

75
37

BEITRAEGE
ZUR
KENNTNISS DES LYCACONITINS.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES GRADES

EINES

MAGISTERS DER PHARMACIE

VERFASST UND MIT BEWILLIGUNG

EINER HOCHVERORDNETEN MEDICINISCHEN FACULTAET

DER KAISERLICHEN UNIVERSITAET ZU DORPAT

ZUR OEFFENTLICHEN VERTHEIDIGUNG BESTIMMT

VON

EMIL DOHRMANN

AUS GURLAND.

ORDENTLICHE OPPONENTEN:

PRIVATDOC. DR. F. KRUEGER. — DOC. MAG. E. MASING. —

PROF. DR. G. DRAGENDORFF.



DORPAT.
SCHNAKENBURG'S BUCHDRUCKEREI.
1888.



Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Referent: Professor Dr. G. Dragendorff.

Dorpat, den 7. Mai 1888.

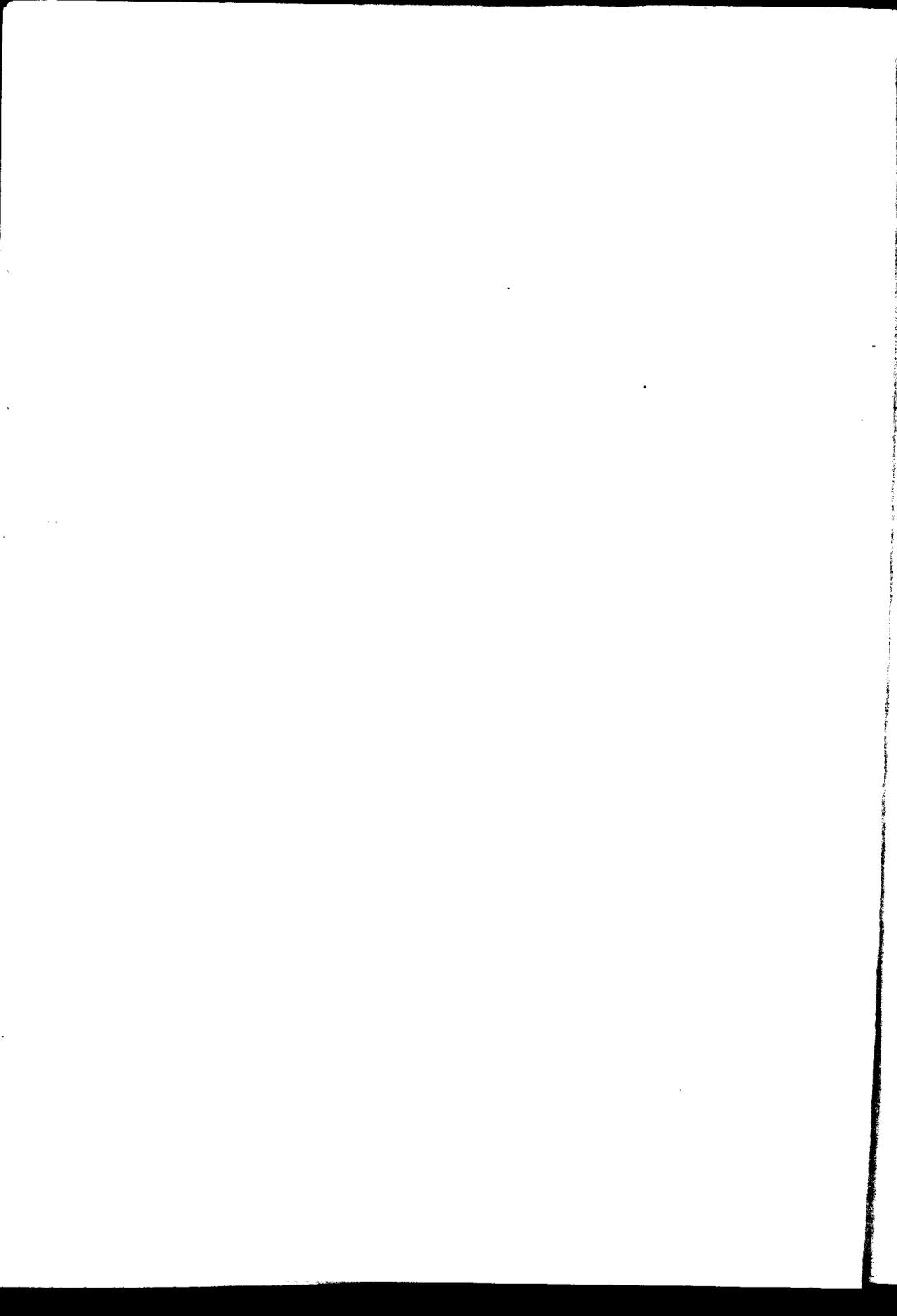
No. 157.

Prodecan: **Dragendorff.**

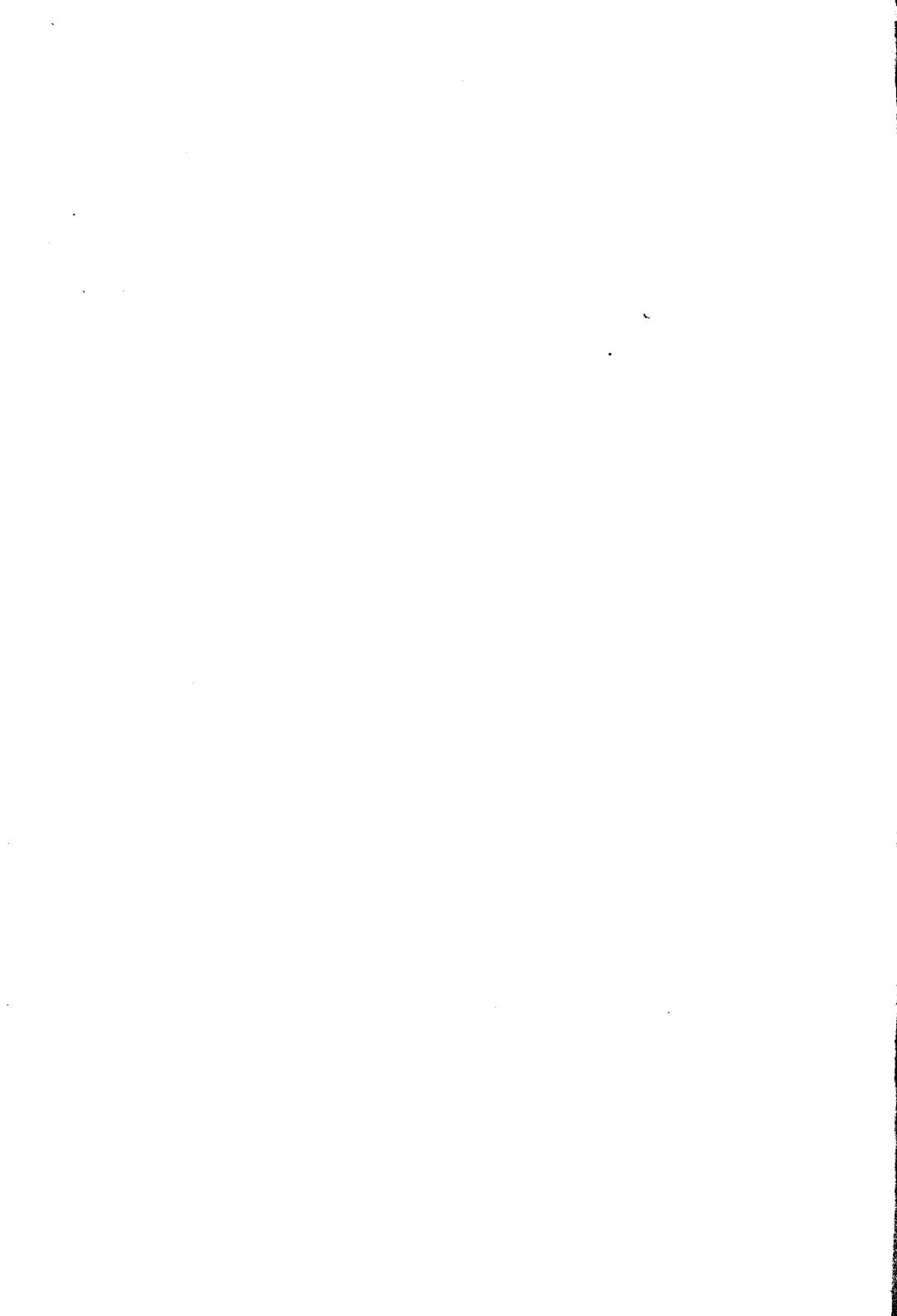
MEINER MUTTER

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.



Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff für die gütige Anweisung und Unterstützung bei vorliegender Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.



Anregung zu vorliegender Arbeit gaben die von Herrn Prof. Dragendorff und von Spohn 1884 angestellten Untersuchungen über die Alcaloide des *Aconitum Lycoctonum*. Die genannten Forscher haben erwiesen, dass die Resultate der Hübschmann'schen Arbeit über diesen Gegenstand nicht völlig zutreffend sind.

Es war daher von Interesse, dies Thema weiter zu bearbeiten.

Ueber die eine Base des *Aconitum Lycoctonum*, das „Myoctonin“, hat Einberg Studien angestellt und seine Ergebnisse zu Ende des vergangenen Jahres publicirt.

Ich habe auf den Wunsch von Prof. Dragendorff die zweite Base, das „Lycaconitin“, einer erneuten Prüfung unterworfen ¹⁾. Meine Aufgabe war es, den für die Aconitbasen ungewöhnlich hoch ge-

1) Dieselbe wurde aus demselben Material wie Einbergs Myoctonin dargestellt. Die erforderlichen Wurzeln sind von Prof. Dragendorff aus derselben Gegend bezogen worden, in welcher er früher den zu seiner Untersuchung verbrauchten gelben Sturmhut hat sammeln lassen.

fundenen Stickstoffgehalt zu kontrolliren, wozu ich mir das Alcaloid in möglichst reiner Form darzustellen hatte. Auch sollten die Zersetzungsprodukte der Base, soweit es das Material erlaubte, näher studirt werden.

Die leichte Zersetzlichkeit des Lycaconitins besonders berücksichtigend, ist die früher benutzte Darstellungs- und Reinigungsmethode von mir etwas modificirt worden.

Bei den Zersetzungsprodukten habe ich überall, wo das Material es nur irgend gestattete, Elementaranalysen ausgeführt, damit für spätere Arbeiten ein Anhalt gegeben ist zu entscheiden, ob die entstehenden Spaltungsprodukte, mit den von mir gewonnenen, übereinstimmen.

Da das Lycaconitin und dessen basische Zersetzungsprodukte, mit Ausnahme des Lycaconins, welches sich mit Chlorwasser roth färbt, nur beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure und alcoholischer Kalilauge eine brauchbare Farbenreaction geben und diese wieder bei allen gleich ausfällt, so ist wol die Ermittlung der procentischen Zusammensetzung, hier das einzige mit Erfolg anwendbare Mittel, um über die Identität der Spaltungsprodukte zu entscheiden. Bevor ich zu meiner Arbeit übergehe, sei es mir gestattet die einschlägige Litteratur in Kürze wiederzugeben.

Geschichtliches.

Soviel aus der mir zugänglichen Litteratur hervorgeht, ist Hübschmann der erste gewesen, der die Knollen von *Aconitum Lycoctonum* einer chemischen Untersuchung unterzogen hat.

Im Jahre 1865 veröffentlichte derselbe¹⁾ seine mit den Rhizomen und Wurzeln des gelbblühenden Eisenhuts ausgeführten Arbeiten. Er gelangt dabei zu dem Resultate, dass die genannte Varietät der Aconitpflanzen nicht Aconitin, wohl aber zwei andere Basen enthalte, für welche er die Bezeichnungen „Acolyctin“ und „Lycoctonin“ in Vorschlag bringt.

Zur Darstellung der genannten Alcaloide benutzt Hübschmann mit einigen Modificationen, die von Geiger und Hesse zur Gewinnung des Aconitins angewandte Methode.

Die zerstoßenen Wurzeln und Rhizome wurden mit Weingeist extrahirt, der Auszug wurde, bevor er durch Destillation von Alcohol befreit war, erst mit Kalk, dann mit Schwefelsäure behandelt. Der beim

1) Wittstein's Vierteljahresschrift für prakt. Pharmacie. Bd. XV. pag. 22. (1866). Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie Jg. 1865, pag. 269.

Abdestilliren des Alcohols erhaltene Rückstand wird mit Wasser versetzt, vom ausgeschiedenen Harz getrennt, durch Thierkohle entfärbt und unter Zusatz von Natriumcarbonat im Ueberschuss zur Trockene gebracht.

Der zerriebene Trockenrückstand wurde dann mit Chloroform oder wasserfreiem Alcohol ausgezogen, der Auszug filtrirt, mit wenig Wasser versetzt, zum Syrup verdunstet und letzterer solange mit Aether behandelt, bis er noch etwas aufnahm.

Der in Aether übergegangene Antheil hinterblieb beim Verdunsten in mattweissen, warzigen Krystallen. Dieselben wiederholt mit Aether und Wasser gewaschen, stellen nach dem Trocknen das Lycoctonin dar.

Der in Aether unlösliche Antheil des obigen Auszuges, enthält das zweite „Acolyctin“ genannte Alcaloid. Für die in Aether lösliche Base giebt Hübschmann nachstehende Charakteristik.

Sie ist in Alcohol leicht, in Aether schwer und in Wasser wenig löslich. Die alcoholische, wie auch die wässerige Lösung bläuen Lackmus, neutralisiren Säuren und besitzen bitteren aber nicht scharfen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt das Lycoctonin erst und verbrennt dann ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es gelb gefärbt. Gerbsäure fällt die neutralen Salze weiss. Vom Acolyctin wird angegeben, dass es ein weisses amorphes Pulver sei, welches sich in Wasser, Alcohol und Chloroform leicht, in Aether sehr schwer löst.

In einer späteren Mittheilung¹⁾ giebt Hübsch-

1) Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie Jg. 1867, pag. 405 und Wittstein's Vierteljahresschrift für pr. Pharmacie. Bd. 17, pag. 282 (1868).

mann an, dass das Acolyctin wahrscheinlich mit dem Napellin identisch sei.

Hübschmann selbst nennt seine Arbeit eine unvollkommene, und fügt gleich zu Anfang derselben die Bemerkung hinzu:

„Irrthum vorbehalten.“

Dass dieser Zusatz seine Berechtigung hat, haben die Untersuchungen von Dragendorff und Spohn ¹⁾, über diesen Gegenstand dargethan.

Flückiger ²⁾ hat 1870 mit Lycoctonin, welches er von Hübschmann erhalten, mehrere Versuche angestellt. 1873 hat Dragendorff ³⁾ ein käuflich erworbenes Lycoctonin untersucht und dabei im Wesentlichen mit Flückiger übereinstimmende Resultate erhalten.

Ueber die physiologische Wirkung des Lycoctonins sind von Klebs ⁴⁾, v. Schroff sen. ⁵⁾ und jun. ⁶⁾, von Buchheim und Eisenmenger ⁷⁾, sowie von Ott ⁸⁾, Untersuchungen ausgeführt worden.

Hier sei nur erwähnt, dass die citirten Autoren auch darin übereinstimmen, dass Lycoctonin bedeutend weniger toxisch wirkt, als Aconitin, im Uebrigen verweise ich auf die Originalabhandlungen. Wrigt und Luft ⁹⁾, die sich eingehender mit den Aconitbasen

1) Pharm. Zeitschrift für Russland Nr. 20—24 (1884).

2) Archiv f. Pharmacie. Bd. 192, pag. 197 (1870).

3) Pharm. Zeitschrift f. Russland, pag. 315 (1884).

4) Archiv d. Pharmacie, pag. 213 (1880).

5) Med. Jahrb. d. Ges. d. Aerzte in Wien. Jg. 1861. H. 2 u. 3.

6) Beitrag zur Kenntniss d. Aconitins. Wien 1871. Braumüller.

7) Ueber den Einfluss einiger Gifte auf die Zuckungcurve des Froschmuskels. Diss. Giessen 1869.

8) Philadelphia Med. Times. Bd. 6, pag. 25 (1875).

9) Pharm. Zeitschrift f. Russland, pag. 318 (1884).

beschäftigt haben, geben an, dass im Lycoctonin ein Gemenge von Pseudaconin mit mehr oder weniger unzersettem Nepalin vorgelegen habe und dass im Aconitum Lycoctonum sowohl Aconitin, als Nepalin vorhanden sein würden.

Um die sich vielfach widersprechenden Angaben, über die Bestandtheile des gelbblühenden Eisenhuts näher zu prüfen, unternahmen es Dragendorff und Spohn ¹⁾, die Knollen von Aconitum Lycoctonum einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Ihre Untersuchungen führen zu dem Schluss, dass die von Hübschmann gewonnenen Basen im Aconitum Lycoctonum nicht präformirt vorkämen, sondern als secundäre Produkte aufzufassen seien.

Nach Dragendorff gewann Hübschmann Lycoctonin, weil er die Auszüge mit Natriumcarbonat längere Zeit erhitzte.

Zur Isolirung der Alkaloide benutzten die genannten Forscher im Wesentlichen die von Duquesnel ²⁾ zur Darstellung von Aconitin angegebene Methode. Sie erschöpften die gepulverten Rhizome und Wurzeln mit weinsäurehaltigem Alcohol von 85—90 % Tr., destillirten den grössten Theil des Alcohol ab, versetzten den Rückstand mit Wasser, filtrirten das ausgeschiedene Harz ab und schüttelten das saure Filtrat zweimal mit Aether aus. Nachdem der Aether von der wässrigen Flüssigkeit abgeschieden, setzten sie der letzteren Natriumbicarbonat bis zur alkalischen Reaction zu und schüttelten sie darauf wiederholt mit Aether aus. Beim

1) a. a. O.

2) Analen d. Chem. u. Pharmacie. Bd. CLX. 341.

Verdunsten desselben, hinterblieb eine beträchtliche Menge einer gefärbten amorphen Pflanzenbase. Den Rest von Alcaloid, entzogen sie der wässerigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Chloroform.

Auch beim Verdunsten des abgetrennten Chloroforms resultirte eine reichliche Menge von amorphem in Aether unlöslichem Alcaloid.

Im Rückstande der Aetherextraction lag nicht das Hübschmann'sche Lycoponin, sondern ein neues Alcaloid das „Lycacocin“ vor. Der Chloroformauszug ergab gleichfalls eine bisher nicht untersuchte Base das „Myococin“. Da Prof. Dragendorff darüber im Zweifel war, ob diese, nur amorph erhaltene, Substanz schon eine einheitliche zu nennen sei, so hat im vergangenen Jahre Einberg¹⁾ sie einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Derselbe hat gefunden, dass der Chloroformauszug, nachdem ihm durch Behandeln mit Aether das beigemengte Lycacocin entzogen worden, noch zwei Alcaloide enthalte.

Dieselben lassen sich durch Benzol trennen, da das Myococin davon leicht, die andere Base dagegen fast garnicht gelöst wird.

Vom Myococin giebt Einberg an, dass es ein fast weisses, amorphes, bei 143,6° (corr.) schmelzendes Pulver ist, das sich in Amylalcohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, absol. Alcohol, Benzol, Methylalcohol und Essigäther fast in jedem Verhältniss löst. Das Löslichkeitsverhältniss in Wasser ist 1:41,8; in Aether 1:79,5 und in Petroläther 1:1459 gefunden worden.

1) Beiträge z. Kenntniss des Myococins. Diss. Dorpat 1887.



Das Myoctonin, wie auch die Salze desselben sind nur in amorphem Zustande erhalten. Die wässerigen Lösungen werden durch die allgemeinen Alcaloidreagentien gefällt. Durch die Elementaranalyse wurden in der bei 60° getrockneten Base 62,85 % Kohlenstoff, 7,26 % Wasserstoff und 3,65 % Stickstoff gefunden.

Das Myoctoningoldchlorid hinterliess beim Verbrennen 20,04 % Au, die Platinverbindung ergab 11,36 % Pt.

Die Formel ist zu $C_{40}H_{56}N_2O_{12}$ berechnet. Von den Substitutionsprodukten des Myoctonins ist das mit Brom, dargestellt worden. Bei der Analyse hat es sich als ein Dibrommyoctonin erwiesen.

Das Myoctonin wird beim Erhitzen mit der 20fachen Menge 4 % Natronlauge in einen gut krystallisirenden Körper (Lycoctonin) in Benzoessäure und amorphe Basen gespalten.

Von dem neu entdeckten Alcaloid giebt der Verfasser an, dass es ein gelbliches amorphes Pulver darstelle, welches sich in Wasser, Chloroform und Alcohol leicht, in Benzol und Aether schwer löst. Bei 80° getrocknet verliert es 4,59 % an Gewicht und schmilzt endlich, höher erhitzt, bei 138° (corr.). In der getrockneten Substanz wurden 60,45 % Kohlenstoff, 6,64 % H. und 5,13 % N. ermittelt.

Zum Schluss seiner Arbeit erklärt Einberg, er behalte es sich für seine weiteren Arbeiten über dies Thema vor, endgültig zu entscheiden, ob die zuletzt beschriebene Base als solche in den Wurzeln vorkomme, oder ob man es mit einem Zersetzungsprodukte des Myoctonins zu thun habe. — Mit dem Myoctonin, sowie mit zwei Zersetzungsprodukten der Alkaloide des Aconit. Lyc. dem „Lycoctonin“, und dem „Lycaconin“ sind von

Salmonowitz¹⁾ physiologische Versuche angestellt. Der Verfasser giebt an, dass die Zersetzungsprodukte weniger energisch wirken, als das Myoctonin und Lyeaconitin, sonst aber ähnliche Vergiftungserscheinungen hervorrufen.

Das durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Lyeaconitin wurde von Dragendorff und Spohn durch wiederholtes Ausschütteln mit wasser- und alkoholfreiem Aether gereinigt.

So behandelt, stellte es verrieben, ein hellgelbes Pulver dar, das sich in Wasser zu 0,76%, in Aether zu 8,75%, in absol. Alcohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast in jedem Verhältniss löst. Es schmilzt bei 111—114° und die erkaltete Schmelze wird, wenn mit Wasserdämpfen in Berührung gebracht, nicht krystallinisch. Beim Erhitzen auf 100° tritt eine chemische Veränderung ein.

Alle Lösungsmittel hinterlassen beim Verdunsten das Alcaloid als amorphe Masse; ein Gleiches lässt sich von den Salzen der Gold- und Platinverbindung sagen.

Das Lyeaconitin dreht nach rechts. In einer 10% alcoholischen Lösung wurde für $[\alpha]_D = + 31,5$, in einer wässerigen Lösung des Nitrats von gleicher Concentration wurde für $[\alpha]_D = 19,4^\circ$ beobachtet.

Die ausgeführten Elementaranalysen ergaben für die wasserfreie Base 67,4% Kohlenstoff, 7,1% Wasserstoff und 5,8% Stickstoff. In der Goldverbindung wurden im Mittel 22,41% Au, in der Platinverbindung 14,3% Pt. gefunden.

1) Beiträge zur Kenntniss der Alcaloide des Aconitum Lycoctonum. II. Myoctonin. Diss. Dorpat 1885.

Hieraus ist die Formel zu $C_{27}H_{34}N_2O_6$ berechnet. Von den Gruppenreagentien sind Jodjodkalium und Kaliumwismuthjodid als die Empfindlichsten angeführt. Dieselben rufen in einer Verdünnung von 1:1250 noch deutliche Niederschläge hervor.

Physiologische Versuche sind mit dem Lycaconitin im Laboratorium des hiesigen pharmaceutischen Instituts von Jacobowsky¹⁾ ausgeführt worden. Nach den bei verschiedenen Versuchsthieren angestellten Experimenten, kommt der Verfasser zu dem Schluss, dass das Lycaconitin ein dem Curare ähnlich wirkendes, energisches Gift sei. Aehnliches behauptet auch Salmowitz für Myoconin.

Bei der Darreichung per os, wird es vom Magen unvollständig resorbirt. Was ins Blut gelangt, wird rasch durch die Nieren, zum Theil auch durch den Darm abgeschieden. Bei subcutaner Injection, wird das Alcaloid sehr schnell ins Blut aufgenommen und zum Theil auch wieder rasch durch die Nieren und den Darm ausgeschieden. In beiden Fällen sammeln sich grössere Mengen der Base in der Leber an.

Es wirkt verstopfend und alterirt die Schleimhäute nicht.

Ferner sind von Jacobowsky auch Versuche über den forensisch-chemischen Nachweis des Lycaconitins angestellt. Zur Isolirung des Alcaloids aus Mischungen, ist die Dragendorff'sche Untersuchungsmethode insofern modificirt, dass die sauren wässerigen Auszüge durch Schütteln mit Petroläther, gereinigt werden und

1) Beiträge zur Kenntniss der Alcaloide des Aconitum Lycaconitum I. Lycaconitin. Diss. Dorpat 1884.

dann aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit, des Lycaconitin durch Benzol ausgeschüttelt wird. Bezüglich der Details verweise ich auf das Original.

Nach Dragendorff und Spohn zerfällt das Lycaconitin bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 100° , in Lycaconin, Lycoctoninsäure, ein amorphes Alkaloid, eine Säure und ein Harz. Wirkt 4% Natronlauge auf Lycaconitin ein, so wird es in eine gut krystallisirende, alkalisch reagirende Verbindung, Hü b s c h m a n n's Lycoctonin und in Lycoctoninsäure zerlegt.

Für das Lycoctonin wurde der Schmelzpunkt bei $90,3-91,8^{\circ}$ gefunden; es ist rechts drehend $[\alpha]_D = +46,4^{\circ}$.

Es löst sich in 247 Theilen Wasser von 15° , 4 Theilen Alcohol, 58,4 Th. Aether, 64,5 Th. Benzol und in ca. 3 Th. Chloroform. Durch die ausgeführten Analysen wurden gefunden an: Kohlenstoff 63,55%; Wasserstoff 9,11%, Stickstoff 5,45%. Beim Einäschern der Goldverbindung hinterblieben 26,89% Au.

Die Formel ist zu $C_{27}H_{47}N_2O_7$ berechnet.

Die Zusammensetzung der Lycoctoninsäure wurde vorläufig zu $C_{17}H_{18}N_2O_7$ angegeben. Gefunden sind 56,29% Kohlenstoff; 5,08% Wasserstoff u. 7,84% Stickstoff.

Für das Lycaconitinnitrat wurden in wässriger Lösung von gleicher Concentration für $[\alpha]_D = \frac{6,25 \cdot 1,29^1}{0,5 \cdot 0,625} = + 25,7^\circ$ gefunden.

Dass die Salze des Lycaconitins diffundiren, ist von Dragendorff und Spohn²⁾ gezeigt. Durch nachstehenden Versuch wurde ein Gleiches für die freie Base constatirt.

Es wurde eine Lösung von Lycaconitin in verdünntem Alcohol auf einen Dialysator gebracht und derselbe gleichfalls mit verdünntem Alcohol umgeben. Im Verlauf von 24 Stunden waren schon bedeutende Mengen des Alcaloides diffundirt. Beim Verdunsten des Dialysats verblieb auch hier das Lycaconitin vollständig amorph.

Absoluter Alcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen das Alcaloid fast in jedem Verhältniss.

Die Löslichkeitsbestimmungen mit Aether und Petroläther wurden in der Weise ausgeführt, dass die im Ueberschuss angewandte gepulverte Base 3 Tage hindurch bei häufigem Umschütteln mit dem Lösungsmittel in Berührung blieb. Aether nahm 6,1 % und Petroläther (Siedepunkt bei 40°) 0,07 % des Alcaloides auf.

Dragendorff giebt die Löslichkeit des Lycaconitins in Wasser zu 0,76 % an, fügt aber hinzu, dass bei längerer Berührung mit Wasser das Alcaloid reichlicher aufgenommen werde, was durch eine Zersetzung der Base bedingt sei.

1) $\alpha = 1,29$ (bei vier Einstellungen resp. — 1,37; 1,19; 1,23; 1,4).

2) a. a. O.

Ich wiederholte den Versuch und liess das Lycaconitin 8 Tage mit Wasser in Berührung. Es wurden 2,9 % der Base aufgenommen. Zu einem zweiten Versuch brachte ich 1 Theil des Alcaloides mit 20 Theilen Wasser zusammen und nach etwa 3 bis 4 Wochen hatte es sich vollständig gelöst. Die gelblich gefärbte Lösung reagirte nicht mehr alkalisch sondern deutlich sauer.

Durch die Resultate dieser Versuche, hat die Ansicht Dragendorffs über das Verhalten des Lycaconitins gegen Wasser ihre Bestätigung gefunden und dienen dieselben ferner als Erklärung, weshalb die bei den Sättigungsversuchen, sowie die bei den Analysen der Salze gefundenen Zahlen, mit den von der Formel verlangten, nicht gut übereinstimmen.

Gegen die allgemeinen Alcaloidgruppenreagentien zeigt das Lycaconitin folgendes Verhalten:

In einer Verdünnung von 1:3200 bewirken Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure Niederschläge, die auch nach 24stündigem Stehen nicht krystallinisch werden. Kaliumquecksilberjodid verursacht in obiger Verdünnung nur noch eine schwache Trübung. Kaliumcadmiumjodid, Bromkalium, Goldchlorid, Pikrinsäure, Platinchlorid, Gerbsäure geben erst mit concentrirterer Lösung Trübungen resp. Fällungen. Conc. Schwefelsäure löst das Lycaconitin farblos, nach einiger Zeit gelb werdend.

Conc. Schwefelsäure und Zucker färbt allmählich röthlichbraun (nicht charakteristisch). Wird das Alcaloid mit rauchender Salpetersäure bis zur Trockne eingedampft und mit 1—2 Tropfen einer alkoholischen Aetzkalilösung versetzt, so tritt eine dunkelrothe Färbung auf, die bald in ein schmutziges Braun übergeht.

M. Dittmar¹⁾ hat die interessante Beobachtung gemacht, dass beim Zusammenbringen einer Mischung aus Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure (Chlorjodlösung) mit Chinolin und Pyridin ein schwer löslicher gelber Körper abgeschieden wird. Bei Versuchen, die er mit einer grösseren Anzahl von Alcaloiden anstellte, erhielt er ähnliche Produkte. Der Verf. gelangt bei seiner Arbeit zu der Ansicht, dass die Chlorjodanlagerung bei den Alcaloiden durch den Stickstoff und die Art und Weise seiner Bindung bedingt wird, dass man also aus der Reaction den Pyridinkern in den Alcaloiden erkennen kann. Coffein und Theoboomin, die ja keinen Pyridinring enthalten, haben die Reaction nicht gegeben.

Wird eine Lösung des Lycaconitinhydrochlorats mit der von Dittmar angegebenen Chlorjodlösung gemischt, so entsteht augenblicklich ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen zu einer gelben Flüssigkeit auflöst, beim Erkalten sich in bräunlichen Flocken abscheidet. Von conc. Salzsäure wird der Niederschlag schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht gelöst.

Hieraus könnte man vielleicht schliessen, dass auch das Lycaconitin einen oder mehrere Pyridinkerne enthalte.

Zu den Elementar- und Stickstoffanalysen wurde das Lycaconitin bei 60—65° getrocknet. Eine höhere Temperatur war nicht anwendbar, da, wie schon erwähnt, bei 80° eine theilweise Zersetzung eintritt. Das bei 65° getrocknete Alcaloid erlitt einen Gewichtsverlust von 2,78%. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasser-

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band XVIII, p. 1612.

stoffs wurde die Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale im Sauerstoffstrome ausgeführt.

Es ergaben:

I.	0,2515 Grm. Alcaloid	0,605 Gr. CO ₂	und	0,1698 Gr. H ₂ O
	"	0,165 "	C	" 0,0189 " H.
	"	65,6 %	C	" 7,55 % H.
II.	0,244 Grm.	0,5895 Gr. CO ₂	"	0,1675 Gr. H ₂ O
	"	0,1607 "	C	" 0,0186 " H.
	"	65,86 %	C	" 7,62 % H.
III.	0,2892 Grm.	0,6965 Gr. CO ₂	"	0,1975 Gr. H ₂ O
	"	0,1899 "	C	" 0,0219 " H.
	"	65,66 %	C	" 7,57 % H.

Mittel 65,70 % C und 7,58 % H.

Der Stickstoff wurde nach der von Arnold¹⁾ modificirten Will-Varrentrapp'schen Methode bestimmt. Arnold lässt den Natronkalk mit unterschwefligsaurem und ameisensaurem Natron mischen. Zur Absorbition des Ammoniaks wurde Normal-Schwefelsäure in einem Varrentrapp'schen Kugelapparat vorgelegt und die überschüssige Säure mit $\frac{1}{5}$ Normal-Natronlauge zurücktitirt. (Indicator: Rosölsäure).

I. 0,291 Grm. Lycaconitin verbrauchten 0,75 Cc. Säure = 0,0105 Grm. oder 3,6 % N.

II. 0,2945 Grm. Lycaconitin verbrauchten 0,75 Cc. Säure = 0,0105 Grm. oder 3,56 % N.

Mittel 3,58 % N.

Um die Molekulargröße des Lycaconitins zu ermitteln, wurden die Gold- und Platin-Doppelchloride dargestellt und analysirt.

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft Bd. XVIII, pag. 806; Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie Bd. XXIV, p. 451.

Die Goldverbindung wurde durch Fällen des Lycconitinhydrochlorats mit Goldchlorid in geringem Ueberschuss erhalten. Der hierbei entstehende gelbe, voluminöse Niederschlag, wurde auf ein Filter mit Saugvorrichtung gesammelt und nur einmal mit Wasser nachgewaschen, da er sich darin relativ leicht löst. Das Golddoppelchlorid ist amorph und wird auch bei längerem Stehen unter Wasser nicht krystallinisch. Durch Anwendung von Wärme in wenig Wasser gelöst, scheidet es sich beim Erkalten als amorphes Pulver ab.

Bevor die Verbindung analysirt wurde, hatte sie 8—10 Tage im Vacuum über Schwefelsäure gestanden. Dieselbe verlor bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 2,5 % an Gewicht.

Beim Einäschern verblieben von

- I. 0,317 Grm. auf getrocknete Substanz berechnet =
0,3091 Grm. = 0,0635 Grm. oder 20,5 % Au.
- II. 0,397 Grm. auf getrocknete Substanz berechnet =
0,3877 Grm. = 0,0798 Grm. oder 20,5 % Au.
- III. Die Goldverbindung, in Alcohol gelöst, hinterblieb beim Verdunsten amorph. Bei 100° getrocknet und eingeäschert, hinterliess sie 19,4 % Au.

Mittel aus 3 Bestimmungen = 20,13 % Au.

Die Platinverbindung wurde gleich der Goldverbindung dargestellt, doch musste das Auswaschen hier ganz unterbleiben, da dieselbe sich noch leichter als die Goldverbindung in Wasser löst.

- I. 0,2 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung hinterliessen beim Glühen 0,024 Grm. oder 12,06 % Pt.
 - II. 0,069 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung hinterliessen beim Glühen 0,008 Grm. oder 11,99 % Pt.
- Mittel aus zwei Bestimmungen = 12,02 % Pt.

Aus den Resultaten, die bei den Elementaranalysen erhalten wurden, berechnet sich die Formel des Lycaconitins zu $C_{44}H_{60}N_2O_{12}$.

Gefunden:	Formel verlangt:
C. = 65,70 %	C. = 65,34 %
H. = 7,58 „	H. = 7,41 „
N. = 3,58 „	N. = 3,44 „
O. = 23,14 „	O. = 23,76 „

Die Goldverbindung des Lycaconitins von der Zusammensetzung $C_{44}H_{60}N_2O_{12}$, $HCl + AuCl_3$ verlangt aber nur 17,22 % Au, gefunden wurden 20,13 % Au.

Das Platinchloridchlorwasserstoff-Lycaconitin von der Formel $(C_{44}H_{60}N_2O_{12}HCl)_2 + PtCl_4$ verlangt 9,59 % Pt. es wurden 12,02 % Pt. gefunden.

Der zu hoch gefundene Gold- und Platiningehalt erklärt sich zum Theil aus den bei der Darstellung dieser Verbindungen angeführten Gründen und dann auch aus der überaus leichten Zersetzlichkeit der Base, was ich schon an einer anderen Stelle hervorgehoben habe.

Zur Ausführung der Sättigungsversuche wurde eine kleine Quantität des Lycaconitins mit Wasser verrieben und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Säure bis zur eben eintretenden sauren Reaction versetzt.

1,0 Lycaconitin verbrauchte 14,52 Ccm. $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure = 0,0522 Grm. HCl .

Ein Salz von der Formel $C_{44}H_{60}N_2O_{12}$, HCl verlangt = 0,0451 Grm. HCl .

1,0 Lycaconitin verbrauchte 13,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ Salpetersäure = 0,0856 Grm. HNO_3 .

Die Formel $C_{44}H_{60}N_2O_{12}$ verlangt 0,0779 Grm.

1,0 Alcaloid verbrauchte zur Sättigung 14,74 Cem. $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,0702 Grm. H_2SO_4 . Die Rechnung verlangt 0,0612 Grm. H_2SO_4 .

Zur Sättigung von 1,0 Alcaloid wurden 14,0 Cem. $\frac{1}{10}$ Oxalsäure = 0,0882 Grm. verbraucht. Die Theorie verlangt 0,0779 Grm. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Ausser den aufgezählten Salzen wurden noch das Hydrobromat, Tartrat, Phosphat und Arseniat durch Neutralisiren der Base mit den entsprechenden $\frac{1}{10}$ N-Säuren dargestellt.

Beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure hinterblieben die bisher genannten Salze vollständig amorph, auch das benzoe- und salicylsaure Lyaconitin konnten nicht in Krystallen erhalten werden.

In Alcohol, Chloroform, Benzol und Wasser sind die Salze, mit Ausnahme des Phosphats und Arseniats, leicht, in Aether dagegen schwer löslich. Dass man ein derartiges Verhalten benutzen kann, um das Alcaloid durch fractionirte Fällung zu reinigen, haben Dragendorff und Spohn mit dem Nitrat gezeigt.

Auch die meisten anderer Salze lassen sich in der Weise gewinnen, dass man die ätherische Lösung des Lyaconitins mit der betreffenden concentrirten Säure fällt.

Die durch Neutralisiren des Alcaloides mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure dargestellten Verbindungen wurden, nachdem sie 14 Tage im Vacuum über Schwefelsäure gestanden, bei 100° getrocknet und dann analysirt.

Der Gehalt an Chlor und Brom wurde durch Titriren mit salpetersaurem Silber nach Volhard ermittelt.

1. 0,2035 Grm. des getrockneten Chlorhydrats

(Gewichtsverlust 1,45 %) verbrauchten 2,25 Ccm. $\frac{1}{10}$ Silberlösung = 0,0079875 Grm. od. 3,92 % Cl.

II. 0,084 Grm. der getrockneten Verbindung verbrauchten 0,95 Ccm. $\frac{1}{10}$ Silberlösung = 0,0033725 Grm. oder 4,01 % Cl.

Im Mittel = 3,96 % Cl.

Die Formel verlangt 4,2 % Cl.

Das Lycaconitinhydrobromat verlor bei 100° getrocknet 2,66 % an Gewicht.

I. 0,1755 Grm. der getrockneten Verbindung verbrauchten 2,1 Ccm. $\frac{1}{10}$ Silberlösung = 0,0168 Grm. od. 9,11 % Br.

II. 0,201 Grm. verbrauchten 2,3 Ccm. $\frac{1}{10}$ Silberlösung = 0,0184 Grm. od. 9,15 % Br.

Mittel = 9,13 % Br.

Die Formel $C_{44}H_{60}N_2O_{12}$, HBr. verlangt 8,99 % Br.

In nicht zu verdünnten Lösungen der Lycaconitinsalze werden durch Bromwasser Niederschläge hervorgerufen.

Die Bromverbindung wurde zur Analyse durch Fällen einer wässerigen Lösung des Lycaconitinhydrochlorats mit überschüssigem Bromwasser dargestellt. Der entstandene dunkelgelbe Niederschlag wurde auf ein Saugfilter gebracht, mit Wasser einige Male ausgewaschen, durch Pressen zwischen Filtrirpapier möglichst von Feuchtigkeit befreit und auf 10—14 Tage im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Die Verbindung roch dann nicht mehr nach Brom. Um das Brom zu bestimmen, wurde die Verbindung mit der 40fachen Menge eines Gemisches aus Salpeter und Natriumcarbonat zusammengeschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst mit Salpetersäure angesäuert und nach Volhard titirt.

I. 0,1325 Grm. der Bromverbindung verbrauchten 2,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ Silberlösung = 0,0224 Grm. oder 16,9 % Br.

II. 0,1445 Grm. verbrauchten 3,0 Ccm. Silberlösung = 0,024 Grm. oder 16,6 % Br.

III. 0,1255 Grm. von einer zweiten, wie oben beschrieben dargestellten und behandelten Portion verbrauchten 2,55 Ccm. $\frac{1}{10}$ Silberlösung = 0,0204 Grm. oder 16,25 % Br.

Das Mittel aus 3 Bestimmungen = 16,61 % Br.

Eine Verbindung von der Formel $C_{44}H_{58}Br_2N_2O_{12}$ verlangt 16,58 % Br. Hiernach wäre der durch Fällen mit Bromwasser erhaltene Körper als ein Dibromlycaconitin anzusehen.

Wird das Dibromlycaconitin bei 80—85° getrocknet, so tritt eine Zersetzung ein, wobei sich das Brom zum Theil verflüchtigt und die Verbindung eine dunklere Färbung annimmt.

Analysen, die mit der getrockneten Substanz ausgeführt wurden, ergaben einmal 14,2 % Br., ein anderes Mal 12,5 % Br.

Da das Lycaconitin und Myoetonin in mehreren Fällen ein gleiches oder doch sehr ähnliches Verhalten zeigen, so will ich der Uebersichtlichkeit wegen die von Einberg und die von mir, für diese Basen und einige ihrer Verbindungen, ermittelten Daten nebeneinander stellen.

Myoetonin von Einberg	Lycaconitin von Dohrmann dargestellt und analysirt.
dargestellt und analysirt.	analysirt.

Gefunden im Mittel:

C = 62,85 %

C = 65,70 %

H 7,26 %
N 3,65 %

H 7,58 %
N 3,58 %

Golddoppelsalz

20,04 % Au

20,13 % Au

Platindoppelsalz

11,36 % Pt

11,99 % Pt

Bromwasserstoffverbindung

10,01 % Br

9,15 % Br

Chlorwasserstoffverbindung

5,0 % Cl

3,96 % Cl

Bromverbindung

16,5 % Br

16,61 % Br.

Beide Alcaloide lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Das spezifische Drehungsvermögen einer 10 % alcoholischen Lösung für den gelben Strahl D des Natriumlichtes:

Myoctonin

Lycaconitin

[a] D = + 29,52 °

[a] D = + 32,6 °

Schmelzpunkt

143,6 ° (corr.)

116,4 ° (corr.)

Aether löst:

1,2 %

6,1 %

Petroläther löst:

0,068 %

0,07 %

Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, absol. Alcohol lösen fast in jedem Verhältniss.

Die freien Basen, sowie deren Salze hinterbleiben, beim langsamen Verdunsten der Lösungsmittel, amorph.

Das Verhalten der Lycaconitins gegen verdünnte Natronlauge, Barytwasser, und Wasser.

A. Gegen verdünnte Natronlauge.

Wird Lycaconitin mit der 20 bis 25fachen Menge 5% Natronlauge $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde auf dem Dampfbade erwärmt, so geht das amorphe Alcaloid zum grössten Theil in nadelförmige Krystalle über, die schon mit unbewaffnetem Auge deutlich erkennbar sind.

Während die neu entstandene krystallinische Base sich abscheidet, bleiben die übrigen, zu gleicher Zeit gebildeten, Zersetzungsprodukte in Lösung.

Diese Umsetzung geht auch bei Zimmertemperatur vor sich, nur muss man dann die Natronlauge längere Zeit, ca. 8—10 Stunden, einwirken lassen.

Zu einem quantitativen Versuch wurden 2,0 (= 1,95 Trockensubstanz) des Lycaconitins mit 40 Grm. 5% Natronlauge $\frac{3}{4}$ Stunde auf dem Dampfbade erwärmt, die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Saugfilter gesammelt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Nachdem Trocknen über Schwefelsäure wogen dieselben 0,642 Grm.

Filtrat und Washwasser mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction versetzt, ergaben bei viermaligem Ausschütteln mit Aether 0,453 Grm. einer gelbbraun gefärbten Säure, die zum grossen Theil aus Krystalldrusen bestand.

Aus der vom Aether getrennten wässrigen Flüssigkeit konnten noch, nachdem sie mit Natronlauge alkalisch gemacht war, durch Aether 0,125 Grm. und durch Chloroform 0,355 Grm. Alcaloid isolirt werden.

Dass die bei der Behandlung des Lycaconitins mit Natronlauge gewonnene krystallinische Base mit dem Hübshmannschen Lycoctonin grosse Uebereinstimmung zeigt, haben schon Dragendorff und Spohn hervorgehoben.

Zur Darstellung der Alcaloide hat Hübshmann die Pflanzenauszüge, bevor er sie mit Aether und Chloroform behandelt, mit überschüssigem Natriumcarbonat zur Trockne verdampft. In letzterer Manipulation erblickt Dragendorff den Grund, warum Hübshmann nicht die in den Wurzeln präformirten Basen, sondern deren Zersetzungsprodukte gefunden hat.

Ich stellte einige diesbezügliche Versuche an, indem ich auf das Lycaconitin, erst bei Zimmertemperatur und dann bei 80—85°, eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat einwirken liess. Die Bildung des krystallinischen Zersetzungsproduktes ging bei Zimmertemperatur (17—18° C.) langsam, bei erhöhter Temperatur in ca. 8—12 Stunden vor sich.

Das Lycoctonin, wie es durch Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser erhalten wird, ist noch gelb gefärbt. Um es zu reinigen löste ich es in verdünntem Alcohol und stellte es im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren. Mit Ausnahme des äussersten gelbgefärbten Randes, bestand der Rückstand aus gut ausgebildeten völlig farblosen Krystallen. Der gefärbte Rand wurde von der übrigen Masse getrennt und durch

wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt.

Dieses Reinigungsverfahren verdient hier schon deshalb den Vorzug vor der Behandlung mit Thierkohle, weil dabei der Verlust an Material ein kleinerer ist.

Das reine bei 80° getrocknete Lycoctonin beginnt bei 95—96° zu schmelzen und ist bei 98,8° (corr.) vollständig geschmolzen.

Dragendorff und Spohn fanden den Schmelzpunkt bei 90,3—91,8°, Flückiger beim Hübemann'schen Lycoctonin bei 98°, Einberg bei dem aus Myoctonin dargestellten krystallinischen Zersetzungsprodukte bei 94,2° (corr.).

Löslichkeitsbestimmungen habe ich mit dem Lycoctonin nicht ausgeführt, da die von Dragendorff und Spohn, sowie die von Einberg ermittelten Daten übereinstimmen.

Ein Gewichtstheil Lycoctonin wird von 247—250 Gewichtstheilen Wasser, von 55,6 bis 58 Gewichtstheilen Aether, von 3,9 bis 4 Gewichtstheilen Alcohol, von 63 bis 64,5 Gewichtstheilen Benzol und von 3 bis 3,4 Gewichtstheilen Chloroform gelöst.

Die Lösungen des Lycoctonin reagiren alkalisch. Die Solutionen der Chlorwasserstoffverbindung werden durch die Dittmar'sche Chlorjodlösung¹⁾ gelb gefällt, der hellgelbe flockige Niederschlag löst sich leicht in heissem Wasser, beim Erkalten scheidet er sich in dunkelgelben Flocken ab.

Von den allgemeinen Alcaloidreagentien fällt Jodjodkalium das Alcaloid in einer Verdünnung von 1:8000.

1) a. a. O.

In Lösungen von 1:2000 wird das Lycoctonin durch Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid präcipitirt. In concentrirteren Lösungen werden auch durch Goldchlorid, Pikrinsäure, Platinchlorid und Gerbsäure Niederschläge hervorgerufen.

Kaliumquecksilberjodid und Bromwasser rufen in sehr stark verdünnten Lösungen keine momentan sichtbare Veränderung hervor, erst nach mehreren Stunden scheiden sich nadelförmige Krystalle ab. Weiter ist für die Base besonders charakteristisch, dass die beim Schmelzen derselben erhaltene amorphe, glasartige Masse, sobald sie mit Wasser oder Wasserdämpfen in Berührung gebracht ist, wieder krystallinisch wird. Hübschmann giebt an, dass sich das Lycoctonin mit concentrirter Schwefelsäure gelb färbt. Flückiger hat diese Reaction mit einem von Hübschmann erhaltenen Präparat nicht bekommen und nimmt an, dass der Entdecker das Lycoctonin später noch reiner dargestellt habe.

Beschränkt man sich bei der Reinigung des Lycoctonins nicht nur auf das Auswaschen mit Wasser und Aether, sondern krystallisirt das Alcaloid in der von mir angegebenen Weise um, so erhält man es in vorzüglich ausgebildeten Krystallnadeln.

Beim Uebergiessen des gereinigten Lycoctonins mit conc. Schwefelsäure konnte ich, selbst nach 36stündigem Stehen, keine Gelbfärbung wahrnehmen. Die Base färbt sich, mit rauchender Salpetersäure bis zur Trockne eingedampft, auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge gelbroth. Dieselbe Reaction geben aber auch alle übrigen Zersetzungsprodukte des Lycaconitins.

Im polarisirten Lichte sind die Krystalle doppelt brechend.

Gegen Natronlauge ist das Lycoctonin recht widerstandsfähig, was aus folgendem Versuch hervorgeht.

Eine kleine Quantität des Alcaloides wurde erst mit 5% Natronlauge 3 Stunden und dann mit 10% Lauge ca. 6 Stunden in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, gekocht. Vom Lycoctonin wurde hierbei nur ein kleiner Theil verändert, da nach dem Abfiltriren der Krystalle, aus der alkalischen Flüssigkeit durch Behandeln mit Aether und Chloroform nur Spuren einer harzigen Substanz entzogen werden konnten. Auch aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit konnte, durch Ausschütteln mit Aether, kein nennenswerther Rückstand erhalten werden.

Bei einem anderen Versuche, bei dem Lyeaconitin mit 4% Natronlauge, in einer zugeschmolzenen Glasröhre, bis zum Auftreten von Krystallen erwärmt wurde, waren nach 3 $\frac{1}{2}$ jährigem Stehen an einer Stelle, wo das Licht täglich einwirken konnte, die Krystalle des Lycoctonins vollständig verschwunden. Die mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzte Flüssigkeit, ergab beim Ausschütteln mit Aether einen reichlichen krystallinischen Rückstand, der zum grössten Theil aus Benzoesäure bestand. Mit Natronlauge alkalisch gemacht, konnten der Flüssigkeit durch Aether eine geringe Menge von Krystallen, durch Chloroform eine amorphe, alcaloidisch reagirende Substanz entzogen werden.

Zu den Elementaranalysen wurde das bei 80° getrocknete Lycoctonin benutzt. (Gewichtsverlust 3,37%.)

I.	0,181 G.	Alcal.	ergab.	0,4205 G.	CO ₂	u.	0,147 G.	H ₂ O.	
	"	"	"	0,1146 G.	C	"	0,0163 G.	H.	
	"	"	"	63,31 %	C	"	9,0 %	H.	
II.	0,1705 G.	"	"	0,395 G.	CO ₂	"	0,141 G.	H ₂ O.	
	"	"	"	0,1077 G.	C	"	0,0156 G.	H.	
	"	"	"	63,16 %	C	"	9,14 %	H.	
III.	0,148 G.	"	"	0,345 G.	CO ₂	"	0,119 G.	H ₂ O.	
	"	"	"	0,094 G.	C	"	0,0132 G.	H.	
	"	"	"	63,51 %	C	"	8,91 %	H.	
				Mittel	63,32 %	C.	"	9,01 %	H.
IV.	0,204 G.	Lycocotin	verbrauchten	0,43 Ccm.	Normal-				
					Schwefelsäure	=	0,00602 G.	oder 2,95 % N.	
V.	0,287 G.	Lycocotin	verbrauchten	0,63 Ccm.	Normal-				
					Schwefelsäure	=	0,00882 G.	oder 3,07 % N.	
					Mittel			3,01 % N.	

Die Goldverbindung wurde wie bei dem Lycocotin, durch Fällen des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Goldchlorid dargestellt.

Die Verbindung wurde zur Analyse, nachdem sie mehrere Tage über Schwefelsäure gestanden hatte, bei 80° getrocknet.

I.	0,0715 Grm.	des Golddoppelsalzes	hinterliessen	beim				
				Verbrennen	0,0175 Grm.	oder	24,64 %	Au.
II.	0,079 Grm.	hinterliessen	0,0195 Grm.	oder	25,0 %			Au.
III.	0,089 Grm.	hinterliessen	0,022 Grm.	oder	25,0 %			Au.
				Mittel	24,88 %			Au.

Aus den ermittelten Werthen würde sich die Formel des Lycaconitins zu C₂₄H₄₂NO₇ (aeq. = 456) berechnen.

Gefunden:	Formel verlangt:
C = 63,32 %	C = 63,15 %
H = 9,01 „	H = 9,19 „
N = 3,01 „	N = 3,07 „
O = 24,66 „	N = 24,56 „

Einberg hat in dem aus dem Myoctonin erhaltenen krystallinischen, bei 80° getrockneten, Zersetzungsprodukte gefunden:

65,83 % Kohlenstoff, 8,63 % Wasserstoff und 3,28 % Stickstoff. Beim Einäschern des getrockneten Golddoppelsalzes erhielt er 26,14 % Au.

Die Goldverbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{42}NO_7HCl + AuCl_3$ verlangt 24,59 % Au, — ich habe 24,88 % Au gefunden. Die Sättigungsversuche wurden in derselben Weise, wie es beim Lycaconitin angegeben ist, ausgeführt.

0,202 Grm. = 0,196 Grm. Trockensubstanz verbrauchten zur Sättigung 4,15 Ccm. $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure = 0,020335 Grm. H_2SO_4 .

Ein Salz von der Formel $(C_{24}H_{42}NO_7)_2, H_2SO_4$ verlangt 0,02106 Grm. H_2SO_4 .

0,202 Grm. auf getrocknete Substanz berechnet = 0,196 Grm. verbrauchten zur Neutralisation 4,19 Ccm. $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure = 0,01529 Grm.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{42}NO_7, HCl$ verlangt 0,01560 HCl.

Beim Verdunsten der wässerigen Lösungen hinterbleiben das Hydrochlorat, Sulfat und Acetat amorph, das Nitrat krystallinisch.

Die durch Aether aus saurer Lösung ausgeschüttelte Substanz besteht aus einer braunen amorphen

Masse, in welcher zahlreiche Krystalldrüsen eingebettet sind. Durch die Lassaigne'sche Probe wurde ein beträchtlicher Stickstoffgehalt constatirt.

Löst man etwas von der Substanz in Alcohol oder Aether, so lässt sich eine schöne Fluorescenz in Blau wahrnehmen.

In einer wässerigen Lösung werden durch Jodjodkalium, Phosphormolybdansäure, Kaliumwismuthjodid und Phosphorwolframsäure schwache Trübungen hervorgerufen.

Wird der Rückstand der sauren Aetherauscheidung einige Tage über Schwefelsäure aufbewahrt, so effloresciren aus demselben ziemlich reichlich farblose nadelförmige Krystalle und es lässt sich zugleich ein eigenthümlicher, etwas an Essigsäure erinnernder, Geruch wahrnehmen.

Um die Substanz auf flüchtige Säure zu prüfen, wurde sie allmählig bis auf 150° erhitzt. Schon unterhalb dieser Temperatur begann eine lebhafte Sublimation. Das aus langen glänzenden Nadeln bestehende Sublimat erwies sich als Benzoesäure. Dass beim Erhitzen von Myoctonin mit Natronlauge gleichfalls Benzoesäure als Zersetzungsprodukt auftritt, hat Einberg in seiner Schrift besonders hervorgehoben.

Die durch Erhitzen von Benzoesäure befreite Substanz wurde wiederholt mit heissem Wasser behandelt und dadurch zum grössten Theil in Lösung gebracht. Die gelb gefärbte, sauer reagirende Lösung wurde mit frisch ausgeglühter Thierkohle entfärbt u. über Schwefelsäure gestellt.

Die nach einigen Tagen abgeschiedenen hellgelben Krystalle wurden von der überstehenden Mutterlange getrennt, bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0,161 Grm. der getrockneten Substanz ergaben 0,343 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O , daraus berechnen sich 0,092 Grm. C und 0,0084 Grm. H. Die getrocknete Substanz enthielt demnach 57,76% C und 5,21 % H.

II. 0,206 Grm. der getrockneten Säure verbrauchten 0,16 Ccm. Normal-Schwefelsäure = 0,0024 Grm. oder 1,08 % N.

Durch den so niedrig gefundenen Stickstoffgehalt ist die Annahme, dass der beschriebene Körper Lycoctoninsäure sei, ausgeschlossen. Bei der leichten Zersetzlichkeit dieser Säure, ist es durchaus nicht unwahrscheinlich, dass bei der Reinigung sich die etwa vorhandene Lycoctoninsäure zum grössten Theil zersetzt hat. Dass die Lycoctoninsäure, beim Behandeln des Lycaconitins mit Alkalien gewonnen werden kann, so wie dass dieselbe recht leicht zersetzlich ist, werde ich bei meinen später anzuführenden Versuchen zeigen.

Der, beim Behandeln des Sublimationsrückstandes mit heissem Wasser, zurückbleibende braune harzige Körper, wird von Wasser und verdünnten Säuren fast gar nicht, von Benzol, Chloroform, Alcohol und Aether leicht und mit schöner Fluorescenz in Blau gelöst. Auch von verdünnter Natronlauge wird er leicht aufgenommen, doch fluorescirt die Lösung nicht.

Der durch Ausschütteln mit Aether, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit, gewonnene alkaloidische Körper reagirt gegen Lackmus, Rosölsäure und Phenolphthalein alkalisch.

In Chloroform, Benzol, Amylalcohol und säurehaltigem Wasser ist die Base leicht, in reinem Wasser

schwerer löslich, von Petroläther wird fast nichts in Lösung gebracht.

In wässrigen Solutionen (1:500) bewirken Jodkalium, Kaliumwismuthjodid und Phosphorwolframsäure Niederschläge. Gerbsäure, Goldchlorid, sowie die meisten anderen Alcaloidgruppenreagentien geben in Verdünnungen von 1:100 Fällungen.

Die durch Ausschütteln gewonnene farblose, amorphe Base wurde zur Analyse bei 80° getrocknet. (Gewichtsverlust = 1,2 %)

I.	0,1515 G.	Subst. ergab.	0,3318 G. CO ₂	u.	0,117 G. H ₂ O
	"	"	0,0904 G. C.	"	0,013 G. H.
	"	"	59,67 % C.	"	8,58 % H.
II.	0,135 G.	"	0,288 G. CO ₂	"	0,110 G. H ₂ O
	"	"	0,0785 G. C.	"	0,0122 G. H.
	"	"	58,14 % C.	"	9,03 % H.

Mittel: 58,9 % C. und 8,8 % H.

III. 0,135 Grm. Substanz verbrauchten 0,24 Cem. Normal-Schwefelsäure = 0,00336 Gr. oder 2,48 % N.

Aus den Resultaten dieser Analysen würde sich die Formel zu C₂₈H₅₀NO₁₀ berechnen.

Gefunden:

C. = 58,9 %

H. = 8,8 "

N. = 2,48 "

O. = 29,82 "

Die Formel verlangt:

C. = 60,00 %

H. = 8,9 "

N. = 2,5 "

N. = 28,5 "

Die durch Ausschütteln mit Chloroform aus der alkalischen Flüssigkeit gewonnene Base war dunkel gefärbt. Um dieselbe zu reinigen, wurde sie in Wasser gelöst, von den wenigen ungelöst gebliebenen Antheilen durch Filtriren getrennt, und mit frisch ausgeglühter Thierkohle entfärbt.

Die Lösung wurde erst bei Anwendung gelinder Wärme concentrirt und dann durch Aufbewahren über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

Das so gereinigte Alcaloid stellte ein hellgelbes amorphes Pulver dar, das Lackmus bläut und Rosölsäure röthet, auf Phenolphthalein zeigt es keine Einwirkung.

Von Benzol, Chloroform und Amylalcobol wird es leicht, von Aether und besonders Petroläther wird es wenig gelöst. In wässerigen Lösungen der Base entstehen auf Zusatz von Jodjodkalium, Phosphorwolfram- und Phosphormolyldänsäure noch in Verdünnungen von 1 : 5000 nach einigen Minuten Trübungen. Lösungen im Verhältniss von 1 : 100 werden durch Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid und Kaliumquecksilberjodid gefällt, nicht aber von Platinchlorid, Brombromkalium Pikrinsäure und Gerbsäure.

Die folgenden Analysen sind mit der bei 70—75° getrockneten Base ausgeführt. (Gewichtsverlust 5,5%).

I.	0,1515 G. Subst.	ergab.	0,2995 G. CO ₂	u.	0,099 G. H ₂ O
	"	"	0,08168 G. C.	"	0,011 G. H.
	"	"	53,91 % C.	"	7,26 % H.
II.	0,1735 G.	"	0,344 G. CO ₂	"	0,110 G. H ₂ O
	"	"	0,0938 G. C.	"	0,0122 G. H.
	"	"	54,06 % C.	"	7,04 % H.

Mittel: 53,98 % C und 7,15 % H.

III. 0,2 G. der Base verbrauchten 0,44 Ccm. Normal-Schwefelsäure = 0,00616 G. oder 3,08 % N.

Aus diesen Angaben lässt sich die Formel zu C₂₀H₃₃NO₁₀ berechnen:

Gefunden:

C. = 53,98 %

Die Formel verlangt:

C. = 53,69 %

Gefunden:	Die Formel verlangt:
H. = 7,15 %	H. = 7,38 %
N. = 3,08 „	N. = 3,13 „
O. = 35,79 „	O. = 35,79 „

Das eben beschriebene Zersetzungsprodukt zeigt mit dem Hübschmann'schen Acolyetin sowohl in seinem chemischen als auch physikalischen Verhalten vieles Uebereinstimmende.

B. Gegen Barytwasser.

Um das Verhalten des Lycaconitins gegen Barytwasser zu untersuchen, wurde es mit wechselnden Mengen desselben verschiedenen Temperaturen ausgesetzt.

I. 1,0 Lycaconitin wurde mit 20,0 Barytwasser in einer Glasröhre eingeschmolzen und nachdem es sich gelöst hatte, was im Verlauf von 10—15 Minuten geschah, einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Nach einer halben Stunde hatten sich reichlich Krystalle ausgeschieden, die sich bei weiterem halbstündigem Erhitzen nicht zu vermehren schienen.

II. Zu einem zweiten Versuche wurde 1,0 Lycaconitin mit 10,0 Barytwasser in einer Glasröhre eingeschmolzen, nach erfolgter Lösung, in Wasser von 60° gebracht und von dem Zeitpunkt an, wo sich Krystalle auszuschcheiden begannen, noch 15 Minuten bei derselben Temperatur stehen gelassen.

Erwärmt man nicht, so tritt das krystallinische Zersetzungsprodukt auch nach 36 stündigem Stehen nicht auf.

Anders verhält sich das Myoetonin¹⁾, denn da scheiden sich, nach erfolgter Lösung des Alcaloides in dem Barytwasser, bei häufigem Umschütteln auch ohne Anwendung von Wärme nach ca. $\frac{3}{4}$ —1 Stunde Krystalle aus.

Nachdem die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt waren, extrahirte ich die Flüssigkeit erst mit Aether und dann mit Chloroform. Die von Chloroform befreite wässrige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und in gleicher Weise, wie es bei der alkalischen Lösung angegeben, behandelt.

Zur besseren Uebersicht stelle ich die Resultate der beiden Versuche nebeneinander:

I.	II.
1,0 Lyeaconitin (= 0,96 Trockensubstanz) mit 20,0 Barytwasser 1 Stunde auf 100° erhitzt.	1,0 Lyeaconitin (= 0,96 Trockensubstanz) mit 10,0 Barytwasser 15 Minuten auf 60° erhitzt.
Abfiltrirte Krystalle = 0,206	0,218
Alkalisch Aether = 0,141	0,149
„ Chlorof. = 0,232	0,190
Sauer Aether = 0,212	0,252
„ Chloroform = 0,021	0,119
0,812	0,928

Ein dritter Versuch, zu welchem 1,0 Alcaloid mit 20,0 Barytwasser $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erhitzt wurde, ergab ein ähnliches Resultat wie I.

Die abfiltrirten Krystalle waren gelblich gefärbt und erschienen unter dem Mikroskop als ein Gemisch aus Krystallnadeln und rhombischen Platten. Gereinigt

1) Von Einberg beobachtet.

wurden dieselben nach der beim Lycoctonin angegebenen Methode.

Dass die durch Einwirkung von Barytwasser auf Lycaconitin entstandene krystallinische Base, mit der durch Natronlauge gewonnenen identisch ist, geht aus dem übereinstimmenden Verhalten gegen die allgemeinen Gruppenreagentien hervor. Das Verhalten von Bromwasser und Kaliumquecksilberjodid gegen Lycoctonin ist ja besonders charakteristisch.

Als weiterer Beleg für die Identität der beiden krystallinischen Basen dienen die ausgeführten Elementaranalysen. Es wurden gefunden 63,3% Kohlenstoff; 9,0% Wasserstoff; 3% Stickstoff.

Der Schmelzpunkt wurde bei 99,5 (corr.) ermittelt.

Das durch Ausschütteln mit Aether aus der alkalisch reagirenden Flüssigkeit gewonnene Alcaloid, ist in heissem Wasser, Benzol, Amylalcohol, Chloroform und Alcohol leicht, in Petroläther schwer löslich.

Die wässrige Lösung bläut Lackmus, röthet Rosolsäure und Phenolphthalein. Durch die allgemeinen Alcaloidreagentien wird die Base, aus nicht zu verdünnten Lösungen, gefällt. Das amorphe, farblose Alcaloid beginnt bei ca. 80° zu schmelzen und ist bei 89° (corr.) vollständig geschmolzen.

Bei 80° getrocknet, verlor die Base 2,1% an Gewicht.

I. 0,11 Grm. der getrockneten Substanz ergaben 0,263 Grm. CO₂ und 0,099 H₂O. Daraus berechnen sich 0,0717 Grm. C. und 0,011 H. Die getrocknete Substanz enthielt demnach 65,18% C. und 10% H.

II. 0,226 Grm. der getrockneten Substanz verbrauchten 0,46 Cem. Normal-Schwefelsäure = 0,00644 Grm. oder 2,8% N.

Das der alkalisch reagirenden Flüssigkeit durch Chloroform entzogene Alcaloid ist amorph und gelblich gefärbt. Es reagirt alkalisch und wird aus seinen wässrigen Lösungen durch die Alcaloidreagentien gefällt. Von letzteren erwiesen sich Platinchlorid und Gerbsäure als wenig empfindlich, da sie in einer 1 : 100 bereiteten Lösung keine Trübung verursachten.

Von Chloroform, Amylalcohol, Alcohol und Wasser wird die Base leicht, von Schwefelkohlenstoff etwas schwieriger, von Aether und Petroläther sehr wenig gelöst.

Bei 80° getrocknet, erlitt die Base einen Gewichtsverlust von 2,2%. Der Schmelzpunkt wurde bei 106,8° gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen).

I. 0,1535 Grm. der getrockneten Base ergaben 0,3582 Grm. CO₂ und 0,129 Grm. H₂O, daraus berechnen sich 0,0976 Grm. C und 0,0143 Grm. H. Die getrocknete Base enthält demnach 63,58% C und 9,31% H.

II. 0,245 Grm. der getrockneten Base verbrauchten 0,46 Ccm. Normal-Schwefelsäure = 0,00644 Grm. oder 2,62% N.

Die nach der Zersetzung mit Barytwasser erhaltene saure Aetherausschüttelung, war, je nach der angewandten Menge von Barytwasser und der dabei benutzten Temperatur, verschieden beschaffen.

Die bei Versuch I erhaltene Flüssigkeit war stark gelb gefärbt und ertheilte den Ausschüttelungsflüssigkeiten eine deutlich wahrnehmbare Fluorescenz.

Der Rückstand der sauren Aetherextraction bestand, unmittelbar nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, aus einer krystallinischen Substanz, die nur am Rande ge-

färbt war. Doch hatte schon nach 24stündigem Stehen die ganze Masse eine bräunlich-rothe Färbung angenommen.

Dieses gefärbte Zersetzungsprodukt verhält sich der durch Zersetzen mit Natronlauge gewonnenen sauer reagirenden Substanz ganz ähnlich. Wird es auf 120 bis 140° erhitzt, so sublimirt Benzoessäure über. Uebergiesst man den gefärbten Rückstand mit Chlorwasser, so tritt eine schöne rothe Färbung auf, die nach 15—20 Minuten in ein schmutziges Braun übergeht. Die bei Versuch II erhaltene Lösung war weniger gefärbt als bei I, auch konnte bei der Aetherausschüttelung keine Fluorescenz wahrgenommen werden.

Die durch Behandeln mit Aether aus der sauren Flüssigkeit gewonnene Substanz, bestand aus farblosen Krystallen, die auch nach mehrwöchentlichem Stehen sich nicht dunkler färbten. Bei 3 bis 4stündigem Erhitzen auf 160° sublimirte nichts von der Säure über und mit Chlorwasser verrieben, trat keine Rothfärbung ein. Die wässrige Lösung reagirte stark sauer und wurde durch Brombromkalium gefällt. Auf Zusatz von Jodjodkalium, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid und Phosphormolybdänsäure entstanden weder Fällungen noch Trübungen.

In Chloroform, Benzol und Petroläther ist die Säure sehr schwer löslich. Auch wird sie von kaltem Wasser nur wenig, dagegen reichlich von Alcohol, Aether und kochendem Wasser aufgenommen. Beim Verdunsten der Lösungsmittel hinterbleibt die Säure in farblosen Krystallen.

Der Schmelzpunkt wurde bei 161° gefunden. Die beim Verdunsten der Aetherlösung erhaltenen Krystalle erlitten, bei 100° getrocknet, keinen Gewichtsverlust.

Da diese zuletzt besprochene Säure, mit der von Dragendorff entdeckten Lycoctoninsäure, viel Uebereinstimmendes hat, so halte ich sie für identisch mit derselben.

Um über die Zusammensetzung Aufschluss zu erlangen führte ich nachfolgende Analysen aus:

- I. 0,151 Grm. d. Säure ergab. 0,315 G. CO₂ u. 0,0725 G. H₂
 " " " 0,0859 G. C u. 0,008 G. H
 " " " 56,88 % C u. 5,29 % H.
 II. 0,178 Grm. d. Säure ergab. 0,2585 G. CO₂ u. 0,059 G. H₂
 " " " 0,0705 G. C u. 0,0065 G. H
 " " " 56,62 % C u. 5,22 % H.
 Mittel = 56,75 % C und 5,25 % H.

III. 0,178 Grm. verbrauchten 0,4 Ccm. Normal-Schwefelsäure = 0,0056 Grm. oder 3,14 % N.

Eine zweite Stickstoffanalyse konnte ich nicht ausführen, da es mir an Material mangelte.

Aus den Resultaten der angeführten Analysen würde sich die Formel zu C₂₁H₂₃NO₁₀, die ich nur als eine vorläufige betrachte, berechnen.

Gefunden:	Die Formel verlangt:
C = 56,75 %	C = 56,12 %
H = 5,25 „	H = 5,12 „
N = 3,14 „	N = 3,11 „
O = 34,86 „	O = 35,63 „

0,03 Grm. Lycoctoninsäure verbrauchten zur Sättigung 3,86 Ccm. $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge.

C. Gegen Wasser.

Dass, das Lycaconitin bei längerer Berührung mit Wasser von 15—20°, ziemlich reichlich gelöst wird und

dass dabei die anfangs deutlich erkennbare alkalische Reaction in eine saure übergeht, habe ich schon a. a. O. betont. Erhitzt man eine so bereitete Lösung einige Tage auf 100° , so färbt sich dieselbe dunkler und zugleich wird ein harziger Körper abgeschieden, der sich an die Wandungen des Gefässes festsetzt.

Der Vorgang ist derselbe, wenn man das Lycacotin in Wasser fein vertheilt und es gleich, ohne erst die eintretende Lösung abzuwarten, einer Temperatur von 100° aussetzt.

Zu einem quantitativen Versuche wurde 1,0 Lycacotin mit 20,0 destillirtem Wasser in einer Glasröhre eingeschmolzen und bis zur vollständigen Lösung der Base bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann ca. 60 Stunden auf $90-100^{\circ}$ erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre, konnte ich das Entweichen irgendwelcher gasförmigen Zersetzungsprodukte nicht beobachten.

Die saure gelbliche Flüssigkeit wurde von dem ausgeschiedenen harzartigen Körper getrennt, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und viermal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben 0,066 Grm. einer gefärbten Substanz.

Die vom Aether befreite wässrige Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und viermal mit Aether und dreimal mit Chloroform extrahirt.

Der Rückstand der Aetherausschüttelung betrug 0,338 Grm. Beim Verdunsten des Chloroformauszuges resultirten 0,216 Grm. einer gefärbten Base. Der an den Glaswänden haftende Rückstand wurde in Chloroform gelöst und betrug nach dem Trocknen 0,096 Grm.

Die nach der Spaltung des Alcaloides gewonnene saure Ausschüttelung besass eine bräunlichrothe Farbe

und reagirte sauer. In der gefärbten Grundsubstanz waren zahlreiche Krystalldrüsen eingebettet, von den ein Theil beim Erhitzen auf 150° sublimirte.

Der gefärbte Körper, sowie er nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen war, enthielt Stickstoff und färbte sich, mit Chlorwasser übergossen, schön roth, doch hielt diese Färbung nur eine kurze Zeit ca. 10—20 Minuten an und ging dann in ein schmutziges Braun über. Die durch Alcohol, Aether und Chloroform erzielten Lösungen fluorescirten in Blau.

Das aus der alkalischen Lösung durch Aether isolirbare Alcaloid, von Dragendorff „Lycaconin“ genannt, verbleibt nach dem Verdunsten des Aethers zum grössten Theil krystallinisch. Es bläut Lackmus und röthet Rosolsäure. In Amylalcohol und 95% Alcohol ist das Lycaconin schwer, in Petroläther fast unlöslich, von Chloroform, Benzol und Essigäther wird es leicht aufgenommen. Den meisten Lösungsmitteln ertheilt es eine schöne Fluorescenz. Uebergiesst man das Lycaconin oder die schwefelsaure Lösung desselben mit Chlorwasser, so tritt nach einigen Minuten eine hellrothe Färbung auf, die mehrere Stunden anhält. Ein paar Mal blieb diese Färbung 36 Stunden erhalten. Ich fand den Schmelzpunkt bei $91,5^{\circ}$ (corr), Dragendorff und Spohn ermittelten ihn bei $90,3^{\circ}$ — $91,3^{\circ}$ (corr). Einberg hat, bei dem in gleicher Weise aus dem Myoctonin erhaltenen Alcaloid, den Schmelzpunkt bei 96° (corr.) gefunden.

Durch Erhitzen mit 10% Natronlauge wird das Lycaconitin zersetzt.

Die nachstehenden Analysen sind mit dem bei 80° getrockneten Alcaloid ausgeführt. (Gewichtsverlust 3,8%.)

- I. 0,193 G. d. getrock. Base ergb. 0,462 G. CO₂ u. 0,140 G. H₂O
 " " " " 0,126 G. C. " 0,0155 G. H.
 " " " " 65,28 % C. " 8,03 % H.
- II. 0,201 G. der getrockneten Substanz verbrauchten
 0,42 Cem. Normal-Schwefelsäure = 0,00588 G. oder
 2,92 % N.
- III. 0,192 G. der getrockneten Substanz verbrauchten
 0,4 Cem. Normal - Schwefelsäure = 0,0056 G. oder
 2,91 % N.

Der durch Chloroform aus der alkalischen Lösung gewonnene Körper, war dunkelbraun gefärbt. Um ihn von der anhaftenden harzigen Substanz zu befreien, löste ich ihn in Wasser, schied den geringen, ungelöst gebliebenen Antheil durch Filtriren ab, versetzte die Lösung mit dem gleichen Volumen Alcohol und stellte dieselbe über Schwefelsäure und Aetzkalk. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine amorphe gelbliche, alkalisch reagirende Masse. Durch die allgemeinen Alcaloidreagentien werden die Lösungen dieser Base gefällt. In Wasser, Chloroform und Alcohol löst sie sich leicht, in Essigäther schwieriger und in Petroläther fast garnicht.

Chlorwasser färbt weder die freie Base, noch die schwefelsaure Lösung derselben.

Da die Ausbeute an diesem Alcaloid überaus klein war, so konnte ich mit demselben keine Elementaranalysen ausführen.

Für den Vorgang, bei der Zersetzung des Lycacotins mit Wasser, eine Formel aufzustellen, ist mir aus den eben angeführten Gründen nicht möglich.

Zersetzungsprodukte des Lycaconitins.

Beim Behandeln mit Na-
tronlauge erhalten.

Beim Behandeln mit Ba-
rytwasser erhalten.

Krystallinische Base, Lycoctonin.

$$C = 63,32 \%$$

$$H = 9,01 \text{ „}$$

$$N = 3,01 \text{ „}$$

Saure Aetherausschüttelung.

Benzoesäure
und ein harz-
artiger Körper

Lycoctoninsäure

$$C = 56,75 \%$$

$$H = 5,25 \text{ „}$$

$$N = 3,15 \text{ „}$$

Alkalische Aetherausschüttelung.

$$C = 58,90 \%$$

$$H = 8,80 \text{ „}$$

$$N = 2,48 \text{ „}$$

$$C = 65,18 \%$$

$$H = 10,00 \text{ „}$$

$$N = 2,80 \text{ „}$$

Alkalische Chloroformausschüttelung.

$$C = 53,98 \%$$

$$H = 7,15 \text{ „}$$

$$N = 3,08 \text{ „}$$

$$C = 63,58 \%$$

$$H = 9,31 \text{ „}$$

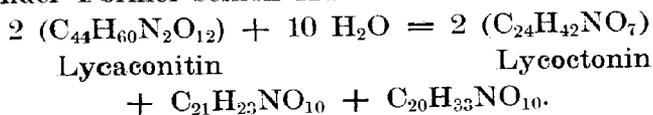
$$N = 2,62 \text{ „}$$

Dieser Körper steht d. vor-
hergehenden recht nahe.
Die Differenz im Kohlen-
stoffgehalt, ist wahrschein-
lich durch beigemengtes
Lycoctonin bedingt.

Der höhere Gehalt an C
im vorhergehenden Kör-
per ist durch beigemeng-
tes Lycaconitin bedingt.
Auch wird er etwas Ly-
coctonin enthalten.

Da ich aus Mangel an Material, bei einigen Zer-
setzungsprodukten nur eine Kohlenstoff- und eine Stick-
stoffanalyse ausführen konnte, so ist es nicht ausge-
schlossen, dass bei einer Wiederholung dieser Arbeit,
einzelne bei den Zersetzungsprodukten angegebenen
Daten, eine Aenderung erfahren werden.

Der beim Behandeln des Lycaconitins mit Barytwasser vor sich gehende Process könnte vielleicht in folgender Formel seinen Ausdruck finden:



Lycocetoninsäure amorph. Körper (Acolyctin).

Doch müssen die von mir angegebenen Bedingungen bei der Zersetzung mit Barytwasser eingehalten werden, sonst erhält man statt Lycocetoninsäure, Benzoesäure und einen amorphen, harzartigen, stickstoffhaltigen Körper.

Inhalt.

	pag.
Einleitung	7
Geschichtliches	9
Darstellung und Reinigung des Lycaconitins	18
Eigenschaften und Zusammensetzung des Lycaconitins	20
Das Verhalten des Lycaconitins gegen verdünnte Natronlauge, Barytwasser, und Wasser	32
A. Gegen verdünnte Natronlauge	32
B. Gegen Barytwasser	43
C. Gegen Wasser	48
Thesen	55



18644

18644