

Beiträge zur Kenntnis des Ricinins.



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Jakob Keller, dipl. techn. Chemiker
aus **Sarmenstorf** (Aargau).

Referent: Herr Prof. Dr. WINTERSTEIN.
Korreferent: Herr Prof. Dr. STAUDINGER.



Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Wintersemester 1913/14 bis Sommersemester 1915 im agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. WINTERSTEIN

möchte ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen für die rege Unterstützung, die er mir im Verlaufe der Untersuchungen jederzeit in so reichem Maße zuteil werden ließ.

Inhaltsverzeichnis.

I. Teil.

	Seite
Einleitung.	
Geschichte der Ricinuspflanze und des Ricinins	1
Allgemeines über die Ricinuspreßrückstände	4
Chemische Zusammensetzung der Ricinusrückstände	6
Zweck der vorliegenden Arbeit	7

II. Teil.

A. Versuche zur Darstellung des Ricinins	9
B. Quantitatives Vorkommen in verschiedenen Pflanzenteilen verschiedener Vegetationsperioden.	
a. Allgemeines über den Gehalt der Ricinuspflanze an Ricinin und dessen Gewinnung	14
b. Anpflanzung und Ernte von Ricinuspflanzen	17
c. Bestimmung des Riciningehaltes	19
C. Allgemeines über das Ricinin	23
D. Eigenschaften des Ricinins	31
Chemische Reaktionen des Ricinins	32
Chemische Zusammensetzung und Molekulargewicht	35
E. Abbauprobversuche des Ricinins.	
a. Verseifbarkeit des Ricinins	38
b. Zinkstaubdestillation und Destillation mit Kalilauge	41
c. Oxydative Spaltung	43
d. Reduktionsversuche	47
e. Salzsäure-Spaltung	52
f. Schwefelsäure-Spaltung	54
g. Methylierungsversuche	60
h. Bromierungsversuche	61
F. Physiologische Wirkung	62
G. Zusammenfassung der gewonnenen Resultate	64

I. TEIL.

Einleitung.

Geschichte der Ricinuspflanze und des Ricinins.

Die Ricinuspflanze, *Ricinus communis*, auch Christuspalme genannt, hat ihre Heimat in Südasien (Ostindien, Java).¹ Sie wurde schon in den ältesten Zeiten kultiviert und wird schon in der Sanskritsprache erwähnt. Auch den alten Chinesen war die Ricinuspflanze bekannt und Herodot erzählt von den Aegyptern, dass sie diese Pflanze anbauten und deren Oel für verschiedene Zwecke verwendeten. In der Mitte des 13. Jahrhunderts wird die Ricinuspflanze von Albertus Magnus als vielfach angebaute Pflanze erwähnt. Nach dieser Zeit scheint diese Pflanze und das früher so viel gerühmte Oel in Vergessenheit geraten zu sein. Im Jahre 1764 wurde von einem Arzt Canvane eine Arbeit über das *Oleum Ricini* und seine purgierende Eigenschaft veröffentlicht, was zur Folge hatte, daß die Ricinussamen in großen Mengen zur Oelgewinnung eingeführt wurden.²

Heutzutage dient nur ein kleiner Teil des gewonnenen Oeles medizinischen Zwecken, die Hauptmenge bildet das Ausgangsmaterial größerer chemischer Industrien wie der Türkischrot-Fabrikation, der Herstellung

¹ Weüner, Pflanzenstoffe, pag. 428.

² Halenke & Kling, Landw. Versuchsstationen 1906. Bd. 64, pag. 55.

von Seifen (Transparentseifen) und in neuester Zeit auch der Herstellung von festen Fetten durch Hydrierung.

Für die nun folgenden Ausführungen interessiert uns besonders der Alkaloidgehalt (Ricingehalt) der Ricinuspflanze, von allgemeinem biologischen Interesse aber ist auch ihr Gehalt an Ricin, eines sehr gefährlichen, hämolytisch wirkenden Giftes.

Ricinin ist eine in den Samen und Pflanzen von *Ricinus communis* vorkommende, leicht kristallisierende Substanz. Sie wurde im Jahre 1864 von Tuson³ in den Ricinussamen entdeckt und seitdem von verschiedenen Forschern wie Werner, Soave, Schulze, Evans, Winterstein, Maquenne und Philippe näher untersucht. Neu entdeckt wurde das Ricinin im hiesigen Laboratorium von Schulze⁴ 1897, als eine leicht kristallisierende, stickstoffreiche Substanz, welche neben Glutamin und Arginin in den Keimpflanzen von *Ricinus communis* sich findet. Sie wurde in jener Mitteilung als Ricidin bezeichnet, erwies sich aber bei spätern Untersuchungen als identisch mit dem aus Ricinussamen dargestellten Ricinin. Die Untersuchungen dieser Verbindung wurden immer bedeutend erschwert infolge der ziemlich umständlichen Darstellungsweise, wie auch wegen des geringen Gehaltes in den genannten Samen und Pflanzen. Während die frühern Forscher das Ricinin ausschließlich aus den Samen oder aus den Preßrückständen der für die Ricinusölgewinnung gebrauchten Samen darstellten, wurde in einer längern Arbeit von Schulze und Winterstein⁵ in den jungen etiolierten Ricinuskeimpflanzen, wie auch in den jungen, am Licht gewachsenen Ricinuspflänzchen das Ricinin festgestellt

³ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1864, S. 157.

⁴ Berichte der D. Chem. Gesellschaft, Bd. 30, S. 2197.

⁵ Zeitschr. f. physiolog. Chem. 43/211 (1904).

und näher untersucht. Soave⁶ fand in den Preßrückständen der entschälten Samen 0,03%, dagegen in den Samenschalen 0,15 % dieser Verbindung. In dieser letzteren Arbeit wurden auch die ersten Halogen- und Abbauderivate des Ricinins beschrieben und es wurde auch zum ersten Male auf seine Giftwirkung aufmerksam gemacht. Evans⁷ weist hin auf die Identität des von Schulze entdeckten Ricidins mit dem schon länger bekannten Ricinin. Eingehender studiert wurde dieses Alkaloid von Maquenne und Philippe.⁸ Sie gaben ihm die Formel $C_8H_8N_2O_2$ und erhielten es aus den Ricinusölkuchen (Preßrückständen) in einer Ausbeute von 0,2 %. Nach Schulze und Winterstein loc. cit. siehe pag. 2, beträgt der Gehalt der Samentrockensubstanz an diesem Bestandteil nur zirka 0,1 %, hingegen fanden sie das Ricinin in weit größerer Quantität in den etiolierten Ricinuskeimpflanzen, wie auch in den jungen, am Licht gewachsenen Pflänzchen, und zwar erhielten diese beiden Forscher aus lufttrockenen Cotyledonen etiolierter Ricinuskeimpflanzen 3,3 %, aus den übrigen Teilen der gleichen Pflanzen zirka 1 %, währenddem junge, grüne, im Freien gewachsene Ricinuspflänzchen 0,7—1,0 % ihrer lufttrockenen Substanz an Ricinin lieferten.

Gestützt auf diese Beobachtungen schienen die Ricinusrückstände das gegebene Ausgangsmaterial für die Darstellung des für meine Versuche nötigen Ricinins zu sein; besonders aber auch darum, weil dieses Material leicht in größeren Quantitäten zu beschaffen ist.

⁶ *Annali Chim. Farm.* 21, pag. 49—61, auch *Chemisches Zentralbl.* (1895), Bd. I, S. 853.

⁷ *Journ. Améric. Chem. Soc.* 22, S. 39—46, auch *Chemisches Zentralblatt* 1900, Bd. I, S. 612.

⁸ *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* Bd. 138, S. 506, sowie *Chem. Zentralblatt* 1904, Bd. I, S. 896.

Allgemeines über die Ricinuspressrückstände.

Die Ricinuspreßrückstände bilden das Abfallprodukt bei der Herstellung des Ricinusöles aus den Samen und werden natürlich in sehr großen Mengen erhalten, wenn man bedenkt, daß bei der Oelfabrikation im besten Falle mindestens 57—60 % der Samen zurückbleiben.

Einfuhr der Ricinussamen nach Deutschland:

Jahr	Gesamtmenge der Einfuhr D.-Ztr.	Davon aus		
		Britisch Indien D.-Ztr.	Niederländisch Indien D.-Ztr.	Diversen andern Ländern D.-Ztr.
1901	27,429	19,689	7,730	10
1902	25,204	25,093	12	99
1903	27,803	27,300	371	132
1904	29,151	27,574	1,289	288

Spezielle Zahlen aus spätern Jahren konnte ich nicht erhalten, da nach Mitteilung der schweizerischen Oberzolldirektion (Abteilung Handelsstatistik) in der deutschen Statistik über den auswärtigen Handel die Einfuhrmengen von Ricinussamen nicht besonders ausgeschieden, sondern mit andern Artikeln, wie Sojabohnen, Elipe-, Schinüsse, Mowrasaat u. s. w. in einer Aufstellung zusammengefasst sind.

Aus diesen Zahlen ist leicht begreiflich, daß die Oelfabriken bald eine Verwendung dieser Rückstände suchten. In einer zusammenfassenden Arbeit von Halenke und Kling⁹ ist diese Frage näher beleuchtet. Diese Abfallprodukte werden gewöhnlich als Düngemittel verwendet; als Futtermittel sind die Ricinusrückstände in rohem Zustande unbrauchbar, da sie einen äußerst giftigen Stoff, das Ricin, enthalten, der aber nach besonderen Verfahren unschädlich gemacht werden kann. Die entgifteten Rückstände stellen ein brauchbares und

⁹ Landw. Versuchsstationen 1906/64.

besonders proteinreiches Futtermittel dar. Auch als Düngemittel werden die rohen Rückstände nicht einwandfrei anerkannt. Soxhlet¹⁰ bekämpft ihre Verwendung im rohen Zustande, da sie eine Gefahr bilden für Menschen und Haustiere und empfiehlt auch für Düngzwecke nur entgiftete Ricinuskuchen.

Ueber die Fabrikation des Ricinusöles und der Rückstände finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben. Oel, das für technische Zwecke bestimmt ist, wird aus unentschälten Samen durch warmes Pressen oder durch Extraktion gewonnen und das für medizinische Zwecke bestimmte aus geschälten Samen durch kaltes Pressen. Was die Darstellung von entgifteten Ricinurrückständen anbetrifft, verweise ich auf die Arbeiten von E. Ramm, C. Momsen und Th. Schumacher,¹¹ wonach das zu Fütterungsversuchen angewandte Ricinurmehl, welches der englischen Oelindustrie entstammt, wie folgt hergestellt wird:

„Das Castormehl (engl. Bezeichnung für Ricinurmehl) wird aus den Ricinussamen hergestellt nach einem patentierten Verfahren, welches fast alles Oel gewinnen und das Mehl in vollständig unschädlicher Form zurüchläßt. Beim Fabrikationsprozeß wird das Material unter hohem Dampfdruck erhitzt, sodaß jede Spur des darin enthaltenen Giftstoffes unschädlich gemacht wird.“

Ein anderes Verfahren von Oskar Nagel¹² beruht auf dem Umstande, daß das in den Ricinurrückständen enthaltene Gift, das Ricin, in kalter, wässriger, 10%iger Kochsalzlösung löslich ist und erst beim Erhitzen wieder ausfällt. Die gepulverten Rückstände werden mit dem 6—7fachen Gewichte 10%iger Kochsalz-

¹⁰ Vierteljahresschrift des bayerischen Landwirtschaftsrates VIII. Jahrgang (1903), Heft IV, S. 728.

¹¹ Milchzeitung 1900, S. 294.

¹² Chemikerzeitung 1902. Repet. S. 26.

lösung gemischt, 6—8 Stunden stehen gelassen und während dieser Zeit gründlich durchgerührt; hierauf wird die ganze Masse in einer Filterpresse so lange mit 10%iger Kochsalzlösung gewaschen, bis eine Reagenzglasprobe beim Erhitzen keine Fällung mehr zeigt, was aber nach meiner Ansicht keine absolute Gewähr für eine genügende Entfernung dieses Stoffes liefert.

Chemische Zusammensetzung der Ricinusrückstände.

Die Ricinusrückstände zerfallen je nach der Art der Oelgewinnung aus den Samen in Ricinuskuchen und Ricinusmehle. Der Proteingehalt von Kuchen wird nach Völcker¹³ zu 8,69 % Stickstoff, entsprechend 54,3 % Rohprotein, angegeben. Ueber Ricinusmehle liegen verschiedene Analysen vor. Nach Kellner¹⁴ enthält das entgiftete Ricinusmehl in der Trockensubstanz:

Rohprotein	34,01 %
Rohfett	1,17 %
Asche	8,55 %
Rohfaser	41,00 %
Stickstofffreie	.
Extraktstoffe	15,27 %

Der Wassergehalt des Ricinusmehles betrug = 13,3 %.

Ramm, Momsen und Schumacher (loc. cit. pag. 5) fanden in nicht entgiftetem Ricinusmehl:

Protein	31,57 %
Fett	1,23 %
Stickstofffreie	
Extraktstoffe	10,91 %
Holzfasern	39,19 %

¹³ Landw. Versuchsstationen 47, S. 341.

¹⁴ Landw. Versuchsstationen 47, S. 338.

Eine von Halenke und Kling (loc. cit. pag. 4) ausgeführte Analyse, ebenfalls von rohem, nicht entgiftetem Ricinusmehl ergab folgende Resultate:

Gehalt an	in der Trockensubstanz %
Stickstoff	5,24
Phosphorsäure	1,81
Kali	1,22
Stickstoffhaltigen Stoffen	32,72
Reinprotein	31,58
Rohfett	4,62
Asche	6,56
Salzsäure unlösliche Asche	1,37
Rohfaser	34,91
Stickstofffreien Extraktstoffen	21,19
Pentosanen	11,30

Bei verschiedenen, zu Düngzwecken verwandten Ricinusrückständen schwankt der Gehalt an Stickstoff zwischen 1,61 und 7,68 %, an Phosphorsäure zwischen 0,28 und 2,06 % und an Kali zwischen 0,70 und 1,53 %. Die großen Differenzen finden ihre Erklärung in dem verschiedenen Gehalt an Schalen- oder Kernteilchen.

Zweck der vorliegenden Arbeit.

Meine vorliegende Arbeit soll ein zusammenfassendes Bild geben von unseren heutigen Kenntnissen über das Vorkommen, die Gewinnung, die Eigenschaften und die Konstitution des Ricinins. Lange vor Maquenne wurden im hiesigen Laboratorium besonders von E. Winterstein Versuche zur Aufklärung der Konstitution dieses Alkaloides in Angriff genommen und es wurde dabei auch beobachtet, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Blausäure entwickelt wird. Die Untersuchungen von Maquenne haben keinen endgültigen Aufschluß über die Konstitution dieses Körpers ge-

bracht, denn die von Maquenne angenommene Bindung des Stickstoffes in einem Dreiring ist nicht geeignet, ein befriedigendes Formelbild zu geben. Die im hiesigen agrikulturchemischen Laboratorium begonnenen Untersuchungen mußten aber seinerzeit verschoben werden, da die Verarbeitung größerer Mengen von Ricinuspreßkuchen mit den zu Gebote stehenden Hilfsmitteln sehr viel Zeit erforderte, weil das Material nur sukzessive hergestellt werden konnte. Außerdem verdanken wir der Firma Hoffmann La Roche in Grenzach die Herstellung einer größeren Menge alkoholischen Extraktes aus Preßrückständen.

Gleich eingangs soll bemerkt sein, daß auch meine Arbeit keinen endgültigen Abschluß über die Konstitution des Ricinins bringen wird und es bedarf noch ganz beträchtlicher Mengen dieses Alkaloides, um dessen Spaltungsprodukte genauer zu charakterisieren.

Jch möchte meine Arbeit in folgende Abschnitte einteilen:

- A. Versuche zur Darstellung des Ricinins.
 - B. Quantitatives Vorkommen in verschiedenen Pflanzenteilen verschiedener Vegetationsperioden.
 - C. Allgemeines über das Ricinin.
 - D. Eigenschaften und Reaktionen.
 - E. Ueber Abbauversuche.
 - F. Physiologische Wirkung.
 - G. Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.
-

II. TEIL.

A. Versuche zur Darstellung des Ricinins.

Die Ricinusölrückstände, die wir uns für die Gewinnung von Ricinin beschafften, wurden von der Firma A. Elsasser in Karlsruhe bezogen und zwar handelt es sich um Rückstände, die aus der Ricinussaats nicht wie üblich durch Pressen, sondern nach bloßem Mahlen und Extrahieren gewonnen wurden. Diese Firma liefert zweierlei Fabrikate, solche für technische Zwecke aus gröberen Bestandteilen mit zirka $3\frac{1}{2}$ % Stickstoff und eine feinere Ware mit zirka $4\frac{1}{2}$ % Stickstoff, welche hauptsächlich zu Düngzwecken verwendet wird. Die erstere Qualität besteht mehr aus Schalentteilen und wird aus diesem Grunde im Handel auch als Ricinusschalen deklariert. Wir bezogen von dieser schalenreichern Ware, weil nach Soave (loc. cit. pag. 2) die Schalen die 5-fache Menge Ricinin enthalten im Vergleich zu den Kernen.

Diese Rückstände wurden nach der von Maquenne¹⁵ angegebenen Methode verarbeitet und zwar wurden sie mit siedendem Wasser erschöpft, die wässerigen Auszüge eingedampft mit Alkohol ausgezogen, die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und die alkoholische Lösung im Vacuum vollständig eingedampft. Dieser Rückstand wurde hierauf mit Chloroform ausgezogen und das daraus erhaltene Produkt aus Chloroform und Alkohol und nachher aus Wasser umkristallisiert. Ich suchte nun festzustellen, ob sich dieses umständliche Verfahren nicht

¹⁵ Comp. rend. de l'Académie des Sc. 138, pag. 504 (1904).

vereinfachen lasse und stellte zuerst folgende Vorversuche an:

1. Versuch.

1 kg der oben genannten Preßrückstände wurde während einer Stunde mit ca. 5 bis 6 Liter Wasser ausgekocht, die Lösung noch heiß durch ein Coliertuch gegossen, abgepreßt und die Lösung auf freier Flamme und nachher auf dem Wasserbade eingedunstet. Es resultierte eine dicke braune Masse, diese wurde nun dreimal mit 95%igem Alkohol ausgekocht und der Alkohol abdestilliert. Es blieb ein ziemlich hellbrauner Rückstand, der nun mit Chloroform ausgekocht wurde. Beim Filtrieren der noch warmen Chloroformlösung gingen nun aber bedeutende Mengen einer braunen, zähflüssigen Masse durch das Filter und nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb wieder eine schmierige Masse zurück, die sich in Alkohol und Wasser leicht löste, sodaß ein Umkristallisieren des so erhaltenen Produktes aus diesen Lösungsmitteln zu keinem Resultate führte. Es wurde deshalb alles, auch der beim Kochen mit Chloroform unlösliche Rückstand, wieder in Alkohol gelöst, der Alkohol abdestilliert, die zurückbleibende Schmiere mit Seesand aufgenommen und im Soxhlet'schen Apparate mit Chloroform extrahiert. Das beim Abdestillieren des Chloroforms zurückbleibende Produkt wurde in siedendem Wasser gelöst, die Lösung durch Kochen mit Blutkohle entfärbt und durch Eindunsten das Ricinin gewonnen. Ich erhielt auf diese Weise ca. 1,45 g, d. i. 0,145 % eines fast weißen Produktes, das in seinen Eigenschaften mit dem Ricinin übereinstimmt.

2. Versuch.

In einem zweiten Versuch wurden ca. 600 g der Preßrückstände mit Wasser und mit Alkohol ausgezogen

wie beim 1. Versuch. Der Rückstand des alkoholischen Extraktes wurde aber nun in heißem Wasser gelöst, mit aufgeschlemmtem Bleihydroxyd versetzt, kräftig gerührt, das im Filtrat gelöste Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung eingedunstet. Es blieb ein hellbrauner Rückstand, der nun aber anscheinend weniger Verunreinigungen enthielt wie vor der Behandlung mit Bleihydroxyd. Dieser wurde nun ebenfalls mit Seesand verrieben, mit Chloroform ausgezogen usw. wie beim 1. Versuch, und dabei 0,86 g, d. i. = 0,14 % Ricinin erhalten. Bei diesem Versuche hoffte ich nach Entfernung des Bleies das Ricinin direkt aus der wässrigen Lösung zu isolieren, aber trotz der Schwerlöslichkeit des Ricinins gelang es nicht, da das von Blei befreite Filtrat noch große Mengen Kohlenhydrate enthielt.

3. Versuch.

4,5 kg Preßrückstände wurden mit ca. 27 l Wasser angerührt, ca. 1 Tag stehen gelassen, hierauf noch 1½ bis 2 Stunden gekocht und im übrigen behandelt wie beim 1. Versuch beschrieben wurde. Was aber mit Chloroform nicht in Lösung ging, wurde nun nochmals mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung durch teilweises Abdestillieren des Alkohols konzentriert. Nach längerem Stehen schieden sich aus der Lösung geringe Mengen einer braunen, klebrigen, an den Wandungen des Gefäßes haftenden Substanz ab, die auf Zusatz von etwas Chloroform oder Aether und längeres Schütteln noch vermehrt wurde. Die klare, abgegossene Lösung wurde eingedunstet und die zurückbleibende Masse nochmals mit Seesand aufgenommen und im „Soxhlet“ extrahiert, wobei noch geringe Mengen Ricinin erhalten wurden.

Im ganzen wurden bei diesem Versuche 5,6 g Ricinin, d. i. = 0,130 %, gewonnen.

Die abgeschiedene, klebrige Masse ist in Wasser leicht löslich und reduziert Fehlingsche Lösung.

4. Versuch.

Dabei sollte versucht werden, aus dem alkoholischen Auszug durch Zusatz von Chloroform oder Aether und längeres Schütteln die klebrigen Bestandteile zu entfernen und dann durch Eindampfen das Ricinin direkt zu gewinnen. Der Versuch ergab aber nicht das gewünschte Resultat.

5. Versuch.

Dabei hoffté ich, aus dem wässerigen Extrakt, ohne Anwendung von Chloroform das Ricinin, bezw. ein Derivat davon, das Bariumsalz der Ricininsäure, darzustellen, indem ich den wässerigen Extrakt längere Zeit mit Baryt kochte, um so das Ricinin in das genannte leicht kristallisierende Salz überzuführen, aber ebenfalls ohne den gewünschten Erfolg.

Auf Grund dieser und anderer Versuche gestaltete sich nun die Darstellung von Ricinin im großen in folgender Weise.

50kg Preßrückstände wurden mit 200 Liter Wasser 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Masse in Portionen 3 Stunden gekocht, heiß durch Säcke filtriert und einmal mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wurde dann nochmals in der gleichen Weise extrahiert. Die gewonnenen Extrakte wurden rasch auf freier Flamme und zuletzt auf Wasserbädern eingedunstet bis eine zähe Masse resultierte. (50 kg lieferten 7,5 kg Extrakt.) Dieser Extrakt wurde mit 20 Liter 90%igem Alkohol zwei Stunden ausgekocht, die Lösung warm filtriert, der Rückstand abgepreßt und die Extraktion mit

Alkohol noch einmal wiederholt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieben ca. 750 g. Diese Masse wurde nun mit 2 Liter Chloroform eine Stunde gekocht, die Lösung durch Papier filtriert und aus dem hellgelben Filtrat das Chloroform abdestilliert, und es ergab sich, daß eine sechsmalige Extraktion mit Chloroform erforderlich ist, um alles Ricinin herauszulösen. Der sechste Extrakt gab noch zwei Gramm Rückstand. Die bei den einzelnen Extraktionen gewonnene Kristallmasse, welche außer Ricinin noch Fette und gefärbte Substanzen enthielt, wurde mit Aether tüchtig durchgeschüttelt; es stellte sich dabei heraus, daß in den Aether kein Ricinin übergeht. Behufs Reinigung wird das Rohricinin in kochendem Wasser aufgelöst, da aber die Filtration der Lösung außerordentlich langsam vonstatten geht, fügt man etwas Bleiessig hinzu, filtriert ab, entfernt einen geringen Bleiüberschuß mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein Ueberschuß der Säure zu vermeiden ist. Beim Eindunsten scheiden sich Kristalle von Ricinin aus, die noch gelb gefärbt sind.

Erhalten wurden auf diese Weise 80 g.

Die resultierenden Mutterlaugen, welche sehr stark gefärbt waren, wurden mit so viel Bleiessig versetzt, daß die Lösung stark alkalisch reagierte. Die vom Bleiniederschlag befreite, nahezu farblose Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure in kleinem Ueberschuß versetzt und letzterer durch Hinzufügen von Barytlösung genau entfernt. Nach dem Eindunsten der Lösung wurde noch einmal 10 g Ricinin erhalten, die Mutterlauge von dieser Kristallausscheidung wurde wiederholt mit Chloroform ausgekocht und daraus nochmals 2 g der Base erhalten.

Auf diese Weise wurden dann insgesamt 150 kg Preßrückstände verarbeitet.

B. Quantitatives Vorkommen in verschiedenen Pflanzenteilen verschiedener Vegetationsperioden.

a. Allgemeines über den Gehalt der Ricinuspflanze an Ricinin und dessen Gewinnung.

Schon eingangs habe ich die Arbeit von Schulze und Winterstein (loc. cit. pag. 2) erwähnt, worin der Riciningehalt in Samen und jungen Ricinuspflänzchen genauer untersucht wurde. Nach diesen Untersuchungen findet sich in den ungekeimten Ricinussamen das Ricinin nur in sehr kleiner Menge, ca. 0,1 % der Samentrockensubstanz. Zu dieser Feststellung wurden die sehr fettreichen Samen mit Hilfe von Petroläther, in welchem das Ricinin sich nicht löst, vom größten Teil des Fettes befreit. In dem dabei verbliebenen, zerreiblichen Rückstand, welcher noch 18,36 % Fett und 5,40 % Feuchtigkeit einschloß, wurde nun der Riciningehalt nach dem von Maquenne und Philippe (loc. cit. pag. 11) angegebenen Verfahren bestimmt. Jener Rückstand wurde mit heißem Wasser extrahiert, der Auszug eingedunstet, mit kochendem Alkohol behandelt und der Verdampfungsrückstand des alkoholischen Auszuges fünfmal mit siedendem Chloroform extrahiert. Das aus dieser Lösung durch Abdestillieren des Chloroforms erhaltene Ricinin wurde hierauf in heißem Wasser gelöst und durch Eindunsten der filtrierten Lösung wieder gewonnen.

Ergebnis = 0,120 % des teilweise entfetteten Samenpulvers.

Nach einem andern Verfahren wurde das Samenpulver zweimal mit 95%igem Alkohol extrahiert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit heißem Wasser behandelt und die trübe Lösung mit Bleiessig versetzt. Das Filtrat des dabei erhaltenen Niederschlages wurde

mittelst Schwefelwasserstoff von Blei befreit und auf dem Wasserbade eingedunstet. Der Verdampfungsrückstand wurde einige Male mit siedendem Chloroform extrahiert und das beim Verdunsten der Chloroformlösung zurückgebliebene Ricinin zur Reinigung noch einmal aus Wasser umkristallisiert.

Ergebnis = 0,126 % Ricinin.

Für die Trockensubstanz der ganzen Samen (mit 45,12 % Fett) berechnet sich unter Zugrundelegung dieser Zahlen (im Mittel 0,123%) ein Gehalt von 0,09 % Ricinin.¹⁶

Auf gleiche Weise wurde nun auch der Gehalt an Ricinin sowohl in etiolierten Ricinuskeimpflanzen, als in jungen, am Licht gewachsenen Ricinuspflänzchen, bestimmt. Und zwar wurden die getrockneten, fein zerriebenen Pflänzchen nach dem Verfahren verarbeitet, wie bei der zweiten Bestimmung des Ricinins aus ungekeimten Samen beschrieben wurde (siehe oben), nur mit dem Unterschiede, daß man das Ricinin aus den mit Hilfe von Bleiessig gereinigten Extrakten soweit als möglich auskristallisieren ließ und nur die von den Kristallen getrennte Mutterlauge, nachdem sie noch etwas eingeengt worden war, mit siedendem Chloroform behandelte. Die bei der Destillation des Chloroformauszuges zurückgebliebene, geringe Ricininmenge wurde in Wasser gelöst, aus der filtrierten Lösung durch Eindunsten wieder gewonnen und nun mit den vorher erhaltenen Ricininkristallen vereinigt; letztere waren zuvor zur Reinigung in heißem Chloroform gelöst und dadurch von einer in diesem Lösungsmittel unlöslichen Beimengung, deren Quantität aber nur äußerst gering war, getrennt worden. Die in Chloroform unlösliche Beimengung war leicht

¹⁶ Schulze und Winterstein loc. cit. pag. 2.

löslich in Wasser und bestand nicht aus Leucin und Tyrosin.

Auf diese Weise lieferten:

- a) Etiolierte Keimpflanzen (wasserfrei in Rechnung gestellt) = 2,43 % Ricinin.
- b) Grüne Pflänzchen (wasserfrei in Rechnung gestellt) = 1,33 % Ricinin.

Um nun festzustellen, wie groß die Zunahme der Ricininmenge während der Entwicklung der Pflanzen ist, wurden die in 100 Stück Samen und 100 Stück Pflänzchen enthaltenen Ricininquantitäten einander gegenübergestellt.

100 Stück entschälte Samen (mit 39,5 g Trockensubstanz) enthielten 0,035 g *Ricinin*.

100 Stück etiolierte Pflänzchen (mit 21,53 g Trockensubstanz) enthielten 0,523 g *Ricinin*.

100 Stück grüne Pflänzchen (mit 34,46 g Trockensubstanz) enthielten 0,458 g *Ricinin*.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß in den etiolierten Pflänzchen die Ricininmenge fast auf das fünfzehnfache, in den grünen Pflänzchen auf das zwölfwache der in den ungekeimten Samen enthaltenen Quantität gestiegen ist.

Ist auch durch diese Versuchsergebnisse mit Sicherheit bewiesen worden, daß während der Entwicklung der jungen Ricinuspflänzchen das Ricinin eine starke Zunahme erfährt, so interessierte uns nun doch, zu untersuchen, wie sich bei ältern Ricinuspflanzen der Gehalt an diesem Körper gestalten und wie er sich auf die einzelnen Organe verteilen würde. Es sollen im folgenden die diesbezüglichen Versuche und Ergebnisse besprochen werden.

b. Anpflanzung und Ernte von Ricinuspflanzen.

Es wurden am 22. Mai 1914 4 kg Ricinussamen angepflanzt und zwar wurde das Versuchsfeld so eingeteilt, daß je ein Beet mit 1 kg Samen bepflanzt wurde, was uns ermöglichte, zu verschiedenen Zeiten die Pflanzen von einer bestimmten Menge Samen zu ernten. Das Versuchsfeld wurde uns von der Landwirtschaftlichen Schule Strickhof bei Zürich zur Verfügung gestellt, wofür ich an dieser Stelle Herrn Direktor Glättli unsern verbindlichsten Dank ausspreche.

Zu verschiedenen Zeiten wurden dann die Pflanzen von je 1 kg Samen geerntet. Das ziemlich schlechte Wetter der ersten Vegetationsperiode mag das Wachstum der sowieso für unser Klima ziemlich empfindlichen Ricinuspflanze stark beeinflußt haben, was aber für das Gesamtergebnis ohne Bedeutung ist, indem dadurch einfach der Zeitpunkt der ersten Ernte etwas hinausgeschoben wurde.

Ernte I, 30. Juni 1914:

39 Tage alte Pflänzchen von 12 bis 15 cm Höhe und mit zwei bis vier Blättchen.

Ernte II, 24. Juli 1914:

63 Tage alte Pflanzen von 50 bis 60 cm Höhe.

Ernte III, 28. August 1914:

98 Tage alte Pflanzen von 140 bis 150 cm Höhe.

Ernte IV, 25. September 1914:

125 Tage alte Pflanzen von 150 bis 160 cm Höhe.

Sofort nach der Ernte wurden je dreimal 100 Exemplare abgezählt in Blätter und (Stengel und Wurzel) zerlegt, getrocknet, fein gemahlen und gewogen, um so einen Mittelwert für das Trockengewicht der Blätter und (der Stengel und Wurzeln) von 100 Exemplaren zu erhalten. Ebenso wurde die Hauptmenge der Pflanzen

in Blätter und (Stengel und Wurzeln) zerlegt, getrocknet, gemahlen und gewogen.

Tabelle Nr. 1.

Ernte I.		Blätter	Stengel und Wurzel	Gesamtmenge
100 Pflänzchen a)	. . .	21,0 gr	11,8 gr	32,8 gr
100 „ b)	. . .	24,7 „	12,6 „	37,3 „
100 „ c)	. . .	22,5 „	12,9 „	35,4 „
	Mittel	22,7 gr	12,4 gr	35,2 gr
Ernte II.				
100 Pflanzen a)	. . .	169,8 gr	126,2 gr	296,0 gr
100 „ b)	. . .	175,0 „	94,2 „	269,7 „
100 „ c)	. . .	158,2 „	101,5 „	259,7 „
	Mittel	168,0 gr	107,5 gr	275,1 gr
Ernte III.				
100 Pflanzen a)	. . .	493 gr	936 gr	1429 gr
100 „ b)	. . .	300 „	730 „	1030 „
100 „ c)	. . .	290 „	715 „	1005 „
	Mittel	361 gr	794 gr	1155 gr
Ernte IV.				
100 Pflanzen a)	. . .	372 gr	1015 gr	1387 gr
100 „ b)	. . .	407 „	1142 „	1549 „
100 „ c)	. . .	487 „	1078 „	1565 „
	Mittel	422 gr	1078 gr	1500 gr

An Gesamtpflanzenpulver wurde erhalten:

Bei Ernte	An Blättern	An Stengeln und Wurzeln	Total
I.	347 gr	165 gr	512 gr
II.	1868 „	1440 „	3308 „
III.	3763 „	9381 „	13144 „
IV.	4266 „	9335 „	13601 „

c) Bestimmung des Riciningehaltes.

Von jeder der oben genannten vier Ernten bestimmte ich nun den Riciningehalt in 100 g Blättern und in 100 g (Stengel und Wurzel) und zwar nach der von E. Schulze und E. Winterstein¹⁷ angegebenen Methode, indem ich 100 g des trockenen Pflanzenpulvers dreimal mit zirka 400 bis 500 ccm Alkohol durch Kochen im Kolben bei aufgesetztem Rückflußkühler extrahierte. Die so erhaltenen Extrakte wurden durch Destillation vom Alkohol befreit; es hinterblieb jeweils ein braun-grüner, zähflüssiger Extrakt. Dieser wurde nun mit warmem Wasser angerührt und mit so viel aufgeschlämmtem Bleihydroxyd versetzt, bis mit Bleiessig keine Fällung mehr entstand und während zirka 2 Stunden kräftig gerührt. Hierauf wurde der Bleiniederschlag abfiltriert, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Filtrat von Blei befreit, die Lösung eingedunstet und die so erhaltene hellbraune, zähe Masse mit Seesand verrieben und während mehreren Stunden mit Chloroform im Soxhlet'schen Apparate extrahiert. Das so erhaltene noch unreine braune Ricinin wurde in Wasser gelöst mit Blutkohle gekocht, filtriert und das Filtrat bis zur Kristallisation eingedunstet. Das Ergebnis ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Tabelle Nr. 2.

Gehalt an Ricinin.

Bei Ernte	In 100 g Blättern trocken	In 100 g Stengel und Wurzel trocken
I.	1,370 g	0,624 g
II.	0,630 g	0,193 g
III.	0,675 g	0,217 g
IV.	0,576 g	0,175 g

¹⁷ Zeitschr. f. physiol. Chemie 43, pag. 219.

Der etwas geringere Gehalt bei Ernte II im Vergleich zu III ist offenbar nur auf Versuchsfehler zurückzuführen.

Unter Verwendung von Tabelle Nr. 1 und 2 läßt sich nun der Gehalt an Ricinin in 100 Stück Pflanzen berechnen. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der gefundenen Werte.

Tabelle Nr. 3.

No. der Ernte	g Ricinin in Blättern von 100 Pflanzen	g Ricinin (Stengel und Wurzel) von 100 Pflanzen	g Ricinin in 100 ganzen Pflanzen	g Ricinin in 100 g trockenem Gesamtpflanzenpulver
I.	0,311	0,077	0,388	1,102
II.	1,058	0,207	1,265	0,464
III.	2,437	1,723	4,160	0,360
IV.	2,431	1,887	4,318	0,288

Aus diesen Zahlen ergibt sich nun unzweideutig, daß nicht nur bei den jungen Ricinuspflanzen, wie Schulze und Winterstein (vide pag. 16) gezeigt haben, eine starke Zunahme an Ricinin stattfindet, sondern auch bei ältern Pflanzen; steigt doch deren Gehalt an diesem Körper bei vier Monate alten, bis zur Blüte gereiften Pflanzen auf das 123fache der gepflanzten Samen (Gehalt der Samen vide pag. 16). Über die Art und Weise, in welcher diese Stickstoffverbindung in der Pflanze sich bildet, läßt sich auch heute noch nichts Bestimmtes sagen. Von den beiden oben genannten Forschern ist schon darauf hingewiesen worden, daß höchst wahrscheinlich die Ricininbildung mit dem Eiweißumsatz im Zusammenhange stehe. Dafür würde z. B. auch der Umstand sprechen, daß der Riciningehalt in den Blättern bedeutend größer ist, als in den übrigen Teilen der Pflanze, denn bekanntermaßen ist der Eiweißstoffwechsel

in den Blättern, vor allem in den jungen Blättern, am lebhaftesten und die Stoffwechselprodukte finden sich naturgemäß in denjenigen Organen am reichlichsten, wo der lebhafteste Stoffwechsel stattfindet.

Im Zusammenhang mit der Alkaloidbestimmung wurde nun auch die quantitative Verteilung des Stickstoffs auf die einzelnen Stickstoffverbindungen ermittelt.

Den Gesamtstickstoff bestimmte ich nach Kjeldahl, den Eiweißstickstoff nach der Methode von Stutzer¹⁸ und im Filtrat der Eiweißfällung wurde der Basengehalt durch Fällen mit Phosphorwolframsäure in 5 %iger Schwefelsäure ermittelt. Die gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle Nr. 4.

Stickstoffbestimmungen in Blättern.

		Gesamtstickstoff	Eiweißstickstoff	Basenstickstoff	Differenz zwischen Gesamtstickst.u.(Eiweiß- u. Basenstickst.)
Ernte I.	Probe a.	4,685 %	3,924 %	0,331 %	0,430 %
	„ b.	4,746 %	3,808 %	0,281 %	0,656 %
	Mittel	4,716 %	3,866 %	0,306 %	0,543 %
Ernte II.	Probe a.	5,145 %	4,134 %	—	—
	„ b.	5,043 %	4,121 %	0,259 %	0,663 %
	„ c.	—	4,202 %	0,326 %	0,566 %
	Mittel	5,094 %	4,152 %	0,293 %	0,615 %
Ernte III.	Probe a.	4,944 %	3,911 %	0,365 %	0,668 %
	„ b.	4,925 %	3,890 %	0,293 %	0,742 %
	Mittel	4,935 %	3,901 %	0,329 %	0,705 %
Ernte IV.	Probe a.	4,173 %	3,505 %	0,159 %	0,509 %
	„ b.	4,139 %	3,456 %	0,169 %	0,514 %
	Mittel	4,156 %	3,480 %	0,164 %	0,511 %

¹⁸ Siehe König, Handbuch über die Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe.

Tabelle Nr. 5.

Stickstoffbestimmungen in Wurzeln und Stengeln.

		Gesamtstickstoff	Eiweißstickstoff	Basenstickstoff	Differenz zwischen Gesamtstickst.u.(Eiweiß u. Basenstickst.)
Ernte I.	Probe a.	2,090 ⁰ / ₀	1,415 ⁰ / ₀	0,274 ⁰ / ₀	0,401 ⁰ / ₀
	„ b.	2,111 ⁰ / ₀	1,417 ⁰ / ₀	0,221 ⁰ / ₀	0,473 ⁰ / ₀
	Mittel	2,100 ⁰ / ₀	1,416 ⁰ / ₀	0,248 ⁰ / ₀	0,436 ⁰ / ₀
Ernte II.	Probe a.	2,256 ⁰ / ₀	1,042 ⁰ / ₀	0,184 ⁰ / ₀	1,040 ⁰ / ₀
	„ b.	2,189 ⁰ / ₀	1,044 ⁰ / ₀	0,161 ⁰ / ₀	0,978 ⁰ / ₀
	Mittel	2,228 ⁰ / ₀	1,043 ⁰ / ₀	0,176 ⁰ / ₀	1,009 ⁰ / ₀
Ernte III.	Probe a.	1,120 ⁰ / ₀	0,806 ⁰ / ₀	0,293 ⁰ / ₀	0,022 ⁰ / ₀
	„ b.	1,099 ⁰ / ₀	0,746 ⁰ / ₀	0,023 ⁰ / ₀	0,312 ⁰ / ₀
	Mittel	1,109 ⁰ / ₀	0,785 ⁰ / ₀	0,158 ⁰ / ₀	0,167 ⁰ / ₀
Ernte IV.	Probe a.	0,951 ⁰ / ₀	0,751 ⁰ / ₀	0,090 ⁰ / ₀	0,110 ⁰ / ₀
	„ b.	0,920 ⁰ / ₀	0,748 ⁰ / ₀	0,041 ⁰ / ₀	0,131 ⁰ / ₀
	Mittel	0,936 ⁰ / ₀	0,750 ⁰ / ₀	0,066 ⁰ / ₀	0,120 ⁰ / ₀

Unter Zuhilfenahme von Tabelle Nr. 2 und unter der Annahme, daß das Ricinin rund 17% Stickstoff enthält (siehe pag. 36 dieser Arbeit), können wir den Basenstickstoff berechnen und wir sehen dabei, daß die in Tabelle Nr. 4 und 5 gefundenen Zahlen bei Blättern um zirka 0,1 bis 0,2 % und bei Stengeln und Wurzeln um zirka 0,1 bis 0,15 % höher liegen als sich aus dem gefundenen Ricinin berechnen würde. Wenn auch Versuchsfehler, wie sie bei der etwas groben Bestimmung des Ricinins vorkommen, nicht außer Acht zu lassen sind, so ist es doch sehr naheliegend, daß neben dem Ricinin noch eine oder mehrere andere basenartige Verbindungen in der Ricinuspflanze vorkommen, wenn auch in bedeutend geringerer Menge als das Ricinin selbst.

Bekanntlich finden wir ja in allen Pflanzen mehrere verwandte Alkaloide nebeneinander; es war mir aber nicht gelungen, neben dem Ricinin noch eine andere Stickstoffverbindung in reinem Zustande zu isolieren.

C. Allgemeines über das Ricinin.

Das Ricinin wurde, wie schon früher bemerkt pag. 2), von Tuson im Jahre 1864 entdeckt. Weitere Angaben von diesem Forscher konnte ich nicht ausfindig machen.

Marco Soave¹⁹ erwähnt das Ricinin als der giftige Bestandteil der Ricinussamen, ohne aber nähere Angaben über die Wirkung dieses Alkaloides zu geben. Ueber seine Gewinnung aus den Preßrückständen siehe pag. 3 dieser Arbeit. Soave beschreibt das Ricinin als ein Produkt vom F. P. 194⁰. Zur Entfernung der Verunreinigungen bei der Darstellung wendet er Natronlauge an. Nach Soave sublimiert das Ricinin unzersetzt, gibt beim Schmelzen mit Kalilauge Ammoniak, schmeckt deutlich bitter und ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol. Die wässrige Lösung ist neutral und inaktiv. Das Ricinin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte farblos und wird durch einige Kristalle von Kaliumbichromat gelbgrün bis grün gefärbt. Außer Jodkalium und Sublimat reagieren keine Alkaloidreagentien auf Ricinin und im Gegensatz zu Tuson findet Soave, daß es mit starken Mineralsäuren keine Salze bildet. Er gibt ihm die Formel $C_{17}H_{18}N_4O_4$, ferner beschreibt er ein Bromderivat von der Formel $C_{17}H_{16}Br_2N_4O_4$ vom F. P. 247⁰, ein Chlorderivat $C_{17}H_{16}Cl_2N_4O_4$ (F. P. 240⁰) und ein Doppelsalz $C_{17}H_{13}N_4O_4 \cdot 2 Hg Cl$ (F. P. 204⁰). Im weitem erhielt Soave bei der Oxydation eine neue

¹⁹ Annali chim. Farm. 21 pag. 49—61 auch Chemisches Centralblatt 1895 I/853.

Säure, die Ricininsäure, welche er auch durch Verseifen des Ricinins mit Natronlauge neben Methylalkohol isolierte. Er spricht sie an als eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}N_4O_4$ (F. P. 295⁰), die gut kristallisierende Barium- und Silbersalze bildet, welche je 4 Moleküle Kristallwasser enthalten. Mit Brom erhielt er folgendes Produkt $C_{15}H_{12}Br_2N_4O_4$ (F. P. 180⁰).

E. Schulze,²⁰ der diesen Körper anfänglich mit dem Namen Ricidin belegte, charakterisierte ihn folgendermaßen: „Er ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, wie auch in kochendem, verdünntem und absolutem Alkohol. Er kristallisiert in farblosen Prismen vom F. P. 193⁰ und entspricht der Formel $C_{12}H_{13}N_3O_3$ gestützt auf folgende Befunde:

Gefunden	{	C = 58,20 %	H = 5,15	N = 17,11
		C = 58,44 %	H = 5,31	N = 17,25
Berechnet		C = 58,30 %	H = 5,26	N = 17,00

Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab = 16,8 %. Durch Mercurinitrat-Chlorid und Silbernitrat wird er nicht gefällt, hingegen gibt er mit Phosphorwolframsäure bei Zusatz von Salzsäure eine Fällung. Mit konzentrierter Salzsäure und wenig Wasser und 15 Minuten Kochen tritt keine Veränderung ein. Kurze Zeit mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, mit wenig Wasser verdünnt und eingedunstet, bleibt ein gelber Rückstand. Wird hierauf ein Tropfen verdünnte Ammoniaklösung zugegeben, so färbt sich der Umkreis des Tropfens rot mit einem Stich ins Violette. In diesem Verhalten gleicht das Ricinin der Harnsäure und dem von Ritthausen entdeckten Convicin, unterscheidet sich aber von Convicin durch seine Löslichkeit in heißem,

²⁰ Berichte der D. Chem. Gesellschaft XXX pag. 2198 (1897).

absolutem Alkohol, seine Nichtfällbarkeit durch Mercurinitrat und seine ganz andere Elementarzusammensetzung. Beim Erwärmen des Ricinins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird Blausäure entwickelt. In heißer, verdünnter Natronlauge ist es löslich, ohne daß Ammoniak frei wird.“

Nach Thomas Evans²¹ kristallisiert das Ricinin aus Alkohol in kleinen Platten vom F. P. 193⁰. Aus einer konzentrierten, wässrigen Lösung erhielt er mit Brom oder Bromwasser eine in langen farblosen Nadeln kristallisierende Bromverbindung (F. P. 229,5—230⁰) und der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}Br_2N_4O_4$ oder $C_{16}H_{16}Br_2N_4O_4$. Durch Oxydation des Ricinins mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung erhielt er eine Säure von F. P. 279 bis 280⁰, die in Nadeln kristallisiert und kristallinische Alkali- und Silbersalze bildet.

E. Schulze und E. Winterstein haben bei ihrer grundlegenden Arbeit über das Vorkommen des Ricinins (vide pag. 2) auch einige Versuche über das Ricinin selbst gemacht. Sie geben ihm die schon früher von Schulze angenommene Formel $C_{12}H_{13}N_3O_3$. Beim Verseifen erhielten sie die in farblosen Nadeln kristallisierende Ricininsäure, bei der sie den Stickstoffgehalt zu 18,78 % bestimmten. Der Schmelzpunkt des Ricinins (193⁰) konnte von ihnen durch öfteres Umkristallisieren des Produktes bis auf 201⁰ gebracht werden. Ferner beschrieben diese beiden Forscher zwei typische Ricininreaktionen und zwar eine murexidähnliche Reaktion, wie sie schon auf pag. 24 angeführt wurde und die Weidelsche Reaktion. Ich werde in einem speziellen Kapitel noch darauf zurückkommen.

²¹ Journ. Americ. Chem. Soc. 22 pag. 39—46 auch Chemisches Centralblatt 1900/I pag. 612.

Was die Konstitution des Ricinins anbetrifft, so hatte man bis zum Jahre 1904 keine großen Anhaltspunkte. Nur seit Soave wußte man, daß es ein Ester ist und zwar der Methylester der Ricininsäure. Eingehende Arbeiten über die Konstitution dieses Körpers wurden von Maquenne und Philippe²² durchgeführt. Diese Forscher stellten das Ricinin aus den Ricinusrückständen dar, wie schon früher (loc. cit. pag. 9) erwähnt wurde. Die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen führten sie zu der Formel $C_8H_8N_2O_2$. Bei der Verseifung mit Alkalien und darauffolgender Destillation erhielten sie 18,6 % Methylalkohol (theor. berechnen sich 19,5 %) und beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure fiel die Ricininsäure aus, die durch Umkristallisieren aus heißem Wasser feine glänzende Nadeln lieferte, die in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in 100 Teilen kochendem Wasser löslich sind und gegen 320° , ohne vorher zu schmelzen, sich zersetzen sollen. Sie finden die Zusammensetzung $C_7H_6N_2O_2$, was sie aus dem Ergebnis der Verseifung schon erwarteten.

Weitern Aufschluß mußten ihnen die folgenden Versuche geben:

„Im Einschlußrohr mit dem fünffachen Gewicht rauchender Salzsäure auf 150° erhitzt, spaltet sich die Ricininsäure, es entweicht Kohlendioxyd und die Flüssigkeit kristallisiert beim Eindunsten zu einem Gemisch von Ammonsalz und einem Chlorderivat, welches leicht mit absolutem Alkohol zu extrahieren ist. Dieses Chlorderivat kristallisiert in voluminösen, durchsichtigen Prismen und entspricht der Formel $C_6H_7NO_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$. Es schmilzt bei $65-70^{\circ}$ unter Abgabe von Wasser. Die Kristalle verwitern an der Luft, im Trockenschrank

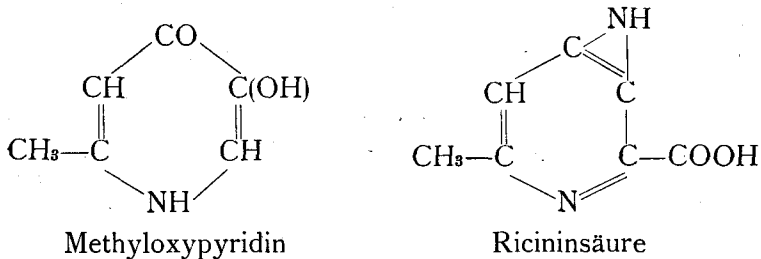
²² Comptes rendus des séances de l'Académie de Sciences 1904. Bd. 138, pag. 506, auch Chem. Centralblatt 1904 I/896.

bei 110° geben sie ihr Wasser und etwas HCl ab und schmelzen dann bei 155—160°. Mit Hilfe von Silberoxyd oder Ammoniak ist die Base leicht frei zu machen, das Chlorderivat wird z. B. mit Ammoniak zur Trockene verdampft und die Base mit starkem Alkohol ausgezogen. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung kristallisiert sie in farblosen Nadeln mit 1 Mol Kristallwasser. Sie ist leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, hingegen beinahe unlöslich in kaltem Wasser. Als Hydrat schmilzt sie bei 80°, hingegen nach dem Trocknen bei 170—171°. Die Analyse führte Maquenne und Philippe zur Annahme der Formel C₆H₇NO₂, und die Molekulargewichtsbestimmung ergab ihnen 130. Es muß also im Rohr folgende Spaltung eingetreten sein:



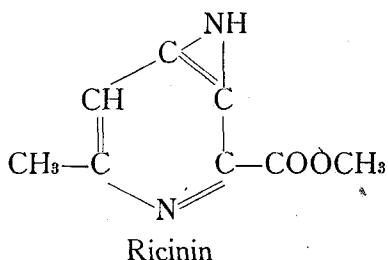
Das so erhaltene Produkt rötet Eisenchlorid stark und wurde angesprochen als Methyloxy- oder dioxypyridin, C₅H₄NO₂ (CH₃). Diese Verbindung gleicht in einigem Verhalten der von Ost²³ und Bellmann²⁴ erhaltenen beim Reduzieren des Chlorderivates der Comensäure mit Zinn und Salzsäure.

Gestützt auf diese Befunde formulieren sie die Ricininsäure als das Carboxylderivat eines Iminomethylpyridins und drücken dies durch folgende Formelbilder aus:



²³ Journal f. prakt. Chemie (2) 27 pag. 275.

²⁴ Journal f. prakt. Chemie (2) 29 pag. 14.



Dieses so erhaltene Methylpyridin besitzt nur schwach basische Eigenschaften, obwohl es ein kristallinisches Chlorhydrat, Phosphat und Chloroplatinat bildet. Sie fanden es bei Anwendung von Phenolphthalein sogar einsäurig, während es gegenüber Methylorange neutral und auf Lakmus nur undeutlich reagiert. In der Hitze reduziert es Fehlingsche Lösung, auf Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirkt es nicht. Mit Brom bildet es Substitutionsprodukte von stark saurer Reaktion, von denen die Verbindungen $C_6H_6O_2NBr$: $C_6H_5O_2NBr_2$ und $C_6H_3O_2NBr_4$ analysiert wurden. Alle diese Bromderivate sind kristallinisch, in Alkohol leicht löslich, zersetzen sich allmählich mit siedendem Wasser und geben ihr Brom an Kalilauge sofort ab.

In folgendem haben Maquenne und Philippe²⁵ diese Bromderivate näher beschrieben:

„Durch Einwirken von 6 g Brom auf eine heiße Lösung von 5 g Methyloxypyridon entsteht ein Gemisch von Methyloxymono- und dibrompyridon, welches durch absoluten Alkohol getrennt werden kann.

Methyloxymonobrompyridon $C_6H_6O_2NBr$ kristallisiert aus Alkohol in wasserfreien Prismen, aus Wasser in Nadeln mit $2H_2O$. F. P. 265° . Es ist ziemlich löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser.

²⁵ Bull. Soc. Chim. (Paris) 33, pag. 103—107.

Methyloxydibrompyridon $C_6H_6O_2NBr_2$ bildet Prismen von F. P. 170° ; aus Wasser kristallisiert es mit 2 Molekül Kristallwasser und schmilzt dann bei ca. 95° . Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, und schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyloxytetrabrompyridon $C_6H_6O_2NBr_4$ wird erhalten aus dem Methyloxypyridon durch Einwirken von 4 Molekül Brom in Gegenwart von Bromwasserstoff. Es bildet schwach gelbliche, quadratische Prismen, die sich nicht ohne Zersetzung trocknen lassen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, hingegen kaum löslich in Wasser.

Aus dem Methyloxypyridon hatten die beiden genannten Autoren²⁶ außerdem ein Nitroderivat dargestellt und zwar beim Eindampfen mit überschüssiger Salpetersäure (Dichte 1,2). Dem Produkt geben sie die Formel $C_6H_6O_2N(NO_2)$; es bildet gelbliche Nadeln, die wenig löslich sind in Wasser, sogar in siedendem Wasser. Dieses Nitroderivat reagiert stark sauer, bildet gut kristallisierende Salze mit den meisten salzbildenden Basen, z. B. $(C_6H_5O_4N_2)_2Ca \cdot 5(H_2O)$, feine wasserlösliche Nadeln. Die Ammonium- und Kaliumsalze kristallisieren gleich leicht.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Methyloxypyridon bei 160° in ein Gemisch von zwei Chlorderivaten, von denen das eine flüssig und das andere fest ist. Das flüssige ist das Hauptprodukt, es besitzt die Zusammensetzung $C_5H_3NCl_2$ und siedet bei 98° und 18 m/m. Dieses flüssige Dichlorpyridin muß ein Stellungsisomeres der bekannten Dichlorpyridine sein, welche fest und kristallinisch sind bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Jodwasserstoff (D. 1,92) und rotem Phosphor bei 170°

²⁶ Comptes rendus des séances de l'Académie de Sciences 139 pag. 840—843, auch Chemisches Centralblatt 1905/I, pag. 101.

wird es reduziert und nach dem Alkalisigmachen des Reduktionsproduktes erhielten sie mit Aether ein Produkt von starkem Pyridingeruch, welches sich bei der Destillation in zwei Teile trennen ließ. Einer destillierte bei Atmosphärendruck unter 120° und der andere nur im Vacuum.

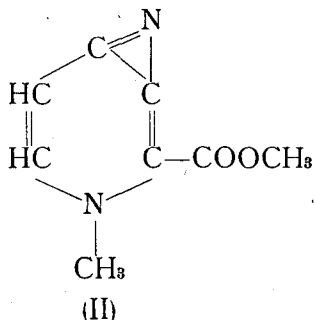
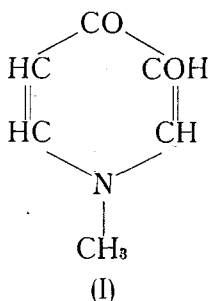
Die leichter flüchtige Fraktion S. P. $110-120^{\circ}$ besitzt alle charakteristischen Reaktionen von einem Pyridin; seine Verbindung mit Quecksilberchlorid ist identisch mit derjenigen des reinen Pyridins und Quecksilberchlorid und die Analyse entspricht der Formel $C_5H_5N \cdot HgCl_2$.

Im Vacuum ging ein kristallinisches Gemisch über, das sich schon in der Kälte verflüchtigte beim bloßen Stehen an der Luft. Dieses wurde nicht weiter untersucht, es wurde nur beobachtet, daß es eine bedeutende Menge Chlor enthält.

Aus diesen Befunden ziehen Maquenne und Philippe folgende Schlußfolgerung:

„Die Base dieses Dichlorpyridins beweist, daß das Methoxyypyridon bei der Chlorierung eine Methylgruppe verloren hat und diese am Stickstoff und nicht am Kohlenstoff gebunden sein muß. Es folgt ferner aus diesem Ergebnis, daß die Chlorpyridine, entgegen der bisherigen Ansicht, zum Teil wenigstens durch Jodwasserstoff völlig entchlort werden können und daß das Methoxyypyridon (I.) ein am Stickstoff methyliertes Hydroxyridin und nicht ein Hydroxykolinderivat ist. Die Verbindung $C_6H_7NO_2$ ist also verschieden, obwohl sie in einigem übereinstimmt mit dem von Ost und Bellmann beschriebenen Produkt.“

Für das Ricinin wäre nach den Autoren die Formel (II) anzunehmen, in der indessen die Stellung der Seitenketten noch unsicher ist.



Wir haben uns überzeugt, daß verschiedene Angaben über das Ricinin in manchen Punkten mit den von uns gemachten Beobachtungen nicht übereinstimmten und ich beschreibe daher im folgenden zuerst die Eigenschaften.

D. Eigenschaften des Ricinins.

Das Ricinin kristallisiert in farblosen Prismen; es schmilzt bei 201° und nicht wie in früheren Arbeiten allgemein bemerkt wurde, bei $193-194^{\circ}$. Schon E. Schulze und E. Winterstein (*loc. cit.* pag. 25) haben darauf hingewiesen, daß der Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkristallisieren auf 201° gebracht werden kann und es gelang mir auch in allen Fällen, durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser und Alkohol den F. P. bis 201° zu erhöhen, bei welchem Punkte er trotz weitem Umkristallisierens konstant blieb. Im Vacuum läßt es sich bei $170-180^{\circ}$ und 20 m/m unzersetzt sublimieren, es schmeckt deutlich bitter, ist giftig, wie schon Soave (*loc. cit.* pag. 23) erkannt hat und wie ich in einem besondern Kapitel dieser Arbeit noch näher ausführen werde. In wässriger Lösung reagiert es neutral und ist optisch inaktiv (versucht mit einer gesättigten, wässrigen Lösung im 200 m/m Rohr). Was

die Löslichkeit des Ricinins anbetrifft, so verweise ich auf die in folgender Tabelle zusammengestellten Befunde.

<i>Lösungsmittel</i>	In 10 cm ³ der kaltgesättigten Lösung sind enthalten
Wasser	0,0345 g Ricinin
Alkohol 95%ig	0,0345 „ „
Chloroform	0,0755 „ „
Benzol	0,0030 „ „

<i>Lösungsmittel</i>	In 10 cm ³ der heißgesättigten Lösung sind enthalten
Wasser	1,035 g Ricinin
Alkohol 95%ig	0,467 „ „
Chloroform	—
Benzol	0,016 „ „
Essigsaures Methyl	0,122 „ „

Chemische Reaktionen des Ricinins.

Schon von Soave (loc. cit. pag. 23) wurde eine Reaktion beschrieben, die es erlauben sollte, minimale Mengen von Ricinin nachzuweisen. Dieses Alkaloid löst sich nämlich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte farblos und wird durch einige Körnchen Kaliumbichromat gelbgrün bis grün gefärbt. Als ich diese Reaktion wiederholte, fiel sie immer negativ aus, erst als ich die schwefelsaure Lösung längere Zeit stehen ließ, gelang die Reaktion. Ich stellte nun durch Versuche fest, daß es nötig ist, die Schwefelsäurelösung mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen zu lassen. Es ist auch vorteilhaft, nach Zusatz von Bichromat die Lösung noch zu verdünnen, worauf man eine prächtig grüne Lösung erhält. Das Verseifungsprodukt des Ricinins, die Ricininsäure, gibt diese Reaktion ebenfalls, aber auch erst nach mehrstündigem Stehen der schwefelsauren Lö-

sung. Das von Maquenne entdeckte Salzsäure-Spaltungsprodukt und das in einem der folgenden Abschnitte von mir beschriebene Schwefelsäure-Spaltungsprodukt geben in Schwefelsäure gelöst auf Zusatz von Kaliumbichromat die grüne Farbe sofort, was logischerweise aus den obigen Befunden, besonders bei dem letzten Körper, zum vorneherein geschlossen werden kann, denn wir können doch annehmen, daß durch längeres Stehen der schwefelsauren Lösung das Alkaloid teilweise gespalten wird.

Von E. Schulze und E. Winterstein (loc. cit. pag. 24) wurde eine Reaktion des Ricinins beschrieben, die an die sogenannte Murexidreaktion der Harnsäure erinnert.

„Wenn man Ricinin kurze Zeit mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt und die mit Wasser verdünnte Lösung sodann in einem Schälchen auf dem Wasserbade eindunstet, so bleibt ein gelblich gefärbter Rückstand; bringt man auf denselben einen Tropfen verdünntes Ammoniak, so färbt sich der Umkreis des Tropfens nach kurzer Zeit rot mit einem Stich ins Violette. Setzt man nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit Wasser zu, so bildet sich, während eine ungefärbte Substanz ungelöst bleibt, eine rote Lösung, deren Färbung große Beständigkeit zeigt. Wird das Ricinin nicht mit konzentrierter, sondern mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, so tritt diese Reaktion in den meisten Fällen nicht ein, auch längeres Kochen mit konzentrierter Salpetersäure verhindert die Reaktion.“

Es muß also, wie die beiden Autoren angeben, das Erhitzen mit Salpetersäure im richtigen Zeitpunkt beendet werden und es ist mir trotz mehrfachen Bemühungen nicht gelungen, diese Reaktionsbedingungen näher zu präzisieren.

E. Schulze und E. Winterstein loc. cit. haben dann ebenfalls gefunden, daß das Ricinin und die Ricininsäure die Weidelsche Reaktion geben:

„Wenn man eine kleine Menge Ricinin oder Ricininsäure auf einem Schälchen mit einigen Körnchen Kaliumchlorat und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure zusammenbringt, dann im Wasserbade die Säure abdunstet und den Rückstand mit wenig verdünntem Ammoniak befeuchtet, so nimmt er am Rande eine rote Färbung an, besonders dann, wenn man das Schälchen noch einmal auf dem Wasserbade erwärmt.“

Doch auch für diese Reaktion gelten die gleichen Bemerkungen wie oben und schon die kleinsten Abweichungen von den Reaktionsbedingungen können genügen, das Eintreten der Reaktion zu verhindern.

Zuverlässiger und leichter ausführbar als diese beschriebenen Reaktionen scheint mir die folgende: „Wird eine wässrige Lösung von Ricinin mit Phosphorwolframsäure versetzt und konzentrierte Salzsäure zugegeben, so bildet sich eine starke weiße Fällung.“ Diese Beobachtung wurde seinerzeit von E. Schulze²⁷ in seiner ersten Arbeit über das Ricinin beschrieben, ohne daß er sie aber weiter verfolgte und auch in den spätern Arbeiten von ihm und andern Autoren wird dieses Befundes nicht mehr erwähnt. Diese Reaktion hat weiter den Vorteil, daß sich damit das Ricinin neben der Ricininsäure, die diese Reaktion nicht gibt und neben den Ricininspaltungsprodukten, die schon mit Phosphorwolframsäure allein eine Fällung geben, nachweisen läßt. Es lassen sich ferner auf diese Weise auch sehr geringe Mengen von Ricinin noch deutlich feststellen, worüber folgende Zahlen Aufschluß geben mögen.

²⁷ Berl. Berichte XXX pag. 2198 (1897).

Stärke der Ricininlösung

0,286 g in 100ccm.	} Je 1 ccm. wurde mit 3	} starke Fällung			
0,286 „ „ 200 „			} Tropfen Phosphorwolframsäure und 3 Tropfen conc.Salzsäure versetzt.	} „ „	
0,286 „ „ 500 „					} Trübung
0,286 „ „ 1000 „					

Es lassen sich also auf diese Weise 5/10 bis 6/10 mgr bequem nachweisen.

Die bei dieser Reaktion entstehende Fällung ist leicht löslich in warmem Wasser und löst sich auch in überschüssiger Phosphorwolframsäure. Statt konzentrierter Salzsäure kann man auch konz. Schwefelsäure zugeben, bei Anwendung von konzentrierter Salpetersäure dagegen versagt die Reaktion.

Im weitem wurden dann alle beschriebenen Alkaloid-Farben- und Fällungsreagentien versucht, es waren aber alle auf Ricinin ohne Wirkung außer Jodkaliumlösung und Sublimat, wie schon seinerzeit von Soave angegeben wurde.

Zur Darstellung des Ricininquecksilberchlorids wurde eine kaltgesättigte Ricininlösung mit Mercurichlorid versetzt, ein wenig konzentriert und auskristallisieren gelassen. Ich erhielt ein schön weißes Hg-haltiges, in Nadeln kristallisierendes Produkt vom F. P. 202⁰. Soave beschreibt diese Verbindung vom F. P. 204⁰ und der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_4O_4 \cdot 2HgCl_2$.

Chemische Zusammensetzung und Molekulargewicht des Ricinins.

Im Laufe der Zeit wurden dem Ricinin verschiedene Bruttoformeln zugeschrieben, ohne daß sich die eine oder andere Form einwandsfrei behaupten konnte.

nach Soave: $C_{17}H_{13}N_4O_4$ (M = 342)

nach E. Schulze

und E. Winterstein: $C_{12}H_{13}N_3O_3$ (M = 247)

nach Maquenne und Philippe: $C_8H_8N_2O_2$ (M = 164).

Die genauen Analysenzahlen waren nur bei der Arbeit von Schulze und Winterstein zu finden, die ich hier folgen lasse:

	<i>Gefunden</i>		<i>Berechnet</i>	
	I.	II.	für $C_8H_8N_2O_2$	für $C_{12}H_{12}N_3O_3$
C	58,20	58,44	58,49	58,27
H	5,15	5,31	4,92	5,31
N	17,11	17,25	17,11	17,04
O	—	—	19,48	19,38

Eine Elementaranalyse von Ricinin ergab mir folgende Zahlen:

Angew. Subst. = 0,1660 g. Gefunden: CO_2 = 0,3549 g
und H_2O = 0,0795 g.

Angew. Subst. = 0,2134 g. Gefunden: 33,9 ccm. N bei
 17° und 711 m/m.

Daraus berechnet sich

C = 58,27 %, H = 5,36 % und N = 17,14 %.

Diese Zahlen entsprechen der Formel von Schulze und Winterstein²⁸ am besten, und ich hoffte nun mit Hilfe der Molekulargewichtsbestimmung hierüber einige Klarheit zu erhalten. Die schwere Löslichkeit des Ricinins ist offenbar der Grund, warum bis jetzt noch keine Molekulargewichtsbestimmungen dieses Körpers gemacht wurden. Gestützt auf die Ergebnisse der Löslichkeit des Ricinins bestimmte ich die Siedepunkterhöhung in Chloroform und in Essigsäurem-Methyl.

Das Molekulargewicht wurde nach folgender Formel berechnet:

²⁸ Nach Winterstein ist es richtiger, die Formel $C_{12}H_{12}N_3O_3$ statt $C_{12}H_{13}N_3O_3$ zu schreiben.

$$M = k \cdot \frac{g \cdot 100}{G \cdot s}$$

: s = Siedepunktserhöhung
 : g = Anzahl Gramm gelöster Substanz
 : G = Gramm Lösungsmittel
 : M = Molekulargewicht
 : k = Ebullioskopische Konstante

Als Korrektur des Lösungsmittels, welches sich während des Versuchs als Dampf im Siederohr befindet, wurden 0,2 g in Abzug gebracht.

Lösungsmittel	Ebullioskopische Konstante	Siedepunkt
Chloroform	36,6	61°
Essigsaures-Methyl	20,6	54,2–55,0°

1) Lösungsmittel Chloroform.

Bestimmung I.

$$\begin{aligned}
 g &= 0,3867 \text{ g.} \\
 G &= 69,4941 \text{ g.} \\
 s &= 0,076^0
 \end{aligned}$$

$$M = 268,8$$

Bestimmung II.

$$\begin{aligned}
 g &= 0,1826 \text{ g.} \\
 G &= 40,4407 \text{ g.} \\
 s &= 0,070^0.
 \end{aligned}$$

$$M = 237,3.$$

2) Lösungsmittel Essigsaures-Methyl.

Bestimmung I.

$$\begin{aligned}
 g &= 0,2273 \text{ g.} \\
 G &= 33,2159 \text{ g.} \\
 s &= 0,057^0
 \end{aligned}$$

$$M = 248,8$$

Bestimmung II.

$$\begin{aligned}
 g &= 0,2071 \text{ g.} \\
 G &= 35,8251 \text{ g.} \\
 s &= 0,043^0.
 \end{aligned}$$

$$M = 272,1.$$

Als Mittel aus diesen vier Bestimmungen ergibt sich das Molekulargewicht zu 256,7, welche Zahl für die Formel $C_{12}H_{12}N_3O_3$ spricht.

E. Abbauversuche des Ricinins.

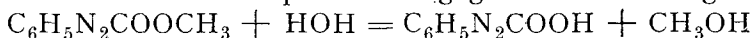
- a) *Verseifbarkeit des Ricinins.*
- b) *Zinkstaubdestillation und Destillation mit Kalilauge.*
- c) *Oxydative Spaltung:*
 - 1. mit Permanganat,
 - 2. mit Wasserstoffsuperoxyd,
 - 3. mit Salpetersäure.
- d) *Reduktionsversuche:*
 - 1. mit Zinn und Salzsäure,
 - 2. mit Calcium,
 - 3. mit Natrium und Aethylalkohol,
 - 4. mit Wasserstoff und Platinmohr.
- e) *Salzsäure-Spaltung.*
- f) *Schwefelsäure-Spaltung.*
- g) *Methylierungsversuche.*
- h) *Bromierungsversuche.*

a) **Verseifbarkeit des Ricinins.**

Beim Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Alkalien, zerfallen zahlreiche Pflanzenbasen in einen stickstoffhaltigen, den eigentlichen, alkaloidischen und in einen stickstofffreien Bestandteil. Der letztere ist oftmals eine Säure, deren Carboxyl entweder mit der basischen Gruppe oder einem alkoholischen Hydroxyl des stickstoffhaltigen Spaltungsproduktes oder umgekehrt in Verbindung gestanden ist.

Etwas ähnliches haben wir bei dem Ricinin, bei der Verseifung wird es gespalten in Ricininsäure und Methylalkohol. Schulze und Winterstein bestimmten den Stickstoffgehalt der Ricininsäure zu 18,75%. Auch Maquenne und Philippe haben den Vorgang der Verseifung näher untersucht und sie erhielten nach dem Verseifen mit Alkalien und darauffolgender Destillation 18,6% Methylalkohol (theor. = 19,5%).

Ich wiederholte diese Verseifung, indem ich 10 g Ricinin in verdünntem Alkohol löste und mit 11 g Kaliumhydroxyd (d. i. zirka die 3fache theoretische Menge), während 1 bis 1½ Stunden kochte, den Alkohol abdestillierte, wenig Wasser zusetzte und hierauf mit Schwefelsäure ansäuerte, wobei sich die schwerlösliche Ricininsäure sofort abschied, die hierauf aus kochendem Wasser umkristallisiert wurde. Das so erhaltene Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 292° und es wurden 7,9 g der Säure erhalten, d. i. = zirka 80 % der Theorie, bei Annahme der von Maquenne angegebenen Gleichung.



Nach diesem Ergebnisse wurde nun noch eine genaue quantitative Verseifung durchgeführt und zwar wurde 1 g Ricinin in 95%igem Alkohol gelöst, mit 75 ccm $\frac{1}{10}$ n Natronlauge versetzt und während zirka 3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wurde der Alkohol zum größten Teil abdestilliert, zum Neutralisieren der angewendeten Natronlauge 75 ccm $\frac{1}{10}$ n Schwefelsäure zugesetzt und soweit eingedunstet bis aller Alkohol weg war; nun wurde mit etwas Wasser versetzt und erwärmt bis sich alles gelöst hatte. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Kristalle auf einem gewogenen Filter gesammelt, das Filtrat zur Trockne eingedunstet, mit absolutem Alkohol ausgezogen, den Alkohol abdestilliert, den so erhaltenen Rückstand mit den Kristallen vereinigt, getrocknet und gewogen.

Angewandtes Ricinin = 1,0000 g.

Gewonnene Ricinsäure = 0,9263 g.

Verlust = 0,0737 g = 7,9 %.

Theoretisch berechnet sich bei Annahme obiger Gleichung ein Verlust von 8,53 %.

Maquenne und Philippe (loc. cit. pag. 26) beschreiben die Ricininsäure als ein in Nadeln kristallisie-

rendes Produkt, das sich erst gegen 320° zersetzt ohne zu schmelzen. Es war mir nun trotz mehrmaligem Umkristallisieren nicht gelungen, den Schmelzpunkt meines Produktes über 295° zu erhöhen, hingegen fand ich den Schmelzpunkt bezw. den Zersetzungspunkt des Natriumsalzes dieser Säure, das mir von Prof. Winterstein zur Verfügung gestellt wurde, mit der Angabe von Maquenne übereinstimmend. Ricininsäure wird auf Zusatz von 1—2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung ziemlich tiefbraun gefärbt.

Soave beschreibt die Ricininsäure als eine zwei-basische Säure vom F. P. 295° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}N_4O_4$, die gut kristallisierende Silber- und Bariumsalze bildet, das letztere mit 4 Mol. Kristallwasser. Er erwähnt ferner ein Bromderivat $C_{15}H_{12}Br_2N_4O_4$ (F. P. 180°).

Die Elementaranalyse der Ricininsäure ergab mir folgende Zahlen:

- I. 0,2155 g Subst. gaben 0,4387 g CO_2 und 0,0774 g H_2O
- II. 0,2106 g Subst. gaben 0,4303 g CO_2 und 0,0759 g H_2O
- I. 0,2789 g Subst. gaben 47,4 ccm N bei 21° u. 716,4 mm
- II. 0,2300 g Subst. gaben 40,0 ccm N bei $20,5^{\circ}$ u. 712,5 mm

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	nach der Formel $C_7H_6N_2O_2$
C	55,52	55,72	56,0
H	4,02	4,03	4,00
N	18,12	18,54	18,66

Die Analyse des Bariumsalzes gab 35,9 % Barium (theor. berechnen sich für $(C_7H_6N_2O_2)_2Ba = 31,55\%$ Ba).

Die Analyse des Silbersalzes stimmte mit der Formel $C_7H_6N_2O_2Ag$ überein.

Diese Abweichung des Bariumgehaltes von der Theorie wurde inzwischen auch von anderer Seite in unserem Laboratorium konstatiert.

Die Ricinsäure ist optisch inaktiv, was wegen der geringen Löslichkeit der Säure mit dem Kaliumsalz versucht wurde. 1 g Ricinin wurde mit 10 ccm Kalilauge (3,4 g auf 100 ccm) d. i. die theoretische Menge, zirka $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, über Nacht stehen gelassen, aufgefüllt auf zirka 10—12 ccm sodaß eine zirka 10%ige Ricininsäurelösung erhalten wurde, und im 200 m/m Rohr polarisiert. Optisches Drehungsvermögen = Null.

Beim Kochen des Ricinins mit konzentrierter Salzsäure wird das Ausgangsmaterial in unveränderter Form zum aller größten Teil wiedergewonnen. Wir sehen daraus, daß sich das Ricinin mit Säuren gar nicht oder nur äußerst schwer verseifen läßt.

b) Zinkstaubdestillation und Destillation mit Kalilauge.

In der Zinkstaubdestillation und in der Kalischmelze besitzen wir ein Mittel um die Stammsubstanz vieler Alkaloide zu ermitteln und man erhält in vielen Fällen Pyridin, Chinolin oder deren Homologe entsprechend der Zugehörigkeit der betreffenden Pflanzenbasen.

Zum Zwecke der Zinkstaubdestillation wurden 3 g Ricinin mit 90—100 g Zinkstaub gemischt, in ein Verbrennungsrohr, das schon eine kurze Schicht Zinkstaub enthielt, eingefüllt, vor der Substanz eine zirka 30 cm lange Schicht von Bimssteinzink eingeführt und je eine Waschflasche mit Wasser, Pikrinsäure und verdünnter Salzsäure vorgelegt und die Röhre im Verbrennungsofen unter Durchleiten von Wasserstoff erhitzt. Es entwich der Röhre ein pyridinartigriechendes Produkt, das zum größten Teil in der ersten Waschflasche vom Wasser absorbiert wurde. Die so erhaltene, wässrige Lösung wurde nun mit Pottasche gesättigt, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert; es blieben zirka 1—1 $\frac{1}{2}$ ccm eines dunkelbraunen Öles. Die Menge der Flüssigkeit war zu klein, um bei der Destillation einen

sichern Siedepunkt bestimmen zu können. Das Destillat wurde deshalb zur Identifizierung mit Mercurichlorid gefällt und die sehr voluminöse Fällung umkristallisiert. Es wurden dabei nadelförmige, farblose Kristalle erhalten vom F. P. 122° , was übereinstimmt mit der in der Literatur angegebenen Verbindung $C_5H_5N \cdot Hg Cl_2$, die bei 120° zu schmelzen beginnt.

Für die Kalischmelze wurden 2 g Ricinin in einem kleinen Kölbchen mit 12 g gepulvertem Kaliumhydroxyd und 5 ccm Wasser versetzt, destilliert und das Destillationsprodukt durch zwei kleine Waschflaschen geleitet, die mit Pikrinsäure beschickt waren. Die Lösung der ersten Flasche war nach Beendigung der Destillation bedeutend dunkler gefärbt, zeigte alkalische Reaktion und ergab beim Einengen gelbe Kristalle vom F. P. $196-198^{\circ}$. Eine gewogene Menge davon wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und nach dem Abdestillieren des Äthers die Pikrinsäure gewogen.

Die Bestimmung ergab 86,24 % Pikrinsäure, welche Zahl zwischen den für Monomethylaminpikrat (88,07 %) und Dimethylaminpikrat (83,57 %) berechneten Werten liegt. Schmelzpunkt und Pikrinsäuregehalt stimmten nicht auf Ammonpikrat.

Durch diese beiden Versuche, der Zinkstaubdestillation und der Kalischmelze, soll gezeigt werden, daß es möglich ist, auf diese Weise Grundsubstanzen des Ricinins herauszuschälen, die uns offenbar für die Konstitution wichtige Aufschlüsse geben könnten. Diese Methoden wirken aber so radikal, daß man dabei bekanntermaßen nur geringe Ausbeuten erhält und es wäre nötig, bedeutend größere Mengen zu verarbeiten, um die betreffenden Abbauprodukte einwandfrei identifizieren zu können, da uns aber die Beschaffung größerer Mengen Ricinin, wie schon früher bemerkt, die Hauptschwierigkeit bot, konnten diesbezügliche Versuche im Großen vorläufig noch nicht aus-

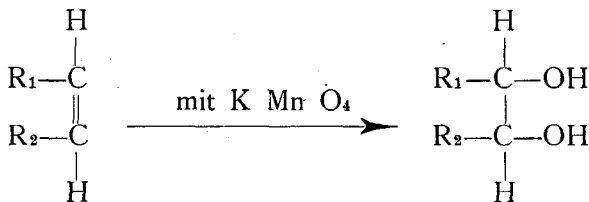
geführt werden. Immerhin darf aus diesen Versuchen geschlossen werden, daß bei der Zinkstaubdestillation Pyridin oder ein dem Pyridin nahe stehender Körper entsteht und aus dem Ergebnis bei der Kalischmelze, daß wahrscheinlich am Stickstoff eine Methylgruppe gebunden ist.

c) Oxydative Spaltung.

Ich hatte gehofft, besonders durch die Untersuchungen bei der Oxydation, Aufschluß über die Konstitution dieses Alkaloides zu erhalten und es wurden deshalb eine große Zahl Oxydationsversuche angestellt, hauptsächlich mit Permanganat, dann aber auch mit Wasserstoffsperoxyd und Salpetersäure.

1. Oxydation mit Permanganat.

Permanganat eignet sich besonders dazu, die doppelten Bindungen zu sprengen,



oder bei gesättigten Verbindungen von aliphatischer Natur die Seitengruppe (CH₃-Gruppe) vom Stickstoff wegzuoxydieren.

Schon Evans (loc. cit. pag. 25) beschreibt eine Oxydation von Ricinin mit Kaliumpermanganat. Er löste 0,5 g des Alkaloids in 20 ccm siedendem Wasser und 5,5 ccm Normal-Kalilauge und oxydierte bei 17° mit einer Lösung von 5,8 g Kaliumpermanganat in 320 ccm Wasser bis Gasentwicklung auftrat. Er verbrauchte da-

für 16 ccm seiner Permanganatlösung und beim Eindampfen der filtrierten, angesäuerten Lösung erhielt er eine Säure vom F. P. 279—280°, die in Nadeln kristallisiert und kristallinische Salze bildet. Wenn wir aber diesen Versuch rechnerisch verfolgen, so sehen wir sofort, daß es sich hier nicht um eine Oxydation handeln kann, denn würde bei der Oxydation nur 1 Mol. Sauerstoff verbraucht, so müßten in alkalischer Lösung für 0,5 g Ricinin mindestens 0,64 g Kaliumpermanganat angewandt werden und nicht nur 0,29 g wie Evans angibt. Ich habe dann diese scheinbare Oxydation unter den genau gleichen Bedingungen wiederholt und erhielt das gleiche Produkt wie Evans. Die so erhaltene Verbindung stimmte aber in allen Eigenschaften mit dem Verseifungsprodukte des Ricinins, der Ricininsäure, überein und die von Evans angegebene Oxydation darf nur als eine Verseifung angesprochen werden.

Die nun folgenden Oxydationsversuche wurden alle in neutraler, wässriger Lösung mit Bariumpermanganat bei Zimmertemperatur ausgeführt. Bei allen Versuchen²⁹ war ein starker Blausäuregeruch bemerkbar und es konnte auch in der Lösung die Blausäure mittelst der Rhodan-eisenreaktion nachgewiesen werden. Ebenso war die Lösung stets ammoniakhaltig.

2 g Ricinin wurden in zirka 600 ccm Wasser gelöst und unter beständigem Rühren mit einer 1%igen Bariumpermanganatlösung versetzt. Nachdem 10—10,5 g Permanganat verbraucht waren, wurde die Oxydation abgebrochen, von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, das Barium mit Schwefelsäure ausgefällt und die Lösung eingedampft. Es resultierte eine geringe Menge einer fast weißen, teilweise kristallinischen, sehr am-

²⁹ Es wurden außer den beschriebenen noch eine große Anzahl ausgeführt.

moniakreichen, sublimierbaren Masse, in der auf folgende Weise Bernsteinsäure nachgewiesen werden konnte. Ein wenig Substanz wurde vollständig sublimiert, mit 2 Tropfen Ammoniak übergossen und zur Trockene eingedunstet, wobei eine strahlige Masse erhalten wurde, deren Dämpfe beim Erhitzen mit Zinkstaub einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn deutlich rot färbten. Außer der Bernsteinsäure waren in dem Oxydationsprodukt noch geringe Mengen von Oxalsäure nachweisbar. •

Bei weitem Oxydationsversuchen wurde Permanganat zugesetzt bis die rote Farbe längere Zeit bestehen blieb. Es wurden hiebei pro 2 g Ricinin zirka 11,5 g Bariumpermanganat verbraucht, was bei Annahme der Ricininformel $C_8H_8N_2O_2$ zirka 4 Molekülen Sauerstoff entsprechen würde. In den so erhaltenen Oxydationsprodukten konnte neben Ammoniak immer Oxalsäure nachgewiesen werden und es ist wahrscheinlich, daß neben Ammoniak, Blausäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure auch noch andere Verbindungen entstanden waren, doch war es trotz öfterem Umkristallisieren und verschiedener anderer Versuche nicht möglich, eine genügende Trennung herbeizuführen und auch scheinbar einheitliche Produkte lieferten keine befriedigenden Analysenresultate.

Ich hoffe nun, bei Anwendung von weniger Permanganat, die Oxydation in einem früheren Stadium festhalten zu können und verwendete deshalb auf 2 g Ricinin nur 3 g Bariumpermanganat, was zirka 1 Mol. Sauerstoff entsprechen würde und ich erhielt dabei als Oxydationsprodukt eine erste Fraktion (1,0 g) vom F. P. $195-196^0 =$ unverändertes Ricinin, der Rest hatte den Schmelzpunkt 115^0 und es war darin Oxalsäure nachweisbar, was sich neben der Oxalsäure noch gebildet hatte, konnte von derselben nicht getrennt werden.

2. Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd.

Das Wasserstoffsperoxyd ist ein Oxydationsmittel, das bei der Konstitutionsermittlung verschiedener Alkaloide besonders derjenigen der Piperidingruppe aufklärend gewirkt hat. Es ist hauptsächlich Wolfenstein³⁰, der gezeigt hat, daß die Oxydation am Stickstoff unter Ringöffnung stattfindet. Der Piperidinring z. B. wird in allen den Fällen zu Aminoaldehyden aufgespalten, wo die Imidgruppe zwischen zwei Methylengruppen oder einer Methylengruppe und einer substituierten Methylengruppe steht.

Wässrige Lösungen von Ricinin wurden mit wechselnden Mengen von Wasserstoffsperoxyd (Merksches Perhydrol) mehrere Tage bei Temperaturen von 35–40⁰, 40–60⁰ und 60–70⁰ stehen gelassen. Außer unverändertem Ricinin konnte in der Lösung nur Ammoniak nachgewiesen werden. Eine andere Probe wurde in einem Kölbchen mit einem Überschuß von Perhydrol versetzt, dem Kölbchen je eine Waschflasche mit Wasser und Barytlösung vorgeschaltet und langsam auf 50–70⁰ erwärmt, es fand schwache Kohlensäureentwicklung statt und die Lösung färbte sich schwach rosa. Nach zirka 1 Stunde wurde die Lösung gekocht, sie färbte sich deutlich rot und es konnte starke Kohlensäure- und Ammoniakentwicklung konstatiert werden. Außer dem wurde bei diesen Versuchen mit Wasserstoffsperoxyd nichts beobachtet.

3. Oxydation mit Salpetersäure.

Da die Versuche mit Wasserstoffsperoxyd und Permanganat nicht zu dem erhofften Ziele führten, wurde das Ricinin mit verdünnter Salpetersäure im Einschluß-

³⁰ Berichte der D. Chemischen Gesellschaft Bd. 25, pag. 2772 und Bd. 30, pag. 2189.

rohre behandelt. 2 g Ricinin wurden mit 3 ccm Salpetersäure (1,4) und 9 ccm Wasser während zirka 4—4½ Stunden im Bombenrohre auf 140—150° erhitzt. Ein Teil des Rohrinhaltes war fest und erwies sich als unverändertes Ricinin, die salpetersaure Lösung wurde mit Baryt schwach alkalisch gemacht und eingedunstet, wobei Ammoniak beobachtet wurde. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abgedampft, in Wasser gelöst und angesäuert, wobei geringe Mengen eines in weißen Nadeln kristallisierenden Produktes erhalten wurde vom F. P. 280° und das sich als Ricininsäure erwies.

d) Reduktionsversuche.

Gegen Reduktionsmittel hat sich Ricinin als sehr widerstandsfähig erwiesen, so wurde es z. B. bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in unveränderter Form wiedergewonnen. Beim Behandeln mit geraspelttem Calcium oder mit Natrium und Äthylalkohol fand keine Reduktion, sondern die gewöhnliche Spaltung zu Ricininsäure statt, wie sie schon früher beim Behandeln mit Kalilauge beschrieben wurde.

Da diese alten Reduktionsverfahren versagten, nahm ich Zuflucht zu der katalytischen Reduktion, der Hydrierung, die bei vielen Pflanzenbasen neue, meist dihydrierte Alkaloide geliefert hat und bei Konstitutionsfragen mit Erfolg verwendet wurde, da sich diese Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht und Umlagerungen wenn auch nicht ausgeschlossen, so doch zu den Seltenheiten gehören. Hydriert wurde bei Gegenwart von Platinschwarz in der von Willstätter³¹ angegebenen und von E. Waser³² näher beschriebenen Apparatur.

³¹ Berichte der D. Chem. Gesellschaft Bd. 43, pag. 1155.

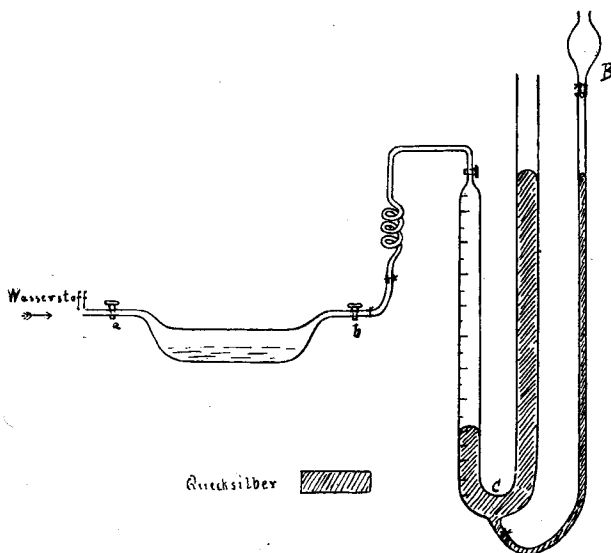
³² Diss. 1911 „Über Derivate des Cyklooctans“.

Das zu diesem Zwecke gebrauchte Platinschwarz wurde nach Löw³³ hergestellt. Die bei dieser Apparatur verwendete Schüttelbirne kann aus praktischen Gründen nicht zu groß gewählt werden, höchstens 300—400 ccm, wenn man nun noch bedenkt, daß sie nur zur Hälfte gefüllt werden kann, so bedingt das eine Flüssigkeitsmenge von 150—200 ccm, was bei einer wässerigen, gesättigten, kalten Lösung von Ricinin ungefähr 0,5 g Substanz entspricht. Die ersten Versuche, in neutraler und in mit Schwefelsäure angesäuerter, wässriger und alkoholischer Lösung, gaben dann auch kein befriedigendes Resultat. Scheinbar wurde etwas Wasserstoff aufgenommen, in der Lösung konnten aber immer noch bedeutende Mengen Ricinin nachgewiesen werden, ohne daß es nebenbei gelang, einen neuen Körper zu isolieren oder zu identifizieren. Ich beobachtete nur, daß die neutrale wässrige Lösung nach längerem Hydrieren alkalisch reagierte.

Um die Versuche mit größeren Mengen ausführen zu können, wurde die nebenstehende Apparatur verwendet. Statt der Schüttelbirne, wie sie Willstätter angibt, wurde hier eine Liebigsche Ente verwendet, die mittelst eines Exzenters in die schüttelnde Bewegung versetzt wurde. Beim Füllen dieses Apparates mit Wasserstoff ist es nun nicht nötig das Absorptionsgefäß zuerst zu evakuieren. Die Birne B wird einfach tiefgestellt und solange Wasserstoff durchgeleitet bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, was bei einem kräftigen Strome nach zirka 5 Minuten der Fall ist. Hierauf wird die Birne etwas gehoben, sodaß bei C durch das Quecksilber ein Abschluß erzielt wird, der Hahn a geschlossen, die Birne B hochgestellt und der Apparat ist gebrauchsfertig. Diese Vorrichtung erlaubt es auch, die absorbierte

³³ Berichte der D. Chem. Gesellsch. Bd. 23, pag. 289 (1890).

Menge Wasserstoff zu messen und jederzeit leicht zu kontrollieren. Der Wasserstoff wurde einem Kipp'schen-Apparate entnommen und zur Reinigung durch je eine Waschflasche mit Kaliumpermanganat, Silbernitrat und Kalilauge geschickt.



Versuch I.

1 g Ricinin wurde in Wasser gelöst, mit zirka 0,3 bis 0,4 g Platinmohr versetzt und in dem beschriebenen Apparate hydriert. Nach zirka 8 Stunden wurde praktisch nichts mehr aufgenommen. Die Lösung wurde von dem Platinmohr abfiltriert und eingeengt; was auskristallisierte war unverändertes Ricinin, während ein Teil der Lösung nicht zur Kristallisation zu bringen war, dieser gab mit Platinchlorid versetzt gelbe Kristalle, die nicht schmelzen und bei 220° beginnen sich zu zersetzen.

Versuch II.

Angewandt 2 g Ricinin, 0,5 g Platinmohr, 300 Wasser + 2 ccm konzentrierte Salzsäure.

Die Hydrierung ging auf Zusatz von Salzsäure bedeutend rascher, während bei Versuch I für die ersten 100 ccm verbrauchtem Wasserstoff beinahe 2 Stunden gebraucht wurden, wurden hier 100 ccm schon in 25 Minuten absorbiert, und nach 5 Stunden war die Hydrierung beendet. Sie wurde natürlich noch einige Zeit fortgesetzt, ohne daß aber noch praktisch in Betracht fallende Mengen Wasserstoff aufgenommen wurden. Das Hydrierungsprodukt wurde als Platinsalz ausgefällt, das in schönen, mikroskopischen, meistens zugespitzten Prismen kristallisierte.

Die bei diesen beiden Versuchen aufgenommene Wasserstoffmenge entspricht etwas mehr als zwei Molekülen, berechnet auf Ricinin, darf aber praktisch als zwei angenommen werden.

Versuch III.

4 g Ricinin wurden in Wasser aufgeschlämmt und gearbeitet wie bei Versuch II.

Es wurden ungefähr 1100 ccm Wasserstoff aufgenommen, was ebenfalls zirka zwei Molekülen entspricht. Nach langem Stehen der stark eingeeengten Lösung wurde neben unverändertem Ricinin ein chlorhaltiges Produkt erhalten, das in langen, farblosen Nadeln kristallisiert, vom F. P. 212° — 215° . Es ist leicht wasserlöslich und wenig oder gar nicht in Äther.

Analyse :

- 1) Angew. Subst. 0,1829 g. Gefunden: $\text{CO}_2 = 0,3113$ g und
 $\text{H}_2\text{O} = 0,1070$ g.
- 2) „ „ 0,2031 g. „ $\text{CO}_2 = 0,3469$ g und
 $\text{H}_2\text{O} = 0,1147$ g.

Daraus ergibt sich

	% C	% H
1)	46,41	6,55
2)	46,58	6,32

Für die Formel $C_8H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ berechnet sich
 $C = 46,94 \%$ $H = 6,36 \%$.

Analyse des Platindoppelsalzes:

Angew. Subst.	0,2289 g.	Gefunden:	$CO_2 = 0,2008$ g und $H_2O = 0,0676$ g.
„	„ 0,2703 g.	„	18,4 ccm. N bei 16° und 706 mm.
„	„ 0,2349 g.	„	Pt = 0,0622 g.
„	„ 0,1779 g.	„	Pt = 0,0470 g.
„	„ 0,2349 g.	„	AgCl = 0,2681 g.
„	„ 0,2340 g.	„	AgCl = 0,2648 g.

Daraus ergibt sich:

$$\begin{array}{l}
 C = 23,92 \% \\
 H = 3,30 \% \\
 N = 7,47 \%
 \end{array}
 \quad
 Pt = \begin{cases} 26,48 \% \\ 26,42 \% \end{cases}
 \quad
 Cl = \begin{cases} 28,23 \% \\ 27,99 \% \end{cases}$$

Berechnet für die Formel $(C_8H_{12}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ finden wir:

$$\begin{array}{ll}
 C = 25,74 \% & Pt = 26,14 \% \\
 H = 3,49 \% & Cl = 28,55 \% \\
 N = 7,51 \% & O = 8,57 \%
 \end{array}$$

Versuch IV.

2 g Ricinin wurden in 80 g Eisessig eingetragen, worin sie sich vollständig lösten. Beim Hydrieren wurden zirka 650 ccm Wasserstoff verbraucht (theor. berechnen sich bei Aufnahme von 2 Molekülen = 546 ccm).

Der Eisessig wurde im Vacuum abdestilliert, es blieb eine bräunliche, zähflüssige Masse. Diese bildet ein gut kristallisierendes Chloroplatinat und Chlorhydrat, welche

Verbindungen mit den bei den früheren Versuchen erhaltenen übereinstimmten. Ich hoffte nun, dieses Hydrierungsprodukt durch Oxydieren mit Wasserstoffsperoxyd nach der Methode von Wolfenstein aufspalten zu können. Ein Teil der zähflüssigen Masse wurde deshalb in wenig Wasser gelöst und mit einem bedeutenden Überschuß von 3%igem Wasserstoffsperoxyd während mehreren Stunden bei 60—80° stehen gelassen. Hierauf wurde das unverbrauchte Wasserstoffsperoxyd durch Zusatz von etwas Platinmohr und Durchleiten von Luft entfernt und die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei die gleiche, nicht kristallisierende, zähflüssige Masse erhalten wurde, die mit Platinchlorid das gleiche Doppelsalz gab, wie vor dem Behandeln mit Wasserstoffsperoxyd.

Versuch V.

Zirka 1½ g Ricininsäure wurden in Wasser aufgeschlämmt bei Gegenwart von 2—3 ccm Salzsäure und Platinmohr hydriert. Der größte Teil der Ricininsäure wurde unverändert wiedergewonnen, während der Rest verändert war und bei starkem Einengen eine schwachbraune Lösung lieferte, die mit Platinchlorid ein ziemlich schwerlösliches Platinsalz gab, das analog wie das bei der Hydrierung des Ricinins über 220° begann sich zu zersetzen.

e) Spaltung des Ricinins mit rauchender Salzsäure.

Maquenne und Philippe haben eine Spaltung der Ricininsäure mit rauchender Salzsäure beschrieben (vide pag. 26), die folgender Gleichung entsprechen soll:



Ich wollte diesen Vorgang in erster Linie quantitativ

verfolgen und bestimmte deshalb das bei der Reaktion frei gewordene Ammoniak.

Eine genau abgewogene Menge Ricininsäure wurde im Einschlußrohr mit der zirka 7fachen Menge rauchender Salzsäure während 4—5 Stunden auf 150—160⁰ erhitzt. Hierauf wurde der Inhalt der Röhre sorgfältig in ein Kölbchen gespült, mit Soda neutralisiert, mit Magnesia versetzt und unter Vorlegen von titrierter Schwefelsäure destilliert. Es wurden gefunden 11,31 % Ammoniak und aus obiger Gleichung würden sich 11,33 % berechnen.

Auf gleiche Weise wurden nun noch 2 g Ricinin und 2 g Ricininsäure gespalten, es ergaben sich in beiden Fällen neben viel Ammonchlorid anscheinend die gleichen Chlorhydrate und ich erhielt in der Tat nach zweimaligem Eindunsten mit Ammoniak und Behandeln mit absolutem Alkohol in beiden Fällen die gleiche Base, wie sie von *Maquenne* beim Spalten der Ricininsäure mit Salzsäure erhalten wurde, nur mit dem Unterschiede, daß meine Produkte Fehling'sche Lösung nicht reduzieren. Bei der Spaltung des Ricinins erhielt ich zirka 0,7 g und bei der Ricininsäure zirka 0,9 g. Beide Produkte schmelzen bei 168—170⁰ (nach dem Trocknen im Trockenschrank) und geringe Mengen in Wasser gelöst geben mit Eisenchlorid eine intensiv rote Farbe. Ich habe dann aber diese Spaltungen nicht weiter verfolgt, da ich inzwischen beobachtete, daß sich durch Kochen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure das Ricinin viel leichter und bequemer spalten läßt und dabei habe ich die eigentümliche Wahrnehmung gemacht, daß beim Spalten der Ricininsäure mit Schwefelsäure, wie es im folgenden Abschnitt beschrieben wird, das gleiche Produkt erhalten wird, wie bei der Salzsäure-Spaltung des Ricinins und der Ricininsäure, daß aber bei der Spaltung des Ricinins mit Schwefelsäure ein verschiedenes Produkt resultiert.

f) Schwefelsäurespaltung.

Spaltung des Ricinins.

Angewendet wurde eine Schwefelsäure von 57,4 %, die bei zirka 140⁰ siedet. Es wurde eine Säure von diesem Siedepunkte gewählt, um bei der Reaktion ungefähr die gleiche Temperatur einhalten zu können wie bei der Spaltung mit Salzsäure im Einschlußrohr. Mit dieser Säure wurde das Ricinin während einigen Stunden gekocht und zwar wurden auf 5 g zirka 10 ccm Säure verwendet. Das Ricinin löste sich darin fast farblos, die Lösung färbte sich nur ganz schwach braun. Nach ungefähr 3—4 Stunden wurde das Kochen unterbrochen, die Lösung stark verdünnt, die Schwefelsäure mit Baryt ausgefällt und die schwach alkalische Lösung konzentriert; dabei wurden bedeutende Mengen Ammoniak frei. Hierauf wurde vom Bariumsulfat abfiltriert, einen kleinen Überschuß von Baryt zugesetzt und stark eingeeengt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer kristallinen Masse, die nun im Soxhlet'schen-Extraktionsapparate während mehreren Stunden mit Äther extrahiert wurde. Die nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Verbindung wurde aus Wasser umkristallisiert und ich erhielt ein leicht lösliches, ammoniakfreies Produkt vom F. P. 55—57⁰. Nach dem Trocknen stieg der F. P. auf 112—114⁰ und ich konstatierte einen Wasserverlust von 27,5 und 30,0 %.

Eigenschaften dieses Spaltungsproduktes. Es bildet schöne, verfilzte Nadeln, ist leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer löslich in Äther und beinahe unlöslich in Petroläther. Es ist unzersetzt sublimierbar und das Sublimat gibt schöne Blättchen eines Platindoppelsalzes, das sich als identisch erwies mit dem Platinsalz des nicht sublimierten Produktes. Die wässrige Lösung reagiert auf Lakmus neutral.

Chemisches Verhalten. Brom wird addiert.

Neutrale Permanganatlösung wird entfärbt. Fehlingsche Lösung und Ammoniakalische Silberlösung werden nicht reduziert. Eisenchloridlösung wird orange bis rot gefärbt. Milionsches Reagens zeigt nach einigen Sekunden eine gelbe Färbung, die immer dunkler wird, dann in Braun übergeht und nach längerem Stehen wieder eine gelbe Farbe mit einem Stich ins Grünliche zeigt. Diese Farbenänderungen erfolgen sofort, wenn man die Lösungen erwärmt. Dunkle gelbe Lösung von Vanadinschwefelsäure wird entfärbt. Erwärmt man die, einen kleinen Überschuß von Vanadinschwefelsäure enthaltende Lösung, so tritt Grünfärbung auf.

Phosphorwolframsäure gibt in verdünnter Lösung eine starke Fällung, die in kochendem Wasser schwer löslich ist.

Phosphormolybdänsäure gibt eine in vielem kaltem Wasser lösliche Fällung.

Mit ganz verdünnter Kaliumwismutjodidlösung wird eine tiefrote Fällung erhalten.

Bemerkenswert ist, daß Brückes-Reagens sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung starke Fällungen erzeugt, in neutraler Lösung aber kein Niederschlag gibt.

Mit Platinchlorid bildet sich ein gut kristallisierendes Platindoppelsalz.

Verschiedene andere Fällungs- und Farben-Reagentien waren wirkungslos.

Die Analysen ergaben mir folgende Zahlen:

0,2267 g Subst.	ergaben	0,4944 g CO ₂	und	0,1288 g H ₂ O.
0,2283 g	„	„	22,8 ccm. N bei 16°	und 700 mm.
0,2163 g	„	„	0,4766 g CO ₂	und 0,1271 g H ₂ O.
0,2015 g	„	„	19,3 ccm. N bei 14°	und 711 mm.
0,2360 g	„	„	0,5162 g CO ₂	und 0,1409 g H ₂ O.

Daraus ergibt sich:

	C	H	N ³⁴	O
I	59,48	6,36	10,86	23,30
II	60,09	6,57	10,47	22,87
III	59,65	6,68	—	—

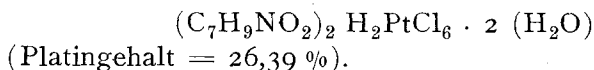
Berechnet für die Formel $C_7H_9NO_2$ finden wir:

$$C = 60,40\% ; H = 6,48\% ; N = 10,07\% ; O = 23,02\% .$$

Bei Annahme von 3 Mol. Kristallwasser $C_7H_9NO_2 \cdot 3H_2O$ berechnet sich der Wassergehalt zu 27,9% und gefunden wurden 27,5% und 30%.

Wie schon oben bemerkt, bildet diese Verbindung mit Platinchlorid ein gut kristallisierendes Doppelsalz, das schon bei bloßem Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des Spaltungsproduktes ausfällt und leicht aus Wasser umkristallisiert werden kann. Es schmilzt bei 175° unter Zersetzung, und bei der Analyse fand ich folgende Zahlen:

- I. 0,6575 g Subst. gaben 0,1769 g Platin = 26,90% Pt.
 II. 0,4095 g Subst. gaben 0,1103 g Platin = 26,94% Pt.
 welche Werte sich mit folgender Formel vereinbaren lassen:



Dieses Ricinin-Spaltungsprodukt nimmt auch leicht Brom auf und wir erhalten beim Zutropfen von Brom zu der wässrigen Lösung eine gelbe, kleberige Masse, diese gab, mit Chloroform behandelt, ein schwach gelbliches, kristallinisches Pulver vom F. P. 95° (nach dem Trocknen

³⁴ Obwohl die gefundenen Zahlen etwas wenig von den berechneten abweichen, so darf doch auf Grund der bei den Molekulargewichtsbestimmungen gefundenen Werte sowie der bei der Spaltung gefundenen Mengen CO_2 und Ammoniak die Formel $C_7H_9NO_2$ angenommen werden.

im Exsikkator F. P. = 110°), das leicht löslich ist in Alkohol, schwer in Wasser.

Ein Teil des genannten Spaltungsproduktes wurde auch mit Bariumpermanganat oxydiert, ich konnte aber neben dem unveränderten Ausgangsmaterial kein Oxydationsprodukt nachweisen.

Spaltung der Ricininsäure.

Kocht man freie Ricininsäure mit 57,4%iger Schwefelsäure, so wird auf ein Molekül Ricinin 1 Molekül CO₂ und 1 Molekül Ammoniak gebildet. Die erhaltene schwefelsaure Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt, aufgeköcht und mit chemisch reinem Baryt schwach alkalisch gemacht. Die vom Bariumsulfat getrennte Flüssigkeit wurde eingedunstet, der vorhandene Baryt durch Kohlensäure entfernt. Es wurde eine ammoniakfreie Lösung erhalten, welche bei sehr starkem Eindunsten und Abkühlen kristallinisch erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde eine, bei 170° schmelzende, in Nadeln kristallisierende Verbindung erhalten. Sie enthält kein Kristallwasser. Diese Verbindung zeigt folgendes Verhalten: Sie reagiert sauer zum Unterschied von dem aus Ricinin erhaltenen Spaltungsprodukt. Sie addiert Brom, entfärbt neutrale Permanganatlösung, reduziert aber Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung nicht. Eisenchlorid wird braun bis rotbraun gefärbt; gegenüber dem Miltonschen Reagens verhält es sich gleich wie das Spaltungsprodukt aus Ricinin. Phosphorwolframsäure gibt eine starke weiße Fällung, leicht löslich in warmem Wasser. Phosphormolybdänsäure gibt keine Fällung. Kaliumwismutjodid gibt einen orangefarbenen Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. Brückes Reagens gibt

weder in saurer, noch in alkalischer Lösung eine Fällung. Mit Platinchlorid entsteht kein Niederschlag. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der eingeeengten, wässrigen Lösung erst auf Zusatz von absolutem Alkohol und nach längerem Stehen kristallinisch aus. Die Verbindung sublimiert nicht (Unterschied von der vorigen); sie zersetzt sich unter Entwicklung eines unangenehmen Geruches.

Analyse:

Angew. Subst. 0,2077 g; gefunden: 0,4390 g CO₂
und 0,1073 g H₂O

Daraus ergibt sich:

C = 57,64 % H = 5,78 %.

Berechnet für die Formel C₆H₇NO₂ finden wir:

C = 57,60 %; H = 5,60 %; N = 11,2 %; O = 25,6 %.

Die Bestimmung des Platins im Platindoppelsalz spricht für die Formel (C₆H₇NO₂)₂H₂PtCl₆ · 2(H₂O).

Dieses Ricininsäure-Spaltungsprodukt ist sehr ähnlich den von Maquenne und Philippe als Methyloxy-pyridin und den von Ost³⁵ und Bellmann³⁶ als Methyloxy-pyridon angesprochenen Verbindungen, unterscheidet sich aber von diesen, daß es weder Fehlingsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung reduziert.

Die Schwefelsäure-Spaltungsprodukte des Ricinins und der Ricininsäure unterscheiden sich also in ihrer chemischen Zusammensetzung bloß durch eine CH₂-Gruppe. Bei der Hydrierung mit Platinmohr bleiben beide unverändert, es wird keine Spur von Wasserstoff absorbiert. Es wurden auch die bei den Reaktionen frei werdenden Mengen Ammoniak und Kohlensäure bestimmt

³⁵ Journ. f. prakt. Chemie (2) Bd. 27, pag. 275.

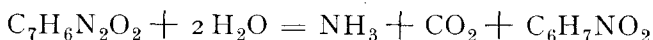
³⁶ Journ. f. prakt. Chemie (2) Bd. 29, pag. 14.

und die gefundenen Werte entsprachen den nach folgenden Gleichungen geforderten Zahlen:

Spaltung des Ricinins:



Spaltung der Ricininsäure:



Mehrere Molekulargewichtsbestimmungen der beiden Spaltungsprodukte stimmen ebenfalls mit den angenommenen Formeln überein.

Nach den Ergebnissen bei der Verseifung des Ricinins und bei verschiedenen andern Versuchen hätten wir erwartet, daß durch die Einwirkung der Schwefelsäure zuerst die Ricininsäure erhalten und diese dann durch die Schwefelsäure weiter gespalten würde, obwohl wir eigentlich schon bei den Oxydationsversuchen mit Salpetersäure im Einschlußrohr (pag. 46) und beim Kochen des Ricinins mit konzentrierter Salzsäure (pag. 41) gesehen haben, daß die Verseifung durch Säuren nur sehr schwierig vor sich geht. Da wir nun aber bei der Spaltung des Ricinins und der Ricininsäure zwei total verschiedene Produkte erhielten, so müssen wir annehmen, daß das Ricinin direkt ohne vorherige Verseifung gespalten wird. Diese Überlegungen veranlaßten uns dann auch, die Ricininsäure noch einmal näher zu betrachten und zu versuchen, durch Veresterung dieser Säure das Ricinin oder deren homologe Äthylverbindung zu gewinnen.

Es wurden 4 g Ricininsäure in siedendem Äthylalkohol gelöst und unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas während 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, im Salzsäurestrom erkalten und mit Salzsäure gesättigt, über Nacht stehen gelassen und hierauf der Alkohol im

Vacuum abdestilliert. Der Rückstand war unveränderte Ricininsäure. Es wurden dann noch verschiedene Veresterungsversuche mit ricininsaurem Kalium und Silber mit Jodmethyl und Dimethylsulfat vorgenommen, über die später von anderer Seite berichtet werden soll. Alle diese Versuche lieferten nur unveränderte Ricininsäure und es ist damit gezeigt, daß sich das Verseifungsprodukt des Ricinins durch die gewöhnlichen Veresterungsverfahren nicht esterifizieren läßt.

g) Methylierungsversuche.

(Erschöpfende Methylierung.)

Der Abbau durch erschöpfende Methylierung besteht im weitesten Sinne im Zerfall von Ammoniumoxyhydraten in der Hitze, oder in der Zerlegung quaternärer Ammoniumsalze durch Alkalien. A. W. Hoffmann, der diese Beobachtung zuerst bei einfachen Aminen gemacht hatte, hatte dann diese Reaktion mit gleichem Erfolge auch auf ringförmig gebundenen Stickstoff übertragen. Ich hoffte nun auch für das Ricinin diese Abbaumethode verwenden zu können und versuchte meine Base mit Jodmethyl zu methylieren.

Versuch I.

2 g Ricinin und 2 g Jodmethyl (theor. berechnen sich bei Aufnahme von 1 (CH₃J) für 2 g Ricinin = 1,8 g) und einige ccm Methylalkohol wurden während 5 Stunden im Einschlußrohr auf 100—110° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt der Röhre zum größten Teil erstarrt und durch Abfiltrieren wurden zirka 1,7 g unverändertes Ricinin gewonnen. Nach Einengen der braunen alkoholischen Lösung wurde nochmals eine geringe Menge der unveränderten Base erhalten, während aus den geringen Mengen der zurückbleibenden Mutterlauge

nichts isoliert werden konnte. Die kleinen Verluste können von partiellen Zersetzungen herrühren, jedenfalls fand bei diesen Versuchsbedingungen keine Methylierung statt.

Versuch II.

2 g Ricinin wurden mit der doppelten Menge Jodmethyl (4 g) während 9 Stunden auf 180° erhitzt. Der Inhalt der Röhre erwies sich als ein Gemisch von Ricinin und Ricininsäure neben sehr geringen Mengen einer braunen, nicht zu charakterisierenden Mutterlauge. Auch hier wurde fast die gleiche Menge Ausgangsmaterial wiedergewonnen wie bei Versuch I.

h) Bromierungsversuche.

Schon von Soave u. Evans wurden Bromderivate von Ricinin beschrieben. Die Angaben dieser beiden Autoren weichen aber ganz beträchtlich voneinander ab und ich habe deshalb diese Versuche wiederholt.

I.

1 g Ricinin wurde in Wasser gelöst und solange Bromwasser zugesetzt und geschüttelt bis die braune Farbe bestehen blieb, es hatte sich nach und nach alles Ricinin gelöst. Beim Eindunsten der Lösung erhielt ich 0,3 g eines in weißen Nadeln kristallisierenden Produktes vom F. P. 226—230° und aus der Mutterlauge wurden geringe Mengen einer braunroten Kristallmasse erhalten von teilweise unverändertem Ricinin.

II.

Bei diesem zweiten Versuche wurden 7 g Ricinin in Wasser aufgeschlämmt und bromiert, es wurde dabei ungefähr die aufgenommene Brommenge bestimmt, sie betrug über 15 g. Durch Titrieren der Lösung wurde die

Menge des gebildeten Bromwasserstoffs ermittelt und dabei festgestellt, daß ungefähr 7,5 g des angewandten Broms als Bromwasserstoff in Lösung waren. Die Bromverbindung wurde wieder durch Eindunsten der wässrigen Lösung erhalten, wobei sie auskristallisierte.

Analyse:

Angewandte Substanz 0,2200 g; gefunden: 0,3110 g CO₂ und
0,0637 g H₂O

Angewandte Substanz 0,2311 g; gefunden: 0,1752 g AgBr.

Daraus ergibt sich:

$$C = 38,57\% ; H = 3,21\% ; Br = 32,26\% .$$

Berechnet für:

$$\left. \begin{array}{l} C_{16}H_{16}N_4O_4Br_2 \} \text{ n. Evans} \\ C_{16}H_{14}N_4O_4Br_2 \} (\text{F. P. } 229,5-230^{\circ}) \end{array} \right\} \begin{array}{l} C = 39,34; H = 3,27; \\ \quad \quad \quad Br = 32,81. \\ C = 39,26; H = 2,87; \\ \quad \quad \quad Br = 32,90. \end{array}$$

$$C_{17}H_{16}Br_2N_4O_4 \text{ n. Soave } \left. \begin{array}{l} C = 40,8; H = 3,2; Br = 32,0. \\ (\text{F. P. } 247^{\circ}) \end{array} \right\}$$

Auf Grund der Beobachtung, daß bei der Bromierung so große Mengen Bromwasserstoff frei werden, müssen wir annehmen, daß nicht eine Addition, sondern eine Substitution von Brom stattfindet. Nach unseren Analysen darf die zweite Formel von Evans als die richtigere betrachtet werden, bzw. wir wählen, gestützt auf verschiedene andere Beobachtungen, die Hälfte dieser Formel = C₈H₇N₂O₂Br.

F. Physiologische Wirkung.

Merkwürdigerweise liegen über die physiologische Wirkung dieses Alkaloides gar keine Angaben vor und

das veranlaßte uns, einige orientierende Versuche auszuführen.

Angewendet wurde eine Lösung, die in 100 ccm = 0,286 g Ricinin enthielt und zwar eine nicht sterilisierte Lösung, subcutan.

Versuch I.

Eine Maus von zirka 15 g Gewicht bekam 0,5 ccm dieser Lösung.

Nach 5 Minuten beobachtete man einen veränderten Rhythmus der Atmung (Beschleunigung).

Nach 10 Minuten war das Tier noch sehr munter und lief davon.

Nach 15 Minuten war die Atmung stark beschleunigt, der Schwanz krampfhaft aufgestellt (Späßmus), tonische und klonische Krämpfe der Muskulatur, das Tier rollt sich zusammen.

Excitus nach 15 Minuten.

Versuch II.

Eine Maus von zirka gleichem Gewicht bekam 0,05 ccm der genannten Lösung.

Etwas beschleunigte Atmung, nach einer halben Stunde keine weiteren Erscheinungen.

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, daß 1,5 mg Ricinin pro 15 g Maus tödlich wirken und das Ricinin darf also als ein starkes Gift angesprochen werden, zum Vergleiche gebe ich hier folgende Zahlen:

Letale Dosis pro 1 kg	}	0,6 mg Strychnin.
Körpergewicht bei Kaninchen		0,1 g Cocain.
		0,09 g Coniin.
		0,01 g Arecolin.

. Viel weniger giftig erwies sich das Hydrierungsprodukt des Ricinins. 0,226 g (gewonnen aus 0,508 g des Platinsalzes) wurden in 11 ccm Wasser aufgelöst.

$\frac{1}{100}$ ccm dieser Lösung	zeigte bei einer weißen Maus	gar keine Reaktion.
$\frac{1}{10}$ ccm	„ „ „	dasselbe.
$\frac{1}{2}$ ccm	„ „ „	auch keine Wirkung.
1,0 ccm	„ „ „	Tod nach 15 Minuten.

Es waren gar keine Symptome wahrnehmbar. Daraus ergibt sich, daß das hydrierte Produkt wesentlich ungiftiger ist, indem bei einer Maus erst 20 mg tödlich wirken, während beim nicht hydrierten Produkt schon $1\frac{1}{2}$ mg genügen.

Gar nicht giftig erwies sich das mit Schwefelsäure erhaltene Spaltungsprodukt. Ein vollständig glykogenfreier Frosch erhielt in Zwischenräumen von 15 Minuten je 15 mg (im ganzen 45 mg). Es wurde gar keine Wirkung beobachtet.

G. Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

Das Ricinin kommt in sämtlichen Teilen der Ricinuspflanze vor und zwar am reichlichsten in den jungen Blättern und in den etiolierten Keimpflanzen. Sein Gehalt nimmt nicht nur bei jungen, sondern auch bei ältern bis zur Blüte gereiften Pflanzen beständig zu.

Auf Grund der bei den Spaltungsversuchen erhaltenen Resultaten muß man dem Ricinin die Formel

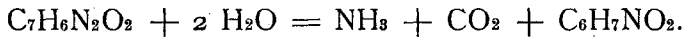
$C_8H_8N_2O_2$ geben, unaufgeklärt bleiben dabei die Differenzen mit den Molekulargewichtsbestimmungen, wonach man dem Ricinin die Formel $C_{12}H_{12}N_3O_3$ zuzuschreiben hätte. Bei der Spaltung mit verdünnten Säuren entsteht eine einbasische Säure $C_7H_6N_2O_2$, die Ricininsäure, die kristallisierte Alkali-Silber- und Bariumsalze liefert, z. B. $C_7H_5N_2O_2 Ag$ oder $(C_7H_5N_2O_2)_2 Ba$. Durch Kochen mit Säuren wird das Ricinin nicht verseift. Die Ricininsäure schmilzt bei 295° , die Angabe von Maquenne und Philippe (Zersetzungspunkt 320°) stimmt für das Natriumsalz dieser Säure. Die von Soave aufgestellte Formel $C_{15}H_{14}N_4O_4$ kann gestützt auf meine Analysenbefunde nicht richtig sein. Die von Evans angegebene Oxydation des Ricinins zu Ricininsäure darf nicht als eine Oxydation, sondern nur als eine Spaltung mit Lauge (Verseifung) betrachtet werden. Bei der Oxydation des Ricinins mit Permanganat entstehen Blausäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Ammoniak; bei der Zinkstaubdestillation finden wir Pyridin, oder ein dem Pyridin nahestehendes Produkt und beim Schmelzen mit Lauge wird höchstwahrscheinlich ein aliphatisches Amin (Methyl- oder Dimethylamin) abgespalten. Die von Maquenne und Philippe angegebene Spaltung mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr führt sowohl beim Verarbeiten des Ricinins wie der Ricininsäure, zu der Verbindung $C_6H_7NO_2$, die mit der von Maquenne gefundenen in den Eigenschaften übereinstimmt aber Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Die Spaltung des Ricinins und der Ricininsäure durch Kochen mit Schwefelsäure gibt zwei inbezug auf ihre chemische Zusammensetzung sehr nahestehende, in ihren Eigenschaften aber deutlich *verschiedene* Produkte und zwar $C_7H_9NO_2$ und $C_6H_7NO_2$. Sehr typisch ist das verschiedene Verhalten ihrer Platindoppelsalze $(C_7H_9NO_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ und $(C_6H_7NO_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$. Bei diesen

Schwefelsäure-Spaltungen wird pro 1 Molekül Ricinin oder Ricininsäure je 1 Molekül Kohlensäure und Ammoniak abgespalten und die Reaktionen müssen nach folgenden Gleichungen verlaufen:

Spaltung des Ricinins:

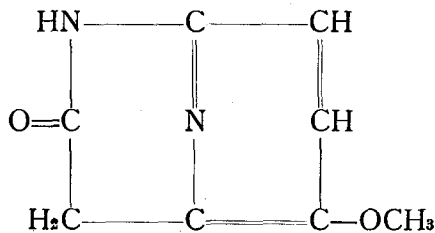


Spaltung der Ricininsäure:

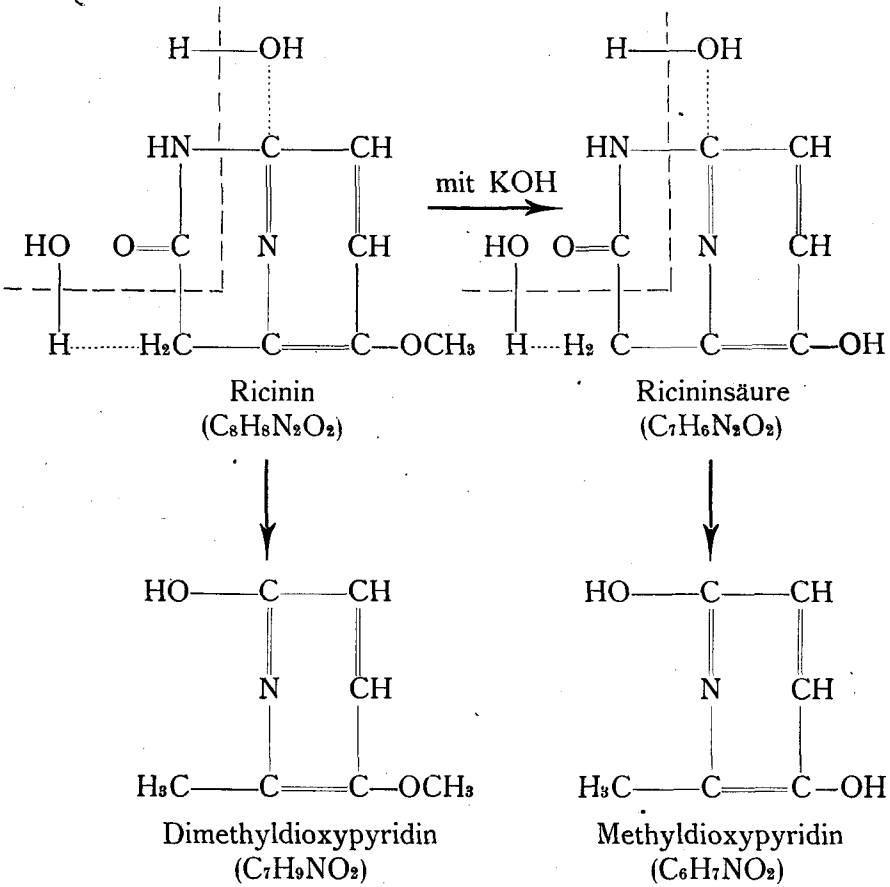


Das Produkt aus der Ricininsäure stimmt nach meinen Beobachtungen mit dem bei der Salzsäure-Spaltung gewonnenen überein. Ricinin und Ricininsäure verhalten sich gegen die gebräuchlichen Reduktionsmittel indifferent, durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr als Katalyt werden beide, wenn auch nur äußerst langsam, hydriert und scheinen dabei zwei Moleküle Wasserstoff aufzunehmen. Ricinin liefert mit Brom ein Substitutionsprodukt von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$. Mit Jodmethyl im Einschlußrohr läßt es sich nicht methylieren. In seinem optischen Verhalten ist das Ricinin inaktiv und physiologisch wirkt es stark giftig.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse läßt sich zur Zeit eine Strukturformel des Ricinins noch nicht mit Bestimmtheit aufstellen, jedenfalls aber darf behauptet werden, daß die von Maquenne und Philippe angenommene Formel unrichtig ist. Da das Ricinin die Weidelsche Reaktion liefert, könnte man daran denken, daß in demselben ein Pyrimidinring kombiniert mit einem Pyridinring vorliegt etwa in folgender Weise:



Die Verseifung mit Lauge und die Spaltung mit Säuren würde sich dann durch folgendes Schema veranschaulichen lassen. Daß man bei der Spaltung mit Salzsäure im Rohr sowohl bei Anwendung der Ricininsäure wie des Ricinins die gleiche Verbindung erhält, könnte man dadurch erklären, daß durch die Einwirkung der Salzsäure sowohl die am Sauerstoff gebundene Methylgruppe abgespalten wie auch der Pyrimidinring aufgespalten würde.



Es ist anzunehmen, daß die nähere Untersuchung der Säure-Spaltungsprodukte einen endgültigen Aufschluß über die Konstitution des Ricinins geben wird, wobei es sich darum handeln wird, die Lage der CH_3 - und OH -Gruppen näher zu bestimmen.



Curriculum vitae.

Ich, Jakob Keller von Sarmenstorf (Aargau), wurde am 5. September 1889 geboren. Ich besuchte die Primarschule meiner Heimatgemeinde, die Bezirksschule in Wohlen (Aargau) und während 3¹/₂ Jahren die technische Abteilung der Aargauischen Kantonsschule in Aarau und bestand im Herbst 1909 die Maturitätsprüfung. Hierauf studierte ich während 7 Semestern an der chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und erwarb mir im Frühling 1913 das Diplom als technischer Chemiker. Im Sommersemester 1913 arbeitete ich als Zuhörer und vom Wintersemester 1913/14 bis Sommersemester 1915 als Assistent am agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, während welcher Zeit ich auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Winterstein die vorliegende Arbeit ausführte.

1915