

# Ueber die Auffindung eines neuen Alkaloids in Strychnos-Arten auf microchemischem Wege.

VON

J. P. LOTSY.

Als ich mich vor Jahren mit physiologischen Versuchen an Cinchona-Arten beschäftigte, empfand ich den grossen Nachtheil dass die Cinchona-Alkaloiden verhältnissmässig schwer in sehr kleinen Quantitäten nachweisbar sind.

Viel besser würden sich zu solchen Versuche Alkaloide eignen, welche sich entweder durch Farbenreactionen oder durch Einwirkung auf Thieren leicht nachweisen liessen.

Solche Alkaloide sind nun die Strychnos-Alkaloide: Strychnin und Brucin.

Im Jahre 1899 bot sich mir Gelegenheit Strychnos im botanischen Garten zu Buitenzorg zu untersuchen.

Durch die grosse Empfindlichkeit dieser Pflanzen, vielmehr aber noch durch ein ganz unerwartetes Result, das auffinden eines neuen Alkaloids, führten die Versuche nicht zum Ziel.

Die gewonnenen Resultate scheinen mir, zumal da sie aufs deutlichste zeigen, dass die verwandte Methode brauchbar ist, dennoch der Mittheilung werth.

Ich fange also die Beschreibung der Versuchen mit

## STRYCHNOS TIEUTÉ

an.

Es war für unsre Zwecke von äusserster Wichtigkeit das Alkaloid womöglich in einer Blatthälfte nachweisen zu können, weil dann die andre Hälfte desselben Blattes an der Pflanze bleiben konnte, um nach Verlauf der anzustellenden Versuchen, untersucht zu werden.

Beim herausarbeiten einer zweckentsprechenden Methode erfreute ich mich des Rathes und Beistands von Dr. Boorsma, seit vielen Jahren am Buitenzorger Garten mit Alkaloiduntersuchungen beschäftigt. Ich erlaube mir ihm, an dieser Stelle meinen besten Dank zu bringen.

**Methode.**

Ein einziges Blatt wurde mittels einer Scheere in ganz kleinen Quadrathen zerlegt. Diese Stücke wurden in einen kleinen Erlmeyerschen Kolben gebracht und mit 25 cc. Alcohol, welcher ein halbes procent HCl enthielt, uebergossen. Jetzt wurde eine halbe Stunde gekocht. Während des kochens, das selbstverständlich im Wasserbade geschieht, wird der Erlmeyersche Kolben mit einem Korke verschlossen. Der Kork ist einfach durchbohrt und im betreffenden Loche wird ein etwa 2 Meter langes Glasrohr gesteckt, welches als Kühlrohr Dienst thut. Indem man den Kolben etwas schräg stellt, fliesst der, aus den Alcoholdampfen durch Abkuhlung in diesem Rohre entstehenden, Alcohol wieder in den Kolben zurück und kann man sogar bei sehr kleinen Quantitäten Alcohol eine halbe Stunde kochen, ohne dass der Kolben trocken wird. Nach Verlauf der halben Stunde wird Wasser zugefügt und die gesammte Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen gegossen und auf dem Wasserbade gestellt; durch Erhitzen wird jetzt der Alcohol abgetrieben. Es muss dies so lange anhalten bis in der That der Alcohol ganz verschwunden ist;

um dieses zu erreichen ist öfteres nachgiessen von Wasser nöthig, wenn die Flüssigkeit Syrupdicke erreicht hat. Als Reagenz auf die Anwesenheit von Alcohol wurden die Riechnerven benutzt. Sobald der Alcohol verschwunden ist, wird der wässrige Extract des Blattes in einem Reagenzröhrchen gebracht und soviel concentrirter Natronlauge zugefügt bis alkalische Reaction eintritt. Man fügt dann Chloroform zu, schliesst das Röhrchen mit dem Daumen und schüttelt einige Zeit ganz feste, wobei das Alkaloid vom Chloroform aufgenommen wird. Lässt man das Reagenzröhrchen dann einige Minuten ruhig stehen, so sammelt sich der Chloroform in einer Schicht auf den Boden an. Das Gläschen wird jetzt mit einem zweifach durchbohrten Gummipropfen verschlossen. In dem einen Loche passt ein kurzes umgebogenes Glasröhrchen dessen nach unten gerichteter Schenkel nicht bis zur Flüssigkeit reichen darf. Das andre Loch enthält ein ebenfalls umgebogenes Röhrchen dessen unterer Schenkel aber, bis ganz unten im Reagenzgläschen taucht, der obere Schenkel ist in einer Spitze ausgezogen und diese taucht in ein kleines, leeres Reagenzröhrchen. Bläst man jetzt in das kurze Röhrchen, so wird der Chloroform, sammt des darin enthaltenen Alkaloids in ein kleines vorgelegtes Reagenzröhrchen geblasen. Diese Alkaloidlösung wird jetzt filtrirt und das Filtrat in einem Uhrglase gesammelt. Das Uhrglas wird auf ein Wasserbad gesetzt und der Chloroform verdunstet. Der Rest, die Alkaloide, wird für Reactionen verwendet.

*Es war in dieser Weise möglich das Strychnin in einem sechsten Theile eines Blattes von Strychnos Tieuté nach zu weisen, sowohl mittels der bekannten Kaliumbichromat-Schwefelsäure-reaction als auch durch subcutane Einspritzung bei einem Frosche, wo diese kleine Quantität schon Starrkrampf hervorruft.*

Will man physiologische Untersuchungen anstellen wo-

bei z. B. die eine Hälfte eines Blattes in normalem Zustande untersucht wird, die andere z. B. nach einem kürzeren oder längeren Aufenthalt im dunkeln, wobei es wünschenswerth ist sowohl auf Brucin wie auf Strychnin zu untersuchen, so geht man in folgender Weise vor.

Gestellt den Fall, man will untersuchen, was aus dem Alkaloid wird, wenn abgeschnittene Blätter im dunkeln verweilen. Man nimmt dan 50 Stück Blätter, welche man mit dem Blattstiel in mit Wasser (eventuel auch Nährlösung) gefüllten Reagenzröhrchen stellt. Zugleicher Zeit nimmt man 50 Röhrchen (je zu  $\pm 10$  cc. Inhalt), welche mit  $\frac{1}{2} \%$  HCl enthaltender Alcohol gefüllt sind. Diese Röhrchen werden 1 x, 2 x, 3 x etc.—50 x gezeichnet. Man schneidet jetzt vom Blatt 1 die eine Längshälfte ab, zerschneidet sie in kleine Stücken und bringt diese in das Röhrchen 1 x, die Hälfte des Blattes 2, kommt in das Röhrchen 2 x etc. Die Reagenzröhrchen mit den lebendigen Blatthälften werden jetzt im dunkeln gestellt. Dabei ist es nothwendig ein gewisser Feuchtigkeitszustand zu erhalten. Sehr geeignet erwies sich ein mit frisch begossener Erde gefüllter Ward'scher Kasten, in welchem die Reagenzröhrchen bis zur halben Länge eingegraben waren. Dieser Kasten wurde dann im dunkeln gestellt. Mit den in Alcohol gebrachten Blatthälften geschieht vorläufig nichts. Ist der Versuch beendet, so werden die abgestorbene Blätter (der Procentsatz kann sehr gross sein) weggeworfen und die zu ihnen gehörigen in Alcohol aufbewahrten Blatthälfte ebenfalls. Man hat sich also die Mühe erspart diese letzteren zu untersuchen. Man bringt jetzt die ueberlebenden Blatthälften in ähnliche, salzsauren Alcohol enthaltende, Röhrchen, welche diesmal mit 1, 2, 3 etc. gezeichnet sind. Stellt man jetzt die Röhrchen in zwei Reihen:

1,	6,	9,	33,	35,	39,	44
1 x,	6 x,	9 x,	33 x,	35 x,	39 x,	44 x,

so hat man das Untersuchungsmaterial in uebersichtlicher

Weise vor sich, wobei die obere Reihe die Blatthälften nach dem Versuche, die untere die zugehörigen vor dem Versuche enthält.

Fangen wir mit Blatt eins an: der Inhalt von Röhrchen 1, sowie der von Röhrchen 1 ×, wird jeder für sich sorgfältig in einem Erlmeyer'schem Kolben gebracht und mittels desselben salzsauren Alcohols (1 % HCl) auf 25 cc. gebracht. Diese Kölbchen sind mit einem, als Kühler wirkender ungefähr zwei Meter langem, Glasrohre versehen. Es wird jetzt der Kolben in den Wasserbad gebracht und während einer halben Stunde gekocht. Die weitere Behandlung ist die oben bereits angegebene, nur mit dem Unterschiede dass dort nur 1 mal, jetzt 3 mal mit Alcohol ausgeschüttelt wird. Der erhaltene Chloroform-extract jedes Röhrchen, wird jetzt mittels eines kleinen Maascylinders in zwei gleich grossen Theilen getheilt, wovon die eine Hälfte auf Strychnin, die andre auf Brucin untersucht wird.

Die dabei zu verwendende Uhrgläser werden in folgender Weise bezeichnet und aufgestellt

1 b	1 × b
1 s	1 × s

wobei die mit *b* bezeichneten Gläser dem Brucin-versuche, die mit *s* bezeichneten dem Strychnin-Versuche dienen sollen. Anwesenheit oder Abwesenheit, ja sogar Verschiedenheiten in der Intensität der Reaction können so sofort constatirt werden.

Die Untersuchung auf Brucin ist äusserst einfach, der trockne Alcaloidrest wird in einen Tropfen concentrirter  $\text{HNO}_3$  gebracht, die charakteristische Rothfärbung des Brucins tritt bei Anwesenheit desselben sofort auf. Zum Strichnin-nachweise wird der trockne Alcaloidrest in einen

Tropfen concentrirter ( $\text{HNO}_3$  — freier) Schwefelsäure gelöst. Ein ganz kleines Kriställchen Kaliumbichromat wird auf den Rand des Uhrglases gelegt, und mittels eines Glasstabes nach den Schwefelsäure-tropfen hin geführt. Ist Strychnin anwesend so bildet sich sofort nach Berührung von Kriställchen und Schwefelsäure die charakteristische blau-violette Farbe in unmittelbarer Nähe des Kriställchens, schiebt man das Kriställchen schnell durch die Schwefelsäure so bildet sich eine blau-violette Spur.

#### Brucin und Strychnin in den Blättern verschiedener Strychnos-Arten.

Wie oben bereits erwähnt konnte das Alkaloid in erwachsene Blätter von Strychnos Tietuté nachgewiesen werden, in junge Blätter sind die Reactionen besonders intensiv.

Die Angabe in der Literatur dass Blätter von Strychnos Nux-vomica weder Brucin noch Strychnin erhalten, konnte für erwachsene Blätter bisweilen (aber bei weitem nicht immer) bestätigt werden, dagegen zeigte sich dass junge, noch röthlich gefärbte Blätter bedeutende Mengen Strychnin und Brucin enthalten; die Quantität genügt sogar um bei einem Frosche Starrkrampf zu erzeugen.

Die Resultate von Dr. Boorsma, nach welchem Strychnos Laurina in alle seinen Theilen alkaloidfrei sein sollte wurden bestätigt. Ich füge gleich hinzu dass Dr. Boorsma später fand, dass auch das neue alkaloid in dieser Pflanze nicht vorkommt.

Die Untersuchung dieser 3 Arten ergibt also:

Strychnos Tietuté: Strychnin in jungen und alten Blättern (auch in anderen Theilen).

Strychnos Nux-vomica Brucin und Strychnin in jungen Blättern (auch in anderen Theilen) *nicht immer* in alten Blättern.

Strychnos Laurina alkaloidfrei in allen seinen Theilen. Es wurde früher von H. Thoms. „Untersuchung von

Pflanzentheilen des *Strychnos de Kindtiana Gilg*“ nachgewiesen (Notizbl. Kgl. Bot. Garten u. Museum zu Berlin 28 März 1899) dass die Samen dieser Art kein alkaloid enthalten.

Welche Veränderungen untergeht das Brucin und das Strychnin in den Blättern der *Strychnos*-Arten?

Um dieser Frage näher treten zu können, war es zunächst nöthig den Alkaloidgehalt an Blättern verschiedenen Alters zu bestimmen. Dazu wurden Blätter von *Strychnes Nuxvomica* (in einem Alten Exemplare im Buitenzorger Garten vorhanden) genommen. Die Blätter wurden am 25 April 1899, 2 P. M. gesammelt und sofort untersucht. In untenstehender Uebersicht sind die *einem* Blattpaare angehörige Blätter mittelst einer Klammer angedeutet; B. bedeutet Brucin, S. Strychnin.

N. 1		bestimmt kleine noch . . . . .	verunglückt.
2		dunkel rothe Blättchen . . . . .	B + S.
3		grosse, noch eben rothe, B + S	} bedeutend mehr Alkaloid als auf je ein andres Stadium.
4		schon grünliche Blätter B + S	
5		eben erwachsene, bereits . . . . .	B + S.
6		ganz grüne Blätter . . . . .	B + S.
7		alte, grüne Blätter . . . . .	keine Spur B, deutlich S.
8		alte, grüne Blätter . . . . .	sehr wenig B, zweifelhaft S.

Es zeigt dies dass die Maximum-Quantität B und S bei junge, noch rothe, eben grünlich werdende Blätter angetroffen werden, dass jüngere Stadien bedeutende Quantität derselben besitzen jedoch weniger, während ganz alte Blätter nur sehr geringe (ja in andren untersuchten Fällen sogar gar keine) Mengen Brucin und Strychnin aufweisen. Weiter ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen dass Brucin und Strychnin aus einander gebildet werden können.

Ueber diese letzte Möglichkeit wurden etwas weitere

Hinweisungen durch folgenden Versuch erhalten. Es wurden (mit einem andren Zwecke) an ganz kleine Zweigstücken sitzende Blätter in Regenwasser gestellt. Die Blätter waren am 27 April 10.30 A. M. gepflückt. Sie vertrugen den Versuch schlecht, so dass von den 20. Versuchsblättern am 1<sup>en</sup> Mai nur noch 6 in einigermaassen gutem, keineswegs aber gesundem Zustande uebrig waren. Es waren dies alle noch rothe junge Blätter. Das Resultat der Untersuchung war:

a.	nicht viel B.	auffallend viel S.
b.	normal B.	enorm viel S.
c.	ganz wenig B.	ausserordentlich viel S.
d.	nicht viel B.	ausserordentlich viel S.
e.	wenig B.	enorm viel S.

Die 4 schlechteste, im Absterben begriffene Blätter, enthielten:

N <sup>o</sup> . 16.	normal B.	sehr viel S.
17.	viel B.	ausserordentlich viel S.
18.	viel B.	" " S.
19.	normal B.	" " S.
20.	viel B.	" " S.

Die hier gefundenen Strychnine-quantitäten sind bedeutend grösser als die welche am Baume angetroffen wurden, es ist die Zunahme dieser Substanz zweifellos, während eine Abnahme von Brucin sehr wahrscheinlich ist. Selbstverständlich ist hiermit nicht der Beweis erbracht dass sich Strychnin aus Brucin bildet, denn die Vermehrung des Strychnins kann auf Bildung aus andre Substanzen die Verminderung des Brucins auf Umsetzung in andre Substanzen beruhen.

Viel wichtiger für unsre Zwecke ist aber die Frage ob das Brucin und Strychnin aus die Blätter verschwinden können. Zunächst wurde, da die kurzstielige Blättchen die in Wasserstellung sehr schlecht vertrugen, (bei Berührung der Lamina mit Wasser stirbt diese), zweigstücklein an die Blätter belassen. Falls also gefunden



wird, dass die Alkaloide verschwinden, so kann ihr verschwinden entweder auf ein Verbrauch derselben durch das Blatt oder aber auf ein Abfuhr nach den Zweig beruhen. Unsre Frage lautet also zunächst:

Können Brucin und Strychnin aus die  
Blätter verschwinden?

Es wurden von einer Partei Strychnos Nux-vomica, Blätter verschiedenen Alters (keine ganz alte) untersucht, mit dem Resultate, dass allen Alkaloid enthielten. Die uebrigen wurde zum Versuch benutzt. Diese wurden am 30 April 1899 in Wasser gestellt und am 4<sup>ten</sup> Mei untersucht.

Das Resultat war:

- |                                      |   |   |
|--------------------------------------|---|---|
| Einem<br>Blatt-<br>paare<br>gehörig. | { | 1. grün, noch ziemlich fest sitzend, wenig B,<br>auffallend viel S.                                     |
|                                      |   | 2. grün, fing an sich ab zu lösen, idem.  |
|                                      |   | 3. mittelgross, dunkelroth, fiel bei Berührung ab,<br>wenig B, enorm viel S.                            |
|                                      |   | 4. fast grüne Blätter, etwas jünger als 1—2,<br>wenig B, viel S.  |
|                                      |   | 5. welke bei Berührung abfielen, sehr wenig B,<br>enorm viel S.   |
|                                      |   | 6. ganz junges Blatt } festsitzend . absolut nichts.  |
|                                      |   | 7. " " " } idem.  |
|                                      |   | 8. das folgende, noch junge Blattpaar desselben<br>Zweiges. Beide äusserst geringe Spuren B,<br>kein S. |
|                                      |   | 9. Blätter fielen bij Berührung ab, idem.   |
|                                      |   | 10. etwas jünger als 4—5 . . . viel B, viel S.  |
|                                      |   | 11. fielen bei Berührung ab . . . idem.   |

Es scheinen also unter gewissen Umständen, Blätter ihr Brucin und Strychnin gänzlich verlieren zu können.

Es lag jetzt auf der Hand, folgende Frage zu stellen:

## Was macht das Alkaloid im Dunklen?

2. Mai. Verschiedene junge Blätter in einem Ward'schen Kasten ins dunkle gestellt. Am 7<sup>ten</sup> Mai war das meiste Material tod, der Rest ergab folgendes Resultat:

- No. 1. Blättchen dunkelroth, vollkommen gesund, Länge 3 c.M. . *kein oder äusserst geringe spur B, kein S.*
- No. 2. Blättchen vom selben Zweiglein als 1, etwas alter, Petiolus schwarz, hat Trennungsgewebe gebildet, Lamina ganz gesund, 3.5 c.M. lang . . . . .  
*kein oder äusserst geringe spur B, kein S.*
- No. 3. Zwei kleine Blättchen, 1 c.M. lang, mit Ausnahme eines kleinen Fleckchens an die Basis vollkommen gesund . . . . . *weder B noch S.*
- No. 4. Etwas älteres Blättchen 2.5 c.M. lang desselben Zweiges, zeigt ein kleines schwarzes Fleckchen an der Spitze . . . . . *weder B noch S.*
- No. 5. Das folgende Blattpaar, Blättchen lang 3.8 c.M., schwarz an der Basis . *deutliche spuren B, kein S.*
- No. 6. Blättchen schwarz an Spitze und Basis, 3.1 c.M. lang, weiter gesund . . . . *ein wenig B, kein S.*
- No. 7. Rothgrünes Blatt, 9.3 c.M. lang, schlaff, bei Berührung abfallend . . . . . *viel B, normal S.*
- No. 8. Zwei Blättchen, von der Spitze eines Zweigleins je 1 c.M. lang, ganz gesund . . . *weder B noch S.*
- No. 9. Vollkommen gesundes Blatt, grün noch etwas rothlich, Turgor etwas vermindert, 6½ c.M. lang . .  
*deutlich B, kein S.*
- No. 10. Blatt schwarz am Stiel, zwei schwarze Fleckchen auf der Lamina, sonst gesund, 5½ c.M. lang, grün, etwas röthlich . . . . . *weder B noch S.*

*Resultat.* B und S können im dunklen aus die am Zweige sitzende Blätter verschwinden; vorliegende Versuchen zeig-

ten jedoch die ausserordentliche Empfindlichkeit von Nuxvomica Blättern gegen die nöthige Eingriffe. Es wurde deswegen versucht ob Blätter von Strychnos Tieuté vielleicht weniger empfindlich waren. Das Resultat war aber ebenfalls wenig befriedigend. Es wurden 14 Zweigspitzen mit zusammen 41 Blättern am 6<sup>ten</sup> Mai, 6.30 a. m. gepflückt, im Goodyera-Gewächshäuschen am Boden gestellt. Die Lichtintensität war dort sehr gering. Am 11<sup>ten</sup> Mai waren nur noch 5 Blättchen vollkommen gesund.

Das Resultat war: 5 Mai		11 Mai	
No. 8	unteres Blatt 4.3 c.m. lang.	4.3 c.m. lang	weder B. noch S.
	zweites " 3.3 " "	.3.5 " "	" B. " S.
	drittes " 1.4 " "	.1.4 " "	" B. " S.
" 9	unteres Blatt 3.7!	" .5.2!	" B. " S.
" 10	" " 3.3	" .3.3	" B. " S.

Das Resultat war also vollkommen leere Blätter. Unglücklicher Weise zeigte ein Controlversuch dass von 5 ebenfalls 6.30 a. m. gepflückten frischen Blätter, nur ein einziges Strychnin enthielt.

Eine weitere Untersuchung ergab dass 5 Blätter, **welche je in ihrem Achsel einen Seitenzweig trugen**, morgens 6.30 an der Pflanze sämmtlich ganz ohne Brucin und Strychnin waren. Da nun aber früher in Tieuté-Blättern Strychnin angetroffen war lag es auf der Hand zu untersuchen ob vielleicht die Blätter nur Morgens leer waren, später aber Strychnin enthielten. Es wurden deswegen am 14<sup>ten</sup> Mai 1899 morgens 6.30 von 5 Blättern, die eine Längshälfte abgeschnitten und sofort untersucht die andre Hälfte an der Liane belassen und Mittags 12 untersucht.

Resultat: 6.30 A. M.		12 M.
No. 1	S.	S.
" 2	absolut kein S.	Spuren S. aber doch deutlich vorhanden.
" 3	" " S.	kein S.
" 4	" " S.	" S.
" 5	" " S.	spuren S. aber doch deutlich vorhanden.

Bei weiteren Versuchen, zumal an warmen Tagen wurden deutlichere Resultate erhalten, so dass es schliesslich zweifellos war dass ein Morgens leeres Blatt schon am Nachmittag deutlich Strychnin enthalten konnte. Es berechtigte dieses Resultat zu der Hoffnung werthvolle Schlüsse ueber die Bildung des Alkaloids bei *Strychnos Tieuté* zu erhalten. Bis eine ganz unerwartete Sache dazwischen kam. Es war *Strychnos* so oft auf Alkaloide untersucht dass man berechtigt war an zu nehmen, dass wenn weder Brucin noch Strychnin vorhanden waren das Blatt alkaloidfrei war. Ich war dann auch nicht wenig erstaunt bei Blätter welche weder Brucin noch Strychnin enthielten dennoch mittels Mayr's Reactiv, NaOH, JJK, PtCl<sub>4</sub>, Pikrinsäure, AuCl<sub>3</sub> Niederschläge zu erhalten.

Es gab also nur eine Möglichkeit *Strychnos Tieuté*, und vielleicht auch *S. Nux-vomica* enthält ein bis jetzt noch unbekanntes Alkaloid neben Brucin und Strychnin.

Bis dies endgültig festgestellt war hatte eine Fortsetzung der Versuchen kein Zweck. Dr. Boorsma fing nun eine Untersuchung nach diesem Unbekannten Alkaloide an. Er konnte ein bis jetzt unbekanntes Alkaloid, das er *Strychnicine* nennt, isoliren <sup>1)</sup>. Das neue Alkaloid wurde von Dr. Boorsma nachgewiesen bei.

#### *Strychnos nux vomica* L.

Aus 1 KG. frische erwachsene Blätter (400 gr. lufttrocken) wurde etwa 100 mg. Strychnicine erhalten, neben B. und S. Ebenfalls aus junge Blätter. *Zweigbast*, enthielt wohl B. und S. aber *kein Strychnicine*. Dasselbe gilt für das Holz in einem sehr jungen und älteren Stadium. Im Fruchtfleisch der reifen Früchten: B. S. und Strychnicine. Ebenso traf Dr. Boorsma geringe Quantitäten Strichnicine im

1) W. G. Boorsma. Strychnicine, een nieuw Strychnos-Alkaloid. in Mededeelingen van 's Lands plantentuin, LII, 1902 p. 10—21.

aüssern, wenn reif orangefarbigem, Häutchen welches die harte Wand der Strychnos-Früchte bekleidet; die harte Schicht selber enthielt auch ein wenig, beide neben B. und S. In reifen und noch nicht ganz reifen Samen vom Buitenzorger Garten wurde kein Strychnicine gefunden, dagegen wohl in käuflichen Samen Strychni. Die Quantität ist aber sehr gering, zu gering um bei der quantitativen Bestimmung der beiden andren Alkaloide zu stören.

#### Strychnos Tieuté. *Lesch.*

Dr. Boorsma fand Strychnicine in sehr jungen Blättern, aber in unbedeutender Menge, neben ebenfalls sehr wenig S. B. ist abwesend. Aeltere Blätter lieferten mehr Strychnicine, bedeutende Quantität Strychnine, kein B. Zweigbast kein Strychnicine.

*Strychnos laurina* Wall. und *Str. monosperma* Mig. kein Alkaloid.

Da das neue Alkaloid bei, hoffentlich bald vorzunehmenden pflanzenphysiologischen Versuchen mit Strychnos-Arten — wozu Verfasser wohl nicht mehr die Gelegenheit haben wird — alle Berücksichtigung verdient gebe ich hier die von Dr. Boorsma aufgefundenene.

#### Reactionen auf Strychnicine.

Eine schwach-saure Lösung 1 : 1000 giebt mit Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, JJK, Tannine, Au Cl<sub>3</sub>, phosphormolybdaensaures-Aminonium ein starken, mit Pt Cl<sub>3</sub>, Phosphorwolframsäure und Kaliumchromat ein weniger starken Niederschlag, mit Rhodokalium und Kaliumbichromat kein Präcipitat. In einer Verdünnung 1 : 10000 verursachen nur noch Kaliumquecksilberjodid, JJK und Tannine einigermaassen bedeutende Trübung.

Die Lösung 1 : 1000 bleibt mit gelbem Blutlaugensalz zunächst klar, bald aber bildet sich ein weisser, aus

Nadelrosetten gebildeter Niederschlag. Rothcs Blutlaugensalz verursacht in einer schwach saurer Strychnicine-lösung (1 : 200) sofort ein schweres gelbes Praecipitat, aus Sternen von nadelförmigen Kristallchen bestehend, Verdünnung mit Wasser löst diese. In einer Lösung 1 : 1000 entstehen die Kristalle nach einiger Zeit.

In einer Lösung van Strychnicine-sulfat (1 : 200) verursacht Kaliumbichromat-lösung nach kürzerer oder längerer Zeit ein kristallinisches Precipitat aus Bündeln gelber Prismen gebildet. Diese lösen sich farblos in starkem  $H_2SO_4$ ; die Lösung wird aber allmählich schwach purpur-färbig.

Quecksilberchlorid bildet in einer Lösung 1 : 500 ein sehr reichliches Precipitat farbloser Kristallsternen, welche durch Kaliumbichromat gelb gefärbt werden.

Nitroprussidnatrium giebt anfänglich kein Niederschlag, nach und nach entstehen aber zahlreiche weisse Rosetten.

Durch sein Verhalten starken Säuren gegeneber unterscheidet sich Strychnicine gänzlich von Strychnin und Brucin.

In starkem  $H_2SO_4$  löst es sich farblos, durch Erhitzung wird die Lösung gelblich; Uebersättigung mit Ammonia giebt keine Verfärbung. Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Ceriumoxyd, Chromsäure, rothes Blutlaugensalz, Vanadin-säures ammonium verursachen in die Schwefelsäure-lösung keine der Vermeldung werthe Verfärbungen.

Fröhde's Reagenz giebt eine farblose Lösung, welche nach langem Stehen blau wird.

Mit starkem  $HNO_3$  liefert Strychnicine eine bleibend schwach gelbe Lösung; Zufügung van Zinnchlorür, verursacht nicht, wie bei Brucin, eine violette Farbe.

In starkem  $HCl$  löst sich das Alkaloid farblos, wird die Lösung gekocht und ein wenig  $HNO_3$  zugefügt, so entsteht eine gelbrothe Verfärbung.

Die schwach saure Strychnicine-lösung wird bei Siede-

hitze so vollständig durch Natriumcarbonat — auch im Uebermaas — gefällt, dass im angesäuerten filtrat, Kaliumquecksilberjodid keinen Niederschlag verursacht. Bei der gewöhnlichen Buitenzorger Temperatur löst sich in Uebermaass von Natriumcarbonat eine deutlich nachweisbare Menge Alkaloid: Natriumbicarbonat precipitirt fast ebenso vollkommen; dieser Niederschlag wird in der Kälte auch in stark saurer Lösung gebildet — was bei B. und S. nicht de Fall ist.

Characteristisch ist das Verhalten von Strychnicine gegenueber NaOH oder Baryt und Salzsäure.

Die neutrale oder schwach saure Lösung giebt bei vorsichtigem Zufügen von NaOH ein weisses Precipitat, was bei einigem Uebermaas des Precipitermittels gelöst wird, die Lösung bildet dan sofort — besser noch wenn sie einige Minuten gestanden und dadurch orangefärbig tingirt ist — mit HCl eine purperviolette Verfärbung, welche während längerer Zeit an Intensität zunimmt. Wenn die Verdünnung sehr stark ist tritt sie erst nach einiger Zeit auf. Auch ein grosser Uebermaas von starkem HCl schadet dieser Farbenreaction nicht. In der mit HCl angesäuerter Flüssigkeit bildet Kaliumquecksilberjodid ein violettes Precipitat. Fügt man ein sehr grossen Uebermaas von NaOH an die Strychnicine-lösung zu, so erhält man, es sei sofort, es sei nach einigen Augenblicken, eine weisse krystallinische Ausscheidung, während die obenstehende Flüssigkeit fast alkaloidfrei wird. Im Filtrat ist dann die durch HCl verursachte Farbe weniger intensiv als in die nicht filtrirte Flüssigkeit.

Natriumcarbonat, statt NaOH angewendet giebt die besprochene Reaction nicht. Ammonia fällt das Alkaloid aus saurer Lösung und löst es, auch in grossem Ueberschuss, nur wenig; Salzsäure liefert dann keine Verfärbung.

Baryumhydroxyd liefert ungefähr dieselbe Resultate als NaOH. Statt Salzsäure kann für die Reaction auch HNO<sub>3</sub>

verwendet werden,  $H_2SO_4$ , Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure verursachen keine Verfärbung.

Die Reaction ist ziemlich sensibel. Eine Strychnicinelösung mit 0.01 % Alkaloid, wird mit NaOH oder Barytwasser noch schwach orange gefärbt; fugt man nun HCl in Uebermaass zu, so bleibt die Flüssigkeit anfänglich farblos, wird aber nach  $\frac{1}{4}$  Stunde deutlich violett. Strychnin und Brucin haben, wenigstens wenn Barytwasser angewendet wird, keinen störenden Einfluss auf die Farbreaktion, wie aus folgender Versuch hervorgeht. In einer Lösung welche pro cc. 10 mgr. Strychnin, 10 mgr. Brucin und 0.2 mgr. Strychnicine enthielt, konnte man mittels Baryt und Salzsäure die Strychnicine noch deutlich nachweisen, nicht aber mittels NaOH und HCl.

Strychnin und Brucin geben die violette Farbe nicht. Aus weinsteinsäurer Lösung tritt das Alkaloid in Benzol ein, Strychnin und Brucin nicht oder höchstens in Spuren. In Chloroform treten alle drei Alkaloide ein.

Die Anwesenheit des vermuteten neuen Alkaloids, ist also von Dr. Boorsma endgültig festgestellt.

*So bedauerlich diese Anwesenheit nun auch für meine Versuche war, so zeigte ihre Entdeckung doch aufs glänzendste die Zuverlässigkeit der angewandten Methode.*

LEIDEN, Februar 1905.