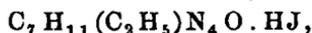


Die Golddoppelverbindung des Coffeïdins konnte wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht im reinen Zustande erhalten werden. Es neigen überhaupt die Salze des Coffeïdins, namentlich beim längeren Erwärmen ihrer wässrigen Lösung, leicht zur Zersetzung. Unter den Zersetzungsprodukten finden sich die entsprechenden Ammoniak- und Methylaminsalze.

Feuchtes Silberoxyd wirkt auf Coffeïdinsulfat bereits in der Kälte, unter Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von Ammoniak- und Methylaminsalzen, zersetzend ein. Die Untersuchung der weiteren hierbei auftretenden Zerfallprodukte ist noch nicht beendet. Unter den Zersetzungsprodukten, welche beim Kochen des Coffeïdinsulfats mit Salpetersäure gebildet werden, wurde bisher nur Methylamin, dagegen kein Ammoniak aufgefunden.

Das freie Coffeïdin vereinigt sich schon in der Kälte mit Jodäthyl zu jodwasserstoffsauerm Aethylcoffeïdin,



welches in feinen, weissen Nadeln krystallisirt. Auch das aus dieser Verbindung abgeschiedene freie Aethylcoffeïdin vereinigt sich von Neuem mit Jodäthyl, und zwar wie es scheint ebenfalls zu dem jodwasserstoffsaueren Salze einer weiter äthylirten Base. Der weitere Verfolg dieser Reaktionen dürfte darthun, welche Art von Base in dem Coffeïdin vorliegt. Schon jetzt scheint jedoch hiernach mit Sicherheit festzustehen, dass das Coffeïdin nicht wie das Coffein die Rolle einer tertiären Base spielt, wie letzteres nach den Untersuchungen von Tilden bei dem Coffein der Fall ist.

Ueber die Einzelheiten dieser Untersuchungen, sowie über die bei ihrem weiteren Verfolge noch zu erwartenden Resultate soll später an anderem Orte ausführlich berichtet werden.

Halle a/S., Universitätslaboratorium, März 1881.

158. Ernst Schmidt und Emil Löwenhardt: Beiträge zur Kenntniss der Bestandtheile der Kockelskörner.

(Eingegangen am 2. April.)

Unter den Referaten des vierten Heftes des vierzehnten Jahrganges dieser Berichte findet sich eine Mittheilung: Untersuchungen und Betrachtungen über die chemische Natur des Pikrotoxins von E. Paternò und A. Ogliastro. Dieselbe veranlasst uns einen Theil der Erfahrungen mitzutheilen, welche wir bei unseren Arbeiten über den gleichen Gegenstand gesammelt haben.

Als wir vor etwa 3 Jahren mit der Untersuchung der Bestandtheile der Kockelskörner begannen, lagen über die procentische Zu-

sammensetzung des Pikrotoxins sehr abweichende Angaben vor: Pelletier und Couerbe: C 60.91; H 6.0; Regnault: C 59.52; H 5.86; Francis: C 60.26; H 5.70; Oppermann: C 60.21; H 5.86; Barth: C 60.50; H 5.88; Reich: C 60.84; H 6.92; Paternò und Oglialoro: C 59.34; H 5.49. Dieselben wurden noch vermehrt durch die umfangreichen Untersuchungen von Barth und Kretschy, welche während einer Zeit zu Publication gelangten, wo unsere Arbeiten nach verschiedenen Richtungen bereits zum Abschlusse gediehen waren und wir uns nur noch bemühten die bei den zahlreichen Pikrotoxinanalysen ermittelten Zahlen mit denen in Einklang zu bringen, welche wir bei der Untersuchung der Pikrotoxinspaltungsprodukte erzielt hatten. Nach den Beobachtungen von Barth und Kretschy (diese Berichte XIII, 1243) ist das Pikrotoxin des Handels überhaupt kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus 32 pCt. einer Verbindung $C_{15}H_{16}O_6$, für welche der Name Pikrotoxin beibehalten wird, 66 pCt. Pikrotin: $C_{25}H_{30}O_{11}$ und 2 pCt. Anamirtin: $C_{19}H_{24}O_{10}$. Da die Beobachtungen zweier Forscher mit den unserigen nur zum Theil im Einklange standen, haben wir jene Versuche wiederholt. Wir haben dabei, in Uebereinstimmung mit Barth und Kretschy gefunden, dass sowohl das käufliche, als auch das auf verschiedene Weise selbst dargestellte Pikrotoxin ¹⁾ durch wiederholtes sechsständiges Aufkochen mit der 50 fachen Menge Benzol zerlegt wird in einen in Benzol leicht löslichen Bestandtheil: $C_{15}H_{16}O_6$, Pikrotoxinin ²⁾, welcher aus Wasser mit 1 Molekül Wasser krystallisirt (Schmp. 200—201°), und einen in Benzol schwer löslichen, krystallwasserfreien Bitterstoff, dessen Analysen im Mittel 57.5 pCt. Kohlenstoff und 5.6 pCt. Wasserstoff ergaben (Schmp. 240—245°). Wir stehen jedoch vorläufig noch an für letzteren Körper, das Pikrotin, die von Barth und Kretschy vorgeschlagene Formel $C_{25}H_{30}O_{11}$, zu acceptiren, da die gefundenen Daten in gleicher Weise sowohl mit der Formel $C_{21}H_{24}O_{10}$, als auch mit der von Paternò und Oglialoro aufgestellten Formel $C_{15}H_{18}O_8$ im Einklange stehen.

Während die Formel des Pikrotoxinins: $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$, einestheils durch den Krystallwassergehalt, anderentheils durch ein gut krystallisirendes, bei 245° schmelzendes Monobromsubstitutionsprodukt: $C_{15}H_{15}BrO_6$, bestätigt wird, ist es uns bisher nicht möglich gewesen die des Pikrotins durch ein Substitutionsprodukt oder ein anderweitiges einfaches Derivat scharf zu charakterisiren.

¹⁾ Wir behalten ebenso wie Paternò und Oglialoro den Namen Pikrotoxin für dem aus den Kokkelskörnern direkt isolirten Bitterstoff bei.

²⁾ Wir hatten für diesen Körper den Namen Pikrotoxit gewählt (E. Löwenhardt, Inauguraldissert. Halle 1880), acceptiren jedoch die von Paternò und Oglialoro vorgeschlagene Bezeichnung Pikrotoxinin, um hierdurch eine Verwechslung mit dem Polymeren dieser Verbindung, welche von jenen Forschern Pikrotoxit genannt ist, zu vermeiden.

Das Monobrompikrotoxinin: $C_{15}H_{15}BrO_6$, wurde von uns erhalten sowohl bei der Einwirkung von Brom auf Pikrotoxinin, als auch bei der Einwirkung von Brom auf Pikrotoxin (s. unten), und zwar gleichgültig, ob beide Körper direkt, oder in wässriger, oder in ätherischer Lösung mit einander in Reaktion traten. Paternò und Oglialoro erhielten diese Verbindung aus dem Pikrotoxin in gleicher Weise.

Das Pikrotoxinin: $C_{15}H_{16}O_6$, krystallisirt, übereinstimmend mit den Angaben von Barth und Kretschy constant mit 1 Molekül Wasser, welches bei 100° vollständig abgegeben wird. Wir erhielten dasselbe häufig in wohlausgebildeten, scheinbar rhombischen Tafeln, die bei $200-201^{\circ}$ schmolzen. Für das Pikrotoxinin ermittelten wir den Schmelzpunkt bei $240-245^{\circ}$. Die Löslichkeit des Pikrotoxinins und Pikrotins in Wasser ist nahezu die gleiche: 100 Theile Wasser lösten bei $15-18^{\circ}$ 0.138, 0.139, 0.148, 0.141 g. Pikrotoxinin: $C_{15}H_{16}O_6$, und 0.159, 0.153, 0.155 g Pikrotoxin. Grösser ist die Differenz in der Löslichkeit beider Körper in Benzol: 100 Theile Benzol lösen bei $21-22^{\circ}$ 0.346, 0.359 g Pikrotoxinin, und 0.0199, 0.0226 g Pikrotoxin.

Auch in dem Verhalten gegen Agentien zeigen Pikrotoxinin und Pikrotoxin bemerkenswerthe Unterschiede: Concentrirte Schwefelsäure färbt das Pikrotoxinin allmählich intensiv orangeroth, das Pikrotoxin dagegen erst nach längerer Zeit blassgelb; beim Erwärmen von Pikrotoxin und concentrirter Schwefelsäure macht sich eine orangerothe Färbung bemerkbar. Pikrotoxinin liefert die Langley'sche Salpeterreaktion in intensiver Weise, wogegen Pikrotoxin hierbei nur schwach gelblich gefärbt wird. Pikrotoxin steht bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse und seines Verhaltens gegen Agentien immer in der Mitte zwischen Pikrotoxinin und Pikrotoxin.

Barth und Kretschy nehmen an, dass Pikrotoxinin und Pikrotoxin in dem käuflichen Pikrotoxin nur mit einander gemengt seien, aus letzterem daher durch wiederholtes Auskochen mit Benzol leicht isolirt werden können. Wir können diese Ansicht nicht theilen, sondern betrachten, ebenso wie Paternò und Oglialoro, das Pikrotoxin als ein chemisches, allerdings leicht zersetzbares Individuum, sehen daher das Pikrotoxinin und das Pikrotoxin nur als Spaltungsprodukte des Pikrotoxins an, welche erst bei dem anhaltenden Kochen mit grösseren Mengen von Benzol daraus gebildet werden. Da diese Spaltung des Pikrotoxins nicht allein durch Kochen mit Benzol, sondern auch bei der Einwirkung von verschiedenen Agentien und vielleicht unter Umständen theilweise auch schon bei der Darstellung desselben eintritt, so liegt die Möglichkeit nahe, dass sich diese Spaltungsprodukte in wechselnden Mengen dem Pikrotoxin beimengen

und in Folge dessen bedingen, dass für letzteres bald höhere, bald niedrigere analytische Werthe gefunden werden.

Für die Individualität des Pikrotoxins scheinen uns besonders folgende Umstände zu sprechen.

1) Der constante Schmelzpunkt $199 - 200^{\circ}$; ein Gemisch aus Pikrotoxinin und Pikrotin fängt bei 200° an zu schmelzen, ist jedoch, je nach den Mengenverhältnissen, erst bei $210 - 230^{\circ}$ vollständig geschmolzen.

2) Der mangelnde Krystallwassergehalt des Pikrotoxins — Pikrotoxinin krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser. — Zahlreiche Wasserbestimmungen von den verschiedenen Krystallisationen selbst dargestellter und in verschiedener Weise gereinigter, käuflicher Pikrotoxine zeigten bei 100° nie eine Gewichtsabnahme, welche auf eine Beimengung eines krystallwasserhaltigen Körpers hätte schliessen lassen.

3) Wurde Pikrotoxin unter sehr häufigem Umschütteln 24 Stunden lang dreimal mit der 200—250fachen Menge kalten Benzols in Berührung gelassen, so beobachteten wir nach einiger Zeit ein starkes Aufschwellen desselben, während weder bei dem Pikrotoxinin, noch bei dem Pikrotin sich ein derartiges Verhalten zeigte. Die Analyse des nach dem dreimaligen Extrahiren mit Benzol Ungelöstgebliebenen lieferte nach der Umkrystallisation aus Wasser Werthe, die bei 15 Analysen verschiedener Darstellungen zwischen 58,9 und 59,3 Proc. Kohlenstoff schwankten. Wäre das Pikrotoxin nur ein Gemisch aus Pikrotoxinin und Pikrotin, so hätten bei der grossen Verschiedenheit der Löslichkeit beider Körper in Benzol (s. oben) wohl erwartet werden müssen, dass das schliesslich Ungelöste nahezu aus reinem Pikrotin (ca. 57,5 Proc.) bestanden hätte. Demohngeachtet hatte das Pikrotoxin in seiner Zusammensetzung kaum eine bemerkenswerthe Aenderung erlitten und zeigte gegen früher nur insofern ein abweichendes Verhalten, als es nicht mehr constant bei $199 - 200^{\circ}$ schmolz, sondern, vielleicht in Folge einer theilweisen Polymerisation, erst bei $200 - 215^{\circ}$ vollständig flüssig wurde.

Für das Pikrotoxin, welches Paternò und Oglialoro aus ähnlichen Gründen ebenfalls als eine einheitliche Substanz betrachten, stellten diese Forscher früher die Formel $C_9H_{10}O_4$ auf, wogegen sie nach ihrer letzten Publikation den Ausdruck $C_{30}H_{34}O_{13}$ acceptiren. Die zahlreichen Analysen, die wir sowohl von Pikrotoxin, welches wir zu verschiedenen Zeiten nach verschiedenen Methoden selbst bereiteten, als auch von käuflichem, nach verschiedenen Methoden gereinigtem Materiale (Schmelzp. $199 - 200^{\circ}$) ausführten, lieferten sowohl Zahlen, die mit der ersten Formel (16 Analysen), als auch solche, die mit der letzten (7 Analysen) im Einklange stehen.

Da die überwiegende Zahl der Analysen mit der Formel $C_{36}H_{40}O_{16}$ übereinstimmte und mit diesen auch die Spaltung des Pikrotoxins in Pikrotoxinin und Pikrotin gut in Einklang zu bringen ist:



so haben wir früher jener Formel den Vorzug gegeben, ohne dieselbe jedoch als eine endgültig feststehende zu betrachten.

Der eine von uns (S.) hat im Laufe des Winters von Neuem Pikrotoxin in grösserer Menge selbst bereitet, aus dem er durch vorsichtige Verdunstung und Krystallisation grössere Krystallindividuen zu erzielen denkt. Vielleicht gelingt es bei der Untersuchung dieses Materials, sowie bei der des Pikrotins eine endgültige Entscheidung bezüglich der Zusammensetzung des Pikrotoxins zu treffen.

Im Nachstehenden mögen noch einige Versuche Erwähnung finden, die wir anstellten, um aus der Zersetzungsweise des Pikrotoxins weitere Anhaltspunkte für die Zusammensetzung und für die chemische Natur dieses Bitterstoffs zu gewinnen.

Lässt man Acetylchlorid in der Kälte längere Zeit auf Pikrotoxin einwirken, so wird ein Theil desselben acetylirt, ein anderer Theil in Pitroxinin und Pikrotin gespalten. Von letzteren Spaltungsprodukten erleidet das Pikrotoxinin eine Polymerisation, wenigstens konnten wir aus dem Reaktionsprodukte einen in wasserfreien, feinen Nadeln krystallisirenden, erst bei 225° schmelzenden Körper der Formel: $C_{15}H_{16}O_6$, isoliren. Das Pikrotin scheint hierbei eine tiefer greifende Zersetzung zu erleiden. Wurde Pikrotoxin mit Acetylchlorid gekocht, so hatte dieses nur die Bildung acetylirter Produkte zur Folge; von den Spaltungsprodukten des Pikrotoxins konnte hierbei Nichts isolirt werden.

Lässt man, entsprechend den Angaben von Paternò und Oglialoro, Salzsäuregas auf eine ätherische Pikrotoxinlösung, oder auf Pikrotoxin, welches in Aether suspendirt ist, einwirken, so erhält man unter scheinbar gleichen Bedingungen sehr verschiedene Resultate. Bei mehreren dieser Versuche blieb der grösste Theil des Pikrotoxins unverändert, bei mehreren anderen fand eine Spaltung desselben in Pikrotoxinin und Pikrotin statt. Von letzteren Spaltungsprodukten konnte jedoch nur das Pikrotin (57,5 Proc. Kohlenstoff) isolirt werden, wogegen das Pikrotoxinin zum Theil eine tiefer greifende Zersetzung, zum Theil, entsprechend den Angaben von Paternò und Oglialoro, eine Polymerisation zu Pikrotoxid, $(C_{15}H_{16}O_6)_n$, erleidet.

Brom spaltet das Pikrotoxin in Pikrotoxinin und Pikrotin; von diesen Körpern wird jedoch das Pikrotoxinin sofort in Monobrompikrotoxinin, $C_{15}H_{15}BrO_6$, verwandelt, während das Pikrotin (57.5 pCt. C.) fast unverändert aus den Mutterlaugen isolirt werden

kann. Wir haben diese Bildungsweise des Pikrotins öfters zur Gewinnung dieses Körpers verwendet.

In der Kalischmelze konnten von charakterisirten Verbindungen nur Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen werden. Ausser harzartigen Produkten scheinen hierbei jedoch auch Spuren phenolartiger Körper erzeugt zu werden. Aehnliche Produkte, wie bei dem Schmelzen mit Kalihydrat, werden auch beim Erhitzen des Pikrotoxins mit alkoholischer Kalilösung erzielt.

Mit Natronkalk und mit Zinkstaub erhitzt, liefert das Pikrotoxin ausser öligen, nicht charakterisirbaren Produkten, anscheinend Aceton, wenigstens besitzt das wässerige Destillat, wie bereits schon früher von Barth beobachtet wurde, einen starken Acetongeruch und liefert bei der Behandlung mit Natronlauge und Jodlösung beträchtliche Mengen von Jodoform.

Ausser dem Pikrotoxin haben wir aus den Kockelskörnern noch einen anderen, durchaus nicht bitter schmeckenden Körper isolirt, welcher in feinen, weissen Nadeln krystallisirt, die in heissem Wasser nur schwer, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether nahezu unlöslich sind. Die Analysen dieses Körpers lieferten im Mittel 54.73 pCt. C. und 6.37 pCt. H. Diese Daten stimmen am besten mit der Formel $C_{19}H_{26}O_{10}$ überein. Diese Formel kann jedoch nur als eine vorläufige betrachtet werden, da die geringe Menge des uns zu Gebote stehenden Materials eine weitere Charakterisirung dieser Verbindung bisher nicht gestattete. Ob dieser, von uns als Cocculin bezeichnete Körper identisch ist mit dem Anamirtin von Barth und Kretschy müssen wir dahingestellt lassen. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cocculin nur schwach gelb; beim Reiben mit einem Glasstabe verschwindet die Färbung. Die Langley'sche Salpeterreaktion, welche das Pikrotoxin und besonders das Pikrotoxinin scharf kennzeichnen, liefert das Cocculin gar nicht.

Mit der Untersuchung der in den Kockelskörnern enthaltenen Alkaloide, sowie des in demselben in grosser Menge vorkommenden Fettes, welches ausser den üblichen Glyceriden grosse Quantitäten freier Stearinsäure enthält, hat sich auf Veranlassung des einen von uns Hr. Römer beschäftigt. Ueber die hierbei gewonnenen Resultate soll demnächst Mittheilung gemacht werden.

Ueber die Einzelheiten dieser Untersuchungen werden wir an anderer Stelle eingehend berichten.

Halle a. S., Universitätslaboratorium, März 1881.