

**446. R. Konowalowa, S. Yunussoff und A. Orechoff: Über Alkaloide der Papaver-Arten, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die Alkaloide von Papaver floribundum.**

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]  
(Eingegangen am 7. November 1935.)

Unter den von uns untersuchten Papaver-Arten<sup>1)</sup> befand sich auch *P. floribundum* (aus Georgien stammend). Die Untersuchung zeigte, daß diese Pflanze nicht sehr reich an Alkaloiden ist, denn sie enthält luft-trocken nur 0.36% Gesamtbasen. Da sie uns aber in verhältnismäßig großer Menge (28 kg) zur Verfügung stand, gelang es, daraus nicht weniger als fünf neue Alkaloide zu isolieren. Ihre Trennung wurde dadurch erleichtert, daß ein Teil Phenol-Charakter besitzt, also in Ätzalkalien löslich ist, während ein anderer Teil dieser Basen zu den Nicht-phenolen gehört.

Das so in zwei Teile zerlegte Basen-Gemisch ließ sich nun auf Grund der Unterschiede in der Löslichkeit der freien Basen, sowie mit Hilfe geeigneter, schwerlöslicher Salze weiter trennen. Immerhin war der Trennungsgang ziemlich mühsam und umständlich und erforderte zahlreiche Vorversuche; jetzt aber, wo wir mit den Eigenschaften der neuen Körper genauer bekannt sind, wird er sich in Zukunft einfacher gestalten lassen.

Aus der Phenol-basen-Fraktion wurden zwei Körper isoliert; der eine vom Schmp. 148—149° und  $[\alpha]_D = -118^\circ$ , erwies sich als mit dem in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen, aus *Papaver armeniacum* isolierten Armepavin,  $C_{19}H_{21}O_3N$ , identisch.

Die zweite Phenol-base, deren Analysen am besten mit dem Ausdruck  $C_{19}H_{21}O_4N$  übereinstimmen, weicht in ihren Eigenschaften von allen bekannten Alkaloiden ab, weshalb für sie der Name Floripavin vorgeschlagen wird. Das Floripavin ist ein gut kristallisierter Körper vom Schmp. 200—201° und das einzige rechtsdrehende Alkaloid dieser Gruppe: es hat das  $[\alpha]_D = +94^\circ$ . Nach den Resultaten der Methoxyl- und Hydroxyl-Bestimmungen enthält es zwei von den ersteren und eine von der letzteren Gruppen. Die Funktion des vierten Sauerstoffs ist) vorläufig unbekannt. Die Bildung eines krystallinischen Jodmethylats zeigt, daß der Stickstoff tertiär ist und eine Methylgruppe trägt. Die Formel kann also in  $C_{16}H_{13}O(N.CH_3)(OCH_3)_2(OH)$  aufgelöst werden.

Aus der Nicht-phenol-basen-Fraktion ließen sich drei Körper isolieren, die alle neu sind.

Das erste Alkaloid, welches wir Floribundin nennen wollen, kristallisiert sehr schön, schmilzt bei 195—196° und hat das  $[\alpha]_D = -204^\circ$ . Die Analysen führen zu der Formel  $C_{18}H_{19}O_2N$ . Es enthält eine Methoxylgruppe, während die Funktion des zweiten Sauerstoffs vorläufig unbekannt ist. Als Hydroxylgruppe liegt er jedenfalls nicht vor. Der Stickstoff ist tertiär und trägt eine Methylgruppe, so daß die Formel in  $C_{16}H_{13}O(N.CH_3)(OCH_3)$  aufgelöst werden kann. Das Floribundin unterscheidet sich von den übrigen Basen durch die intensive Violettfärbung, die es mit konz. Salpetersäure gibt. Eine solche Reaktion ist nach Gadamer und Klee<sup>2)</sup> auch dem Iso-thebain eigen.

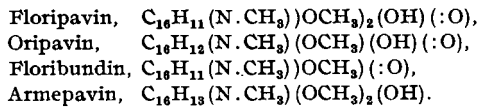
1) I. Mitteil.: B. 68, 2158 [1935].

2) Gadamer u. Klee, Arch. Pharmaz. 252, 211 [1914].

Die zweite Nicht-phenol-base, die Floripavidin genannt sei, weicht in ihrer Zusammensetzung von den übrigen Basen beträchtlich ab und zeichnet sich auch durch ihren hohen Schmelzpunkt von 241—242° aus. Die Analysen der Base stimmen auf die Formel  $C_{21}H_{26}O_5N$ . Ein Sauerstoffatom ist in Form von Methoxyl vorhanden. Das Floripavidin gibt deutlich die Gaebelsche Probe auf Methylendioxygruppen. Je nachdem man eine oder zwei solcher Gruppen annimmt, kann die Formel entweder in  $C_{17}H_{19}(N \cdot CH_3)(OCH_3)(CH_2O_2)_2$  oder in  $C_{18}H_{21}O_2(N \cdot CH_3)(OCH_3)(CH_2O_2)$  aufgelöst werden.

Schließlich wurde aus den letzten Mutterlaugen in geringer Menge eine bei 205—206° schmelzende Base isoliert, die, mit allen anderen Basen dieser Gruppe gemischt, starke Schmelzpunkts-Depressionen aufwies. Das Gemisch mit Protopin (Schmp. 204—205°) ergab ebenfalls eine zwar kleine, aber doch deutliche Depression auf 199—200°, so daß dieser Körper vom Protopin doch verschieden zu sein scheint. Da die Zusammensetzung dieser Base noch nicht bestimmt worden ist, bezeichnen wir sie vorläufig als „Base V“.

Vergleichen wir nun die Formel der vier neuen Papaver-Alkaloide untereinander, so sehen wir sofort, daß sie große Ähnlichkeit aufweisen:



Alle leiten sich von einem Kern  $C_{16}H_{16}(N \cdot CH_3)$  ab und unterscheiden sich durch die Zahl der substituierenden Gruppen. Der Kern  $C_{16}H_{16}(N \cdot CH_3)$  ist aber der des (*N*-methylierten) Benzyl-tetrahydro-isochinolins. Bei der Besprechung des Armepavins haben wir schon darauf hingewiesen, daß einige Andeutungen dafür vorhanden sind, daß dieses Alkaloid sich tatsächlich von dem erwähnten Grundkörper ableitet. Ob dem wirklich so ist, wird die weitere Untersuchung lehren. Was nun das Floripavidin,  $C_{21}H_{26}O_7N$ , betrifft, so scheint es aus dieser Reihe etwas herauszufallen und einer anderen chemischen Gruppe anzugehören.

Es ist ferner sehr wohl möglich, daß die untersuchte Pflanze, außer diesen Basen, noch weitere Alkaloide enthält, die sich bei der Verarbeitung größerer Mengen isolieren lassen werden. Bemerkenswert ist das Fehlen von Protopin, das ja bekanntlich ohne Ausnahme in allen untersuchten Papaveraceen aufgefunden worden ist. Es soll freilich nicht behauptet werden, daß es später nicht gelingen wird, diese, zuweilen als „Leit-alkaloid“ dieser Familie betrachtete, Base doch noch zu isolieren.

### Beschreibung der Versuche.

#### Extraktion der Roh-alkaloide.

28 kg des luft-trocknen, mittelfein gemahlten Krautes von *Papaver floribundum* wurden mit 10-proz. Ammoniak durchfeuchtet und mit Äthylenchlorid perkoliert. Die Auszüge wurden 3-mal mit insgesamt 13 l 10-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, die sauren Lösungen portionsweise mit viel Äther überschichtet und, unter guter Kühlung, allmählich mit 25-proz. Ammoniak alkalisch gemacht. Die ammoniakalische Lösung wurde noch mehrmals mit Äther und schließlich noch 3-mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb in einer Menge von 100.5 g ein dunkelbraunes, dickes Öl zurück.

Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbliebene, fast schwarze, dickkölige Basen-Gemenge (11.5 g) wurde in 60 ccm 10-proz. Salzsäure geöst, mit Äther und dann mit Benzol mehrmals ausgeschüttelt, mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Das als Äther-Rest zurückgebliebene Basen-Gemenge (7 g) wurde mit dem aus dem ätherischen Haupt-auszug erhaltenen Öl vereinigt. Die Gesamt-ausbeute an Roh-alkaloiden betrug also 107.5 g = 0.36% vom Pflanzenmaterial.

#### Trennung der Alkaloide.

Das ölige Alkaloid-Gemenge schied nach mehrtägigem Stehen eine beträchtliche Menge von Krystallen aus, die sich beim Verreiben mit Aceton noch vergrößerte. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Die Mutterlauge gab beim Verdunsten und Stehen im Vakuum noch eine gewisse Menge derselben Krystalle, die mit der ersten Fraktion vereinigt wurden. Ausbeute 26.5 g. Durch Verdampfen der Mutterlauge wurden 80 g dicköligere Basen erhalten.

Trennung der Phenol- und Nicht-phenol-basen: 26.5 g des krystallinischen Basen-Gemisches (Schmp. 190—195°) wurden in 180 ccm 5-proz. Natronlauge und 200 ccm Äther aufgenommen und die alkalische Lösung mehrmals ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 4.5 g öligere Nicht-phenol-basen zurück. Die alkalische Lösung, in die die Phenol-basen übergegangen waren, wurde mit Salzsäure angesäuert, mit 25-proz. Ammoniak wieder alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren hinterblieben 21 g krystallinischer Phenol-basen zurück. 80 g des öligen Basen-Gemenges wurden in derselben Weise behandelt und geben in krystallisierter Form 24.5 g Phenol- und 29.5 Nicht-phenol-basen. Die Gesamt-ausbeute betrug also 50.5 g = 0.18% krystallinischer Phenol-basen und 29 g = 0.10% Nicht-phenol-basen.

#### Trennung der Phenol-basen: Floripavin und Armepavin.

50.5 g der eine dunkelbraune Krystallmasse darstellenden Phenol-basen wurden zunächst aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten kamen 11 g rohes Floripavin vom Schmp. 194—197° heraus. Beim Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte krystallisierten noch 13.5 g desselben Körpers aus. Ausbeute aus Roh-Floripavin = 24.5 g.

Die alkoholische Mutterlauge gab beim Verdampfen 22 g eines dunklen Öles, das in 150 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst, mit Äther und mit Benzol gewaschen und mit Ammoniak wieder gefällt wurde. Das erhaltene Öl (19 g) schied bei mehrtägigem Stehen 2.8 g Floripavin-Krystalle (Schmp. 194 bis 197°) aus. Die Mutterlauge von diesen Krystallen gab 15 g eines nicht krystallisierenden Öles, das in Alkohol gelöst und mit alkohol. Oxalsäure versetzt wurde, wobei 4.5 g eines krystallinischen Oxalats ausfielen. Letzteres wurde aus absol. Alkohol (1:90) umgelöst. Die daraus in Freiheit gesetzte Base schmolz bei 147—148° und war mit dem früher beschriebenen, aus *Papaver armeniacum* isolierten Armepavin identisch.

Die Mutterlauge davon wurden in alkohol. Lösung mit Jodwasserstoffsäure versetzt, wobei 0.9 g eines krystallinischen Jodhydrats ausfielen. Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen noch 0.4 g dieses Salzes erhalten werden. Nach dem Umlösen aus Alkohol wurde das Salz mit Ammoniak

zersetzt und lieferte 1 g einer farblosen, bei 228—230° schmelzenden Base, die sich mit dem weiter unten beschriebenen Floripavidin als identisch erwies, das, trotz seines nicht-phenolischen Charakters, teilweise in diese Fraktion gelangt war.

#### Trennung der Nicht-phenol-basen: Floribundin und Floripavidin.

Die öligen Nicht-phenol-basen (29 g) schieden beim Stehen und Verreiben mit Aceton gelbliche Krystalle aus, die, abgesaugt und mit Aceton gewaschen, bei 230—235° schmolzen (Ausbeute 5 g). Die Mutterlauge wurde verdampft, der Rückstand in Salzsäure gelöst, die saure Lösung mit Äther und Benzol gereinigt und die Base wieder in Freiheit gesetzt. Es wurden so noch 5.5 g rohes Floripavidin erhalten. Die Mutterlauge wurde mit Jodwasserstoffsäure angesäuert und aus dem erhaltenen Jodhydrat die Base regeneriert, die ebenfalls aus Roh-Floripavidin bestand. Im ganzen wurden 17 g rohes, krystallinisches Floripavidin (mit Floribundin gemischt) erhalten.

Die so gewonnenen 17 g krystallinischer Basen wurden zunächst aus Alkohol umgelöst (Schmp. 233—237°) und dann in alkohol. Lösung in das Chlorhydrat übergeführt. Das krystallinisch ausfallende Chlorhydrat (12.8 g) vom Schmp. 205° wurde aus heißem Wasser (1:10) mit Tierkohle 2-mal umgelöst. Schmp. 209—210°, Ausbeute 9.3 g. Durch Zersetzen mit Ammoniak wurden daraus 8 g der Base vom Schmp. 235—238° erhalten. Aus den wäßrigen Chlorhydrat-Mutterlaugen ließen sich noch 1.8 g derselben Base gewinnen. Das so erhaltene Floripavidin schmolz bei 237—239°. Nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol (1:35) und 2-maligem aus Aceton (1:57) erreichte man den konstanten Schmp. von 241—242°.

#### Aufarbeitung der Mutterlaugen von 17 g Roh-Floripavidin: Isolierung des Floribundins.

Die vereinigten Mutterlaugen, die bei der Reinigung des Floripavidins anfielen, wurden verdampft, das Öl (10 g) in Salzsäure gelöst und wie oben angegeben gereinigt. Die daraus in Freiheit gesetzte ölige Base erstarrte nach mehrtägigem Stehen im Vakuum und längerem Verreiben mit Aceton zu einer dunklen Krystallmasse (4 g), die in Alkohol (1:35) gelöst, mit alkohol. Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft wurde. Aus dem dick-ölichen Chlorhydrat schied sich beim Stehen und Verreiben mit Wasser (30 ccm), noch eine kleine Menge (0.4 g) des schwerlöslichen Floripavidin-Chlorhydrats aus. Die Chlorhydrat-Mutterlauge gab beim Versetzen mit Ammoniak und Ausäthern 3.3 g rohes Floribundin vom Schmp. 189—190°.

Die letzten Mutterlaugen lieferten beim Verdunsten, längeren Stehen im Exsiccator und Verreiben mit Aceton eine kleine Menge von Krystallen (0.2 g) die bei 200—203° schmolzen, aber mit allen anderen Alkaloiden starke Depressionen des Schmelzpunktes gaben. Dieser, als „Base V“ bezeichnete Körper färbt sich mit konz. Schwefelsäure sofort intensiv violett; beim Stehen geht die Farbe in grün über, beim Verdünnen mit Wasser fällt ein farbloser Niederschlag aus.

### Reindarstellung der Alkaloide. Floribundin.

Das wie oben angegeben erhaltene Floribundin wurde zur Reinigung mehrmals aus Aceton umgelöst und so in Form von sehr schön ausgebildeten, farblosen Prismen erhalten. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, Aceton (1:35) und Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien. Beim Benetzen mit konz. Salpetersäure färbt es sich sofort intensiv violett. Beim Stehen geht die Farbe in gelb über. Wird die Lösung des Chlorhydrats mit Bicarbonat alkalisch gemacht, mit einigen Tropfen Jodlösung versetzt und mit Äther geschüttelt, so färbt sich die wäßrige Lösung intensiv grün, während die Äther-Schicht braun wird. Schmp. 193—195°.

0.1443 g Sbst., in Chloroform zu 11 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $\alpha_D = -2.6^\circ$ .  $[\alpha]_D = -204.28^\circ$ .

0.1078, 0.1014 g Sbst.: 0.3040, 0.2857 g CO<sub>2</sub>, 0.0630, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 6.039, 5.529 mg Sbst.: 0.272 ccm N (18°, 743 mm), 0.247 ccm N (19°, 744 mm). — 29.5, 31.2 mg Sbst.: 6.27, 6.50 ccm  $n_{10}^2$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mikro-Vieböck). — 29.5 mg Sbst.: 5.27 ccm  $n_{10}^2$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mikro-Herzig-Meyer-Vieböck). — 11.1, 17.2 mg Sbst.: 0.92, 1.45 ccm CH<sub>4</sub> (auf 0° u. 760 mm reduziert). — 0.1086 g Sbst.: 3.90 ccm  $n_{10}^2$ -HCl (Methylrot).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 77.22, H 6.72, N 4.98, CH<sub>3</sub>O 11.03, N.CH<sub>3</sub> 10.31, OH 6.19, Mol.-Gew. 281.

Gef. C 76.91, 76.81, H 6.54, 6.78, N 5.08, 5.02, CH<sub>3</sub>O 10.96, 10.75, N.CH<sub>3</sub> 8.62, OH 6.33, 6.44, Mol.-Gew. 278.

Tartrat: Beim Versetzen einer acetonischen Floribundin-Lösung mit alkohol. Weinsäure-Lösung fällt ein krystallinischer Niederschlag aus. Aus heißem Alkohol krystallisiert das Tartrat in Nadeln vom Schmp. 181—183°. Schwer löslich in Alkohol; eignet sich zur Abscheidung des Floribundins aus stark verunreinigten Lösungen.

Jodmethylat: 0.4 g Base, 10 ccm Aceton und 0.7 ccm Jodmethyl wurden auf dem Wasserbade erwärmt. Bereits nach 5 Min. begann die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der abgesaugt und mit etwas Aceton gewaschen wurde. Ausbeute 0.5 g. Nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol (1:10) Schmp. 178—180°.

0.1154 g Sbst.: 2.70 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. CH<sub>3</sub>J. Ber. J 30.02. Gef. J 29.71.

### Floripavidin.

Das wie oben beschrieben erhaltene, reine Floripavidin krystallisiert aus Alkohol oder Aceton in farblosen Prismen. Leicht löslich in Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. Beim Versetzen seiner sauren Lösungen mit Ammoniak fällt ein grünes Öl aus, das sofort in farblose Krystalle übergeht. Beim Benetzen mit konz. Salpetersäure erscheint nach einigen Sekunden eine dunkel-violette Färbung, die beim Stehen, oder beim Verdünnen mit Wasser, in gelb übergeht. Die Gaebelsche Probe auf Methylendioxygruppen (mit Phloroglucin und Schwefelsäure) fällt positiv aus. Aus Methyl-magnesiumjodid wird kein Methan entwickelt. Schmp. 241—242°.

0.2524 g Sbst., in Methanol zu 15 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $\alpha_D = -2.5^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -156.25^\circ$ .

0.1239, 0.1195 g Sbst.: 0.3040, 0.2929 g CO<sub>2</sub>, 0.0839, 0.0790 g H<sub>2</sub>O. — 4.290, 7.686 mg Sbst.: 0.140 ccm N (19°, 746 mm), 0.245 ccm N (19°, 740 mm). — 30.6, 36.8 mg Sbst.: 4.18, 5.07 ccm  $n_{10}^2$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mikro-Vieböck). — 36.8, 30.6 mg Sbst.: 4.19,

3.43 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mikro-Herzig-Meyer-Vieböck). — 0.0944 g Sbst.: 2.5 ccm  $n_{10}$ -HCl.

C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 67.06, H 7.73, N 3.73, OCH<sub>3</sub> 8.29, N.CH<sub>3</sub> 7.73, Mol.-Gew. 375.  
Gef. C 66.92, 66.75, H 5.57, 5.39, N 3.68, 3.60, OCH<sub>3</sub> 7.04, 7.10, N.CH<sub>3</sub> 5.49, 5.41, Mol.-Gew. 377.

Chlorhydrat: Beim Ansäuern einer alkohol. Floripavidin-Lösung mit alkohol. Salzsäure fällt ein fein-krystallinischer Niederschlag vom Schmp. 209—210° aus. Schwer löslich in Wasser (1:120).

Jodhydrat: Beim Versetzen einer alkohol. Floripavidin-Lösung mit konz. Jodwasserstoffsäure fällt das Jodhydrat als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; eignet sich sehr gut zur Abscheidung des Alkaloids, selbst aus stark verunreinigten Lösungen,

Jodmethylat: 1 g Floripavidin, 35 ccm Methanol und 1 ccm Methyljodid werden 1 Stde. gekocht und dann zur Hälfte abdestilliert; auf Zusatz von etwas Äther fällt das Jodmethylat (1.4 g) krystallinisch aus. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln vom Schmp. 228—230°. Leicht löslich in Wasser.

0.1016 g Sbst.: 1.90 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Ber. J 24.56. Gef. J 23.75.

### Floripavin.

Das wie oben angegeben erhaltene und durch mehrmaliges Umkrystallisieren am Alkohol gereinigte Floripavin stellt farblose, dünne Nadeln dar. Leicht löslich in Chloroform, heißem Aceton, Äthyl- und Methylalkohol, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Die freie Base ist sehr licht-empfindlich und färbt sich rasch braun. Schmp. 200—201°.

0.5142 g Sbst., in Chloroform zu 13.0 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $\alpha_D = +1.30^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +90.5^\circ$ .

0.1089, 0.1179, 0.1079, 0.1179 g Sbst.: 0.2784, 0.3007, 0.2440, 0.2993 g CO<sub>2</sub>, 0.0641, 0.0701, 0.0628, 0.0669 g H<sub>2</sub>O. — 4.67, 5.069, 4.549, 6.906 mg Sbst.: 0.186 ccm N (21°, 753 mm), 0.206 ccm N (24°, 754 mm), 0.154 ccm N (24°, 750 mm), 0.258 ccm N (23°, 751 mm). — 29.8, 25.7 mg Sbst.: 10.31, 8.93 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mikro-Vieböck). — 10.08 mg Sbst.: 0.680 ccm CH<sub>4</sub> (auf 0° u. 760 mm reduziert). — 0.1055 g Sbst.: 3.20 ccm  $n_{10}$  HCl.  
C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 69.72, H 6.40, N 4.28, 2 OCH<sub>3</sub> 18.69, OH 5.19, Mol.-Gew. 327.  
Gef. C 69.72, 69.56, 69.26, 69.24, H 6.59, 6.65, 6.51, 6.35, N 4.49, 4.53, 4.04, 4.17, OCH<sub>3</sub> 17.85, 18.0, OH 5.30, Mol.-Gew. 329,7.

Chlorhydrat: Beim Ansäuern einer alkohol. Floripavin-Lösung mit alkohol. Salzsäure und Versetzen mit etwas Äther fällt das Salz als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln vom Schmp. 235—236°. Leicht löslich in Wasser; Löslichkeit in Alkohol 1:12.

0.1156, 0.1287 g Sbst.: 3.10, 3.60 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, HCl. Ber. Cl 9.72. Gef. Cl 9.51, 9.93.

Pikrat: Beim Vermischen alkohol. Lösungen der Komponenten fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus heißem Alkohol (1:200) in gelben Nadeln vom Schmp. 223 bis 224° krystallisiert. Sehr schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

Jodmethylat: 1 g Floripavin wird mit 10 ccm Methanol und 1.5 ccm Methyljodid 1 Stde. gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein dickes, beim Reiben krystallinisch erstarrendes Öl zurück (1.4 g). Aus absol. Alkohol werden dicke Nadeln vom Schmp. 220—221° erhalten, die sich beim Stehen allmählich dunkel färben. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Aceton und Äther.

0.1017, 0.1147 g Sbst.: 2.10, 2.40 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Ber. J 26.86. Gef. J 26.22, 26.56.