

form-Probe, auf Methylalkohol nach Denigès⁷⁾ nach der Oxydation mit Permanganat mit Fuchsin-schwefligersäure geprüft. Während der Nachweis bei einer Verdünnung von 1:1000 (Äthylalkohol) und 1:800 (Methylalkohol) so noch ohne weiteres gelang, war es hier, wo auch im Falle, daß nur 5% der alkylierten Malonester das eingeführte Alkyl in der Carboxylgruppe behalten, die Verdünnungen 1:170 (Äthylalkohol) und 1:280 (Methylalkohol) betragen müßten, vollkommen negativ.

Methan-tricarbonsäure-triäthylester: Hier wurde die Methylierung nach Scholl und Egerer⁸⁾ durch Erhitzen der Ester-Natriumverbindung (7 g) mit Methyljodid (20 g, weniger als angegeben) durch Erhitzen im Bombenrohr auf 140° ausgeführt. Vom Reaktionsprodukt wurden nach der Destillation (Sdp.₁₃ 125–132°) 5 g verseift und wie beschrieben auf Methylalkohol geprüft.

173. Richard Kuhn und Hans Brockmann: Über Rhodo-xanthin, den Arillus-Farbstoff der Eibe (*Taxus baccata*).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.
(Eingegangen am 3. April 1933.)

Unter den natürlichen Farbstoffen der Carotin-Gruppe ist am tiefsten gefärbt das Rhodo-xanthin, das in Schwefelkohlenstoff-Lösung bläulich-rot erscheint. Dieser Farbstoff findet sich im fleischigen Becher (Arillus), der die reifen Samen der Eibe umgibt. Seine 1. Absorptionsbande in Benzin liegt bei 524 m μ , 18 m μ langwelliger als die des Lycopins, das von allen näher bekannten Carotinoiden die größte Zahl von Doppelbindungen (13) und damit auch die langwelligsten Absorptionsbanden besitzt. Es interessierte uns, ob die Natur befähigt ist, Polyen-Farbstoffe mit einer noch größeren Zahl konjugierter Doppelbindungen hervorzubringen.

Rhodo-xanthin ist zuerst von N. A. Monteverde¹⁾ in den rotbraunen Blättern von Potamogeton natans beobachtet worden²⁾. M. Tswett³⁾ wies denselben Farbstoff spektroskopisch und chromatographisch nach in den Blättern des Lebensbaumes (*Thuja orientalis*), die bei starkem Frost gelegentlich rot werden, ferner in *Cupressus Naitnocki*, *Retinospora plumosa*, *Juniperus virginica* und in *Taxus baccata*. M. Tswett beschreibt die Absorptionsbanden, das Adsorptionsverhalten und Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure. N. A. Monteverde und N. W. Lubimenko⁴⁾ beobachteten zuerst Krystalle des Farbstoffs, dem sie den von uns übernommenen Namen gaben. Sie fanden das Rhodo-xanthin in Blatt-Auszügen von *Selaginella* und *Gnetum* sowie im Arillus der Eibe. In die Literatur⁵⁾ ist der Farbstoff auch als rotes Xanthophyll eingegangen. Th. Lipmaa⁶⁾ gibt an, schwarze

⁷⁾ C. 1910, I 1992.

⁸⁾ A. 397, 358 [1913].

¹⁾ Acta horti Petropolitani 13, 121–178 [1893].

²⁾ vergl. auch S. Prát, Biochem. Ztschr. 152, 495 [1925].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 152, 788 [1911].

⁴⁾ Bull. Acad. Sciences Petrograd [6] 7, 1105 [1913]; C. 1914, I 1093.

⁵⁾ L. S. Palmer, Carotinoids and related pigments, New York 1922, S. 216f.

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 182, 867 [1926].

Krystalle beobachtet zu haben, die wenig oxydabel sind und Alkaliverbindungen liefern. Er hält das Rhodo-xanthin für ein höheres Oxydationsprodukt des Xanthophylls, hat aber ebensowenig wie seine Vorgänger Analysen ausgeführt.

Isolierung: Die reifen Früchte von *Taxus baccata* werden zunächst mit Methanol entwässert, wobei nur wenig Farbstoff in Lösung geht. Durch frisches Methanol läßt sich dann das Rhodo-xanthin extrahieren, der Rest wird durch Benzin in Lösung gebracht. Die Isolierung beruht auf wiederholter Verteilung zwischen 90-proz. Methanol und Benzin. Dabei zeigt sich, daß Rhodo-xanthin hinsichtlich der Verteilung eine Mittelstellung zwischen den Kohlenwasserstoffen der Carotin-Reihe und den Xanthophyllen einnimmt. Es geht etwa hälftig in beide Phasen, so daß man die Benzin-Schicht sehr oft mit 90-proz. Methanol ausschütteln muß, um ihr allen Farbstoff zu entziehen. Zur Abtrennung von Begleitstoffen wird eine alkalische Verseifung vorgenommen, doch gelingt die Isolierung von krystallisiertem Rhodo-xanthin auch ohne diese Maßnahme. Es liegen keine Anhaltspunkte dafür vor, daß der Farbstoff ursprünglich ester-artig gebunden ist⁷⁾. Aus den gereinigten alkohol. Lösungen treibt man wieder in Benzin, aus dem beim starken Einengen das Rhodo-xanthin krystallin ausfällt. Aus 30 kg *Taxus*-Früchten haben wir 200 mg Rohprodukt gewonnen.

Beschreibung: Aus Benzol-Methanol erhält man das Rhodo-xanthin in blauschwarzen, stark glänzenden, lanzett-förmigen Blättchen, die gerade Auslöschung zeigen und vielfach zu Rosetten vereinigt sind. Beim langsamen Verdunsten einer äthylalkohol. Lösung scheiden sich die lanzett-förmigen Blättchen vorzugsweise einzeln aus (Fig. 1). Der Schmp. liegt konstant bei 219⁰ (Berl-Block, evakuiertes Röhrchen, korr.). An der Luft ist reines Rhodo-xanthin außerordentlich beständig. Es zeigt auch nach Wochen keine Anzeichen von Autoxydation.

Zusammensetzung: Rhodo-xanthin ist frei von Stickstoff und hinterläßt bei der Verbrennung keine Asche. Die Prüfung auf Alkoxygruppen nach Zeisel fällt negativ aus. Nach den Elementaranalysen besitzt der Farbstoff die Formel $C_{40}H_{50}O_2$, die sich von denjenigen der bekannten Xanthophylle durch den Mindergehalt von 6 H-Atomen auszeichnet. Die Armut an Wasserstoff steht in Übereinstimmung mit der besonders großen Zahl konjugierter Doppelbindungen und damit auch in Einklang mit der besonders langwelligen Lage der Absorptionsbanden.

Natur der Sauerstoffatome: Rhodo-xanthin besitzt keine sauren Eigenschaften. Das Verteilungs-Verhältnis zwischen Benzin und wasserhaltigem Alkohol wird durch Zusatz von Alkali nicht verändert (Gegensatz zu Astacin⁸⁾). Die Pyridin-Lösung des Farbstoffs verbraucht kein Alkali (Thymol-phthalein). Die von Th. Lipmaa (a. a. O.) erwähnten Alkalisalze konnten wir nicht erhalten. Gegen die Anwesenheit einer Carboxylgruppe spricht ferner, daß Rhodo-xanthin nach Einwirkung von Diazomethan unverändert (methoxyl-frei) zurückgewonnen wird. Mit Methylmagnesiumjodid entwickelt Rhodo-xanthin etwas über 1 Mol Methan,

⁷⁾ Nach der weiter unten erörterten Konstitutionsformel (I) käme nur Veresterung einer Enol-Form in Betracht.

⁸⁾ R. Kuhn u. E. Lederer, B. **66**, 488 [1933].

wonach mindestens 1 Hydroxylgruppe vorliegen könnte. Es gelingt aber nicht, Hydroxyle durch Veresterung mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin nachzuweisen. Die Annahme einer Lactongruppe ist nach der Indifferenz gegen alkohol. Kali wenig wahrscheinlich. Die Möglichkeit, daß die Sauerstoffatome äther-artig gebunden sind oder Carbonylgruppen angehören, rückt danach in den Vordergrund. Die ersten Versuche zur Darstellung eines Oxims unter den beim Lycopinal⁹⁾, Bixindialdehyd¹⁰⁾ und anderen Carbonyl-Polyenen bewährten Bedingungen (freies Hydroxylamin in Pyridin-Lösung) sind erfolglos geblieben. Erst als wir die Umsetzung des Rhodo-xanthins mit Hydroxylamin in Gegenwart von etwas Natriumhydroxyd versuchten, trat Oxim-Bildung ein. Das gut kristallisierende Dioxim besitzt die richtige Zusammensetzung $C_{40}H_{52}N_2O_2$ und kann danach nicht etwa ein Additionsprodukt von Hydroxylamin an Kohlenstoffdoppelbindungen darstellen. Damit in Übereinstimmung stehen die Absorptionsbanden des Dioxims, die in Benzin nur 8 μ kurzwelliger sind als diejenigen des Rhodo-xanthins. Ein ähnlicher Unterschied ist zwischen Lycopinal, Bixin-dialdehyd und den entsprechenden Oximen beobachtet worden. Beide Sauerstoffatome des Rhodo-xanthins gehören somit Carbonylgruppen an. Der spektroskopische Unterschied zwischen Rhodo-xanthin und Rhodo-xanthin-dioxim beweist, daß die Carbonylgruppen in Konjugation zum System konjugierter Doppelbindungen stehen. Denn β -Carotinon und β -Carotinon-dioxim, bei denen die reagierenden Carbonyle außerhalb der Konjugation stehen, stimmen in der Lage der Absorptionsbanden überein¹¹⁾. Da Polyen-aldehyde von der Art des Lycopinals mit Hydroxylamin leicht reagieren, Rhodo-xanthin dagegen schwer, ist es wahrscheinlich, daß Rhodo-xanthin ein Diketon darstellt.

Unter den natürlichen Carotin-Farbstoffen sind bisher noch keine mit Carbonylgruppen aufgefunden worden. Das Rhodo-xanthin stellt eine neue Type natürlicher Polyen-Farbstoffe dar, die sich denjenigen der Polyene (Kohlenwasserstoffe), der Polyen-alkohole (Xanthophylle, Phyto-xanthine), der Polyen-ester (Xanthophyll-ester, Farbwachse) und Polyen-säuren (Carotinoid-carbonsäuren) als Polyen-keton anreicht.

Katalytische Hydrierung: Bei der Hydrierung mit Platin, das auf Kieselgel niedergeschlagen ist, nimmt Rhodo-xanthin, $C_{40}H_{50}O_2$, in kürzester Zeit 12 Mole Wasserstoff auf. Die Wasserstoff-Aufnahme geht dann mit viel geringerer Geschwindigkeit noch weiter, bis ein Endwert erreicht wird, der 14 Doppelbindungen entspricht. Mit sehr platinreichem Kieselgel (17 % Pt) ist der Knick nach 12 Molen H_2 weniger deutlich, der Gesamtverbrauch entspricht wiederum 14 Molen H_2 (Fig. 3). Rhodo-xanthin ist somit von allen bekannten Carotinoiden am stärksten ungesättigt. Nachdem lange Zeit nur Carotinoide bekannt waren, die eine ungerade Zahl von Doppelbindungen besitzen (7, 9, 11, 13), sind nunmehr im γ -Carotin¹²⁾ (12) und im Rhodo-xanthin (14) solche mit einer paaren Doppelbindungszahl bekannt geworden. Die unpaarigen Polyen-Farbstoffe überwiegen jedoch in der Natur bei weitem.

⁹⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. **65**, 898 [1932].

¹⁰⁾ R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. **65**, 1880 [1932].

¹¹⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, B. **65**, 894 [1932].

¹²⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, Naturwiss. **21**, 44 [1933]; B. **66**, 407 [1933].

Will man das Ergebnis der katalytischen Hydrierung deuten, so ist zu berücksichtigen, daß Polyen-Carbonylverbindungen unter den eingehaltenen Bedingungen nicht nur in der Polyen-Kette hydriert werden, sondern daß überdies eine langsame Reduktion der Carbonyle bis zur Alkohol-Stufe stattfindet. So verbrauchen das 11-fach ungesättigte Lycopinol 11.8¹³⁾, das 9-fach ungesättigte Carotinon 13.1 Mole Wasserstoff¹⁴⁾. Daraus folgt, daß im Rhodo-xanthin neben den beiden Carbonylgruppen 12 Kohlenstoff-Doppelbindungen anzunehmen sind. Der 12-fach ungesättigte Kohlenwasserstoff, von dem sich das Rhodo-xanthin als Diketon ableitet, hat die Formel C₄₀H₅₄, seine Perhydroverbindung die Formel C₄₀H₇₈, welche die Anwesenheit von 2 Kohlenstoffringen verlangt.

Reduktion mit Zinkstaub: Durch Zinkstaub unter Zusatz von wenig Eisessig wird Rhodo-xanthin in Pyridin-Lösung sehr leicht zu einer Dihydroverbindung C₄₀H₅₂O₂ reduziert, die dem Rhodo-xanthin in der Kristallform (Fig. 2) sehr ähnlich ist^{14a)}. Auch der Schmp. (219°) stimmt mit demjenigen des Rhodo-xanthins überein, doch ergibt die Mischprobe deutliche Depression (209°). Bei der katalytischen Hydrierung werden nur 13 Mole Wasserstoff aufgenommen. Der Hauptunterschied zwischen Rhodo-xanthin und seiner Dihydroverbindung liegt in der Farbe der Präparate und in den Absorptionsbanden ihrer Lösungen. Die Farbaufhellung bei der Bildung der Dihydroverbindung ist etwa gleich groß wie beim Übergang von Bixin zu Dihydro-bixin oder von Crocetin zu Dihydro-crocetin.

Dihydro-rhodoxanthin ist optisch dem β-Carotin und Zea-xanthin zum Verwechseln ähnlich:

Absorptionsbanden in Benzin (Sdp. 70—80°)

Dihydro-rhodoxanthin	483	452	425 mμ
β-Carotin und Zea-xanthin.....	483.5	452	426 mμ

Mit Hydroxylamin gibt Dihydro-rhodoxanthin ein Dioxim C₄₀H₅₄N₂O₂, woraus die Unversehrtheit beider Carbonylgruppen folgt. Da Dihydro-rhodoxanthin-dioxim mit Dihydro-rhodoxanthin spektroskopisch übereinstimmt, ist anzunehmen, daß durch die Aufnahme der beiden H-Atome die Konjugation der Carbonyle unterbrochen wird. Bei der Verteilung zwischen Benzin und 90-proz. Methanol bleibt Dihydro-rhodoxanthin im Gegensatz zu Rhodo-xanthin vorzugsweise in der oberen Schicht. Die Verteilungs-Zahlen sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Bei der Verteilungs-Probe ist folgende Erscheinung sehr auffallend: Die Benzin-Lösung von Rhodo-xanthin ist orange-gelb, die alkohol. Lösung dagegen rein rot. Beim Dihydro-rhodoxanthin stimmen die Nuancen der Benzin- und Alkohol-Phase überein. Zahlenmäßig geht der angeführte Effekt aus den Tabellen 2—4 des Versuchs-Teiles hervor, in denen die Lagen der Absorptionsbanden für verschiedene Lösungsmittel angeführt sind.

¹³⁾ Dissertat. Chr. Grundmann, „Die Konstitution des Lycopins“, Berlin 1933.

¹⁴⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, unveröffentlicht.

^{14a)} Reduktionsverfahren nach R. Kuhn u. A. Winterstein, B. 65, 646, 1737, 1742 [1932].

Tabelle 1.

Formel	Substanz	Schmp. (Berl. korr.)	Farbe des Präparates	Absorpt.-Banden in Hexan	Verteilung Benzin:Me- thanol (90%/10)	Absorpt. an CaCO ₃	Farb- reaktion mit NaOH
C ₄₀ H ₅₀ O ₂	Rhodo-xanthin	219 ⁰	schwarz- blau	524 489 458	1:1.2	—	—
C ₄₀ H ₅₂ N ₂ O ₂	Rhodo-xanthin- dioxim	227—228 ⁰	Crocetin	513 479 451	1:4.5	+	—
C ₄₀ H ₅₂ O ₂	Dihydro-rhodo- xanthin	219 ⁰	β-Carotin	480 449 422	5:1	—	+
C ₄₀ H ₅₄ N ₂ O ₂	Dihydro-dioxim	227—228 ⁰	Hexaen ¹⁵⁾	480 449 422	1:2.6	+	—

Der bedeutende Farbunterschied zwischen Benzin und Alkohol, den das Rhodo-xanthin zeigt, findet sich bei natürlichen Carotinoid-carbonsäuren und bei einer Anzahl von Oxydationsprodukten wieder, die auf künstlichem Wege aus Carotin und Lycopin erhalten worden sind, so beim β-Carotinon und beim Lycopinal¹⁶⁾. Das gemeinsame Merkmal dieser Verbindungen ist eine in Konjugation zur Polyen-Kette befindliche Carbonylgruppe. Die Ursache der Erscheinung ist in der Wechselwirkung zwischen den polaren CO-Gruppen und den polaren Molekeln des Alkohols zu suchen¹⁷⁾. Beim Dihydro-rhodoxanthin und beim Dihydro-β-carotinon ist diese Wechselwirkung ohne Einfluß auf die Licht-Absorption, da die Carbonyle nicht mehr mit der Polyen-Kette konjugiert sind. Aus diesem Grunde stimmen die Farbnuancen und die Lagen der Absorptionsbanden bei den Dihydroverbindungen in Benzin und in Alkohol überein.

Löst man Dihydro-rhodoxanthin in Pyridin und fügt im Hochvakuum etwas alkohol. Natronlauge zu, so erhält man eine tief violette Lösung. Läßt man Luft Zutreten, so schlägt die Farbe sofort nach rot um, und man beobachtet das Spektrum des Rhodo-xanthins. Die Bildung der Dihydroverbindung ist danach unkehrbar: Rhodo-xanthin + 2H ⇌ Dihydro-rhodoxanthin.

Die violette Alkaliverbindung ist den Alkaliverbindungen des Dihydro Crocetin-dimethylesters (blau) und des Dihydro-methyl-bixins (grün) an die Seite zu stellen. Die für Hydro-polyen-carbonsäure-ester beschriebene Farbreaktion¹⁸⁾ wird demnach auch von Hydro-polyen-ketonen gegeben. Ein weiteres Beispiel hierfür bietet das neuerdings erhaltene gelbe Dihydro-β-carotinon, das in Pyridin mit Natriumhydroxyd eine violette Natriumverbindung liefert, die durch Sauerstoff zum roten β-Carotinon¹⁹⁾ oxydiert wird. Dihydro-rhodoxanthin-dioxim, das sich nicht in entsprechender Weise enolisieren kann, gibt keine Farbreaktion mit Natronlauge.

¹⁵⁾ Farbskala der Diphenyl-polyene.

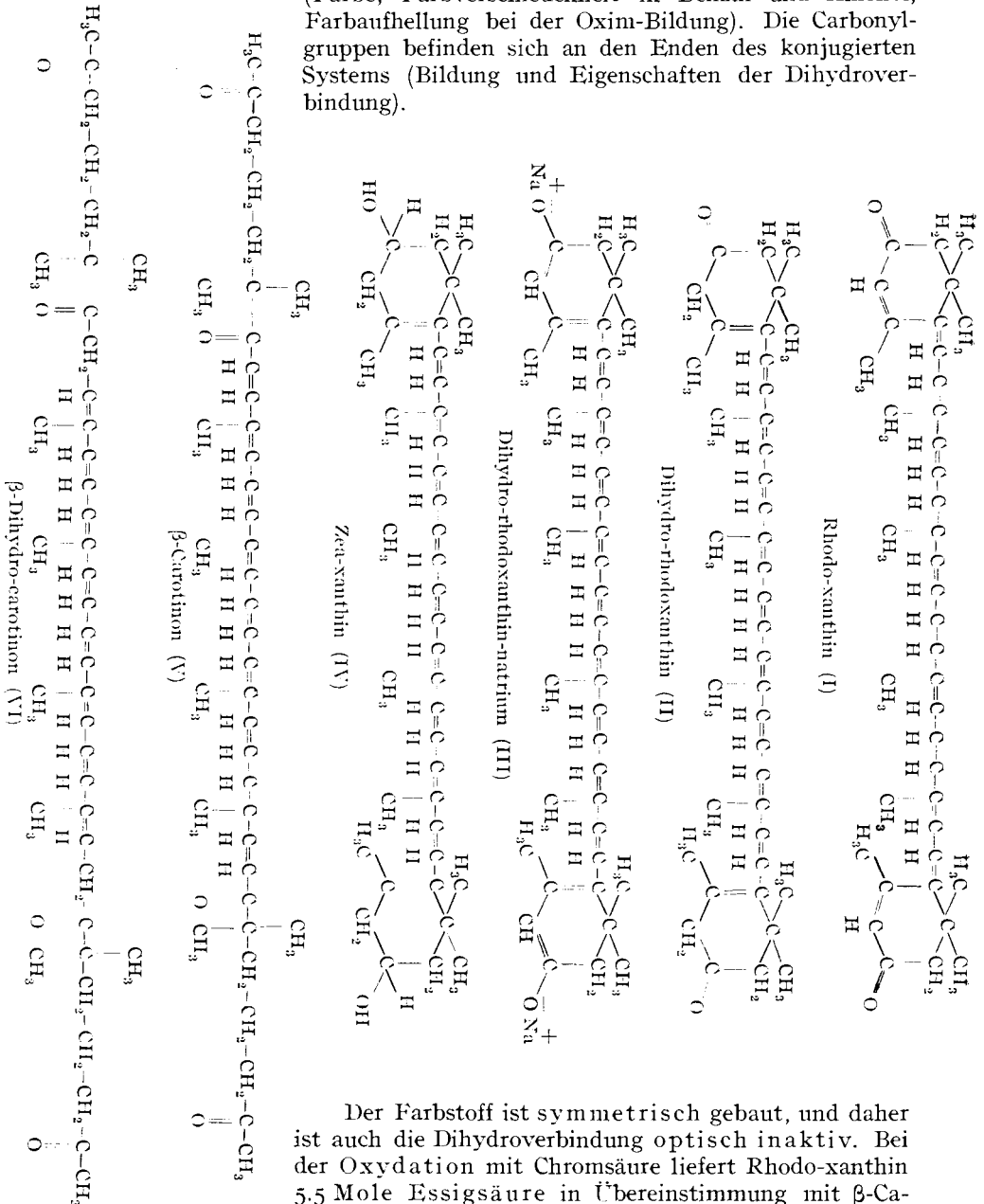
¹⁶⁾ Bei den Carotinen, Lycopin, Lutein und Zeaxanthin stimmen die Absorptionsbanden in absol. Äthylalkohol und in Benzin (Sdp. 70—80°) in Bezug auf Lage und Schärfe überein (Tabelle 5).

¹⁷⁾ Bei all diesen Verbindungen sind die Absorptionsbanden in Alkohol nicht nur langwelliger, sondern auch auffallend unscharf.

¹⁸⁾ R. Kuhn, P. J. Drumm, M. Hoffer u. E. F. Möller, B. **65**, 1785 [1932].

¹⁹⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, B. **65**, 894 [1932].

Zur Konstitution: Die vorliegenden Beobachtungen lassen sich am einfachsten durch die Rhodo-xanthin-Formel I darstellen. Diese Formel bringt zum Ausdruck, daß Rhodo-xanthin 2 Kohlenstoff-Ringe, 12 Kohlenstoff-Doppelbindungen (Hydrierung) und 2 Carbonylgruppen (Dioxim) besitzt, und daß die Carbonyle mit den Doppelbindungen konjugiert sind (Farbe, Farbverschiedenheit in Benzin und Alkohol, Farbaufhellung bei der Oxim-Bildung). Die Carbonylgruppen befinden sich an den Enden des konjugierten Systems (Bildung und Eigenschaften der Dihydroverbindung).



Der Farbstoff ist symmetrisch gebaut, und daher ist auch die Dihydroverbindung optisch inaktiv. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert Rhodo-xanthin 5,5 Mole Essigsäure in Übereinstimmung mit β-Ca-

rotin und Zea-xanthin, für die dasselbe Kohlenstoff-Skelett angenommen wird²⁰⁾. Die Methan-Entwicklung mit Methyl-magnesiumjodid wird durch die Nachbarschaft der Methylengruppen zu den Ketogruppen erklärt. Durch Alkali ist eine Enolisierung der $-\text{CH}_2\text{CO}$ -Gruppen nicht zu erzielen. Das Auftreten von etwa 0.2 Molen Aceton beim oxydativen Abbau steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Zea-xanthins und des Aldehyds $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ aus Safran²¹⁾, der beim Abbau mit Kaliumpermanganat α, α' -Dimethyl-bernsteinsäure liefert.

Aus I folgt für Dihydro-rhodoxanthin Formel II, in der die Konjugation zwischen Polyen-Kette und Carbonylen unterbrochen ist (spektroskopische Übereinstimmung mit dem Dioxim). Die tief violette Alkali-Verbindung des Dihydro-rhodoxanthins ist als Di-enolat (III) aufzufassen, dessen 2-fach negatives Ion durch Sauerstoff unter Verschiebung des gesamten Doppelbindungs-Systems zu Rhodo-xanthin entladen wird. Die spektroskopische Übereinstimmung von Dihydro-rhodoxanthin (II) mit Zea-xanthin (IV) geht aus der gleichartigen Zahl und Lage der Doppelbindungen unmittelbar hervor. Die weitgehende Analogie des Rhodoxanthins mit dem β -Carotinon (V), in dem eine Kette von 9 konjugierten Doppelbindungen beiderseitig durch Carbonyle abgegrenzt wird, ist aus dem vorgeschlagenen Formelbild ebenfalls ersichtlich, desgleichen die Ähnlichkeit zwischen Dihydro-rhodoxanthin und Dihydro- β -carotinon (VI).

Im reifen Arillus der Eibe wird das Rhodo-xanthin von geringen Mengen Lycopin, β -Carotin und Zea-xanthin begleitet. Es ist naheliegend, genetische Beziehungen zwischen dem Zea-xanthin (IV) und Rhodo-xanthin (I) anzunehmen. Stellt man sich vor, daß die sekundären Hydroxyle des Zea-xanthins $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$ zu Carbonylen dehydriert werden, so würde Dihydro-rhodoxanthin $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (II) auftreten, dessen weitere Dehydrierung zum Rhodo-xanthin $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{O}_2$ auch in vitro durch Luft-Sauerstoff leicht gelingt.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial dienten etwa 30 kg reife Früchte von *Taxus baccata*²²⁾ (etwa 63000 Stück), die im Herbst 1932 in der Umgebung von Heidelberg gesammelt worden waren. Bis zur Aufarbeitung wurden die vom hochroten Arillus umgebenen Samen in großen, mit Glasstopfen verschlossenen, weithalsigen Flaschen unter gesättigter Kochsalz-Lösung aufbewahrt, ein Konservierungsverfahren, das die Früchte über einen Zeitraum von 5 Monaten vollkommen frisch erhielt.

Extraktion: Die Aufarbeitung erfolgte in Chargen von 10 kg. Auf einer Steinzeug-Nutsche wurde zunächst durch Waschen mit Wasser von dem größten Teil der Salzlösung befreit und dann zu einem Brei zerquetscht, der mit dem gleichen Volumen Methanol (über KOH destilliert) verrührt

²⁰⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper u. R. Morf, *Helv. chim. Acta* **14**, 614 [1931], R. Kuhn u. A. Winterstein, *B.* **66**, 429 [1933].

²¹⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, im Druck.

²²⁾ Einen Teil der *Taxus*-Beeren verdanken wir Hrn. Geheimrat L. v. Krehl, Hrn. Prof. G. Klein-Oppau, sowie der Klinik St. Elisabeth Heidelberg, denen wir für die lebenswürdige Unterstützung herzlich danken.

und über Nacht in weithalsigen Stöpselflaschen aufbewahrt wurde. Die überstehende Flüssigkeit wurde vorsichtig abgossen und das Material auf der Nutsche möglichst weitgehend von Flüssigkeit befreit. Da noch nicht alle Früchte zerquetscht waren, wurde das jetzt durch Kneten des dünnflüssigen Breis mit der Hand besorgt. Darauf wurde der Brei in die Stöpselflaschen zurückgegeben und mit so viel frischem Methanol übergossen, daß die Früchte gut damit bedeckt waren. Nach 24 Stdn., in deren Verlauf gelegentlich umgeschüttelt wurde, saugten wir den hellrot gefärbten Extrakt auf der Steinzeug-Nutsche ab und extrahierten die gut abgepreßten Früchte in der gleichen Weise noch 2-mal mit derselben Menge Methanol. Beide Extrakte waren tiefrot gefärbt. An die Behandlung mit Methanol schloß sich eine in genau derselben Weise durchgeführte Extraktion mit Benzin (Sdp. 70—80°) an. Ist nach dieser Behandlung das Extraktionsgut noch rosa gefärbt, so überzeugt man sich an einer Probe, ob noch nennenswerte Mengen Farbstoff mit Methanol ausziehen sind, und extrahiert, wenn nötig, noch einmal mit Methanol. Nach dieser Behandlung ist das Material nahezu farblos.

Aufarbeitung der Extrakte: Die vereinigten Methanol-Extrakte wurden mit viel Benzin (Sdp. 70—80°) durchgeschüttelt, worauf wir den Farbstoff durch vorsichtigen Wasser-Zusatz in die Benzin-Phase trieben. Der alkoholisch-wäßrigen Phase ließ sich durch 2-maliges Durchschütteln mit Benzin fast aller Farbstoff entziehen. Die so erhaltenen Benzin-Lösungen wurden mit den Benzin-Extrakten der zerdrückten Früchte vereinigt und im Vakuum auf etwa 7 l eingengt.

Die eingengte Benzin-Lösung extrahierten wir nun so lange mit 90-proz. Methanol, bis dieses nur noch schwach rot gefärbt war. Die tiefrote alkohol. Lösung schüttelten wir 2-mal mit wenig Benzin durch und gaben die abgehobenen Benzin-Schichten zur Benzin-Lösung von der ersten Verteilung.

Methanol-Schicht der ersten Verteilung: Die Methanol-Lösung wurde mit reichlich Benzin vermischt und der Farbstoff durch vorsichtigen Wasser-Zusatz in die Benzin-Schicht getrieben. Nachdem die untere Phase noch 2-mal mit Benzin durchgeschüttelt worden war, um allen Farbstoff zu entfernen, wurden die vereinigten Benzin-Lösungen im Vakuum fast zur Trockne verdampft. Den Rückstand behandelten wir mit heißem Benzin und ließen über Nacht im Eisschrank stehen. Das abgeschiedene rohe Rhodo-xanthin wurde abgenutscht und mehrmals, zuerst mit wenig Methanol, darauf mit Benzin, ausgekocht. Es bildete ein dunkelviolettes, mikrokristallines Pulver, das bei 210° schmolz (Berl-Block, evakuiertes Röhrchen). Ausbeute: 65 mg aus 10 kg Beeren.

Benzin-Schicht der ersten Verteilung: Die Benzin-Lösung wurde zunächst so lange mit 90-proz. Methanol ausgeschüttelt, bis dieses kaum noch rot angefärbt wurde. Aufarbeitung der Alkohol-Schicht in der beschriebenen Weise ergab etwa 5 mg Rhodo-xanthin. Die Benzin-Phase wurde im Vakuum auf 500 ccm eingedampft, mit dem gleichen Volumen 5-proz. äthylalkohol. Kalilauge vermischt und 48 Stdn. bei 30° aufbewahrt. Wir entsnichten durch Zusatz von wenig Wasser und schüttelten die Benzin-Schicht wiederholt mit 90-proz. Methanol aus, bis dieses farblos blieb (zweite Verteilung).

Benzin-Schicht der zweiten Verteilung: Die Benzin-Lösung wurde im Vakuum stark eingengt, wobei sich große Mengen farbloser Begleit-

substanzen abschieden, von denen abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde nach dem Waschen mit Wasser durch eine Säule von aktiviertem Aluminiumoxyd filtriert. Nachwaschen mit Benzol-Benzin-Gemisch (1:4) führte zur Bildung von drei scharf abgegrenzten Zonen, die nacheinander aus dem Rohr gehoben und mit methanol-haltigem Benzin eluiert wurden.

Obere Zone (braunrot): Absorptionsbanden der Elutions-Flüssigkeit sehr unscharf, vermutlich Zersetzungsprodukte

Mittlere Zone (leuchtend rot): Absorptionsbanden in Benzin:

506	475	446 m μ , Lycopin
-----	-----	-----------------------

Untere Zone (gelbrot): Absorptionsbanden in Benzin:

483	451.5	426 m μ , β -Carotin
-----	-------	--------------------------------

Zur Isolierung war die Menge der spektroskopisch ermittelten Farbstoffe nicht ausreichend. Der Carotin-Gehalt der Taxus-Beeren ist nach unseren Beobachtungen recht schwankend und hängt offenbar vom Standort und Reifegrad ab. In einem Falle war die Carotin-Menge so groß, daß wir aus einer verhältnismäßig kleinen Menge Früchte kristallisiertes β -Carotin vom Schmp. 181° isolieren konnten.

Methanol-Schicht der zweiten Verteilung: Die Methanol-Schicht wurde mit Benzin vermischt und der Farbstoff durch Wasser-Zusatz in Benzin getrieben. Die gut mit Wasser gewaschene Benzin-Lösung filtrierten wir durch eine Säule von Calciumcarbonat. Beim Nachwaschen mit Benzin traten 2 Zonen auf, von denen die obere nach der spektroskopischen Untersuchung vermutlich Zersetzungsprodukte von Rhodo-xanthin enthielt. Die untere Schicht zeigte im Gittermeß-Spektroskop (Löwe-Schumm) in Benzin folgende Absorptionsbanden: 483, 451, 426 m μ . Bei der Verteilung zwischen Benzin und 90-proz. Methanol ging der Farbstoff quantitativ ins Methanol. Verteilung, Lage der Absorptionsbanden und das chromatographische Verhalten sprachen für das Vorliegen von Zea-xanthin. Zur Isolierung war die vorliegende Menge nicht ausreichend.

Rhodo-xanthin.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in wenig heißem Benzol gelöst und mit dem 4-fachen Vol. Methanol versetzt. Beim langsamen Eindunsten im Vakuum über CaCl₂ und Paraffin schied sich das Rhodo-xanthin in dunkelblau-violetten, lanzettförmigen Kryställchen ab, die stahlblauen Oberflächenglanz zeigten und zu Rosetten zusammengewachsen waren. Mit bloßem Auge betrachtet, bildet Rhodo-xanthin ein schwarzblaues, glänzendes, krystallinisches Pulver. Es ist in kaltem Benzin, Hexan und Petroläther so wenig löslich, daß es diese Lösungsmittel nicht anfärbt. Auch in Äthylalkohol ist die Löslichkeit verhältnismäßig gering, so daß sich der Farbstoff zur Reinigung gut damit auskochen läßt. Besser löslich ist Rhodo-xanthin in Benzol und Chloroform, am leichtesten löst es sich in Pyridin. Beim vorsichtigen Zusatz von Wasser zu einer Lösung von Rhodo-xanthin in Pyridin oder Äthylalkohol scheidet es sich in fein verästelten, dünnen Stäbchen aus, beim langsamen Eindunsten einer äthylalkohol. Lösung kommt es in gut ausgebildeten, lanzettförmigen Blättchen heraus (Fig. 1), die gerade Auslöschung zeigen. Einmal haben wir beim langsamen Verdunsten einer Benzol-Methanol-Lösung das Carotinoid in sehr langen, feinen Nadeln erhalten. In dieser Form ist Rhodo-xanthin dunkel rot-violett gefärbt.

Nach 3-maligem Umkrystallisieren liegt der Schmp. konstant bei 219° (korr., Berl-Block, evakuiertes Röhrchen).

Adsorption: Rhodo-xanthin wird aus Benzin-Lösung an Calciumcarbonat nicht adsorbiert, es bildet in Übereinstimmung mit den Angaben von M. Tswett²³⁾ im Chromatogramm eine Zone unterhalb der Xanthophylle, die sich schnell auswaschen läßt. Dagegen wird es aus Benzin und auch aus Benzol-Benzin-Gemischen stark an Aluminiumoxyd als tiefviolette Zone adsorbiert, die sich mit methanol-haltigem Benzin leicht eluieren läßt.

Verteilung: Bei der Verteilung zwischen Benzin (Sdp. $70-80^{\circ}$, Merck) und 90-gew.-proz. Methanol geht Rhodo-xanthin in beide Schichten. Das Verteilungs-Verhältnis Benzin:Methanol beträgt 1:1.2. Bemerkenswert ist der Farbunterschied beider Phasen, die Alkohol-Schicht ist weinrot gefärbt, die Benzin-Schicht dagegen gelbrot. Diese verschiedene Färbung in Methanol und Benzin, die sonst bei Carotinoiden nicht beobachtet wird, kommt auch in der Lage der Absorptionsbanden zum Ausdruck (vergl. Tab. 2).

Farbreaktionen: In konz. Schwefelsäure löst sich Rhodo-xanthin mit tiefblauer Farbe. In Chloroform gelöst, gibt es mit Antimontrichlorid eine starke, blauviolette Färbung. Die ätherische Lösung färbt sich beim Durchschütteln mit 25-proz. Salzsäure schwach rotviolett. Mit konz. Salzsäure ist die Farbe etwas stärker.

Einwirkung von Diazo-methan bewirkte keine Umsetzung. Es ließ sich unverändertes Rhodo-xanthin zurückgewinnen. $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen und 3-stdg. Stehenlassen mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid veränderte das Verteilungs-Verhältnis zwischen Benzin und 90-proz. Methanol nicht. In einer unter gleichen Bedingungen ausgeführten Kontrolle wurde Lutein zum größten Teil verestert.

Titration in Pyridin-Lösung mit n_{100} -NaOH und Thymol-phthalein als Indicator ergab keinen Verbrauch an Lauge.

Aluminium-isopropylat nach Pöndorf bewirkte keine Reduktion. Es wurde unverändertes Rhodo-xanthin zurückgewonnen.

Tabelle 2. Absorptionsbanden von Rhodo-xanthin.

Die Messungen erfolgten im Gittermeß-Spektroskop (Löwe-Schumm) unter Verwendung eines Kupferoxyd-Ammoniak-Filters.

Lösungsmittel	Lage der Absorptionsbanden in $m\mu$		
Schwefelkohlenstoff	564	525	491
Chloroform	546	510	482
Benzol	542	503.5	474
Äthylalkohol	538	496	sehr unscharf
Benzin	524	489	458
Hexan	524	489	458
Petroläther	521	487	456

Analysen: 1) 1-mal umkrystallisiertes Präparat. 3.761 mg Sbst.: 11.745 mg CO_2 , 3.03 mg H_2O . — 2) 3-mal umkrystallisiertes Präparat: 3.675 mg Sbst.: 11.43 mg CO_2 , 2.865 mg H_2O . — 3.755 mg Sbst.: 11.735 mg CO_2 , 2.965 mg H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{O}_2$. Ber. C 85.35, H 8.96.

Gef. „, 1) 85.17, 2) 85.24, 85.23, „, 1) 9.02, 2) 8.77, 8.84.

²³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences [152, 788 1911].

Aceton-Bestimmung²⁴⁾: 10.784 mg Sbst.: 0.71 ccm n_{20}^D -Jodlösung. Gef. 2.31% C_3H_6 , entspr. 0.31 Mol. Aceton.

Bestimmung der aktiven H-Atome nach Zerewitinoff²⁵⁾: 11.785 mg Sbst.: 0.59 ccm Methan (0°, 760 mm) bei 14°, 0.57 ccm Methan (0°, 760 mm) bei 50°. Gef. 1.24 Mol. aktiv. H.

Chromsäure-Oxydation²⁶⁾: 1) 10.367 mg Sbst.: 10.155 ccm n_{100}^D -NaOH. — 2) 10.697 mg Sbst.: 10.244 ccm n_{100}^D -NaOH. Gef. 5.51, 5.38 Mole Essigsäure.

Katalytische Hydrierung (Differentialmethode)²⁷⁾: 1) 1.538 mg Sbst. gegen 1.952 mg Sorbinsäure in Eisessig (2 ccm) mit 10.8 mg 17-proz. Kieselgel-Platin nach 2 Stdn. 14.28, 2) 1.630 mg Sbst. gegen 2.228 mg Sorbinsäure in 2 ccm Eisessig mit 10.75 mg 7-proz. Kieselgel-Platin nach 5 $\frac{1}{2}$ Stdn. 14.02.

Rhodoxanthin-dioxim: Zur Darstellung des Oxims wurden 45 mg Rhodo-xanthin in wenig Pyridin gelöst. Nach Zusatz von 25 ccm einer Lösung von Hydroxylamin (6 Mole) in Äthylalkohol, die etwa 2% NaOH enthielt, wurde 1 Stde. unter Rückfluß im Stickstoffstrom gekocht. Nachdem mit dem 4-fachen Vol. Benzol verdünnt worden war, wurde durch reichlichen Wasser-Zusatz entmischet, wobei der Farbstoff quantitativ ins Benzol ging. Die Benzol-Schicht wuschen wir gründlich mit dest. Wasser (15-mal), engten im Vakuum auf ein kleines Volumen ein und gaben absol. Äthylalkohol zu. Beim Stehen über Nacht schieden sich leuchtend rote Krystalle des Oxims aus. Schmp. 226—227° (Berl-Block, im evakuierten Röhrchen). Beim Umkrystallisieren aus Pyridin-Benzin wurde die Substanz in viereckigen, glänzenden Blättchen erhalten. Schmp. 227—228° (korr., Berl-Block, im evakuierten Röhrchen). Die zum Unterschied vom dunkelblauen Rhodo-xanthin leuchtend rote Farbe des Oxims erinnert an die des Crocetins. In Benzin und Benzol ist das Oxim schwerer, in Alkohol dagegen leichter löslich als Rhodo-xanthin.

Adsorption: Im Gegensatz zum Rhodo-xanthin wird das Oxim aus Benzin-Lösung an Calciumcarbonat adsorbiert. Es bildet im Chromatogramm eine gelbrote Zone, die sich mit Benzol-Benzin (1:4) langsam auswaschen läßt und kann chromatographisch gut von Rhodo-xanthin abgetrennt werden. An Aluminiumoxyd wird das Oxim aus Benzol-Benzin-Gemischen so stark adsorbiert, daß es sich nur schwierig quantitativ eluieren läßt.

Verteilung: Bei der Verteilung zwischen 90-gew.-proz. Methanol und Benzin geht es zum größten Teil in den Alkohol. Das Verteilungs-Verhältnis Benzin:Methanol beträgt 1:4.5.

Tabelle 3. Absorptionsbanden von Rhodo-xanthin-Dioxim.

Lösungsmittel	Lage der Absorptionsbanden in μ .		
Schwefelkohlenstoff	519	483	453
Chloroform	527	490	457
Benzol	527	490	457
Äthylalkohol	519	483	454
Benzin	519	483	453
Hexan	513	479	451
Petroläther	510	477	450

²⁴⁾ R. Kuhn u. H. Roth, B. **65**, 1285 [1932].

²⁵⁾ H. Roth, Mikrochemie **11**, 141 [1932].

²⁶⁾ Nach R. Kuhn u. H. Roth, unveröffentlicht.

²⁷⁾ Nach R. Kuhn u. E. F. Möller, unveröffentlicht.

Bemerkenswert ist, daß die Differenz in der Lage der Absorptionsbanden, die zwischen der Benzin- und Alkohol-Lösung von Rhodo-xanthin besteht, beim Oxim nicht vorhanden ist.

3.605 mg Sbst.: 10.625 mg CO₂, 2.84 mg H₂O. — 5.128 mg Sbst.: 0.205 ccm N (18°, 757 mm).

C₄₀H₅₂N₂O₂. Ber. C 81.03, H 8.85, N 4.73. Gef. C 80.58, H 8.84, N 4.90.

Dihydro-rhodoxanthin.

46 mg Rhodo-xanthin wurden in 10 ccm reinstem Pyridin (über das Perchlorat gereinigt) gelöst und mit 3 ccm Eisessig versetzt²⁸⁾. In die 50° warme Lösung wurden 0.5 g Zinkstaub gegeben, worauf sofort durch ein weites Filter abgesogen wurde. Nach Zugabe von 15 ccm Benzin zum Filtrat schieden sich bald goldgelbe, glänzende, lanzettförmige Kryställchen von Dihydro-rhodoxanthin ab. Ausbeute 65% d. Th. Schmp. 217–218°.

Zur Reinigung wurde aus Benzol-Methanol umkrystallisiert: Schmp. 219° (korr., Berl-Block, im evakuierten Röhrchen). Dihydro-rhodoxanthin, das unter dem Mikroskop in Form lanzettförmiger, gelber Blättchen erscheint, wenn es in der angegebenen Weise umkrystallisiert ist, hat, mit bloßem Auge betrachtet, dasselbe Aussehen wie β-Carotin. In seinen Löslichkeits-Eigenschaften ähnelt es dem Rhodo-xanthin.

Im Hochvakuum geschmolzenes Dihydro-rhodoxanthin zeigt in Benzin-Lösung scharfe Absorptionsbanden, die nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums verschoben sind: 471, 422 mμ. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial wird der geschmolzene Farbstoff so fest an Aluminiumoxyd adsorbiert, daß er nicht mehr vollständig eluiert werden kann.

Adsorption: An Calciumcarbonat wird es nicht so stark adsorbiert wie Rhodo-xanthin. Im Gemisch mit diesem läßt es sich im Aluminiumoxyd-Chromatogramm als rotgelbe Zone unterhalb der rotvioletten des Rhodo-xanthins abtrennen.

Verteilung: Bei der Verteilung zwischen Benzin und 90-gew.-proz. Methanol bleibt Dihydro-rhodoxanthin zum größten Teil im Benzin. Das Verteilungs-Verhältnis Benzin:Methanol beträgt 5:1.

Dihydro-rhodoxanthin gibt, in Chloroform gelöst, mit Antimontrichlorid eine blauviolette Färbung. Eine 0.085-proz. Lösung in Benzol zeigt im polarisierten Licht der roten Cadmium-Linie keine Drehung. Schüttelt man eine Lösung von Dihydro-rhodoxanthin in Piperidin (Merck) 3 Stdn. mit Luft, so geht, wie sich bei der spektroskopischen Untersuchung zeigt, ein großer Teil in Rhodo-xanthin über. Die Dehydrierung zu Rhodo-xanthin tritt momentan ein, wenn man zur Pyridin-Lösung der Dihydroverbindung etwas alkohol. Kalilauge gibt. Die gelbe Lösung wird im Augenblick des Zusammengießens dunkelviolet (Farbe des Kaliumpermanganats), um dann sofort in hellrot überzugehen. Die spektroskopische Untersuchung zeigt das Auftreten von Rhodo-xanthin an. Gießt man die Lauge im Hochvakuum zur Pyridin-Lösung, so bleibt die permanganat-ähnliche Farbe bestehen und schlägt erst in rot um, wenn man Luft in das Reaktionsgefäß läßt.

²⁸⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, B. **65**, 646, 1737 [1932].

Tabelle 4. Absorptionsbanden von Dihydro-rhodoxanthin.

Lösungsmittel	Lage der Absorptionsbanden in μ		
Schwefelkohlenstoff	514	479	448
Chloroform	492	460	431
Benzol	493	461	432
Äthylalkohol	480	450	422
Benzin	483	451.5	424
Hexan	480	449	422
Petroläther	478	448	421

3.256 mg Sbst.: 10.09 mg CO₂, 2.67 mg H₂O.

C₄₀H₅₂O₂. Ber. C 85.04, H 9.28. Gef. C 85.06, H 9.23.

Katalytische Hydrierung nach der Differentialmethode: 1.913 mg Sbst. gegen 2.709 mg Sorbinsäure mit 5.6 mg PtO₂ in 2 ccm Dekalin-Eisessig (1:3) nach 90 Min.: 12.93 — 1.94 mg Sbst. gegen 2.883 mg Sorbinsäure mit 10.5 mg PtO₂ in 2 ccm Dekalin-Eisessig (1:3) nach 160 Min.: 13.13 =.

Oximierung von Dihydro-rhodoxanthin.

10 mg Dihydro-rhodoxanthin wurden in wenig Pyridin gelöst und mit dem 3-fachen Überschuß an freiem Hydroxylamin und 20 ccm absol. Äthylalkohol 2 Stdn. unter Rückfluß im Stickstoffstrom gekocht. Nach Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit der 4-fachen Menge Benzol wurde mit Wasser entmischt und die Benzol-Schicht nach häufigem Waschen mit dest. Wasser auf ein kleines Volumen eingengt. Nach Zusatz von Benzin fällt beim Stehen über Nacht das Oxim als gelbrotes, krystallinisches Pulver aus. Ausbeute 3.6 mg. Aus einer äthylalkohol. Lösung krystallisiert beim Eindunsten das Oxim in derben, kleinen Nadelchen mit bläulichem Oberflächenglanz. Zur Reinigung wurde aus Pyridin-Benzin unkrystallisiert. Schmp. 226–227⁰ (korr., Berl-Block, im evakuierten Röhrchen). Zur Analyse reichte die Menge der zur Verfügung stehenden Substanz nicht aus. Im Gegensatz zum Dihydro-rhodoxanthin bleibt die Pyridin-Lösung seines Oxims beim Zusatz von alkohol. Kalilauge unverändert. Spektroskopisch läßt sich keine Verschiebung der Absorptionsbanden nachweisen. Wie die folgende Tabelle zeigt, findet beim Übergang der Dihydroverbindung in das Oxim im Gegensatz zum Rhodo-xanthin keine Verschiebung der Absorptionsbanden statt.

Absorptionsbanden von Dihydro-rhodoxanthin-Dioxim (μ).

CS ₂	514	479	448
Hexan	480	449	422
Benzin	483	451.5	424

Tabelle 5.

Vergleich der Absorptionsbanden in Benzin (B) und in absol. Äthylalkohol (A)
I. Carbonylverbindungen²⁹⁾.

Stabiler Crocetin-dimethyl-ester	B	451	424	Methyl-azafirin ³⁰⁾	B	456	427		
	A	(454)	(427)		A	((465))	((435))		
Labiles Methylbixin	B	487	456	429	Carotinon	B	502	468	440
	A	(493)	(460)	(433)		A	(515)	(481)	(451)
Methyl-azafrin	B	447	422	Carotinon-aldehyd ³¹⁾	B	462	434		
	A	keine Aufspaltung			A	((473))	((440))		

²⁹⁾ Die Klammer () bedeutet unscharf; (()) sehr unscharf.

³⁰⁾ R. Kuhn u. A. Deutsch, unveröffentlicht.

³¹⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, unveröffentlicht.

II. Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

β-Carotin	B	483.0	452	426	Lutein.....	B	478	447	418
	A	483.0	452	426		A	478	447	418
Lycopin.....	B	506	475	446	Zea-xanthin	B	483.5	452	425
	A	506	475	446		A	483.5	452	425

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir aufrichtig für die Überlassung von Apparaten.

174. A. Orechoff und N. Proskurnina: Über die Alkaloide von *Salsola Richteri*.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-Pharmazent. Forschungs-Institutes, Moskau.]
(Eingegangen am 21. April 1933.)

In der Familie der Chenopodiaceae ist bisher ein einziger alkaloid-führender Vertreter, nämlich *Anabasis aphylla*¹⁾ bekannt geworden, und es war deshalb von Interesse nach weiteren Alkaloid-Pflanzen in dieser Familie zu suchen. Bei der Untersuchung einiger mittelasiatischer Chenopodiaceen fanden wir nun, daß zwei *Salsola*-Arten, nämlich *Salsola Richteri* Karel. und *Salsola subaphylla* C.A.M. alkaloid-haltig sind. Bisher haben wir uns nur mit *Salsola Richteri* etwas eingehender befaßt. Diese *Salsola*-Art ist eine typische Wüstenpflanze, die auf ganz trocknen, sandigen Böden gedeiht. Das von uns untersuchte Material stammte aus der großen Sandwüste Karakum im südlichen Turkmenistan und wurde im Sommer 1932 gesammelt. Als wir die Extraktion in etwas größerem Maßstab ausführten, gelang es uns, daraus ein krystallinisches Alkaloid abzuscheiden, dessen Analysen sehr genau auf die Formel $C_{11}H_{15}O_2N$ stimmen und dem wir den Namen Salsolin geben. Diese neue Base ist optisch inaktiv und gibt ein gut krystallisierendes Chlorhydrat. Von den zwei Sauerstoffatomen ist das eine in Form einer Methoxylgruppe gebunden, was durch die quantitative Bestimmung nach Zeisel-Vieböck bewiesen wurde. Das zweite Sauerstoffatom liegt in Form einer phenolischen Hydroxylgruppe vor, da die Base in Ätzalkalien löslich ist und sich aus ätzalkalischer Lösung mit Chloroform nicht ausschütteln läßt. Bei der Benzoylierung des Salsolins nach Schotten-Baumann erhält man nebeneinander zwei Benzoylderivate: ein säureunlösliches und alkali-lösliches Monobenzoylderivat und ein Dibenzoylderivat, das sich weder in Säuren noch in Alkalien auflöst. Da der erste Körper seine Alkali-Löslichkeit nicht verloren hat, so muß in ihm das phenolische Hydroxyl unangegriffen geblieben sein und die Benzoylgruppe muß am Stickstoff haften, wie dies aus der Einbuße der basischen Eigenschaften hervorgeht. Im Dibenzoylderivat, das weder saure noch basische Eigenschaften aufweist, muß sowohl das Hydroxyl, als auch der Stickstoff benzoyliert sein.

Methyliert man das Salsolin mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung, so entsteht ein gut krystallisierendes, neutral reagierendes Salz das beim Trocknen (bei 120°) an Gewicht nichts verliert und dessen Jodgehalt mit der Formel $C_{13}H_{20}O_2NJ$ gut übereinstimmt. Vergleicht man diese Formel mit derjenigen des Alkaloides $C_{11}H_{15}O_2N$, so sieht man, daß dieses Jodmethylat

¹⁾ Orechoff u. Menschikoff, B. 64, 266 [1931].