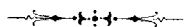




Untersuchung
der
Alcaloïde des Veratrum album
unter besonderer Berücksichtigung des
„Veratroidins“.



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität
zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

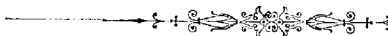
von

Carl Pehkschen.



Ordentliche Opponenten:

Doc. Mag. E. Masing. — Prof. Dr. R. Kobert. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



Dorpat.

Schnakenburg's Buchdruckerei.

1890.

Gedruckt mit Genehmigung der Medicinischen Facultät.

Referent: Professor Dr. G. Dragendorff.

Dorpat, den 7. Mai 1890.

No. 178.

Decan: Dragendorff.

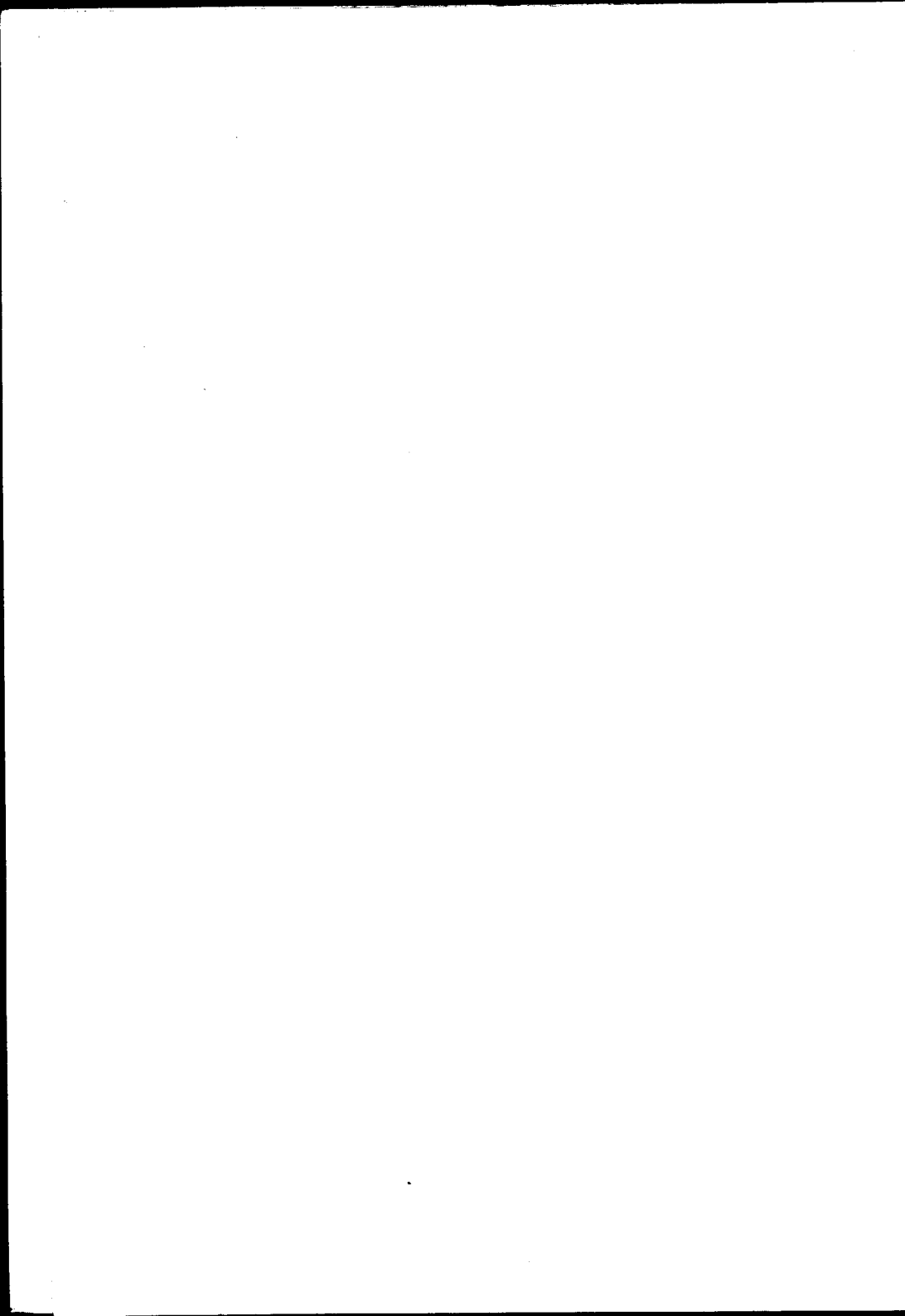
HERRN
PROF. DR. G. DRAGENDORFF

MEINEM

HOCHVEREHRTEN LEHRER UND CHEF

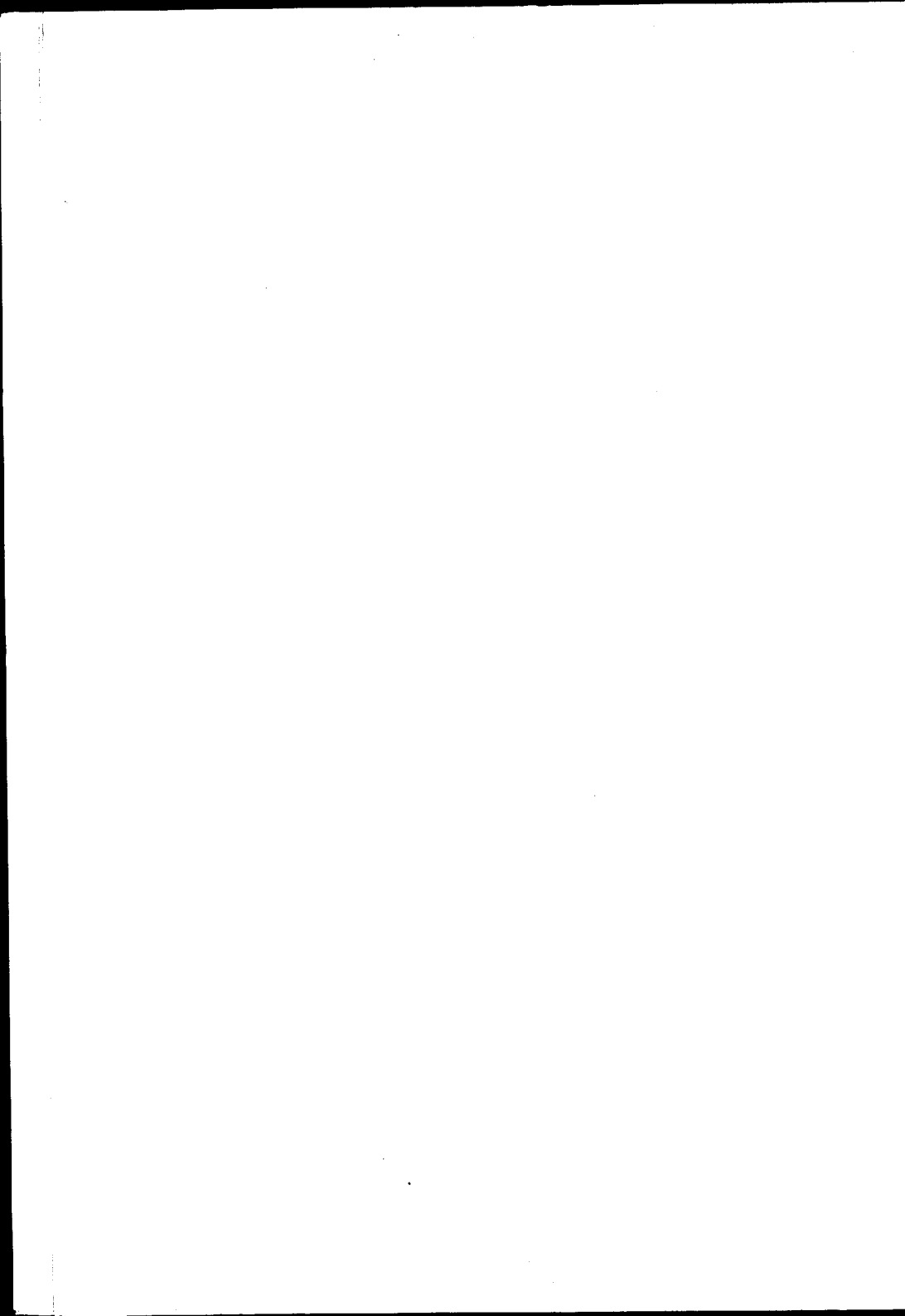
IN HOCHACHTUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.



Beim Abschluss meiner Studien an der hiesigen Universität sage ich allen meinen hochverehrten Lehrern für die mir zu Theil gewordene wissenschaftliche Ausbildung meinen herzlichsten Dank.

Derselbe gilt insbesondere Herrn Prof. Dr. Dragendorff für die lebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit.



Die Rhizome von *Veratrum album* sind schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen, trotzdem gehen die Ansichten, über die Zusammensetzung und Eigenschaften der in denselben vorkommenden Alcaloïde so weit auseinander, dass man an die Möglichkeit denken könnte, dass der Alcaloïdgehalt dieser Pflanze sowol quantitativ als auch qualitativ, je nach den Bedingungen, unter welchen dieselbe vorkommt, wechselt.

In Betreff der über diesen Gegenstand bis zum Jahre 1876 erschienenen Arbeiten verweise ich auf die im Jahre 1877 erschienene Dissertation von A. Tobien¹⁾, wo sich die Litteratur, pag. 7—11 verzeichnet findet.

Tobien hat sich hauptsächlich der Untersuchung des *Veratrum album*, *Veratrum Lobelianum* und *Veratrum viride* gewidmet. Verfasser thut in allen 3 Pflanzen die Existenz von Veratroïdin und Jervin dar und bestrittet das Vorhandensein von Veratrin in ihnen. Sein Abscheidungsverfahren war folgendes: die gepulverten Rhizome wurden mit phosphorsäurehaltigem Wasser macerirt, dann mit Alcohol ausgezogen und später mit

1) Beiträge zur Kenntniss der *Veratrum*-Alcaloïde. Dissert. 1877, Dorpat.

Aether und Chloroform ausgeschüttelt. Die Trennung des Jervins vom Veratroïdin geschah durch Fällern mit Sodalösung und Abscheiden aus essigsaurer Lösung mittelst Salpeter. Das Veratroïdin soll sich in den cultivirten (aus den St. Petersburger und Dorpater botanischen Gärten, ferner aus Kamenez-Podolsk bezogenen) Exemplaren reichlicher vorfinden, als in den wildwachsenden (Ischl, Mitteldeutschland). Verfasser verwerthet das Verhalten des Veratroïdins und Jervins gegen concentrirte Salzsäure zum Unterschiede von Veratrin. Leider hat Tobien mit so geringen Mengen Material gearbeitet, dass es ihm nicht möglich gewesen ist, die von ihm für das Veratroïdin aus der Elementaranalyse berechnete Formel $C^{51}H^{78}NO^{16}$ weiter auf ihre Zulässigkeit zu prüfen. Für das Jervin giebt T. im Widerspruch zu der von Will¹⁾ aufgestellten Zusammensetzung $C^{60}H^{46}N^2O^6$, die Formel $C^{27}H^{47}N^2O^8$ an.

Nach Tobien untersuchten im Jahre 1879 Wright und Luff²⁾ die Rhizome des *Veratrum album* und *viride*. Die Wurzeln wurden mit weinsäurehaltigem Alcohol extrahirt und aus den Auszügen die Basen mit Aether ausgeschüttelt. Verfasser constatiren im *Veratrum album* das Vorhandensein von 5 Alcaloiden. Als Hauptbestandtheil bezeichnen sie 2 bisher unbekannte Basen. I. Pseudojervin, eine in Aether fast unlösliche crystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C^{29}H^{43}NO^7$; der Schmelzpunkt dieser Base soll bei $299^{\circ}C$. liegen. Mit Schwefelsäure und Salzsäure soll sie crystallinische Salze geben, von concentrirter Schwefel-

1) Geiger und Liebig. *Annalen der Pharm.* Bd. XXXV, pag. 116. 1840.

2) *Journal of. the Chem. Soc.* 35. 405—426.

säure mit grüner Farbe gelöst werden. II. Rubijervin $C^{26}H^{43}NO^2$, in Aether etwas leichter löslich als Pseudojervin, ebenfalls crystallinisch. Der Schmelzpunkt liege bei $236^{\circ} C.$ und gebe dieses Alcaloid ganz wie Pseudojervin crystallinische Salze; conc. Schwefelsäure löse es roth. Um Pseudojervin von Jervin zu trennen wird die Leichtlöslichkeit seines Sulfates benutzt.

Ausserdem fanden sie III. Jervin $C^{26}H^{37}NO^3$, crystallinisch. Es schmolz bei $237-239^{\circ}$. Verfasser halten dasselbe mit dem von Will¹⁾ und Simon²⁾ unter diesem Namen beschriebenen Alcaloide für identisch. Das Sulfat crystallisirt mit 2 Mol. Wasser und theilt mit dem Pseudojervin das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure. Aus der ätherischen Mutterlauge dieser Crystalle wurde IV. eine amorphe Base Veratralbin $C^{28}H^{43}NO^5$ erhalten. Verfasser behaupteten auch ferner V. Veratrin (Courbe), welches bei Behandlung mit Kalilauge Veratrinsäure gab, in sehr geringen Mengen gefunden zu haben. Was die Ausbeute an den verschiedenen Alcaloiden anbetrifft, so sollen im Veratrum album Veratralbin und Jervin am reichlichsten, nächst diesen Pseudojervin und am wenigsten Rubijervin vorkommen. Im Veratrum viride prävalirt nach ihnen Jervin und Cevadin $C^{32}H^{49}NO^6$; letzteres soll mit Sabadillsäure identisch und in Cevin $C^{27}H^{49}NO^8$ und Methylecrotonsäure spaltbar sein, daneben kommen in geringen Mengen Pseudojervin, Rubijervin, Veratrin und Veratralbin vor.

Das Verhältniss der Gesamtausbeute an Alcaloid im Veratrum album und Veratrum viride war bei den

1) Pharm. Centralhalle 8. Jahrg., pag. 191 und 753.

2) Geiger und Liebig. Annalen der Phar. Bd. XXXV, pag. 116. 1840.

letzbezeichneten Versuchen ungefähr wie 5:1. A. Kremel¹⁾ suchte den Alcaloidgehalt von *Veratrum album* quantitativ festzustellen. Die Rhizome wurden mit Alcohol und Chloroform extrahirt und aus den Auszügen das Alcaloïd mit Chloroform ausgeschüttelt. Er erhielt aus guter Wurzel eine Gesamtausbeute von 1,3—1,5% (Veratroïdin und Jervin).

Das zu vorliegender Arbeit mir gütigst von Herrn Professor Dragendorff zur Verfügung gestellte Material bestand aus in Thüringen eingesammelter Rhizomen von *Veratrum album*, ferner aus in Bayern in der Gegend von Bamberg cultivirten Rhizomen, dann gelangten auch aus St. Petersburg von der Pharm. Handelsgesellschaft bezogene Rhizome von *V. album* und *viride*, über deren Ursprungsstelle ich nichts angeben kann, zur Untersuchung.

Was die Ausbeute an Rohalcaloïd anbetrifft, so variirt dieselbe bei den verschiedenen Rhizomen sehr stark. Während bei den wildwachsenden Rhizomen von *V. album* die Ausbeute 0,57—0,66% betrug, konnte aus den cultivirten bei sorgfältigster Bearbeitung nur eine Ausbeute von 0,29%, also beinahe nur die Hälfte von ersterer erhalten werden. Das quantitative Verhältniss der einzelnen Alcaloïde in den verschiedenen Wurzeln ist folgendes: Veratroïdin und die rhombischen Crystalle (Pseudojervin?) sind in den cultivirten Rhizomen in relativ grösserer Menge vertreten, als in den wildwachsenden, während Jervin in letzteren prävalirt.

1) Pharm. Post 22, pag. 527, 1889.

Darstellung des Rohalcaloides.

I. Veratrum album (Thüringen).

Zu einem Vorversuch wurden 50 Grm. der gepulverten Rhizome mit 200 Grm. Alcohol von 85° Tralles bei Zimmertemperatur digerirt darauf ausgepresst und filtrirt. Die Pressrückstände wurden nochmals in der gleichen Weise behandelt und um alles Alcaloid zu isoliren noch ein drittes Mal mit Alcohol von der angegebenen Stärke digerirt unter Hinzufügung von 30 Tropfen concentrirter Essigsäure. Der Pressrückstand wurde mit essigsäurehaltigem Wasser behandelt. Das Filtrat gab auf Zusatz von Alcaloidgruppenreagentien keine Reactionen, mithin war bei dreimaliger Extraction alles Alcaloid entfernt. Es wurde desshalb Essigsäure, statt wie bei T o b i e n ¹⁾ Phosphorsäure angewandt, weil sowol das aus den Auszügen mit Aether als auch das mit Chloroform ausgeschüttelte Alcaloid sich in Essigsäure als leichter löslich erwies. Die Darstellung des Rohalcaloides modificirte sich nun in folgender Weise: 4 Kilogramm Pulv. rad. Hellebori albi wurden mit 16 Kilogramm Alcohol von 84—85° Tralles 6 Tage lang bei Zimmertemperatur (18—20°) digerirt, darauf ausgepresst und filtrirt. Das Filtrat reagirte schwach sauer, was jedenfalls z. Th. durch die in der Wurzel vorhandene Jervasäure bedingt war. Der Pressrückstand wurde nochmals mit derselben Menge Alcohol übergossen und dann wie oben verfahren. Um das Material voll-

1) S. Beiträge z. Kenntniss der Veratr. Alcaloide. Dissert. Dorpat, 1877.

ständig zu erschöpfen, wurde die Extraction noch ein drittes Mal unter Hinzufügung von 100 Cem. Essigsäure ($^{99/100}$) wiederholt. Die vereinigten Auszüge wurden durch Destillation bei Luftverdünnung vom grössten Theile des Alcohols befreit. Der in der Retorte restirende dünnflüssige Rückstand wurde mit der 3—4fachen Menge heissen¹⁾ destillirten Wassers versetzt und vom abgeschiedenen Harze durch Filtration getrennt. Das Harz wurde aufbewahrt um später weiter verarbeitet zu werden. Das braungefärbte Filtrat wurde zunächst 4—5 Mal mit Aether ausgeschüttelt um noch in Lösung gebliebenes Harz und Farbstoffe zu entfernen. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein amorpher dunkelbraun gefärbter Rückstand, der auf Zusatz von Gruppenreagentien keine Alcaloïdreactionen gab und nicht weiter berücksichtigt wurde. Nachdem die Ausschüttelungsflüssigkeit mit Natriumbicarbonat alcalisch gemacht worden war, wurde zuerst 4—5 Mal mit Aether, dann mit Chloroform so lange ausgeschüttelt bis Kaliumquecksilberjodid im Wasserauszuge keine Trübung mehr hervorrief. Der Rückstand der Aetherausschüttelung war crystallinisch und zwar konnten unter dem Mikroskop büschelförmig angeordnete Crystallnadeln, welche mit sehr wenig rhomboëderähnlichen Crystallen untermischt waren, erkannt werden. Der Rückstand der Chloroformausschüttelungen war dunkelgelb gefärbt, glasig, amorph. Sowol der Rückstand der Aether- als auch der Chloroformausschüttelung färbte sich mit conc. Schwefelsäure gelb, dann orange zuletzt in braunroth übergehend.

1) Es wurde desshalb heisses dest. Wasser genommen, weil dadurch eine bessere Trennung des sich abscheidenden Harzes bewirkt wurde.

Die Ausbeute von Rohalcaloïd betrug 0,55 %. Das bei den einzelnen Extractionen durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Harz wurde auf folgende Art verarbeitet: Zunächst mit Kieselguhr fein verrieben, wurde das so erhaltene Pulver wiederholt mit 2 % Essigsäure auf dem Dampfbade so lange digerirt, als Pierinsäure und Kaliumquecksilberjodid im Auszuge noch eine Trübung verursachten. Die vereinigten sauren Auszüge wurden zunächst durch Destillation im Vacuum auf ein kleineres Volum gebracht, dann mit Aether ausgeschüttelt, um in Lösung gegangenes Harz zu entfernen, darauf mit Natriumbicarbonat alcalisch gemacht und 4—5 Mal mit Aether ausgeschüttelt, endlich mit Chloroform vollständig erschöpft. Die Rückstände der Chloroform- und Aetherausüttelung zeigten dieselben Reactionen wie das aus dem Filtrate isolirte Rohalcaloïd (s. pag. 12). Die Ausbeute betrug 0,02 % der Wurzel.



II. Veratrum album (Bayern, in der Gegend von Bamberg cultivirt).

Die Wurzeln wurden ganz wie I. s. pag. 11 behandelt. Der Wasserauszug zeigte hier eine rothe Färbung, welche beim Alcalischmachen durch Natriumbicarbonat in grün überging. In den Rückständen der sauren Aetherausüttelungen, welche dunkelbraun gefärbt waren, konnten keine Alcaloïde wol aber geringe Mengen von Jervasäure nachgewiesen werden (s. später) und bestanden dieselben zum grössten Theil aus Harz und Farbstoffen. Der Rückstand der alca-

lischen Aetherausschüttelung war auch hier *crystallinisch* und liess unter dem Mikroskop betrachtet ebenfalls Nadeln und rhom. Crystalle erkennen. Der Chloroformrückstand war *amorph*. Die Reactionen waren dieselben wie bei V. album I.

Die Ausbeute betrug 0,22%. Das auf gleiche Weise wie in I verarbeitete Harz ergab eine Ausbeute von 0,07%.

III. *Veratrum album* (von der Pharm. Handelsgesellschaft in St. Petersburg bezogen).

Die gepulverten Rhizome ebenso wie V. alb. I. behandelt, ergaben eine Ausbeute an 0,66% Rohalkaloïd, welches sich in Betreff seiner Reactionen ganz analog V. alb. I. verhielt.

IV. *Veratrum viride* (von der Pharm. Handelsgesellschaft in St. Petersburg bezogen).

Die gepulverten Rhizome wurden auch hier in derselben Weise behandelt wie V. alb. I (pag. 11). Der Rückstand der sauren Aetherausschüttelung war zum grössten Theil *amorph* und bestand aus Harz und Farbstoffen, daneben liessen sich jedoch unter dem Mikroskop baumartig verzweigte Crystallisationen erkennen, welche sich bei näherer Untersuchung als Jervasäure erwiesen. Alcaloïd war nur in Spuren vorhanden. Der Rückstand der alcalischen Aetherausschüttelung bestand aus amorphen Massen neben drusenartig angeordneten

Crystallnadeln. Der hellgelbe Chloroformrückstand war amorph. Rhomboëderähnliche Crystalle waren in beiden Ausschüttelungen nicht vorhanden. Die Ausbeute an Rohalcaloid betrug ca. 0,08% und bestätigt sich somit die im Verhältniss zu V. album äusserst geringe Ausbeute¹⁾.

Leider erlaubten mir die hier isolirten geringen Mengen an Alcaloid nur qualitative Reactionen. Die Analogie derselben mit den Reactionen der aus V. album dargestellte Alcaloide reicht hin, um in dieser Pflanze das Vorhandensein von Jervin, dagegen das Fehlen der rhomb. Crystalle (Pseudojervin?) zu constatiren. Hierbei bemerke ich noch, dass im Veratrum viride neben sehr geringen Mengen Veratroidin, als Hauptbestandtheil Jervin vorkommt.

Trennung der einzelnen Alcaloide von einander.

Das aus Wurzel I, II und III isolirte Rohalcaloid wurde zunächst, da es noch ziemlich unrein war, in Essigsäure (10%) gelöst, die Lösung mit Aether von Farbstoffen befreit. Die Rückstände dieser sauren Aetherausschüttelungen enthielten nur sehr geringe Mengen von Alcaloid und wurden nicht weiter berücksichtigt. Die Ausschüttelungsflüssigkeit wurde dann

1) Wright und Luff, pag. 9.

mit Natriumbicarbonat alcalisch gemacht und nun mit Aether, dann mit Chloroform solange geschüttelt bis alles Alcaloid übergegangen war. Diese Operation des AuflöSENS in verdünnter Essigsäure und erneuten Ausschüttelns wurde nochmals wiederholt. Das so erhaltene Alcaloid wurde nun über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet, dann fein gepulvert. Um die einzelnen Alcaloide abzuschcheiden, bin ich nach vielfachen Versuchen zu folgender Methode gelangt, welche sich, was die Trennung des Veratroïdins vom beigemengten Jervin anbetrifft, an das von Wormley¹⁾ benutzte Verfahren, wonach dieselbe vermittelst Salzsäure ausgeführt wird, anschliesst.

Um eine in Aether sehr leicht lösliche Base zu isoliren, wurde zunächst sowol der Aether-, als auch Chloroformrückstand mit wenig absolutem Aether (alcohol- und wasserfrei sp. Gew. 0,720) 4—5 Mal behandelt. Das Gelöste wurde abfiltrirt und nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine hellgelb gefärbte amorphe glasige Masse, welche folgende Reactionen zeigte: conc. Schwefelsäure löste gelb, durch rothorange in kirschroth übergehend. Mit conc. Salzsäure entstand eine schwach rosa Färbung, bald gelb werdend, welche auf Zusatz von conc. Schwefelsäure in kirschroth überging. Conc. Salpetersäure löste rosenroth durch gelbroth in citronengelb übergehend, auf Zusatz von conc. Schwefelsäure orange, dann hellgelb werdend. Den Reactionen nach hatte somit der Aether das Veratroïdin und ausserdem auch etwas Jervin isolirt. Die weitere Reinigung siehe später beim Veratroïdin. Der in absolutem Aether unlösliche Rückstand wurde in absolu-

1) Americ. Journ. of. Pharm. Vol. 48 Nr. 1, pag. 1.

tem Alcohol gelöst und zum Auscrystallisiren bei Seite gestellt. Nach kurzer Zeit schieden sich hier Crystalle aus und zwar waren unter dem Mikroskop 2 Crystallformen unterscheidbar: 1) meistens drusenförmig angeordnete Nadeln und 2) dem rhomb. System angehörende Einzelcrystalle.

Vor Allem war mir daran gelegen, eine Trennung dieser beiden Alcaloïde zu erzielen. Zu diesem Zwecke löste ich einen Theil der abfiltrirten Crystalle in heissem absolutem Alcohol und stellte zur Crystallisation bei Seite. Ein zweiter Theil wurde in einem Gemisch von absolut. Aether mit absolut. Alcohol (1 : 4) gelöst. Ein dritter Theil wurde in heissem absolut. Aether zu lösen versucht, der grösste Theil der Crystalle blieb aber ungelöst. Am besten gelang die Trennung durch den ersten Versuch, indem die sich zuerst ausscheidenden Crystalle rhombische Form besaßen, darnach erst schieden sich nadelförmige Crystalle aus. So lange sich noch rhombische Crystalle ausscheiden, muss man das Verdunsten sehr langsam vor sich gehen lassen, später, sobald sich Nadeln ausscheiden, kann dasselbe beschleunigt werden. Die Mutterlaugen, aus denen keine weiteren Crystalle mehr erhalten werden konnten, wurden um den letzten Rest von Jervin zu gewinnen mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das salzsaure Jervin in schön ausgebildeten Crystallen ab. Das so erhaltene salzsaure Salz wurde durch Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron zerlegt, dann mit Chloroform ausgeschüttelt und durch Umcrystallisiren aus starkem Alcohol gereinigt. Es stellte schneeweisse Nadeln dar.

A. Veratroïdin.

Die amorphe in Aether leicht lösliche Base, welche den Reactionen nach mit nur wenig Jervin verunreinigt war, wurde, um letzteres vollständig zu entfernen, in möglichst wenig absolutem Alcohol gelöst und dann mit soviel verdünnter Salzsäure versetzt, dass die Flüssigkeit ganz schwach sauer reagirte. Ein grösserer Ueberschuss der Salzsäure muss vermieden werden, weil dadurch Zersetzung bewirkt wird. Nach kurzer Zeit (2—3 Tagen) scheiden sich Crystalle aus, welche sich den Reactionen nach als salzsaures Jervin erwiesen. Die Crystalle wurden von der Mutterlauge getrennt und letztere zur weiteren Crystallisation gestellt. Als sich in dieser nach längerem Stehen keine Crystalle mehr bildeten, wurde die Mutterlauge mit Wasser versetzt und, um den letzten Rest von Farbstoffen zu entfernen, so lange mit Aether ausgeschüttelt bis sich derselbe vollkommen farblos absetzte, dann wurde mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Aether alles Alcaloïd ausgeschüttelt. Nachdem der grösste Theil des Aethers durch Destillation entfernt war, hinterblieb nach dem Verdunsten eine amorphe schwach hellgelb gefärbte glasige Masse, welche, im Exiccator getrocknet und fein verrieben, ein farbloses Pulver darstellte. Die Ausbeute des so erhaltenen Veratroïdins betrug ca. 0,06 % vom Gewicht der Wurzel.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Veratroïdins.

Zu den Elementar- und Stickstoffanalysen wurde das Veratroïdin bei einer Temperatur von 55—60° C. getrocknet. Beim Erwärmen zeigt das Veratroïdin einen

an Sperma erinnernden Geruch. Eine höhere Temperatur darf nicht angewendet werden, da das Alca-
loid schon bei einer Temperatur von 75—80° C. seine
Farbe verändert (sich braun färbt), mithin Zersetzung
eintreten könnte. Das bei 58° C. getrocknete Veratroïdin
ergab einen Gewichtsverlust von 3,68 %.

1. Bestimmung des Wasser- und Kohlenstoffs.

Die Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrome
mit Kupferoxyd bei vorgelegter Silberspirale ausgeführt.
Es ergaben:

I.	0,31025 Grm. Veratroïdin	0,736	Grm. CO ² u.	0,24175 Grm. H ² O.
	"	0,20072	" C	" 0,02686 " H.
	"	64,69 %	C	" 8,65 % H.
II.	0,366 Grm. Veratroïdin	0,869	Grm. CO ² u.	0,2905 Grm. H ² O.
	"	0,237	" C	" 0,03227 " H.
	"	64,75 %	C	" 8,81 % H.
III.	0,30275 Grm. Veratroïdin	0,705	Grm. CO ² u.	0,23775 Grm. H ² O.
	"	0,19227	" C	" 0,02641 " H.
	"	63,50 %	C	" 8,72 % H.
IV.	0,316 Grm. Veratroïdin	0,732	Grm. CO ² u.	0,2465 Grm. H ² O.
	"	0,1996	" C	" 0,02738 " H.
	"	63,16 %	C	" 8,66 % H.
Im Mittel: 64,02 % C und 8,71 % H.				

2. Bestimmung des Stickstoffs.

Die Analysen wurden nach der von Arnold¹⁾
modificirten Will-Varrentrap'schen Methode ausge-
führt. (Die angewandte Mischung bestand aus 2 Th.
Natronkalk, 1 Th. Natriumhyposulfit, 1 Th. Natrium-
formiat). Wie blinde Versuche ergaben entwickelte das
Gemisch zuweilen für sich allein erhitzt etwas Ammo-
niak. Ich habe daher stets, wo es nöthig war, bei den
Stickstoffanalysen eine Correctur angebracht.

1) Berichte der deutschen chem. Gesell. Bd. XVIII, pag. 806.

Zur Abroption des Ammoniaks wurden 10 Ccm. $\frac{1}{20}$ n. H^2SO^4 in einem Varrentrapp'schen Kugelapparat vorgelegt und die neutralisirte Menge der vorgelegten Schwefelsäure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ norm. Natronlauge ermittelt. Als Indicator wurde Rosolsäure benutzt.

I. 0,2254 Grm. Veratroïdin verbrauchten 8,3 Ccm. $\frac{1}{20}$ n. $\text{H}^2\text{SO}^4 = 0,00581$ Grm. N = 2,13 % N.

II. 0,1627 Grm. Veratroïdin verbrauchten 5,0 Ccm. $\frac{1}{20}$ n. $\text{H}^2\text{SO}^4 = 0,0035$ Grm. N = 2,15 % N.

Im Mittel: 2,14 % N.

Um die Moleculargrösse des Veratroïdins zu bestimmen wurden die Gold- und Platindoppelchloride dargestellt und analysirt. Zur Darstellung der Goldverbindung wurde das Veratroïdin in verdünnter Salzsäure gelöst und dann mit einem geringen Ueberschuss von möglichst neutralem Goldchlorid versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde auf ein Filter mit Saugvorrichtung gebracht und, da er sich als in Wasser leicht löslich erwies, nur mit sehr wenig Wasser ausgewaschen und dann zwischen Filtrirpapier gepresst. Auch bei längerem Stehen unter Wasser blieb das Goldsalz amorph. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 262°C . In Alcohol, Chloroform ist sie leicht löslich und wird aus der Chloroformlösung durch Aether und Petroleumäther amorph gefällt. Das Salz ist leicht zersetzlich, eine Temperatur von 70°C . genügt um eine Braunfärbung hervorzurufen. Im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet, resultirten beim Einäschern aus:

0,04275 Grm. Substanz = 0,007 Grm. Au = 16,37 % Au.

Ein zweiter Theil des Goldsalzes wurde bei einer Temperatur von 55°C . bis zum constanten Gewicht

getrocknet (Gewichtsverlust 0,85 %) und hatte die Verbindung hierbei keine sichtbare Veränderung erlitten. Beim Einäschern ergaben:

- I. 0,4335 Grm. Subst. = 0,091 Grm. Au = 20,99 % Au.
 II. 0,2055 Grm. Subst. = 0,0418 Grm. Au = 20,34 % Au.
 III. 0,22675 Grm. Subst. = 0,04675 Grm. Au = 20,61 % Au.

Im Mittel: **20,64 % Au.**

Die Platinverbindung des Veratroidins wurde analog dem Goldsalze dargestellt. Dieselbe wurde ihrer Leichtlöslichkeit wegen ebenfalls nur mit geringen Mengen Wassers ausgewaschen und dann zwischen Filtrirpapier gepresst. Sie war amorph und konnte ebenso wie die Goldverbindung aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht crystallinisch erhalten werden. Nachdem dieselbe längere Zeit im Exsiccator gestanden hatte, wurde sie bei einer Temperatur von 55° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet und erlitt hierbei einen Gewichtsverlust von 1,27 %. Beim Verbrennen hinterblieben aus:

- I. 0,1934 Grm. Subst. = 0,0254 Grm. Pt = 13,13 % Pt.
 II. 0,08075 Grm. Subst. = 0,01075 Grm. Pt = 13,31 % Pt.
 III. 0,0645 Grm. Subst. = 0,0086 Grm. Pt = 13,33 % Pt.

Im Mittel: **13,29 % Pt.**

Aus den Resultaten welche bei den Elementaranalysen erhalten wurden, berechnet sich die Formel des Veratroidins zu $C^{32}H^{53}NO^9$. M.-G = 595.

<u>Gefunden.</u>	<u>Formel verlangt.</u>
C = 64,02 %.	C = 64,53 %.
H = 8,70 %.	H = 8,90 %.
N = 2,14 %.	N = 2,35 %.
O = 25,14 %.	Q = 24,18 %.

Das Goldsalz des Veratroidins von der Zusammensetzung $C^{32}H^{53}NO^9HCl + AuCl^3$ verlangt 20,89 % Au, gefunden wurden im Mittel 20,64 % Au.

Das Platinchloridechlorwasserstoff — Veratroïdin von der Zusammensetzung $2(\text{C}^{32}\text{H}^{53}\text{NO}^3\text{HCl}) + \text{PtCl}^4$ verlangt 12,26 % Platin — gefunden wurden im Mittel 13,29 % Platin.

Bei einer Controlle der Moleculargrösse nach der Raoult-van't Hoff'schen Methode, die darauf beruht, dass durch den in einem bestimmten Lösungsmittel gelösten Körper, eine Gefrierpunctserniedrigung des Lösungsmittels verursacht wird, habe ich Benzol als Lösungsmittel benutzt.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

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

m = gesuchtes Moleculargewicht.

r = eine Constante, die für Benzol den Werth 5300 hat.

p = Gewicht des Körpers in Grammen, dessen Moleculargewicht bestimmt werden soll.

Δ = Differenz der Gefrierpuncte des reinen Lösungsmittels und desselben, nachdem p . Gewichtstheile des Körpers darin gelöst waren.

g = Gewicht des Lösungsmittels in Grammen.

Die nach den gefundenen Zahlenwerthen:

$$\frac{5300 \cdot 0,7195}{0,16 \cdot 39,9} = 597.$$

berechnete Moleculargrösse stimmt mit der von mir aus dem Golzsaltz des Veratroïdins berechneten Moleculargrösse sehr gut überein.

Ferner wurden Sättigungsversuche mit dem bei 55° C. bis zum const. Gewicht getrockneten Alcaloïde ausgeführt und zwar in der Weise, dass das fein verriebene Alcaloïd in einem Achatmörser solange tropfenweise mit $\frac{1}{20}$ Normalsäure versetzt wurde bis bei neutraler Reaction vollständige Lösung eingetreten war.

(Indicator Lackmuspapier.)

- I. 0,165 Grm. Veratr. erforderten 5,5 Cc. $\frac{1}{20}$ n. $\text{H}^2\text{SO}^4 = 0,01347$ Grm.
 II. 0,2426 Grm. Veratr. erforderten 8,1 Cc. $\frac{2}{20}$ n. $\text{H}^2\text{SO}^4 = 0,0198$ Grm.

Ein Salz von der Zusammensetzung $2(\text{C}^{32}\text{H}^{53}\text{NO}^9)$
 $+\text{H}^2\text{SO}^4$ verlangt bei I. 0,0135 Grm. H^2SO^4 und bei
 II. 0,0199 Grm. H^2SO^4 .

- I. 0,213 Grm. Veratr. erforderten 7,4 Cc. $\frac{1}{20}$ n. $\text{HCl} = 0,0135$ Grm.
 II. 0,17375 Grm. Veratr. erforderten 5,9 Cc. $\frac{1}{20}$ n. $\text{HCl} = 0,01076$ Grm.

Ein Salz von der Zusammensetzung $\text{C}^{32}\text{H}^{53}\text{NO}^9$,
 HCl verlangt bei I. 0,01304 Grm. HCl und bei II. 0,01065
 Grm. HCl . Sowol das Sulfat als auch die salzsaure
 Verbindung des Veratroïdins hinterblieben beim Ver-
 dunsten ihrer wässrigen Lösungen amorph, desgleichen
 das Nitrat, Hydrobromat, Oxalat und Acetat.

Löslichkeitsversuche mit reinem Veratroïdin wur-
 den in der Weise ausgeführt, dass die bei 50—60° ge-
 trocknete ganz fein verriebene Base mit der betreffen-
 den Flüssigkeit übergossen und unter häufigem Um-
 schütteln ca. 96 Stunden stehen gelassen wurde. Das
 Alcaloid war stets in solchen Mengen gewählt, dass es
 im Ueberschuss im Lösungsmittel vorhanden war. Der
 Raum, in dem die Bestimmungen vorgenommen wur-
 den, hatte eine Temp. von 22,5° C. Der nach dem Ver-
 dunsten des Lösungsmittels restirende Rückstand wurde
 bei 60° C. bis zum const. Gewichte getrocknet. Ich
 lasse hier das Mittel aus je 2 Bestimmungen folgen:

I. Petroläther.

1,383 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,00175 Grm. V.
 Löslichkeitsverhältniss 1 : 790,2.

II. Benzol (cryst.).

1,273 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,0975 Grm. V.
 Löslichkeitsverhältniss 1 : 13,0.

III. Chloroform.

1,2895 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,218 Grm. V.
Löslichkeitsverhältniss 1 : 5,9.

IV. Aether absolutus (sp. Gew. 0,720).

2,4885 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,27375 Grm. V.
Löslichkeitsverhältniss 1 : 9,09.

V. Alcohol 80° Tralles.

1,4055 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,134 Grm. V.
Löslichkeitsverhältniss 1 : 10,48.

In absolutem Alcohol ist das Veratroïdin fast in jedem Verhältniss löslich. In Essigäther, Amylalcohol, Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Aus allen diesen Lösungsmitteln hinterbleibt das Veratroïdin amorph. Gegen polarisirtes Licht verhält sich sowol das reine Veratroïdin als auch die salzsaure Verbindung optisch inactiv. Die Schmelzpunctbestimmung wurde nach der von Dragendorff¹⁾ empfohlenen Methode ausgeführt. Der Schmelzpunct des bei 60° getrockneten Veratroïdins berechnet sich mit Hülfe der von Thorpe²⁾ angegebenen Correcturformel: $T = t + 0,000143 n (t - t')$ zu 149,2° (Mittel aus 6 Bestimmungen). $T = 148 + 0,000143 \times 74 (148 - 36) = 149,2$. ($T = \text{corr. Temp.}$, $t = \text{beobachteter Thermometerstand}$, $0,000143 = \text{empirischer Coëfficient des Hg. im Glase}$, $t' = \text{mittlere Temp. des hervorragenden Hgfadens}$, $n = \text{Länge des hervorragenden Quecksilberfadens in Graden des Thermometers}$). Der Schmelzpunct des im Exsiccator (ca. 4 Wochen)

1) Qual. und quant. Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen, 1882 pag. 13.

2) Journal of. chm. Soc. 37, 160, 1880 oder physik. chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, Taf. 66, 1883.

getrockneten Veratroïdins lag niedriger und zwar bei 144° , was sich jedenfalls dadurch erklärt, dass das Veratroïdin noch Spuren von Aether zurückgehalten hat. Bei 172° färbt es sich dunkelgelb, bei 201° dunkelbraun.

Mit den hauptsächlichen der allgemeinen Alcaloïdreagentien giebt das Veratroïdin je nach der Concentration der Lösungen Trübungen resp. Fällungen. Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid geben bei einer Verdünnung von 1 : 5000 noch starke Trübungen, Phosphormolybdänsäure bei 1 : 3500, Jodjodkalium bei 1 : 3000, Kaliumkadmiumjodid und Bromwasser 1 : 2000, Pikrinsäure, Goldchlorid, Brombromkalium geben in Lösungen von 1 : 1000 noch wahrnehmbare Fällungen, Phosphorwolframsäure giebt bei 1 : 500 schwache Trübung, Platinechlorid und Gerbsäure bilden nur in concentrirten Lösungen Niederschläge. Das Alcaloïd war zu diesen Versuchen mittelst Salzsäure in Lösung gebracht. Alle Niederschläge waren amorph. Eine Lösung des Veratroïdinhydrochlorides giebt, mit der von Dittmar ¹⁾ angegeben Chlorjodlösung gemischt, augenblicklich einen gelben amorphen flockigen Niederschlag. Um den Wirkungswerth des Veratroïdins gegen Kaliumquecksilberjodid zu bestimmen wurde das Alcaloïd in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit $\frac{1}{100}$ Mayer'scher Lösung ($1,3546 \text{ HgCl}_2$ und $4,98 \text{ Grm. KJ}$ in 1000 Ccm. Wasser) titirt. Es verbrauchten:

- I. $0,065 \text{ Grm. Veratroïdin}$ $20,1 \text{ Ccm. } \frac{1}{10} \text{ ML.}$, $1 \text{ Cc. ML.} = 0,00323 \text{ V.}$

1) Berichte der deutschen chem. Gesell. Bd. XVIII, 2, pag. 1612, 1885.

II. 0,05575 Grm. Veratroïdin 16,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ ML., 1 Cc. ML. = 0,03333 V.

Nach dem von mir berechneten Aequivalentgewichte hätte ich 0,002975 Grm. erwarten müssen. Der Niederschlag würde die anormale Zusammensetzung $(C^{32}H^{50}NO^9)^2 + HgJ^2$ aufweisen. Der Mangel an Material erlaubte mir nicht in dieser Hinsicht weitere Versuche anzustellen.

Farbenreactionen.

Mit conc. Schwefelsäure färbt sich das Veratroïdin gelb, später durch rothorange in kirschroth übergehend, die Lösung fluorescirt in grün. Mit conc. Salpetersäure entsteht momentan eine rosa Färbung, welche bald verschwindet, um in citronengelb überzugehen, Veratrin färbt sich mit conc. Salpetersäure gleich gelb Vanadinschwefelsäure löst Veratroïdin gelb, dann schön violett, zuletzt in kirschroth übergehend. Fröhde's Reagens löste gelb, dann schmutzig braun. Selen-schwefelsäure roth.

Nach A. Tobien ¹⁾ unterscheidet sich das Veratroïdin vom Veratrin durch sein Verhalten gegen conc. Salzsäure. Während das Veratrin von kalter conc. Salzsäure farblos gelöst wird und erst beim Erhitzen eine intensiv rothe Farbe von grosser Beständigkeit annimmt, soll das Veratroïdin von kalter conc. Salzsäure blossrosa gefärbt werden, aber beim Erhitzen schnell Entfärbung eintreten. Hierzu habe ich Folgendes zu bemerken. Allerdings erleidet das Veratroïdin zunächst nach der blossrosa Färbung mit conc. Salzsäure bei gelindem Erwärmen eine augenblickliche

1) Dissert., Dorpat, 1877, pag. 24.

Entfärbung, kocht man dann aber die Lösung einige Minuten, so zeigt sie eine prachtvolle kirschrothe Färbung, welche sich, was Beständigkeit und Intensität der Färbung anbetrifft, von der Veratrinreaction durch nichts unterscheidet. Selbst nach jahrlangem Stehen war keine Veränderung der Farbe zu bemerken. Durch eine solche concentrirte salzsaure Lösung werden alle Strahlen des Sonnenspectrums bis auf die rothen absorbirt, und zwar beginnt die Absorption bei der Frauenhofer'schen Linie D. — Bei grosser Verdünnung zeigt sich ein Absorptionsband, dasselbe beginnt bei D. $\frac{1}{2}$ E. und reicht bis $6\frac{1}{4}$ F., der übrige Theil des Spectrums ist nur schwach absorbirt, doch scheint bei F. $\frac{3}{4}$ G. noch ein schwaches Band aufzutreten. Veratrin bietet dasselbe Bild. Die Flüssigkeitsschicht hatte bei dieser Untersuchung eine Dicke von 0,5 Cem.

Hervorheben will ich dagegen die schöne rosa Färbung des Veratroïdin's mit verdünnter Salzsäure. Am besten gelang diese Reaction mit einer 11%-igen Salzsäure. Mit Veratrin konnte ich auch bei Anwendung von Salzsäure verschiedener Concentration eine solche rosa Färbung niemals beobachten. Gegen verdünnte Bromwasserstoffsäure zeigt das Veratroïdin dasselbe Verhalten wie gegen verdünnte Salzsäure. Vom Veratrin unterscheidet sich das Veratroïdin ferner durch folgende Reactionen:

- I. Mit conc. Schwefelsäure tritt beim Veratrin eine Gelbfärbung, dann auf Zusatz von Bromwasser sofort prachtvolle purpurfarbene Färbung ein¹⁾, beim

1) Dragendorff, Ermittlung der Gifte, 1888, pag. 134.

Veratroïdin entsteht so nur eine braungelbe Färbung.

- II. Mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade verdunstet, hinterbleibt beim Veratrin ein gelber Rückstand, der sich mit alcoholischer Kalilauge roth - violett bis rothorange - rosa färbt, beim Veratroïdin beobachtet man unter gleichen Bedingungen eine dunkelgelbe Färbung ¹⁾.
- III. Die Veratrinreaction, mit Schwefelsäure und Zucker gelb, dunkelgrün, schön blau dann violett, giebt Veratroïdin nicht. Es entsteht hier nur eine braune Färbung.

Wird das Veratroïdin mit Zinkchloridlösung (1 : 30) auf dem Wasserbade langsam verdunstet, so entsteht ganz wie beim Veratrin eine rosa Färbung ²⁾.

Einwirkung von Jodaethyl auf Veratroïdin.

Zur Darstellung einer Aethyl-Verbindung wurde ein Quantum des bei 60° getrockneten Veratroïdins mit farblosem überschüssigem Jodäthyl in ein dickwandiges Glasrohr eingeschmolzen und ca. 40 Stunden lang bei einer Temperatur von 120° erhitzt. Das Veratroïdin löst sich in wenig Jodäthyl sehr leicht und vollkommen klar auf, bei einem Ueberschuss scheiden sich amorphe Flocken ab. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres wurde das überschüssige Jodäthyl verdunstet und dann der amorphe Rückstand in absolutem Alcohol gelöst. Beim Verdunsten des Alcohol hinterblieb ebenfalls ein amorpher Rückstand.

1) Dragendorff, Ermittlung der Gifte, pag. 134.

2) Pharm. Jahresbericht 1883, pag. 723. Schumpelitz
Chemisch. Centralblatt 1880, pag. 376, Jorissen.

Die Jodbestimmung wurde nach der Volhard'schen Methode¹⁾ mit $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung ausgeführt. Die Verbindung war im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet.

- I. 0,1115 Grm. Substanz verbrauchten 2,35 Ccm. $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung = 0,02984 J = 26,76 % J.
 - II. 0,218 Grm. Substanz verbrauchten 4,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung = 0,05915 J = 27,08 % J.
- Im Mittel 26,92 % J.

Eine Verbindung von der Formel $C^{32}H^{53}NO^9(C^2H^5J^2)$ verlangt 28 % J. Der ein wenig zu niedrig gefundene Jodgehalt erklärt sich wol daraus, dass die Verbindung nur im Exsiccator getrocknet worden war. Wegen der geringen Ausbeute konnte ich keine weiteren Versuche über die anormale Zusammensetzung der Jodäthylverbindung des Veratroidins anstellen.

Um eine Bromverbindung des Veratroidins darzustellen, wurde eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Veratroidin solange mit Bromwasser versetzt, als noch eine Fällung entstand. Der amorphe Niederschlag wurde auf ein Filter mit Saugvorrichtung gebracht, mit wenig Wasser nachgewaschen, dann auf einer Thonplatte über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet. Die so getrocknete Verbindung roch stark nach Brom und ergab bei der Bestimmung des Bromgehaltes nach Volhard²⁾ folgendes Resultat:

- I. 0,1511 Grm. Substanz verbrauchten 7,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $AgNO^3$ = 0,05742 = 38,00 % Brom.

1) Mohr's Titinmethode 1886, pag. 405.

2) Mohr's Titinmethode 1886, pag. 405.

II. 0,1985 Grm. Substanz verbrauchten 9,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $\text{AgNO}_3 = 0,07577 = 38,17\%$ Brom.

Die bei 50° bis zum const. Gewicht getrocknete Verbindung verbrauchte bei:

0,08575 Grm. Substanz = 2,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $\text{AgNO}_3 = 0,02313 = 26,09\%$ Brom.

Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, dass die Bromverbindung leicht zersetzlich ist. Es ist anzunehmen, dass der Niederschlag als Pentabromverbindung herausgefallen, dass ferner beim Erwärmen auf 50° ein Theil des Broms abgedunstet war, und eine Tribrom-Verbindung resultirte, welche bei längerem Erwärmen noch einen Theil des Broms abgab.

Die Tribromverbindung $\text{C}^{32}\text{H}^{50}\text{Br}^3\text{NO}^9$ verlangt $28,84\%$ Brom, das Pentabrom-Veratroïdin $40,04\%$ Brom.

B. In rhombischen Crystallen erhaltenes Alkaloid (Pseudojervin?).

Diese Substanz wurde durch UmcrySTALLISIREN aus starkem Alcohol gereinigt und stellte schön ausgebildete mikroskopische, sowie vereinzelte grössere Crystalle rhombischen Systems, lauter Einzelindividuen, dar.

Beobachtete Formen ∞ P. ∞ P ∞ . P ∞ . Dicktafelig nach ∞ $\tilde{\text{P}}$ ∞ .

Die Ausbeute war eine ausserordentlich geringe, sie betrug ca. $0,006\%$ der Wurzel. Für die Elementaranalysen wurde das Alkaloid, welches längere Zeit über Schwefelsäure und Aetzkalk gestanden hatte, bei einer

Temperatur von 110° C. getrocknet; es erlitt hierbei einen Gewichtsverlust von 0,83 %.

Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter Silberspirale im Sauerstoffstrome ausgeführt.

Es ergaben:

I.	0,240 Grm. Alcaloid	0,516 Grm. CO^2	und 0,17625 Grm. H^2O .
	"	0,1408 Grm. C	und 0,01958 Grm. H.
	"	58,25% C	und 8,11% H.
II.	0,238 Grm. Alkaloid	0,51125 Grm. CO^2	und 0,1755 Grm. H^2O .
	"	0,13943 Grm. C	und 0,0195 Grm. H.
	"	58,58% C	und 8,19% H.
Im Mittel: 58,41% C und 8,15% H.			

Bestimmung des Stickstoffs.

Die Analysen wurden nach der von Arnold modificirten Will-Varrentrap'schen Methode ganz wie beim Veratroidin ausgeführt.

- I. 0,13065 Grm. Substanz neutralisirten 2,2 Cc. $\frac{1}{10}$ n.
 $\text{H}^2\text{SO}^4 = 0,00308$ Grm. N = 2,35 % N.
- II. 0,11425 Grm. Substanz neutralisirten 1,9 Cc. $\frac{1}{10}$ n.
 $\text{H}^2\text{SO}^4 = 0,00266$ Grm. N = 2,34 % N.

Im Mittel = 2,345 % N.

Um die Moleculargrösse dieser Base zu ermitteln, konnte wegen der geringen Ausbeute nur das Golddoppelchlorid dargestellt werden. Dasselbe wurde in derselben Art und Weise wie beim Veratroidin erhalten. Es fällt amorph, ist in Wasser sehr leicht löslich und crystallisirt aus wässriger Lösung in prachtvoll sternförmig angeordneten Nadeln. Zur Analyse wurde das cryst. Goldsalz bei 100° bis zum const. Gewicht getrocknet (Gewichtsverlust 4,19 %). Es erleidet bei dieser Temperatur keine Veränderung. Beim Einäschern hinterliessen:

- I. 0,1555 Grm. Subst. = 0,03226 Grm. Au = 20,73 % Au.
 II. 0,12325 Grm. Subst. = 0,02575 Grm. Au = 20,08 % Au.

Im Mittel: **20,40 % Au (M.-G. 603).**

Aus den bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultaten berechnet sich die Formel dieser Base zu $C^{29}H^{49}NO^{12}$. Moleculargewicht 603. Das Goldsalz von der Formel $C^{29}H^{49}NO^{12}HCl + AuCl^3$ verlangt 21,01 % Au, gefunden wurden 20,73 % Au.

<u>Gefunden.</u>	<u>Formel verlangt.</u>
C = 58,41 %.	C = 57,71 %.
H = 8,15 %.	H = 8,12 %.
N = 2,34 %.	N = 2,32 %.
O = 31,10 %.	O = 31,86 %.

Sättigungsversuche wurden ebenfalls ganz wie beim Veratroidin ausgeführt:

- I. 0,1457 Grm. Substanz verbrauchten 4,1 Cc. $\frac{1}{20}$ n. H^2SO^4 = 0,011045 Grm.

Ein Salz von der Formel $2 (C^{29}H^{49}NO^{12}) + H^2SO^4$ verlangt 0,009655 Grm. H^2SO^4 .

- II. 0,134 Grm. Substanz verbrauchten 4,5 Cc. $\frac{1}{20}$ n. HCl = 0,0821 Grm.

- III. 0,02025 Grm. Substanz verbrauchten 6,7 Cc. $\frac{1}{20}$ n. HCl = 0,0288 Grm.

Ein Salz von der Formel $C^{29}H^{49}NO^{12}HCl$ verlangt bei II. 0,08107 Grm. HCl III. 0,1225 Grm. HCl . In Wasser sind beide Salze sehr leicht löslich, ebenfalls in Alcohol und Aether im Gegensatz zur reinen Base.

Löslichkeitsversuche wurden ebenso wie beim Veratroidin vorgenommen, nur dass das Alcaloid hier bei 100° getrocknet und ebenso die verdampften Lösungen bei derselben Temp. bis zum const. Gewicht gebracht wurden. Die Bestimmungen wurden bei einer Temp.

von 22,5—23,5° C. vorgenommen. Die Resultate (Mittel aus je 2 Bestimmungen) waren folgende:

I. Petroläther.

2,82785 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,00026 Grm.
Löslichkeitsverhältniss 1 : 10876.

II. Benzol.

2,99775 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,00805 Grm.
Löslichkeitsverhältniss 1 : 372,3.

III. Aether absolutus.

2,043 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,002 Grm.
Löslichkeitsverhältniss 1 : 1021.

IV. Chloroform.

1,54675 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,37775 Grm.
Löslichkeitsverhältniss 1 : 4,09.

V. Alkohol absolutus.

3,46575 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,01875 Grm.
Löslichkeitsverhältniss 1 : 184,8.

VI. Alcohol 80° (Tralles).

2,95475 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,02925 Grm.
Löslichkeitsverhältniss 1 : 101,0.

Die alcoholischen Lösungen, sowol mit absolutem als auch mit 80% tigem Alcohol, ebenso die Benzol- und Aetherlösungen hinterliessen beim Verdunsten rhomb. Crystalle. Aus der Chloroformlösung dagegen resultirten concentrisch angeordnete Nadeln.

Gegen polarisirtes Licht verhält sich dieses Alca-
loid ebenfalls optisch inactiv.

Bei 215° C. färbt es sich gelblich bei 250° C. dunkelgelb, um schliesslich bei 259,1° (Corr.) zu schmelzen, wobei die Farbe in schwarz übergeht.

Das Verhalten gegen die gebräuchlichsten Alcaloïd-gruppereagentien ist folgendes: Während Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid in Lösungen von 1 : 6000, Phosphormolybdänsäure noch bei einer Verdünnung von 1 : 10000, Phosphorwolframsäure 1 : 2000, Jodjodkalium 1 : 8000, Bromwasser 1 : 3000, noch wahrnehmbare Trübungen geben, erhält man mit Pikrinsäure und Brombromkalium bei 1 : 1000, mit Kaliumkadmiumjodid und Goldchlorid bei 1 : 800 noch schwache Fällungen. Platinchlorid und Gerbsäure liefern nur in sehr concentrirten Lösungen Niederschläge. Mit Chlorjodlösung giebt die salzsaure Verbindung der rhombischen Crystalle einen anfangs amorphen gelben Niederschlag, der beim Stehen nach einigen Tagen crystallinisch wird. Was Farbenreactionen anbelangt, so verhält sich diese Base gegen Reagentien indifferent.

Mit verdünnter und conc. Salzsäure, Froehde's Reagens, Vanadinschwefelsäure, Erdmann's Reagens, conc. Salpetersäure, Schwefelsäure mit Zucker, rauchende Salpetersäure und dann alcohol. Kalilauge und mit anderen Reagentien giebt die reine Base farblose Mischungen. Ist dieses Alcaloïd dagegen nur mit den geringsten Mengen Veratroïdin oder Jervin verunreinigt so erhält man Farbenreactionen welche mit den von Wright und Luff mit Pseudojervin und Rubijervin erhaltenen übereinstimmen.

C. Jervin.

Dasselbe wurde durch Umcrystallisiren aus heissem absolutem Alcohol gereinigt und stellte schneeweisse Crystallnadeln dar.

Zu den Elementaranalysen wurde das Alcaloid bei 100° getrocknet; es erlitt hierbei einen Gewichtsverlust von 4,32%.

1. Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter Silberspirale im Sauerstoffstrome ausgeführt. Es ergaben:

I.	0,13925 Grm. Jervin	0,3755 Grm. CO ² und 0,1175 Grm. H ² O.
	"	0,102409 Grm. C und 0,01308 Grm. H.
	"	73,54% Grm. C und 9,39% Grm. H.
II.	0,13225 Grm. Jervin	0,355 Grm. CO ² und 0,1124 Grm. H ² O.
	"	0,0968 Grm. C und 0,0124 Grm. H.
	"	73,19% Grm. C und 9,37% Grm. H.
III.	0,13715 Grm. Jervin	0,3706 Grm. CO ² und 0,1166 Grm. H ² O.
	"	0,101 Grm. C und 0,01295 Grm. H.
	"	73,64% Grm. C und 9,44% Grm. H.
Im Mittel: 73,45% C., und 9,40% H.		

Bestimmung des Stickstoffs.

Die Analysen wurden ebenfalls ganz wie beim Veratroidin ausgeführt.

- I. 0,1061 Grm. Substanz neutralisirten 3 Cc. $\frac{1}{10}$ n.,
H²SO⁴ = 0,0042 = 3,95% N.
- II. 0,1035 Grm. Substanz neutralisirten 3 Cc. $\frac{1}{10}$ n.
H²SO⁴ = 0,0042 = 4,05% N.
- III. 0,1609 Grm. Substanz neutralisirten 5 Cc. $\frac{1}{10}$ n.
H²SO⁴ = 0,007 = 4,31% N.

Im Mittel = 4,10% N.

Das salzsaure Jervin wurde durch Fällen einer concentrirten alcoholischen Lösung des Jervins mit verdünnter Salzsäure und nachheriges Abspülen des entstandenen crystallinischen Niederschlages mit absolutem Alcohol und Aether erhalten. Löst man Jervin in absolutem Alcohol und setzt dann alcoholische Salz-

säure hinzu, so scheidet sich das salzsaure Jervin erst nach längerer Zeit in schön ausgebildeten Crystallen ab. Es stellt mikroskopisch rhombische Crystalle, kurz-säulenförmig, in der Hauptzone aus dem Prisma und einem Pinakoid bestehend dar. Dieselben sind unregelmässig gruppirt. Das längere Zeit über Aetzkalk gestandene Salz ergab, bei 50° bis zum const. Gewichte getrocknet, einen Gewichtsverlust von 5,26 %.

Bei weiterem Erhitzen auf 100° verlor das Salz noch 6,28 % an Gewicht. Die Verbindung würde demnach 2 Mol H_2O enthalten. Conc. Schwefelsäure löste, ganz wie Tobien angiebt, erst gelb, dann durch grün in dunkelgrün übergehend. Mit conc. Salpetersäure nimmt das salzsaure Jervin momentan eine schön rosa Färbung an. In Aether, Alcohol und Wasser ist es äusserst schwer löslich. Die wässrige Lösung verhält sich gegen Lackmuspapier neutral. Der Gehalt an Chlor wurde durch Titiren mit salpetersaurem Silber nach Volhard ¹⁾ ermittelt.

Die Bestimmungen wurden mit dem bei 100° getrocknetem Salze ausgeführt.

I. 0,21525 Grm. Salz verbrauchten 8,1 Cem. $\frac{1}{10}$ n.,
 $AgNO_3 = 0,02875$ Grm. Cl = 13,35 Chlor.

II. 0,122 Grm. Salz verbrauchten 4,6 Cem. $\frac{1}{10}$ n.,
 $AgNO_3 = 0,01633$ Grm. Cl = 13,38 % Chlor.

Im Mittel = 13,36 % Chlor.

Das schwefelsaure Jervin wurde durch Versetzen einer conc. alcoholischen Lösung des reinen Jervins mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Crystalle scheiden sich hier erst nach einiger Zeit aus. Sie besitzen die schon von Bullock und Tobien beschrie-

1) Mohrs Titrimethode, 1886, pag. 405.

bene kleine stäbchenförmige Gestalt. Eine wässrige Lösung reagirt stark sauer. Concentrirte Schwefelsäure löste sie gelb nach einiger Zeit durch grün in dunkelgrün übergehend. Die Crystalle wurden zur Analyse bei 100° getrocknet und erlitten hierbei einen Gewichtsverlust von 3,85 %.

Es ergaben:

- I. 0,1355 Grm. Sulfat = 0,0998 Grm. BaSO_4 = 0,0411 Grm. H_2SO_4 = 30,33 % H_2SO_4 .
- II. 0,137 Grm. Sulfat = 0,1042 Grm. BaSO_4 = 0,0429 Grm. H_2SO_4 = 31,31 % H_2SO_4 .

Die Formel des Jervins berechnet sich aus den bei den Analysen erhaltenen Werthen zu $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{NO}^2$.

Das salzsaure Salz von der Formel $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{NO}^2\text{HCl}$ verlangt 13,43 % Chlor.

Das schwefelsaure Salz von der Zusammensetzung $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{NO}^2\text{H}_2\text{SO}_4$ verlangt 29,33 % H_2SO_4 .

Die schon von Tobien hervorgehobene Eigenschaft des Jervins, wonach dasselbe ein saures Sulfat und ein neutrales Chlorid bildet, muss ich somit bestätigen.

Löslichkeitsversuche mit reinem Jervin wurden in derselben Weise wie beim Veratroidin ausgeführt. Das Alcaloid wurde bei 100° C. getrocknet. Die Temperatur des Arbeitsraumes betrug 25° C. Das Mittel aus je 2 Bestimmungen ergab folgendes Resultat:

I. Petroläther, unlöslich.

II. Benzol.

5,391 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,00325 Grm. J.

Löslichkeitsverhältniss 1 : 1658,7.

III. Aether absolutus (sp. Gew. 0,720).

6,21565 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,02315 Grm. J.

Löslichkeitsverhältniss 1 : 268,4.

IV. Chloroform.

7,01225 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,11575 Grm. J.

Löslichkeitsverhältniss 1 : 60,5.

V. Alcohol absolutus.

3,89015 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,23025 Grm. J.

Löslichkeitsverhältniss 1 : 16,8.

VI. Alcohol 80° Tralles.

4,8794 Grm. gesättigte Lösung hinterliessen 0,027 Grm. J.

Löslichkeitsverhältniss 1 : 180,0.

In Essigäther, Wasser, Schwefelkohlenstoff ist das Jervin schwer löslich. Aus allen Lösungsmitteln hinterbleibt das Alcaloid in schön ausgebildeten Nadeln. Das Jervin lenkt den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links ab. Eine genaue Bestimmung des Drehungswinkels ist mir wegen Mangel an Material unmöglich gewesen. Der Schmelzpunct des Jervins wurde ebenso wie beim Veratroïdin bestimmt und zu 237,7 (Corr.) berechnet (Mittel aus 4 Bestimmungen). $T = 234 + 0,000143 \times 148,5 (234 - 58) = 237,7 \text{ C.}$ Gegen die allgemeinen Alcaloidreagentien zeigt das Jervin folgendes Verhalten:

Kaliumquecksilberjodid bewirkt noch in einer Verdünnung von 1 : 8000 eine Fällung, bei 1 : 16,000 eine kaum wahrnehmbare Trübung, Kaliumwismuthjodid und Jodjodkalium in einer Lösung von 1 : 8000, Phosphormolybdänsäure und Kaliumkadmiumjodid 1 : 5000, Phosphorwolframsäure und Bromwasser 1 : 4000, Brom-

bromkalium 1 : 2000, Goldchlorid 1 : 1400 schwache Trübungen. Gerbsäure und Platinchlorid geben nur in concentrirten Lösungen Niederschläge. Mit Ausnahme des durch Phosphormolybdänsäure entstandenen, sind alle diese Niederschläge amorph.

Mit Chlorjodlösung entstand auch hier in verdünnten Lösungen sofort ein crystallinischer Niederschlag. Das Alcaloid war zu allen diesen Versuchen mittelst Essigsäure in Lösung gebracht.

Farbenreactionen.

Das Jervin unterscheidet sich vom Veratroidin namentlich durch sein Verhalten gegen conc. Salzsäure und gegen Schwefelsäure und Zucker. Conc. Salzsäure löst farblos, dann rosa werdend, beim Kochen verschwindet die Färbung um einer schmutzig gelben Platz zu machen. Concentrirte Schwefelsäure und Zucker geben eine schön violette in blau übergehende Färbung. Je nach der Menge des Alcaloides variirt der Farbenton. In dieser Reaction gleicht es vollkommen dem Veratrin. Dampft man das Jervin mit rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade ein und übergiesst den Rückstand mit alcohol. Kalilauge, so tritt nur eine dunkelgelbe Färbung ein, während Veratrin unter denselben Bedingungen schön violett, in rosa übergehende Färbung annimmt. Conc. Salpetersäure löst farblos, dann wird die Lösung rosa, um nach kurzer Zeit eine gelbe Färbung anzunehmen. Froehde's Reagens löst gelbgrün. Conc. Schwefelsäure löst gelb, dann gelbgrün, nach längerer Zeit in dunkelgrün übergehend (die Lösung zeigt keine Fluorescenz).

D. Sonstige alcaloïdische Substanzen des *Veratrum album*.

Die Mutterlaugen, aus welchen kein Jervin und keine rhombischen Crystalle erhalten werden konnten, repräsentirten eine amorphe hellbraune Masse. Um dieselbe auf das Vorhandensein noch anderer Alcaloïde zu prüfen, behandelte ich die im Exsiccator getrocknete feingepulverte Substanz zunächst mit Benzol. Es wurde ein Theil gelöst und erhielt ich aus dieser Lösung durch fractionirte Fällung mit Petroläther farblose amorphe Flocken, welche sich jedoch bei näherer Untersuchung als eine Mischung von Jervin mit Veratroïdin erwiesen. Der in Benzol unlösliche Rückstand wurde in der Kälte mit 10 % Essigsäure behandelt; dieselbe löste den grösseren Theil. Der in Essigsäure unlösliche Antheil bestand zum grössten Theil aus Harz und gab, mit verdünnten Säuren behandelt, auf Zusatz von Gruppenreagentien nur sehr schwache Trübungen. Der in Essigsäure gelöste Antheil wurde mit Natriumcarbonat alcalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach der Verdunstung des Chloroforms resultirende amorphe, im Exsiccator getrocknete und dann gepulverte Rückstand ist von dunkelgelber Farbe. Mit conc. Schwefelsäure behandelt, entsteht gelbgrüne, mit Froehde's Reagens gelbbraune, mit conc. Salpetersäure behandelt, rothgelbe Färbung. Mit rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade verdunstet und dann mit alcohol. Kalilauge behandelt entstand nur eine dunkelgelbe Färbung. Der Schmelzpunkt liegt bei 281° C. Die Substanz färbt sich beim schmelzen braun.

Die Elementaranalyse ergab: (Mittel aus 2 Best.) Kohlenstoff 62,85 %, Wasserstoff 8,83 % und Stickstoff

3,66 %. Der kleinen Ausbeute wegen konnte ich leider die weiteren Eigenschaften dieser Substanz nicht verfolgen. Die Möglichkeit ist vorhanden, dass sich das von Wright und Luff aus den Mutterlaugen dargestellte Veratralbin mit dieser 4. amorphen Substanz deckt, da geringe Mengen einer Beimengung von Veratroidin sofort die von Wright und Luff mit dem Veratralbin erhaltenen Farbenreactionen hervorrufen. — Weitere Untersuchungen werden lehren, ob hier eine vierte Base vorliegt oder man es nur mit einem Gemenge von Harz mit kleinen Mengen der unter A., B. und C. beschriebenen Alkaloide zu thun hat.

Physiologische Wirkungen des Veratroidins, Jervins und der rhombischen Crystalle (Pseudojervin?) im Vergleich zu Veratrin.

Herr Prof. Dr. Kobert hatte schon im Herbst vorigen Jahres auf meine Bitte die nachstehenden Untersuchungen über die Wirkungen der drei im *Veratrum album* enthaltenen Alkaloide vorzunehmen die Güte gehabt und ist es mir eine angenehme Pflicht ihm an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Die typische Veratrinwirkung setzt sich aus folgenden Einzelwirkungen zusammen:

I. a. Locale Reizung der Schleinhäute.

- b. Stärkste Erregung der Bewegungsnerven des Magendarmkanals, sich aussprechend in Speichelfluss, Nausea, Erbrechen, Leibschmerzen, Kollern und Durchfall.
- II. Starke Reizung des Gehirnes und Rückenmarkes, sich aussprechend in Blutdrucksteigerung, Convulsionen, selbst Tetanus.
- III. Starke Reizung der quergestreiften Muskelsubstanz (unabhängig von den Nerven), sich aussprechend in Streifigkeit, ja Starre selbst der curarisirten Muskeln.
- IV. Digitalinartige Beeinflussung des Herzens in Bezug auf:
 - a. die Herzmuskulatur und
 - b. die Herznerven (Reizung des Nervus Vagus).
- V. Digitalinartige Beeinflussung der peripheren Gefäße, d. h. starke Contraction derselben, unabhängig von den Gefässnerven, lediglich bedingt durch Reizung der glatten Muskulatur.
- VI. Lähmung des Rückenmarkes in motorischer und sensibler Beziehung, auf die Reizung (cf. II.) folgend.
- VII. Lähmung des Gehirnes, auf die Reizung (cf. II.) folgend und daher Tod durch Athemlähmung, falls nicht der Tod schon durch Herzlähmung erfolgt ist.
- VIII. Bei der Section von mit starken Dosen vergifteten Thieren findet man als Folgezustand von I. entzündliche Reizung und Blutungen in der Schleimhaut des Magendarmkanals. Beim Menschen fehlen derartige Befunde.

Die drei aus *Veratrum album* dargestellten Alcaloide besitzen die sub. III, V und VIII bezeichneten

Wirkungen garnicht, während im Uebrigen ihre Wirkung allerdings an Veratrin erinnert. Die interessanteste der 3 Basen ist die amorphe, das Veratroïdin.

I. Veratroïdin.

Die Wirkungen I, II, VI und VII sind ausgesprochen vorhanden. Von der Wirkung IV ist b) die nervöse Hälfte völlig vorhanden, während a) die muskuläre fehlt, wie auch die sich ebenfalls auf Muskeln beziehende Wirkung V. fehlt.

Die tödtliche Dose beträgt bei subcutanen Einspritzungen 0,9 Mg. pro Kg. Hund oder Katze, für Frösche aber 9 Mg. pro Kg. Der Tod erfolgt bei Warmblütern durch Lähmung des Athemcentrums. Bei directer Injection ins Blut machte noch eine Dose von 0,03 Mg. pro Kg. Hund stärkste Pulsverlangsamung. Bei Dosen von 0,1 Mg. pro Kg. Hund ins Blut tritt (am curarisirten Thiere sehr starkes Ansteigen des Blutdruckes ein. Ein Igel frass (ohne Zwang) pro Kg. 30 Mg. der Base ohne jede Wirkung.

In neuester Zeit sind im pharmacologischen Institute zu Dorpat physiologische Versuche mit dem von mir dargestellten Veratroïdin im Vergleich zum Veratrin von Herrn Dr. B. Löwensohn¹⁾ ausgeführt worden.

II. Rhombische Crystalle (Pseudojervin?).

Sie wirkt etwas schwächer als Veratroïdin was Warmblüter anbelangt. Die tödtliche Dose beträgt bei subcutaner Einspritzung 1,2 Mg. pro. Kg. Hund oder

1) Ueber Veratroïdin im Vergleich zum Veratrin von B. Löwensohn. Dissert. Dorpat, 1890.

Katze; bei Fröschen ist die tödtliche Dose 3 Mg. pro Kg., also kleiner als bei der amorphen Base. Von den typischen Veratrinwirkungen sind I, II, VI und VII vorhanden. Das Froeschherz ist nach dem Tode zusammengezogen und erinnert an das Digitalinherz.

III. Jervin.

Es wirkt ausserordentlich viel schwächer, so dass bei Fröschen nach 80 Mg. pro Kg. noch gar keine Wirkung eintritt. Ebenso sind bei Warmblütern Dosen von 4 Mg. pro Kg. Thier noch ohne jede Wirkung.

R é s u m é.

Vergleiche ich die von mir für die 3 Alcaloïde aus *Veratrum album* aufgestellten Formeln:

Veratroïdin, amorph $C^{32}H^{53}NO^9$.

Jervin, crystallinisch $C^{14}H^{22}NO^2$.

Rhombische Krystalle (Pseudojervin?) . . $C^{29}H^{49}NO^{12}$.

mit den von anderen Autoren angegebenen Formeln, so steht die Formel des Veratroïdins im Widerspruch zu der von Tobien für dasselbe berechneten Zusammensetzung $C^{24}H^{37}NO^7$ oder $C^{51}H^{78}N^2O^{16}$. Sie zeigt aber grosse Uebereinstimmung mit der von Schmidt und Köppen¹⁾ für das cryst. Veratrin aufgestellten Formel $C^{32}H^{50}NO^8$ und unterscheidet sich von dieser durch ein

1) Annalen der Chemie und Pharm. 1877, pag. 124.

Plus von 3 H. Atomen. Da Tobien wegen Mangel an Material keine Bestimmung der Moleculargrösse vornehmen konnte, so muss ich meiner Formel den Vorzug geben. In Bezug auf die Eigenschaften des Veratroïdins, die Leichtlöslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln, das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, Salpetersäure schliesse ich mich Tobien an. Was die Reaction mit conc. Salzsäure anbelangt so bemerke ich, dass das Veratroïdin sich hierdurch nicht vom Veratrin unterscheiden lässt und ganz wie letzteres beim Erhitzen mit conc. Salzsäure eine kirschrothe Färbung annimmt (pag. 26). Der Ansicht Tobiens, dass sich das Veratroïdin in cultivirten Exemplaren von *Veratrum album* reichlicher als in den wildwachsenden vorfindet, stelle ich die Erfahrung, dass an verschiedene Localitäten gewachsene *Veratr. alb.* sehr ungleichen Alcaloidgehalt aufweist, an die Seite. Von den von Wright und Luff dargestellten Alcaloiden würde sich dem Veratroïdin am meisten die aus den Mutterlaugen dargestellte amorphe Base, welche in ihrem Verhalten dem Veratralbin $C^{28}H^{43}NO^5$ durchaus ähnlich, nähern.

Die Zusammensetzung dieser Base weist dieselben Zahlen auf, wie das von Verfassern aus *Veratrum viride* isolirte Cevadin und theilt auch die stark niesenenerregende Eigenschaft des Veratroïdins. Die Zusammensetzung des Jervins zeigt keine Analogie mit den von Wright und Luff $C^{26}H^{37}NO^3$ ermittelten Werthen, nähert sich aber der von Tobien aufgestellten Formel $C^{13}H^{23}NO^4$. Der Schmelzpunkt meines Jervins lag bei 237,7. Wright und Luff geben ihn zu 237—239° C. an. Durch ihre sonstigen Eigenschaften ergibt sich die Identität der unter demselben Namen beschriebenen

Alcaloïde. In Betreff der Jervinsalze bemerke ich, dass J. ein neutrales Chlorid und ein saures Sulfat bildet.

Die Formel der rhombischen Crystalle $C^{29}H^{49}NO^{12}$ ist von den von Wright und Luff gefundenen Zahlen des Pseudojervins $C^{29}H^{43}NO^7$ ziemlich abweichend, für die Annahme einer Identität beider spricht die Schwerlöslichkeit in Aether und der hohe Schmelzpunct. Eine Grünfärbung mit conc. Schwefelsäure, wie sie von Wright und Luff angegeben wird, konnte ich aber nicht erhalten. Die von mir isolirte reine Base blieb mit conc. Schwefelsäure farblos.

Das Veratroïdin hat, wie gesagt, in seinen Reactionen und Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit dem Veratralbin und Cevadin. In wiefern die ungleichen Resultate der Elementaranalysen auf Rechnung von Verunreinigungen, zu setzen sind, kann ich nicht entscheiden, da mir authentische Proben der Wright und Luffschen Präparate fehlen. Das von mir zu den Analysen verwandte Veratroïdin stellte ein farbloses Pulver dar, welches amorph war. Dass meine für das Veratroïdin berechnete Zusammensetzung grosse Uebereinstimmung mit der Formel des crystallisirten Veratrins zeigt, erscheint mir besonders beachtenswerth. Auch zwischen dem Pseudojervin und meiner in rhombischen Crystallen crystallisirenden Base finden sich abgesehen von den Differenzen in der Analyse mancherlei Analogien. Von einem Namen für diese Base, über welche Tobien nichts angiebt, sehe ich desshalb fürs Erste ab, da mir eine Identität beider möglich erscheint. Wenn ich wiederholt erwähnt habe, dass Veratrin viele Eigenschaften mit dem Veratroïdin theilt, so muss ich mich doch gegen die Annahme einer etwaigen Identität derselben aussprechen. Um jeden Zweifel zu beseitigen,

der in Betreff der Verschiedenheit dieser beiden Basen aufsteigen könnte, verweise ich auf die Unterschiede in der physiologischen Wirkung, ferner im Verhalten gegen verdünnte Salzsäure, conc. Salpetersäure, Schwefelsäure und Zucker. rauchende Salpetersäure mit alcoholischer Kalilauge und Fröhdes Reagens.

Jervasäure.

Aus den rückständigen, von Alcaloïd befreiten Auszügen von *Veratrum album* konnte als Nebenproduct Jervasäure erhalten werden. Die Auszüge wurden zunächst mit Essigsäure angesäuert, dann mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat solange versetzt, als noch eine Fällung entstand. Nach 21 tägigem Stehen war der braune anfangs amorphe Niederschlag mit Crystallen untermischt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und die Crystalle durch Behandeln resp. Decantiren mit verdünnter Essigsäure, worin letztere unlöslich zurückblieben, soweit als möglich von der amorphen Substanz befreit. Die so erhaltenen Crystalle von jervasaurem Blei wurden zunächst mit Wasser abgespült, dann fein verrieben in wenig Wasser suspendirt und nun durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Nachdem das ausgeschiedene Schwefelblei abfiltrirt worden war, resultirten aus dem eingedampften Filtrate Crystalle. Dieselben wurden abfiltrirt und da sie noch etwas gelblich gefärbt waren, nochmals in Wasser gelöst, mit Bleiacetatlösung gefällt und der gebildete ausgewaschene Niederschlag mit Schwefel-

wasserstoffgas zerlegt. In der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit schieden sich beim Eindampfen fein verfilzte, farblose Crystallnadeln aus. Diese gaben folgende Reactionen:

Mit Ammoniak keine Fällung, wol aber Gelbfärbung; mit Natronlauge eine intensive gelbe Färbung, beim Kochen dunkler werdend. Mit Kupfersulfatlösung eine gelbgrüne Färbung, nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat entstand ein gelbgrüner amorpher, nachher crystallinisch werdender Niederschlag. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entstand ein weisser crystallinischer Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure löslich ist. Ueberschüssiges Barytwasser erzeugte eine weisse Fällung, die in der Kälte nach einiger Zeit, beim Kochen dagegen sofort gelb wurde. Silbernitrat giebt einen weissen crystallinischen Niederschlag, löslich beim Kochen. Aus den vorstehenden von H. Weppen¹⁾ ermittelten Reactionen ist die Identität der Crystalle mit Jervasäure erwiesen. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Jervasäure und ihrer Salze sind von H. Weppen und später von E. Schmidt einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden, auf welche ich hier verweise.

Die Ausbeute an Jervasäure beträgt 0,008—0,01 % vom Gewicht der Wurzel. In *Veratrum viride* ist der Gehalt an Jervasäure ein relativ grösserer als in *Veratrum album*.

1) Archiv der Pharm. 1873, pag. 101.

Thesen.

- I. Veratroïdin ist ein vom Veratrin verschiedenes Alcalöid.
- II. Der $\%$ -Gehalt an Coffein ist nicht maassgebend bei der Beurtheilung der Güte eines Thee's.
- III. Medicinische Theemischungen sollten stets *ex tempore* bereitet werden.
- IV. Im Zinn sollte ein bestimmter minimier Arsengehalt als gesundheitsunschädlich bezeichnet werden.
- V. Zur Darstellung von Collodium elasticum sollte statt Glycerin, Balsamum peruvianum angewandt werden.
- VI. Bei niederem Fettgehalt einer Milch kann eine Fälschung derselben mit Bestimmtheit nicht angenommen werden.



15007

