

77. O. Keller:

Untersuchungen über die Gruppe der Helleboreen.

V. Mitteilung.

(Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena. Vorstand: Prof. Dr. Keller.)

Eingegangen am 24. März 1925.

Die Untersuchungen über die Alkaloide, die sich in den Samen von *Delphinium*-Arten vorfinden, mußten längere Zeit unterbrochen werden, weil es jahrelang nicht möglich war, die betreffenden Drogen zu erhalten, ausgenommen die Samen von *D. Staphisagria*. Im Anschluß an die in früheren Mitteilungen¹⁾ veröffentlichten Ergebnisse sind zunächst folgende Beobachtungen nachzutragen.

Als sicher kann man annehmen, daß die Samen aller *Delphinium*-arten, die bisher daraufhin geprüft worden sind, Alkaloide führen. Ob auch andere Teile der Pflanzen alkaloidhaltig sind, bedarf weiterer Untersuchungen; jedenfalls sind von Heyl²⁾ in den Wurzeln von *D. bicolor*, *Menziesii*, *Nelsonii* und *scopulorum* var. *stachydeum* Alkaloide in Mengen von 0.27—1.3% nachgewiesen worden, neben 1.18% in den Samen der letzten Art. Der Alkaloidgehalt ist in den einzelnen Arten verschieden groß, auch bei der gleichen Art scheint der Gehalt qualitativ und quantitativ erheblich zu schwanken, was vielleicht mit dem Alter und Reifezustand der Samen zusammenhängt. Später vorzunehmende Untersuchungen in dieser Richtung haben natürlich das größte Interesse.

Am alkaloidreichsten sind nach meinen Feststellungen die Samen von *D. Ajacis*, aus denen früher³⁾ 1.43% Rohalkaloidgemisch gewonnen werden konnten. Die im Vorjahre (1924) vorgenommene Alkaloidbestimmung an drei Farbenvarietäten dieser Art ergab einen Gesamtgehalt von 1.83%, berechnet als *Ajacin* C₁₅H₂₁NO₄ (titrimetrisch in Anlehnung an die Arzneibuchmethode für *Sem. strychni* bestimmt). Bei *D. Staphisagria* fanden wir 0.85% Gesamtalkaloide (als *Delphinin* berechnet); in der Literatur wird meist gegen 1% angegeben. Etwa ebensoviel enthalten die Samen von *D. elatum*; etwas mehr nach Heyl diejenigen von *D. scopulorum* (1.18% Ausbeute). Dann folgen in absteigender Reihenfolge: *D. hybridum*, *formosum*, *rhinante*, *consolida*; *D. chinense* enthält ebenfalls Alkaloid, die Menge konnte an der kleinen verfügbaren Probe nicht geschätzt werden. Die relativen Alkaloidmengen in *D. Ajacis* und den vier zuletzt genannten (*hybrid.*, *formos.*, *rhinante*, *consolid.*) verhalten sich etwa wie 10:4:3.4:2.5:1.1. Der gewöhnliche Feldrittersporn (*D. consolida*) enthält demnach die geringste Menge von allen untersuchten Arten.

¹⁾ Archiv, 248, 463 (1910); 248, 468 (1910); 251, 208 (1913); 260, 9 (1922).

²⁾ Südd. Apoth.-Ztg., 28—30 (1903).

³⁾ Archiv, 248, 471 (1910).

Kristallisierte Basen sind bisher aus *D. Staphisagria*, *elatum*, *Ajaciis* und *consolida* gewonnen worden (über *Elatum*-Basen s. unten). Hiervon verdienen die von mir in *Ajaciis* aufgefundenen und mit Völker näher untersuchten Alkaloide *Ajacin* und *Ajaconin* besondere Beachtung, weil sie im Gegensatz zu den übrigen eine verhältnismäßig geringe Molekulargröße (C_{15} bzw. C_{17}) besitzen. Ihre Untersuchung soll jetzt, nachdem die Droge wieder in ausreichenden Mengen beschaffbar ist, fortgesetzt werden. In *Staphisagria* glaube ich (mit Schmechel, s. u.) eine bisher nicht bekannte kristallisierende Base in kleiner Menge gefunden zu haben. *Elatum* ist zurzeit leider nicht zu bekommen, inzwischen sind Untersuchungen über die Samen der sehr ähnlichen Art *D. hybridum* begonnen worden. Die Untersuchungen über das *Staphisagria*-Delphinin werden fortgesetzt, über einige mit Schmechel gewonnene Ergebnisse soll hier berichtet werden.

1. Basen aus *D. elatum*.

Zur Gewinnung der Basen wurde das früher angegebene Verfahren⁴⁾ benutzt. Die wässrige Lösung des sauren, von Fett, Harz usw. befreiten Samenextraktes wurde mit Ammoniak alkalisiert und mit Äther erschöpft. 1 kg Samen lieferte dabei etwa 10 g Alkaloide in Form einer gelben, zähklebrigen Masse (etwa 1%). Hiervon ließen sich aus verdünntem Alkohol bzw. Methylalkohol etwa 3.5 g in kristallisierter Form gewinnen.

Dieser Anteil ließ sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol in ganz farblosen, einheitlich aussehenden Kristallen erhalten, die bei 218° schmolzen und ebensowenig wie die übrigen kristallisierten Delphinium-Basen charakteristische Reaktionen zeigten. Bei der Analyse⁵⁾ wurden folgende Werte erhalten:

	Substanz:	H ₂ O =	H	CO ₂ =	C
1	2.650 mg	2.100 mg	8.87 %	6.470 mg	66.59 %
2	3.374 „	2.687 „	8.91 „	8.227 „	66.50 „
3	2.785 „	2.137 „	8.67 „	6.800 „	66.59 „
4	4.758 „	3.685 „	8.67 „	11.649 „	66.78 „
5	3.269 „	2.468 „	8.45 „	7.997 „	66.71 „
6	5.455 „	4.230 „	8.70 „	13.370 „	66.84 „
7	3.325 „	2.550 „	8.58 „	8.143 „	66.79 „
			Mittel: 8.69 %		Mittel: 66.69 %

8. 25.8 mg Sbst.: 0.524 ccm N (19.5°, 754 mm), = 2.35 N.

Hieraus würde sich, natürlich mit allem Vorbehalt, die wahrscheinliche Formel berechnen lassen:

⁴⁾ Archiv, 251, 208 u. a. (1913).

⁵⁾ Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. Walz, Jena, ausgeführt, dem ich dafür auch an dieser Stelle bestens danke.

$C_{33}H_{51}NO_8$ (M = 589.4). Ber.: C 67.19, H 8.8, N 2.38, O 21.63.
Gef.: C 66.69, H 8.69, N 2.35, O 22.27.

Eine weitere Untersuchung dieser Base ist noch nicht erfolgt.

Der nicht mehr kristallisierende gelbbraune Sirup ließ sich mit reinem Äther nur teilweise wieder in Lösung bringen. Er enthält demnach mindestens zwei, bisher nur amorph gewonnene Basen: die eine ist in Äther, Essigester, Alkohol und Chloroform leicht löslich, die andere löst sich in Chloroform und Alkohol und wird aus diesen Lösungen durch Äther in weißen Flocken wieder abgeschieden. Auch diese Stoffe harren noch einer weiteren Untersuchung.

2. D. Staphisagria (mit Schmechel⁶⁾).

Die Angaben über Anzahl und Verteilung der in den Stephanskörnern vorkommenden Alkaloide sind schwankend; exakte Feststellungen, welche davon als ursprünglich vorhanden anzunehmen sind, müssen noch durchgeführt werden, besonders, soweit die amorphen Basen in Betracht kommen. Ein Versuch bezüglich der kristallisierbaren Basen wurde von uns in folgender Weise angestellt, wobei es uns also weniger auf erschöpfende Extraktion, als vielmehr darauf ankam, durch vorsichtiges Vorgehen eine Veränderung, Verharzung usw. der ursprünglichen Alkaloide zu vermeiden.

4 kg gemahlene Stephanskörner wurden zur Entfernung des fetten Öles mit reinem Petroläther (Kp unter 60°) erschöpft. Nach dem Abddestillieren des Lösungsmittels verblieben 615 g (= 16%) eines dickflüssigen, im durchfallenden Lichte rotbraunen, im auffallenden Lichte grün fluoreszierenden Öles von eigenartigem Geruche.

Eine Vorprobe zeigte, daß in dem Öl Stoffe von Alkaloidcharakter gelöst waren. Da Alkaloidsalze in Petroläther nicht löslich sind, konnte es sich möglicherweise um solche Basen handeln, die in der Droge in freiem Zustande vorhanden waren. Delphinin z. B. war sowohl in Petroläther, als auch leicht in dem aus der Droge gewonnenen Öl, sowie in anderen Ölen löslich.

Um diese Alkaloide zu gewinnen, wurde das Öl mit einer schwachen wässrigen Weinsäurelösung so lange geschüttelt, bis in derselben mit den allgemeinen Alkaloidreagenzien kein Niederschlag mehr entstand. In der Weinsäureausschüttelung setzten sich nach kurzem Stehen an den Wandungen der Flasche feine glitzernde Kristalle ab, die sich jedoch beim Glühen auf dem Platinblech als anorganischer Natur zu erkennen gaben und nicht weiter untersucht wurden.

Die weinsaure, wässrige Ausschüttelung wurde im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur der Destillation unterworfen, bis sich im Rückstande nach dem Erkalten Kristalle abgeschieden.

Das abdestillierte Wasser erwies sich als sauer, roch eigenartig und zeigte an den Glaswandungen fettige Beschaffenheit, was auf eine flüchtige Fettsäure schließen ließ. Zur Feststellung derselben wurde das gesamte Destillat mit $n/10$ KOH, Phenolphthalein als Indi-

⁶⁾ Dissertat., Jena 1924.

cator, titriert, wozu zur Neutralisation 109.62 ccm verbraucht wurden. Alsdann wurde die neutralisierte Flüssigkeit eingedampft, zuletzt in einer gewogenen Schale, dann 2 Stunden bei 100° getrocknet und gewogen. Es resultierten 1.7618 g fettsaures Alkali.

Aus diesen Werten berechnet sich das Molekulargewicht der vorliegenden Fettsäure zu 121.6, was annähernd mit dem der Capronsäure übereinstimmt (soll 116.1). Für Capronsäure spricht auch die Flüchtigkeit der Säure mit Wasserdampf und der ausgesprochen cocosfettähnliche Geruch des Destillates.

Nach Abtrennung der weinsauren, wässrigen Ausschüttelung wurde das mit Wasser nachgewaschene Öl mit Calciumchlorid getrocknet und filtriert. Es besaß jetzt bei normaler Verseifungszahl (197.6) noch den hohen Säuregrad von 210. Der verhältnismäßig hohe Säuregehalt erklärt es, daß merkliche Alkaloidmengen in den Petrolätherauszug gehen müssen; es muß sich dabei um Basen handeln, die in den Samen entweder frei vorhanden oder an sehr schwache Säuren gebunden sind.

Die eingeeengte, weinsaure Flüssigkeit wurde unter Kühlung mit ca. 5%iger Kalilauge übersättigt und alsdann mit Äther bis zur Reaktionsfreiheit auf Alkaloide, zuletzt mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der beiden Ausschüttelungsflüssigkeiten hinterblieben feine Kristallnadeln in zierlicher Verästelung, der Hauptanteil in der Ätherausschüttelung. Sie wurden in absolutem Alkohol gelöst, aus dem beim Verdunsten büschelförmig angeordnete Kriställchen zurückblieben, die Alkaloidreaktionen gaben, deren Menge aber nach nochmaligem Umkristallisieren selbst zu einer Schmelzpunktbestimmung nicht ausreichte. Die Kristallform, sowie vor allem die leichte Löslichkeit in Äther ließen auf ein anderes Alkaloid als Delphinin schließen, das aus seinen gesamten Lösungsmitteln leicht mit Äther fällbar ist. Sehr wahrscheinlich handelte es sich um Delphisin, welches in warzenförmigen, aus feinen Nadeln bestehenden Kristallaggregaten gewonnen wird und in Äther leicht löslich ist.

Die entölte Samen wurden nun zur Alkaloidgewinnung mit 2 Liter weinsäurehaltigem Alkohol von 90% eingeweicht, auf zwei Perkolatoren verteilt und alsdann acht Wochen lang mit reinem Alkohol gespeist, bis die abtropfende Flüssigkeit nur noch schwache Alkaloidreaktionen gab. Der erhaltene weinsaure, alkoholische Auszug wurde in einem Durchschnittsvakuum von 20 mm bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur vom Alkohol befreit, der wieder zum Speisen der Perkolatoren benutzt wurde. Es resultierte ein dickes, braunes, harziges Extrakt.

Das perkolierte Samenpulver wurde getrocknet und die noch vorhandene Alkaloidmenge titrimetrisch in Anlehnung an die für Semstrychni gegebene Arzneibuchmethode ermittelt; es enthielt hiernach noch 0.27% Gesamtbasen, berechnet als Delphinin ($C_{34}H_{47}NO_9$ nach Keller-Walz). Die ursprünglichen Samen hatten nach der gleichen Methode 0.85% Alkaloide ergeben.

Das gewonnene Extrakt wurde mit dem gleichen Volumen Wasser so oft geschüttelt, bis dasselbe keine Alkaloide mehr aufnahm (Wasserlösung 1), d. h. bis Kaliumwismutjodid keine Fällung mehr gab und

die erzielte, schwach saure Lösung hierauf auf ein kleines Volumen eingengt. Es wurde hierbei zunächst angenommen, daß durch das Wasser alle Alkaloidsalze aufgenommen würden, das zurückbleibende, wasserunlösliche Extrakt (2) also alkaloidfrei war; diese Annahme erwies sich jedoch nach einer Vorprobe als unrichtig. Daher wurde der wasserunlösliche Teil 2 zur weiteren Isolierung von Alkaloiden in Äther gelöst, wobei kein Rückstand blieb, und diese ätherische Lösung wiederum mit einer 3%igen Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die saure Lösung gab mit den allgemeinen Alkaloidreagenzien Fällungen. Demnach war anzunehmen, daß beim Schütteln des weinsauren Extraktes mit Wasser ein Teil der Alkaloidsalze eine hydrolytische Spaltung erlitten hatte, worauf die freien Basen in dem wasserunlöslichen Teil zurückgeblieben waren. Auch Ammoniak gab in der schwefelsauren Ausschüttelung eine sofortige Fällung, während bei Zusatz von Natronlauge die Beobachtung gemacht wurde, daß der zuerst sich ausscheidende Niederschlag wieder in Lösung ging, was vielleicht auf einen Phenolcharakter des hier vorliegenden Alkaloids zurückzuführen ist. Die mit Ammoniak erhaltene Fällung ließ sich leicht mit Äther ausschütteln, wobei sie vollständig in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Äthers und Aufnahme des Rückstandes in verdünnter Schwefelsäure gaben Alkaloidreagenzien starke Fällungen. Da obiges Extrakt selbst nach zwölfmaliger Ausschüttelung mit 3%iger Schwefelsäure noch immer Alkaloidreaktionen gab, wurde versucht, mit Hilfe eines Fällungsmittels, z. B. Pikrinsäure, die Basen zu isolieren. Pikrinsäure in wässriger und ätherischer Lösung führte jedoch nicht zum Ziel. Daher wurde weiter mit 3%iger Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis die Ätherlösung annähernd erschöpft war. Die schwefelsauren Auszüge wurden alsdann auf ein kleines Volumen eingengt. Das resultierende, braune Extrakt wurde zuerst unter guter Kühlung mit so viel 12%iger Kalilauge versetzt, daß annähernde Neutralisation eintrat, worauf nach einigem Stehen der größte Teil vom Kaliumsulfat sich ausschied. Dieses wurde abfiltriert, das Filtrat alsdann stärker alkalisiert und zuerst im Ätherperforator, alsdann im Chloroformperforator je einen Tag extrahiert. Nach freiwilliger Verdunstung der Lösungsmittel resultierte aus der Ätherlösung eine harzige Schmiere, aus der selbst nach mehrmaliger Behandlung mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln keine Kristalle zu erhalten waren. Aus der Chloroformausschüttelung dagegen blieb ein kristallinischer Rückstand zurück, der sich in Alkohol, Aceton und Äther nicht oder nur sehr wenig löste, leicht jedoch wieder in Chloroform. Aus einer Mischung von Chloroform und Aceton kristallisierten nach einigen Tagen sehr fein verästelte Nadeln, wie sie beim Delphinin noch nicht beobachtet waren. Die Kristallisierbarkeit einerseits, die Unlöslichkeit in Alkohol, Aceton und Äther, dagegen Leichtlöslichkeit in Chloroform andererseits, ließen auf keines der bisher in der Literatur genannten 5 Alkaloide schließen. Zur näheren Untersuchung war die Menge zu gering. Von dem ähnlich aussehenden Delphinin unterscheidet sich diese neue Base durch die Schwerlöslichkeit in Äther, Alkohol und Aceton.

Die wässrige Ausschüttelung 1, in der die Hauptmenge der Alkaloide in Form von Tartraten enthalten war, wurde bis zur schwach

alkalischen Reaktion mit einer 8%igen Kalilauge versetzt und der entstandene Niederschlag (A) abgesaugt. Zur Reinigung wurde er in 5%iger Schwefelsäure wieder gelöst, mit frisch ausgeglühter Tierkohle entfärbt und von neuem mit 8%iger Kalilauge ausgefällt, abgesaugt und auf einen Tonteller ausgestrichen. Das Filtrat (B) sowie dessen ätherische Ausschüttelung zeigten noch starke Alkaloidreaktionen. Die Ausbeute an Rohalkaloid (A) betrug nach dem Trocknen bei 100° 4.6 g = 0.115% der Samen.

Mutterlauge und Filtrat (B) wurden wieder vereinigt und die alkalische Mischung je einen Tag zuerst im Ätherperforator (a), alsdann im Chloroformperforator (b) extrahiert. Aus dem mit Äther perforierten Anteil resultierte nach freiwilligem Verdunsten des Äthers eine kleine Menge gelbbraun gefärbten Sirups, aus dem selbst nach wochenlangem Stehen und häufigem Durchrühren mit absolutem Alkohol nichts auskristallisieren wollte. Auch ein Versuch, mit ätherischer Oxalsäure eine Kristallisation zu erhalten, verlief negativ. Wegen der nur geringen Menge wurde daher auf eine weitere Verarbeitung verzichtet.

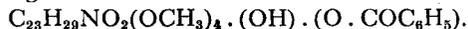
Die oben bezeichneten 4.6 g Rohalkaloid A wurden gepulvert und in Chloroform gelöst, worin klare Lösung bis auf einen kleinen Rest anorganischer Natur eintrat. Hierauf wurde mit ca. der fünffachen Menge Äther versetzt, wobei zuerst eine Trübung, alsdann sehr bald eine flockige Abscheidung erfolgte. Dasselbe wurde mit der dem Chloroformperforator entstammenden Lösung Bb nach vorherigem Abdestillieren von ca. $\frac{1}{2}$ des Chloroforms vorgenommen. Die gesamten Niederschläge wurden abgesaugt und getrocknet. Sie zeigten den ungefähren Schmelzpunkt 178°. Aus den Filtraten B wurden im Chloroformperforator noch 1.6 g Basen gewonnen, so daß die Gesamtausbeute an Rohalkaloiden 6.2 g = 0.155% betrug. Zur Reinigung wurden sie in Aceton gelöst und in einem flachen, weithalsigen Erlenmeyerkolben, der mit einem durchbohrten mit eingesetzter Glasröhre versehenen Korken verschlossen war, einer ganz allmählichen Verdunstung überlassen. Ohne diese Vorsichtsmaßregel verharzte sonst ein Teil der Lösung, aus dem alsdann eine kristallinische Abscheidung nicht mehr gelang. Durch das leichte Verharzen des Delphinins war eine quantitative Ausbeute sehr schwer zu erreichen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren gelang es auf diese Art der ganz langsamen Verdunstung 4.3 g = 0.108% der Droge als reines, in sechsseitigen farblosen Tafeln kristallisierendes Alkaloid vom Schmp. 187.5 zu gewinnen, das identisch war mit dem von der Firma Merck gelieferten Delphinin, nach seinem Umkristallisieren aus heißem Aceton. Die Differenz zwischen der Menge des Rohalkaloids und der des reinen kristallisierten Delphinins beruht teils auf den Verlusten beim Umkristallisieren, die hier infolge des leichten Verharzens besonders hoch waren, teils auf Beimengungen fremder, nichtalkaloidartiger Stoffe, teils auf dem Vorhandensein nichtkristallisierbarer Alkaloide, in denen vielleicht ein Gemenge der amorphen Basen Delphinoidin und Staphisagrin zu sehen ist.

Nach den geschilderten Verfahren wurden demnach gewonnen aus 4 kg Samen:

1. 6.2 g = 0.16% Gesamtrohalkaloid,
 2. darin enthalten 4.3 g = 0.11% reines kristallisiertes Delphinin,
 3. eine geringe Menge eines in Äther leicht löslichen, in feinen Nadeln kristallisierenden zweiten Alkaloids, das dem Delphinin entsprechen dürfte,
 4. eine geringe Menge eines kristallinischen, leicht in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, Aceton und Äther löslichen Alkaloids, auf das keine der in der Literatur angegebenen Basen stimmt und das im Verhältnis zum Delphinin eine sehr schwache Base sein dürfte,
 5. geringe Mengen amorpher Basen.
- Infolge der vorsichtigen Isolierung der Basen bei niedriger Temperatur und im Vakuum war es wohl ausgeschlossen, daß eines der beiden gefaßten kristallinen Nebenalkaloide erst sekundär aus einem anderen entstanden sein konnte. Die Menge der amorphen Basen ist gegenüber derjenigen der kristallisierbaren ganz gering.

3. Über das Delphinin (mit Schmechel⁷⁾.

Durch die früheren Untersuchungen von Katz und besonders Keller und Walz (l. c.) war das Delphinin als tertiäre Base bestimmt und in seinem Molekül nachgewiesen worden: 4 Methoxylgruppen, 1 Benzoylgruppe, wenigstens 1 Hydroxylgruppe; die Formel konnte demnach geschrieben werden:



In den nachfolgenden Ausführungen wird über das optische Verhalten des Delphinins, seine Spaltung durch Wasser bei höherer Temperatur und Versuche zur Feststellung der Bindung der zwei übrigen Sauerstoffatome berichtet; ferner gelingt es, durch Oxydation mit Calciumpermanganat ein kristallisierendes, stickstoffhaltiges, nicht mehr basisches Spaltstück in verhältnismäßig guter Ausbeute zu erhalten. Seine Eigenschaften und die wahrscheinlichen Vorgänge bei der Oxydation werden beschrieben.

Bei der nahen Verwandtschaft der Gattungen Delphinium und Aconitum liegt es nahe, nach Beziehungen zwischen den darin aufgefundenen Alkaloiden zu suchen. Soweit bisher in dieser Hinsicht geurteilt werden kann, scheinen solche Beziehungen in der Tat vorzuliegen, wenigstens weisen die ähnliche empirische Formel und die durch Verseifung abspaltbaren Acyle vorläufig darauf hin:

Delphinin $C_{34}H_{47}NO_9$ spaltet ab 1 Benzoylrest (daneben entsteht etwas Vanillin), es enthält 4 OCH_3 ,
 Aconitin $C_{34}H_{47}NO_{11}$ }
 Indaconitin $C_{34}H_{47}NO_{10}$ } spalten ab 1 Acetyl- und 1 Benzoylrest,
 Japaconitin $C_{34}H_{47}NO_{11}$ }
 Bikhaconitin $C_{36}H_{51}NO_{11}$ spaltet ab 1 Acetyl- und 1 Veratroylrest,
 alle diese Aconitine enthalten ebenfalls 4 OCH_3 .

Bei der Spaltung des Delphinins haben wir bisher neben Benzoesäure keine Essigsäure oder andere Säuren, wenigstens in greifbarer Menge, nachweisen können.

⁷⁾ Dissertat., Jena 1924.

Polarisation und Refraktion des Delphinins.

Die optische Aktivität sowie das Lichtbrechungsvermögen des Delphinins waren bisher noch nicht untersucht worden. Die Bestimmung dieser Konstanten wurde daher nachgeholt. Wegen der Knappheit des Materials konnten nur mit einem einzigen Lösungsmittel Versuche angestellt werden, und zwar wurde absoluter Alkohol verwendet, wobei infolge der relativen Schwerlöslichkeit des Delphinins nur mit mäßigen Konzentrationen gearbeitet wurde. Es wurden zwei Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt:

Lösung I: 2.0239 : 100 ccm absolut. Alkohol bei 15° C.

Lösung II: 1.2913 : 100 ccm absolut. Alkohol bei 15° C.

Selbst diese schwachen Konzentrationen kristallisierten noch bei 20°, der Temperatur, bei der ich sämtliche polarimetrischen Bestimmungen vornahm, aus und ich mußte daher auf 150 ccm verdünnen, so daß die Konzentrationen 1.3492 bzw. 0.8608 g : 100 ccm betragen. Diese beiden Lösungen wurden nun im 200-mm-Rohr bei Na.-Licht in einem Apparat der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, mit Lupenablesung am Nonius, die noch eine Schätzung der dritten Dezimalen zuließ, bei einer Temperatur von 20° der Polarisation unterworfen.

Kurz nach der Herstellung der Lösungen wurden abgelesen:

Lösung I: + 0.56°, Lösung II: + 0.38°.

Die Drehung nahm jedoch beim Liegen der gefüllten Polarisationsröhren ab und betrug:

nach 4 Std. für Lösung I: + 0.51°, Lösung II: + 0.33°,

nach 24 Std. für Lösung I: + 0.50°, Lösung II: + 0.327°.

Damit war der Endzustand erreicht, eine weitere Veränderung der Drehung wurde nicht beobachtet.

Danach berechnet sich für das Endgleichgewicht folgende spez. Drehung:

Lösung I: $c = 1.3492$, $l = 2$ dm, $t = 20^\circ$, $\alpha = +0.50$, also $[\alpha]_D^{20} = +18.96^\circ$

Lösung II: $c = 0.8608$, $l = 2$ dm, $t = 20^\circ$, $\alpha = +0.327$, also $[\alpha]_D^{20} = +18.99^\circ$

Der Mittelwert der spezifischen Drehung für Delphinin betrug demnach 18.98. Gleichzeitig wurde, da beide Lösungen mit einem Unterschied im Endwert von nur 0.03 übereinstimmten, festgestellt, daß die Drehung proportional der Konzentration ist, d. h. daß sie wenigstens innerhalb der Größenordnung der gewählten Konzentrationen und in alkoholischer Lösung konstant ist.

Die Lichtbrechung des Delphinins wurde im Zeißschen Eintauchrefraktometer bestimmt. Benutzt wurden dieselben Lösungen wie bei der Polarisation.

Hierbei ergab sich für:

Lösung I eine Brechung von 98.89 Skalenteilen,

Lösung II eine Brechung von 96.22 Skalenteilen,

für den absoluten Alkohol 92.20 Skalenteile,

folglich für:

Lösung I mit 1.3492 Sbst. auf 100 ccm 6.65 Skalenteile,

Lösung II mit 0.8608 Sbst. auf 100 ccm 4.02 Skalenteile.

Die Berechnung des Brechungsindex erfolgte nach einer dem Refraktometer beigefügten Tabelle:

Lösung I bei 6.65 Skalenteilen:

$$1.32971 + 0.65 \times 39 \text{ Einheiten der 5. Dezimal.} = 1.32996 n_D.$$

Lösung II bei 4.02 Skalenteilen

$$1.32893 + 0.02 \times 39 \text{ Einheiten der 5. Dezimal.} = 1.328938 n_D.$$

Aus diesen Brechungsindices berechnet sich die Molekularrefraktion für das Delphinin nach der Formel:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad \begin{array}{l} n = \text{Brechungsindex} \\ M = \text{Mol. Gew.} \\ d = \text{Dichte} \end{array}$$

$$\text{für Lösung I: } \frac{1.32996^2 - 1}{1.32996^2 + 2} \cdot \frac{613.4}{0.8002} = 156.35$$

$$\text{für Lösung II: } \frac{1.328938^2 - 1}{1.328938^2 + 2} \cdot \frac{613.4}{0.799} = 156.16$$

Folglich Mittelwert der Molekularrefraktion für Delphinin 156.25.

Hydrolytische Spaltung des Delphinins im Einschmelzrohr.

Bereits durch Katz, genauer durch O. Keller und Walz war im Delphininmolekül eine Benzoylgruppe nachgewiesen worden, die durch Verseifung mit Alkalien sowie Magnesiumoxyd quantitativ abspaltbar ist. Dabei verbleibt ein Debenzoyldelphinin, welches jedoch, nach dem genannten Verfahren hergestellt, offenbar durch Nebenprodukte stark verunreinigt, vielleicht durch die Einwirkung der Alkalien weiter verändert ist, so daß es bisher nicht rein gewonnen werden konnte. Da es möglich erschien, durch einfache Hydrolytispaltung, durch Erhitzen mit Wasser das Debenzoyldelphinin reiner zu erhalten, wurden 0.5 g mit 10 g Wasser fein angerieben und in ein Einschmelzrohr übergespült, so daß die Gesamtflüssigkeit etwa 25 ccm betrug. Hierauf wurde nach dem Zuschmelzen zuerst in einer Wasserbadkanone 4 Std. lang erhitzt, wobei weder eine Lösung, noch eine sonstige, äußerlich zu erkennende Veränderung der Substanz eingetreten war. Alsdann wurde im Schießofen auf 150° erhitzt, wobei nach etwa 3 Std. Lösung eingetreten war unter leichter Gelbfärbung und Bildung eines geringen kohligen Rückstandes. Die Lösung reagierte deutlich sauer, jedoch wurde beobachtet, daß die Rötung des Lackmuspapiers nach einiger Zeit stark verblaßte. Die filtrierte Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, alsdann mit Salzsäure kongosauer gemacht und abermals mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser nichts mehr aufnahm. Die Ätherlösung zeigte gelblichgrüne Fluorescenz und hinterließ nach dem Verdunsten einen leicht gefärbten, kristallinischen Rückstand, der mit Tierkohle behandelt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Hierbei trat ein

deutlicher Geruch nach Benzoesäureestern auf. In dem Rückstand mußte die gesamte bei der Hydrolyse frei gewordene Benzoesäure vorliegen. Zur Reinigung und Zerlegung der beim Umkristallisieren vielleicht erst entstandenen Ester wurde das Rohprodukt mit 5%iger Sodalösung behandelt, die filtrierte Lösung nach dem Verdünnen mit Salzsäure angesäuert und die abgeschiedene Benzoesäure mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieb ein weißer, kristallinischer, geruchloser Rückstand, der nach nochmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt der Benzoesäure = 120° zeigte; ferner trat beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure, Ausäthern der erkalteten Lösung und Verdunstenlassen auf Filtrierpapier, der bekante Benzoesäureäthylestergeruch auf.

Die saure, nach dem Ausschütteln der Benzoesäure restierende Lösung wurde mit Kalilauge alkalisiert und zunächst mit Äther ausgeschüttelt. Dabei wurde eine nur sehr geringe Menge eines weißlichen Stoffes gewonnen, der mit Kaliumwismutjodid eine starke Fällung gab, während die Hauptmenge der durch Kalilauge hervorgerufenen Fällung sich als farbloser Lack an den Gefäßwänden ansetzte und durch Äther nicht herausgelöst werden konnte. Dagegen gelang es, diese Abscheidung durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform herauszuholen. Die Verdunstungsrückstände der Äther- und Chloroformlösungen wurden in wenig Alkohol gelöst, bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt und die erhaltenen Fällungen gesammelt, getrocknet und gewogen.

Für den quantitativen Verlauf der Spaltung ergaben sich nach einem besonderen Versuch mit 2 g Delphinin folgende Verhältnisse:

1. Ausschüttelung der sauer reagierenden Flüssigkeit, Rückstand 5 Std. im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet:

Rückstand: $0.3920 = 19.6\%$ Benzoesäure.

2. Ausschüttelung nach dem Ansäuern mit Salzsäure:

Rückstand: $0.0327 = 1.6\%$ Benzoesäure.

3. Ausschüttelung nach dem Alkalisieren mit Kalilauge mit Äther: Rückstand: $0.4567 = 22.8\%$.

4. Ausschüttelung mit Chloroform:

Rückstand: $1.1596 = 57.9\%$.

Der Gesamtgehalt an Benzoesäure wäre demnach 21.2% . Da aber die Verdunstungsrückstände infolge von Verunreinigungen leicht gelb gefärbt waren, wurden die beiden obigen Werte für Benzoesäure auf titrimetrischem Wege nachgeprüft, indem die beiden Rückstände in Alkohol gelöst und nach Zusatz von Phenolphthalein als Indicator mit $n/_{10}$ Kalilauge titriert wurden.

1. Ausschüttelung ergab bei einem Verbrauch von 28.65 ccm $n/_{10}$ Kalilauge 17.5% Benzoesäure.

2. Ausschüttelung mit 2.21 ccm 1.35% ,
insgesamt 18.85% Benzoesäure.

Berechnet wurde für Delphinin 19.9% Benzoesäure. Zusammenstellung:

rohe Benzoesäure	21.2%
reine Benzoesäure	18.85%
errechnete Benzoesäure	19.9%

für Benzoesäure nach mehrmaligem Umkristallisieren hinreichend genaue Werte.

K a t z hatte 1900 ebenfalls mit Hilfe von alkoholischer Barytlaug und siedender Bromwasserstoffsäure etwa 20% Benzoesäure abgespalten.

Die 2. Ausschüttelung zeigte beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure einen rosenroten Ring, der zuerst auf die ganze Schwefelsäure verteilt war. Beim Umschütteln verschwand die Färbung.

Der restierende lackartige, farblose Stoff aus den alkalischen Ausschüttelungen mit Äther und Chloroform, der zu ungefähr 80% zuzüglich der Verunreinigungen entstanden war, war leicht in Wasser löslich, und es dürfte sich sowohl nach seiner Entstehungsweise, als seiner Leichtlöslichkeit in Wasser, seinem farblosen lackartigen Aussehen und seiner Fällbarkeit mit Goldchlorid um das schon von O. Keller und Walz aufgefundene Debenzoyldelphinin handeln. Da bei dem verhältnismäßig harmlosen Eingriff der Spaltung durch Erhitzen mit Wasser kaum anzunehmen ist, daß sich tiefer greifende Zersetzungen abspielen, so scheint das so gewonnene Debenzoyldelphinin zu weiteren Untersuchungen besonders geeignet. Nicht ausgeschlossen ist es, daß neben Benzoesäure zwei Spaltprodukte gebildet werden, die sich durch die Löslichkeit in Äther unterscheiden.

Die nähere Untersuchung ist anderweitig in Angriff genommen und soll hier nicht weiter verfolgt werden.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Delphinin.

Durch die Arbeiten von O. Keller und Walz ist bisher die Bindungsweise von 7 Sauerstoffatomen im Delphininmolekül festgestellt worden:

4 als OCH_3 , mindestens 1 als $-\text{OH}$, 2 als OCOC_6H_5 .

Bezüglich der beiden letzten Sauerstoffatome läßt sich zunächst nichts aussagen. Sie können als sog. „Sauerstoffbrücken“ $-\text{O}-$ vorliegen, man kann auch an lactonartige Ringsysteme, bzw. an Carbonylgruppen denken. Ein Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silbernitratlösung konnte nicht festgestellt werden.

Wir haben zunächst zu ermitteln versucht, ob sich durch Oximbildung Carbonylgruppen nachweisen lassen.

Hierzu wurde 1 g Delphinin mit der molekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung zusammengebracht, zweimal 24 Std. stehen gelassen, darauf 6 Std. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich bald

amorphe Flocken ab und nach dem Verdunsten blieb eine weißliche Masse zurück. Diese wurde in Alkohol gelöst und mit Äther versetzt, bis eine leichte Trübung eintrat. Auf Wasserzusatz verschwand diese, worauf die beiden Schichten getrennt wurden. Nach einigen Stunden kristallisierte aus der verdünnt alkoholischen Lösung unverändertes Delphinin vom Schmp. 187° aus, während aus der ätherischen Lösung, die nach dem Verdunsten des Äthers sirupartige Konsistenz angenommen hatte, sich ein zweiter Stoff herausholen ließ, der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten, glitzernden Kristallen vom Schmp. 196° erschien. Er erwies sich als stickstoffhaltig. Da es sich hier weder um Delphinin, wegen des um 9° höheren Schmelzpunktes sowie der verschiedenen Löslichkeit, noch um Hydroxylaminchlorhydrat vom Schmp. 153° oder Natriumacetat handeln konnte, wurde ein zweiter Versuch mit einer größeren Menge Delphinin angesetzt, wobei ein Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin zur Anwendung kam. Die Ausbeute betrug 0.5690 aus 4.984 g Delphinin = 11.4% ; sie scheint stark von verschiedenen Reaktionsbedingungen abhängig zu sein. Die Hauptmenge des Delphinins blieb unverändert.

In der neuen Verbindung lag kein Hydrochlorid vor. Nach abermaligem Umkristallisieren, wobei der Schmp. 196° blieb, wurde der Stickstoffgehalt bestimmt. Die Verbrennung ergab einen Stickstoffgehalt von 2.46% , während eine Substanz von der Formel $C_{32}H_{48}N_2O_9$, das Oxim des Delphinins, einen solchen von 4.46% aufweisen müßte. Es war also im Stickstoffgehalt gegenüber dem Delphinin mit einem Gehalt von 2.4% kaum eine Zunahme zu verzeichnen, so daß wohl angenommen werden kann, daß das Hydroxylamin nicht oximbildend eingewirkt hat.

Bei einem nochmaligen Versuch im Probierrohr konnte festgestellt werden, daß bei einem größeren Überschuß von Hydroxylamin bei starker Gasentwicklung die Einwirkung anscheinend noch weiter ging, so daß ein Produkt kristallinischer Art sich nicht mehr fassen ließ. Infolge Mangels an Delphinin konnten nähere Untersuchungen hierüber nicht weiter angestellt werden. Ebenso konnte wegen der nach mehrmaligem Umkristallisieren gesunkenen Ausbeute die Substanz vom Schmp. 196° keiner eingehenderen Untersuchung unterzogen werden. Eine vorläufige Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab mit Wahrscheinlichkeit einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, als beim Delphinin. Da durch Hydroxylamin keine Oximbildung zu erzielen war, gewinnt die Annahme, daß die letzten Sauerstoffatome als Brücke vorliegen, an Wahrscheinlichkeit. Indessen müssen zunächst weitere Versuche erfolgen.

Oxydative Spaltung des Delphinins.

Als Oxydationsmittel wurden zunächst Wasserstoffperoxyd, Kaliumpermanganat in saurer und neutraler Lösung sowie Calciumpermanganat versucht. Da wir mit Calciumpermanganat in Acetonlösung ein Spaltungsprodukt vom Fp. 214° in verhältnismäßig guter

Ausbeute erhalten, wurde vorläufig nur diese Reaktion näher verfolgt.

Beim Erhitzen von Delphinin mit der fünffachen Menge Perhydrologing das Alkaloid bald in Lösung; nach der Entfernung des Wasserstoffperoxyds und Eindampfen zum Trocknen verblieb ein in wenig heißem Wasser mit saurer Reaktion löslicher Stoff als farblos durchsichtiges Harz. Unverändertes Alkaloid war darin nur in sehr geringen Mengen noch vorhanden. Da sich aus dem Reaktionsgemisch kein kristallisierbarer Stoff herausholen ließ, wurde der Versuch zunächst zurückgestellt.

Kaliumpermanganat in saurer Lösung schien das Delphinin nur wenig anzugreifen. Das gleiche Reagens, in neutraler Acetonlösung angewandt, erzeugte die auch bei der Calciumpermanganat-Oxydation in erheblich besserer Ausbeute erhältliche Verbindung vom Fp. 214°, daneben Spuren einer Säure (Fp. 115°) und einer stickstofffreien Substanz vom Fp. 211°, die in minimaler Menge in kleinen Warzen kristallisierte. Diese beiden Stoffe konnten noch nicht weiter untersucht werden.

Oxydation mit Calciumpermanganat.

Das als Lösungsmittel dienende Aceton war vorher mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung am Rückflußkühler gekocht und dann sorgfältig fraktioniert worden. Auf 1 Mol Delphinin kamen zunächst $\frac{2}{3}$ Mol Calciumpermanganat zur Anwendung.

Demgemäß wurde 1 g Delphinin in 20 g des reinen Acetons gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g Calciumpermanganat in 40 g verdünntem Aceton unter leichtem Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise versetzt, vor jedem erneuten Zusatz Entfärbung abwartend, wobei die Beobachtung gemacht wurde, daß im Anfang Calciumpermanganat schwerer angriff als Kaliumpermanganat. Nach beendeter Oxydation wurde vom ausgeschiedenen Manganschläm abfiltriert und dieser mehrmals mit heißem Aceton ausgewaschen, worauf sich im Filtrate beim Erkalten ein flockiger, voluminöser Niederschlag absetzte, der nochmals in Aceton gelöst bei langsamem Verdunsten in seidenglänzenden, büschelförmig angeordneten Nadeln kristallisierte. Nochmals umkristallisiert zeigte er den Schmp. 214°, löste sich in Aceton und Alkohol mit neutraler Reaktion und gab mit den Alkaloidreagenzien keinen Niederschlag. Die Ausbeute betrug $0.2084 = 20.8\%$. Das Filtrat enthielt bei starker alkalischer Reaktion und starker Ausfällung mit Kaliumwismutjodid offenbar noch unverändertes Delphinin.

Da diese oxydative Spaltung einen gut kristallisierenden, scharf schmelzenden und daher jedenfalls einheitlichen Körper lieferte, wurde die Spaltung nochmals vorgenommen, von 5 g Delphinin ausgehend, und zwar so, daß fünfmal 1 g in einzelnen getrennten Portionen in der oben beschriebenen Art und Weise oxydiert wurde. Die Filtrate vom Manganschläm wurden alsdann vereinigt und einer langsamen Verdunstung überlassen. Die Mutterlauge wurde etwas ein-

gedampft, bis sich erneut Kristalle abschieden, auch diese abgesaugt und als nichts mehr kristallisieren wollte, die Mutterlauge nochmals mit Calciumpermanganat oxydiert. Da auch diese zweite Oxydation denselben Stoff vom Schmp. 214° lieferte, war die Befürchtung einer noch weiter gehenden Oxydation kaum gegeben und die Mutterlauge wurde daher so lange mit Calciumpermanganat, in Aceton gelöst, versetzt, als noch eine Entfärbung eintrat. Die endgültig restierende Mutterlauge gab mit Kaliumwismutjodid keinen Niederschlag mehr, reagierte auch nicht mehr alkalisch, sondern sauer, ein Zeichen, daß das Delphinin nunmehr restlos oxydiert war. Bei der zweiten Oxydation betrug die Ausbeute an Substanz vom Schmp. 214° 1.05 = 21%. Die sauer reagierende Mutterlauge wurde für spätere Aufarbeitung beiseite gestellt.

Bei diesen Versuchen wurde als gasförmiges Oxydationsprodukt Kohlendioxyd durch Auffangen in Barytwasser in reichlicher Menge nachgewiesen. Die Ausbeute an dem neuen Stoff vom Schmp. 214° — künftig kurz als „X 214°“ bezeichnet — konnte schließlich bis auf 33.83% des Ausgangsmateriales gesteigert werden.

Aufarbeitung der Mutterlaugen.

Die Gesamtmutterlaugen der oxydativen Spaltungen mit Calciumpermanganat wurden, da sie teilweise verharzt waren, durch Zusatz von wenig Alkohol in Lösung gebracht und hierauf mit viel Wasser zur Fällung versetzt. Die entstandene weiße Trübung war nach 24 Std. verschwunden und hatte sich als leicht gelb gefärbter, harziger Lack an den Gefäßwandungen festgesetzt. Der wasser- und der alkohollösliche Teil wurden nun jeder für sich bestimmt und zur Wägung gebracht (siehe unten).

Die von dem Harz abgegossene wässrige Lösung (A) wurde direkt mit Äther ausgeschüttelt, aus dem nach dem Verdunsten ein teilweise kristallinischer Rückstand verblieb, dessen Menge jedoch zu einer näheren Untersuchung zu gering war. Beim Eindampfen der mit Äther ausgeschüttelten wässrigen Lösung wurde ein deutlicher Geruch nach Essigsäure wahrgenommen, auch reagierte die Flüssigkeit schwach sauer. Zur weiteren Feststellung, ob bei der Oxydation eine Säure entsteht, die hier als Calciumsalz vorliegen würde, wurde die wässrige Lösung A nach dem Ausäthern zur Trockne verdampft, der Rückstand gewogen, wieder in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure sauer gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das übergehende Destillat nicht mehr sauer reagierte, was vollkommen selbst nach 1½ l Destillat noch nicht erreicht war. Dasselbe war von fettig trübem Aussehen und roch auch nach Fettsäuren. Der verhältnismäßig hohe Laugenverbrauch, nämlich 14.7 ccm n_{10}° -Lauge, zur Neutralisation, erschien allein für die dem Geruch nach entstandene Essigsäure zu hoch, so daß daneben die Bildung einer höheren Fettsäure als möglich in Betracht gezogen werden mußte. Das neutralisierte Destillat wurde zur Trockne gedampft, der resultierende, schmutziggelbe Rückstand in Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Der in Wasser sich lösende Teil wurde wiederum eingedampft

und auf Essigsäure geprüft: Eisenchlorid gab in seiner Lösung eine rotbraune Färbung, aus der beim Erwärmen sich ein rotbrauner Niederschlag abschied. Silbernitrat gab einen weißen Niederschlag, der nach einiger Zeit schwarz wurde. Diese Reaktionen können auf das Vorhandensein von Essigsäure gedeutet werden, indes muß die Frage, ob noch eine oder mehrere höher molekulare Fettsäuren gleichzeitig vorlagen, was nach der äußeren Beschaffenheit des Wasserdampfdestillats möglich ist, noch offengelassen werden, da die verfügbaren Mengen sehr geringfügig waren.

Das Gewichtsverhältnis der drei Anteile der Mutterlauge von X 214° war folgendes:

1. Der alkohollösliche Anteil wog . . 1.91 = 7.6%
2. Die Ätherausschüttelung wog . . 1.07 = 4.2%
3. Der eingedampfte Rückstand wog . 3.68 = 14.7%

also insgesamt etwa 26%.

Bei der Oxydation mit Calciumpermanganat sind also entstanden: ein kristallisierender Stoff „X 214°“ zu 33.8%, Kohlendioxyd, daneben wahrscheinlich wenig Essigsäure und höhere Fettsäuren, endlich in kleinen Mengen ein vorläufig nicht charakterisierbares Harz.

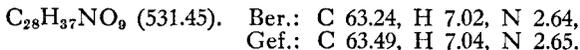
Untersuchung von „X 214°“.

Zur Prüfung, ob die neue Substanz Kristallwasser enthielt, wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und nach 3—48 Std. in Abständen von 3—10 Std. das Gewicht kontrolliert; desgleichen nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 100 und 120°. Die insgesamt erfolgte minimale Gewichtsabnahme von 0.0008 bei 0.2084 angewandter Substanzmenge ließ den Körper als frei von Kristallwasser erscheinen. Der Schmp. 214° war hierbei konstant geblieben.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0.09	g	Sbst.:	2.05	ccm	N (18°, 750.5 mm),	N = 2.63	} Mittel 2.65
2. 0.084	„	„	1.95	„	N (19°, 751.5 „),	N = 2.68	
3. 0.0919	„	„	0.0607	g	H ₂ O und 0.216	g CO ₂ = 7.39 H und 64.12 C	
4. 0.0779	„	„	0.049	„	H ₂ O „ 0.1813	„ CO ₂ = 7.04 H „ 63.49 C	
5. 0.0766	„	„	0.0495	„	H ₂ O „ 0.1800	„ CO ₂ = 7.23 H „ 64.20 C	
6. 0.0744	„	„	0.0477	„	H ₂ O „ 0.1763	„ CO ₂ = 7.17 H „ 64.64 C	
7. 0.0728	„	„	0.0463	„	H ₂ O „ 0.1710	„ CO ₂ = 7.12 H „ 64.08 C	
8. 0.0824	„	„	0.0551	„	H ₂ O „ 0.1933	„ CO ₂ = 7.48 H „ 64.00 C	
9. 0.0745	„	„	0.0474	„	H ₂ O „ 0.1749	„ CO ₂ = 7.16 H „ 64.05 C	

Legt man die Analysen 1, 2 und 4 (mit niedrigstem C-Gehalt) zugrunde, so berechnet sich als vorläufig wahrscheinlichste Formel für den Stoff „X 214°“:



Allerdings ergeben die Mittelwerte der übrigen Verbrennungen einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt (Mittel aller Analysen: 64.04%, H 7.22%).

Die Verbindung „X 214⁰⁰“ ist verhältnismäßig schwer löslich; Wasser löst kaum etwas auf, Äther wenig, Alkohol etwas mehr, am meisten Chloroform und Aceton. Die Kristallisation erfolgt am besten aus verdünntem Aceton. Alle Lösungen waren gegen Lackmus neutral; die allgemeinen Alkaloidreagenzien gaben keine Fällungen.

Salze (mit Säuren) waren nicht zu erhalten. Beim Versuche, ein Platindoppelsalz herzustellen, kristallisierte unter verschiedenen Bedingungen aus der salzsauren, mit überschüssigem Platinchlorid versetzten Lösung nach einigen Stunden das Ausgangsmaterial in seiner charakteristischen Kristallform unverändert wieder aus. Dieselben Ergebnisse zeitigten Versuche, das Golddoppelsalz zu gewinnen. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß nach etwa 24 Std. in der acetonalkoholischen, mit Goldchloridlösung versetzten Lösung, Reduktion eintrat und eine starke rotviolette, fluoreszierende, kolloidale Goldlösung entstand. Die Basizität des Delphinins schien demnach in dem durch die Oxydation entstandenen „X 214⁰⁰“ auf ein Minimum gesunken zu sein, vielleicht infolge von Bildung saurer Gruppen im Molekül, so daß die neue Verbindung nicht mehr mit Säuren zur Bildung isolierbarer Salze befähigt ist. Darauf deuten auch die später ausgeführten Versuche zur Methylierung hin, wonach der Charakter der stickstoffhaltigen Gruppe sicher durch den Oxydationsprozeß eine Veränderung erfahren haben muß, sowie das Verhalten von „X 214⁰⁰“ beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien (s. unten). Weitere Versuche der Herstellung von Salzen wurden mit Salzsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure angesetzt. Auch sie verliefen sämtlich negativ, während das Delphinin selbst, z. B. mit Oxalsäure, ein gut kristallisierendes Salz liefert.

Optisches Verhalten von „X 214⁰⁰“.

Bei der Bestimmung der optischen Aktivität und Lichtbrechung von „X 214⁰⁰“ konnte infolge der ziemlich großen Schwerlöslichkeit der Substanz in allen ihren Lösungsmitteln nur bei sehr geringer Konzentration gearbeitet werden. Selbst eine 0.4%ige Lösung in 96%igem Alkohol kristallisierte nach einigen Stunden aus. Infolgedessen mußte vor jeder Bestimmung durch Erwärmen gelöst werden, sodann auf 20° abgekühlt und sogleich die Ablesung gemacht werden.

Die Drehung bei $c = 0.422$ betrug im Mittel $- 0.44^\circ$, veränderte sich auch nach Tagen nicht. Die Drehung der durch Oxydation aus dem Delphinin erhaltenen Substanz hatte also ein entgegengesetztes Vorzeichen erhalten und drehte auch erheblich stärker links, als Delphinin rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = - \frac{0.44 \cdot 100}{2 \times 0.422} = - 52.22^\circ$$

Die Bestimmung des Brechungsindex im Eintauchrefraktometer ergab

für die Lösung	98.5	Skalenteile
für Alkohol	96.6	„
folglich für die Substanz	1.9	„

$$1.32775 + 0.9 \times 0.00039 = 1.3281 n_D.$$

Daraus errechnet sich die Molekularrefraktion:

$$\frac{1.3281^2 - 1}{1.3281^2 + 2} \cdot \frac{532}{0.8088} = 133.5$$

Bestimmung der Methoxylgruppen in „X 214“.

Die Methoxylgruppenbestimmung wurde nach der Zeiselschen Methode mit siedender Jodwasserstoffsäure ausgeführt und das sich bildende Jodmethyl in alkoholischer Silbernitratlösung aufgefangen. Das sich ausscheidende weiße Doppelsalz von Jodmethylsilbernitrat wurde mit Wasser zerlegt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und das ausgeschiedene Jodsilber in einem Goochtiiegel zur Wägung gebracht.

Es wurden 4 Bestimmungen ausgeführt:

Sbstm.	gef. AgJ	% OCH ₃
1. 0.2296	0.3444	19.82
2. 0.1663	0.2534	20.14
3. 0.2551	0.3885	20.13
4. 0.1842	0.2795	20.05

Mittelwert: 20.04% OCH₃

C₂₈H₃₇NO₉. Ber.: 4OCH₃ 23.31.

Ber.: 3OCH₃ 17.84.

Der gefundene Wert liegt also in der Mitte und die genaue Zahl der Methoxylgruppen kann noch nicht angegeben werden. Die Ursache ist noch nicht klargestellt worden; möglicherweise ist eine Verschiebung eines Methyls an den Stickstoff eingetreten. Weitere Versuche in dieser Richtung werden nach Beschaffung neuen Materials durchgeführt werden.

Versuche zur Methylierung von „X 214“.

Zur Methylierung von „X 214“ wurden zuerst Versuche mit Jodmethyl angestellt. Da Vorproben, die Substanz in alkoholischer und Acetonlösung, sowohl in der Kälte, wie beim Erhitzen unmittelbar zu methylieren, ergebnislos verlaufen waren, wurde die erschöpfende Methylierung nach Nölting versucht.

0.53 g Sbst. wurden mit 20 ccm Wasser angeschüttelt, 5 g Jodmethyl zugegeben und unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat 24 Std. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Hierauf wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, wonach sich nach Zugabe einiger Kubikzentimeter Wasser ein Stoff fein kristallinisch und schwach gelb gefärbt abschied, der abgesaugt wurde. Zur Entfernung nicht umgesetzter Substanz wurde mit warmem Äther ausgeschüttelt. Zur Aufnahme etwa gebildeten quartären Jodids wurde die alkalische Flüssigkeit nach der Entfernung des Äthers durch Erwärmen nunmehr durch Chloroform ausgeschüttelt. Dieses hinterließ jedoch beim Verdunsten keinen nennenswerten Rückstand, jedenfalls nichts, was als quartäres Jodid angesprochen werden konnte.

Der aus der Flüssigkeit abgeschiedene kristallinische Stoff war nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton rein weiß und erwies sich laut Schmelzpunkt 214° und der charakteristischen Kristallform als unverändertes Ausgangsmaterial. Es konnten 0.519 g zurückgewonnen werden, also praktisch die in Arbeit genommene Menge. Auffallend ist, daß bei mehrstündigem Kochen mit Soda keine Ester-spaltung, d. h. keine Abspaltung der Benzoylgruppe eintrat, wie überhaupt der Benzoesäurerest in „X 214⁰⁰“ fester zu haften schien, als im Delphinin.

Da hiernach durch Einwirkung von Jodmethyl eine Methylierung nicht durchführbar erschien, wurde weiter versucht, diese durch Dimethylsulfat zu erzielen. Hierzu wurden 0.404 Sbst. in ca. 50 ccm Benzol gelöst, 0.4 g Magnesiumoxyd und 2 g Dimethylsulfat zugefügt und 6 Std. am Rückflußkühler im leichten Sieden erhalten. Alsdann wurde das Benzol abdestilliert, der Rückstand zur Umsetzung des Sulfats in das Jodid mit einigen Kristallen Jodkalium und 10 ccm Wasser versetzt und 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten und Umkristallisieren des Rückstandes mußte auch hier am Schmp. 214° das unveränderte Ausgangsmaterial festgestellt werden.

Beide Methoden, die beim Delphinin ohne besondere Schwierigkeit zu quartären Jodiden geführt hatten, verliefen also bei dem Oxydationsprodukt ergebnislos. Wie aus der Unfähigkeit der Verbindung „X 214⁰⁰“ mit Säuren Salze zu bilden, ist auch hieraus zu schließen, daß durch die Oxydation der Charakter der stickstoffhaltigen Gruppe verändert worden sein muß.

Verhalten von „X 214⁰⁰“ gegen Wasser bzw. Kalilauge.

In dem Oxydationsprodukt vom Schmp. 214° war nach Vorversuchen der Benzoylrest noch vorhanden. Es wurde daher der gleichen Hydrolyse unterworfen wie das Delphinin.

0.5791 g „X 214⁰⁰“ wurden mit ca. 100 ccm Wasser 2 Tage lang mit kleiner Flamme am Rückflußkühler auf dem Asbestdrahtnetz gekocht. Es erfolgte keine restlose Lösung, wohl aber eine sichtbare Abnahme der suspendierten Substanz. Die Flüssigkeit reagierte sauer und war leicht gelblich gefärbt. Zur Trennung der zu erwartenden Spaltstücke wurde die Gesamtflüssigkeit mit dem ungelöst gebliebenen Anteil zuerst salzsauer gemacht und mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser nichts mehr aufnahm. Nach dem Verdunsten hinterblieben 0.0307 g Rückstand, der nach der Kristallform als Benzoesäure angesprochen wurde, aber einen intensiven Geruch nach Vanillin aufwies. Eine Probe, mit der gleichen Menge Phloroglucin und 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und geschmolzen, wurde rot.

Hierauf wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Als dieser nichts mehr aufnahm, wurde wieder sauer und dann mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit einem Gemisch von 3 Teilen Äther und 1 Teil Chloroform ausgeschüttelt. Hierbei ging der beim Kochen ungelöst gebliebene Anteil in Lösung.

Der Rückstand betrug $0.0130 + 0.4718 = 0.4848$ und erwies sich laut Schmp. 214° als unverändertes Ausgangsmaterial. Zuletzt wurde die Flüssigkeit eingedampft und mit absolutem Alkohol und Aceton ausgezogen. Der Rückstand betrug 0.0506, so daß von 0.5791 g insgesamt 0.5354 zurückgenommen wurden und nur ca. 7.5% durch das 48 Std. lange Kochen mit Wasser verändert waren.

Das Oxydationsprodukt „X 214“ hatte im Vergleich zum Delphinin kaum noch basische Eigenschaften, es zeigte aber auch bei neutraler Reaktion in allen Lösungsmitteln keinen ausgesprochenen Säurecharakter. Das Vorliegen eines Lactons oder inneren Anhydrids war möglich. Zur Prüfung in dieser Richtung wurden gewogene Mengen in je 50 ccm neutralem absoluten Alkohol gelöst, mit überschüssiger $n/2$ Kalilauge verschieden lange gekocht und dann der Laugenüberschuß mit $n/10$ Salzsäure zurücktitriert.

1. 0.2328 g Sbst. binden bei einstündigem Kochen 10.15 ccm $n/10$ Lauge, auf 1 g Sbst. berechnet also 43.6 ccm $n/10$ Lauge. — 2. 0.1467 g Sbst. binden 4.5 ccm, also 1 g = 30.7 ccm $n/10$ Lauge. — 3. 0.2208 g Sbst. binden 7.88 ccm, also 1 g = 35.6 ccm $n/10$ Lauge. — 4. 0.1802 g Sbst. binden 6.05 ccm, also 1 g = 33.5 ccm $n/10$ Lauge.

Danach ist nach einstündigem Kochen die Reaktion noch nicht beendet. Daher wurden die austitrierten Proben 3 und 4 mit weiteren 10 ccm $n/10$ Lauge nochmals 2 Std. gekocht; Gesamtverbrauch an Lauge nunmehr bei 3: 52.3 ccm, bei 4: 50.6 ccm $n/10$ Lauge. Nach abermaligem Zusatz von je 10 ccm $n/10$ Lauge wurde nun weitergekocht, bis kein Verbrauch an Lauge mehr eintrat, und als Endwert für je 1 g Sbst. erhalten: bei 3 insgesamt 54.12 ccm, bei 4: 54.38 ccm $n/10$ Lauge, also gut übereinstimmende Werte.

Die beiden Versuche 3 und 4 wurden sodann vereinigt; die hierbei benutzte Gesamteinwage von $0.2208 + 0.1802 = 0.401$ g Sbst. hatte 21.75 ccm $n/10$ Lauge gebunden.

Die Mischung wurde sauer gemacht und quantitativ mit Äther ausgeschüttelt, wobei ein Rückstand von 0.0967 Rohbenzoesäure = 24% verblieb. Wegen der Verunreinigungen wurde die Ausschüttelung titrimetrisch nachgeprüft, wobei 6.9 ccm $n/10$ Lauge = 0.0842 Benzoesäure = 21% festgestellt wurden (= 18.09% C_6H_5CO). Berechnet wurde für „X 214“ 22.9% Benzoesäure (19.7% C_6H_5CO). Das Molekül „X 214“ enthielt demnach noch eine Benzoylgruppe.

Die erhaltene Benzoesäure kristallisierte aus verdünntem Alkohol in zierlich verzweigten Kristallen von leicht gelblicher Farbe und zeigte einen deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Vanillin, an die Benzoesäure des Deutschen Arzneibuches, aus Harz gewonnen, erinnernd. Der Schmp. lag bei 115—116°. Mit Phloroglucin und Salzsäure trat eine Rötung ein.

Diese Untersuchung hatte in erster Linie den Beweis erbracht, daß der eine Benzoesäurerest auch noch in dem Molekül des auf oxydativem Wege erhaltenen „X 214“ enthalten ist; ferner war wie bei der hydrolytischen Spaltung von „X 214“ Vanillin, wenn auch nur in geringer Menge, entstanden und nachgewiesen worden.

Von 0.401 g Sbst. waren 21.75 ccm $n/10$ Lauge gebunden worden. Für Benzoesäure berechnet sich ein Verbrauch von 7.54 ccm, zur

Titration der abgeschiedenen Benzoesäure waren (s. oben) 6.9 ccm verbraucht worden.

Nimmt man nun an, daß zwei weitere Mol. Kaliumhydroxyd für die Entstehung zweier saurer Gruppen verbraucht wären, wenn man die Möglichkeit einer anhydridartigen oder lactonartigen Bindung ins Auge faßt, so berechnet sich dafür ein weiterer Verbrauch von 15.08 ccm, also insgesamt ein solcher von 22.62 ccm, demgegenüber ein tatsächlicher Verbrauch von 21.75 ccm einen hinreichend genauen Wert vorstellt. Hiernach läßt sich wohl vermuten, daß in dem Oxydationsprodukt „X 214⁰“ der Benzoyl ester einer Verbindung vorliegt, die durch Kochen mit Lauge unter Bildung von zwei sauren Gruppen aufgespalten wird.

Zusammenfassung:

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen ist folgendes:

1. Aus *D. elatum* sind neue Basen isoliert worden, über die einige Angaben gemacht werden.
2. In *D. Staphisagria* überwiegt bei weitem das Delphinin; außer diesem und Delphinin kommt eine weitere kristallisierbare Base in sehr kleiner Menge vor. Die Analyse des Delphinins bestätigt die Formel $C_{24}H_{17}NO_9$.
3. Ermittlung der Polarisierung und Refraktion des Delphinins.
4. Abspaltung von 19% Benzoesäure durch Hydrolyse aus dem Delphinin; keine Oximbildung mit Hydroxylamin.
5. Oxydative Spaltung des Delphinins, welche ergibt:
 - a) eine neue Substanz vom Schmp. 214⁰ in 34%iger Ausbeute,
 - b) Abspaltung von Kohlendioxyd,
 - c) wahrscheinliches Auftreten von Essigsäure und einer oder mehrerer höherer Fettsäuren (?).
6. Bei Weiterbehandlung des Oxydationsproduktes „X 214⁰“:
 - a) Abspaltung von 21% Benzoesäure durch Hydrolyse, damit der Beweis des Vorhandenseins einer Benzoylgruppe im Molekül,
 - b) Auffinden von Vanillin beim Behandeln mit Kalilauge,
 - c) Vorhandensein von 3 oder 4 Methoxygruppen,
 - d) Salzbildungs- und Methylierungsversuche verlaufen negativ infolge wahrscheinlicher Veränderung am Stickstoffatom,
 - e) Ermittlung der Polarisierung und Refraktion von „X 214⁰“.

Zum Schlusse mag noch erwähnt werden, daß bei einem Versuch der Zinkstaubdestillation des Delphinins, der vorläufig nur mit einem geringen Rest noch vorhandenen Materials ausgeführt werden konnte, Trimethylamin (Geruch) und Pyridin (Geruch, Quecksilberverbindung) erkannt werden konnten.