der Pflanze in Form von Ammoniumsalzen vorhanden. Durch Zusatz von starkem Alkohol liess sich die Hauptmenge der fremden Substanzen in Form einer klebrigen Masse entfernen. Angemessene Theile des concentrirten Percolats wurden in einer 5 Liter-Flasche mehrmals mit geeigneten Quantitäten 96-procentigen Alkohols vermischt, bis der entstehende Niederschlag sich bei kräftigem Schütteln zu einer gummiartigen Masse zusammenballte und die darüber stehende Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt und nahezu durchsichtig erschien. Sie wurde dann in eine 10 Liter-Flasche hineinfiltrirt und an einem kalten Ort zur Krystallisation beiseite gestellt. Im Laufe weniger Stunden begannen an den Seiten des Gefässes, sich leichte, voluminöse, halbkugelförmige Massen feiner Nadeln abzuscheiden. Als nach und nach mehr Alkohol hinzugefügt wurde, vermehrte sich der Niederschlag enorm, und schliesslich schien die ganze Flüssigkeit von der Krystallmasse aufgesaugt zu sein. Als die Masse jedoch abgesaugt wurde und die Krystalle mit einem Spatel vom Filter abgehoben wurden, zeigte es sich, dass die anfangs so gross erscheinende Ausbeute sehr erheblich zusammengeschrunpft war. Die Krystalle bestanden aus einer Kaliumverbindung, die in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol dagegen praktisch unlöslich war. Als ein Theil derselben mit starker Kalilauge gekocht wurde, konnte das Auftreten von Ammoniakgeruch nicht constatirt werden.

Mehrere Methoden zur Reinigung dieser Verbindung wurden versucht, doch erwies sich die folgende als die beste. Die wässrige Lösung der gesammten Substanz wurde mit Bleiacetat gefällt, der weisse, körnige Niederschlag auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, bis das Filtrat kaum noch die Reactionen auf Blei gab. Hierauf wurde das Bleisalz in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach gelindem Erwärmen der Flüssigkeit wurde das Bleisulfid abfiltrirt und das nunmehr die freie Säure enthaltende Filtrat etwas eingedampft, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen. Alsdann wurde gefälltes Calciumcarbonat hinzugefügt, bis in der heiss erhaltenen Flüssigkeit kein Aufschäumen mehr eintrat. Das nahezu farblose Filtrat schied innerhalb mehrerer Stunden ein Magma von feinen Nadeln des Calciumsalzes aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser liess sich das Salz nahezu rein weiss erhalten. Seine wässrige Lösung gab nunmehr auf Zusatz von Silbernitrat einen Niederschlag des Silbersalzes der Säure in Gestalt

rein weisser Nadeln. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und dann durch einen Ueberschuss an Salzsäure zerlegt. Das Filtrat vom Chlorsilber liess beim Abkühlen einen aus seidenglänzenden Nadeln der freien Säure bestehenden Niederschlag fallen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurde schliesslich ein völlig reines Product erzielt, das stark saure Eigenschaften besass und mit einer Reihe von Basen Salze lieferte.

Da *Stylophorum diphyllum* mit *Chelidonium majus* in botanischer Hinsicht so eng verwandt ist, so lag der Gedanke nahe, dass unsere Säure mit der in letztgenannter Pflanze aufgefundenen und von Probst »Chelidonsäure« genannten Substanz identisch sein könnte. Die charakteristische gelbe Färbung des Kaliumsalzes der Chelidonsäure, welche sich beim Zufügen überschüssiger Kalilauge zu Lösungen der Chelidonsäure zeigt, liess sich auch mit unserer Säure hervorrufen. Eine Verbrennung, welche mit der exsiccatorrocknen Substanz ausgeführt wurde, gab die folgenden Zahlen:

0.246 g Subst.: 0.3748 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₇H₄O₆ + H₂O. Ber. C 41.58, H 2.97.

Gef. » 41.55, » 2.97.

Da die Chelidonsäure von Lerch¹⁾ u. A. schon mit erschöpfender Gründlichkeit untersucht worden ist, so beschränkten wir uns lediglich auf Identificirungsreactionen.

Die alkoholische Lösung, welche vom chelidonsauren Kalium befreit war, wurde behufs Wiedergewinnung des Alkohols im Vacuum destillirt und die hinterbleibende wässrige Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft. Die indifferenten Substanzen wurden wie oben mittels Alkohol entfernt und das Filtrat zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach mehreren Tagen schieden sich feine Nadeln aus, welche von den Seiten des Gefässes in die Flüssigkeit hineinwuchsen. Dieselben wurden abfiltrirt, gereinigt und erwiesen sich als das Ammoniumsalz der Chelidonsäure.

Farbstoffe.

Wie oben erwähnt ist, wurden die filtrirten alkalischen Flüssigkeiten, aus welchen die Alkaloide durch Ausäthern entfernt waren, für die Isolirung der Farbstoffe aufgehoben. Der grössere Theil des Alkaloïdes III (Protopin) wurde aus dieser Lösung gewonnen. Die Flüssigkeit zeigte hiernach noch die volle Tiefe ihrer ursprünglichen Färbung. Sie wurde nunmehr wiederholt und mit reichlichen Mengen Aceton ausgeschüttelt. Die tief gefärbte Acetonlösung wurde filtrirt

¹⁾ Monatshefte für Chemie 29, 131.

und dann das Lösungsmittel durch Abdestilliren entfernt. Der dunkle, bitter schmeckende Rückstand wurde in einer kleinen Menge Wasser aufgenommen und mit Bleiacetat behandelt. Der Niederschlag wurde gesammelt und mit Wasser ausgekocht, welches beträchtliche Mengen der färbenden Substanz herauslöste. Das Filtrat schied nach dem Concentriren im Verlauf mehrerer Tage gelblich-rothe Krystalle ab, welche beim Lösen in Wasser Letzterem die tiefe Färbung der ursprünglichen Lösung mittheilten. Der Analogie nach glauben wir, dass diese Substanz mit dem Chelidoxanthin von Probst identisch ist; die uns zur Verfügung stehende Menge war für eine eingehendere Untersuchung zu gering. Doch stehen mit dieser Substanz noch einige interessante Fragen in Zusammenhang, welche wir in der nächsten Zukunft beantworten zu können hoffen.

Zusammenfassung:

Stylophorum diphyllum enthält wenigstens 5 Alkaloide:

1. Chelidonin, $C_{20}H_{19}O_5N + H_2O$, Schmp. 136° .
2. Stylopin, $C_{19}H_{19}O_5N$, Schmp. 202° .
3. Protopin, $C_{20}H_{19}O_5N$, Schmp. $204-205^{\circ}$.
4. Diphyllin, Schmp. 216° .
5. Sanguinarin.

Ferner Chelidonsäure, $C_7H_4O_6 + H_2O$
und Chelidoxanthin (?).

Die Untersuchung dieser Pflanze und ihrer Bestandtheile soll im nächsten Jahre fortgesetzt werden. Hr. Prof. Lloyd hat uns von neuem mit einer reichlichen Menge authentischen Materials versorgt. Wir benutzen diese Gelegenheit, Hrn. Prof. Lloyd unseren aufrichtigen Dank für seine Mithülfe auszusprechen, ohne welche diese Untersuchung nicht hätte ausgeführt werden können.

Ferner möchten wir den HHrn. F. Stearns & Co. für die Liberalität danken, mit welcher sie die für die Durchführung dieser Arbeit erforderlichen Mittel uns zur Verfügung stellten.

School of Pharmacy, University of Michigan, Ann Arbor, Mich.