



BEITRÄGE
ZUR KENNTNISS DER IN DER
CORYDALIS CAVA
ENTHALTENEN ALKALOIDE.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES GRADES

MINES

MAGISTERS DER PHARMACIE

VERFASST UND MIT BEWILLIGUNG

EINER HOCHVERORDNETEN MEDICINISCHEN FACULTAET
DER KAISERLICHEN UNIVERSITAET ZU DORPAT

ZUR OEFFENTLICHEN VERTHEIDIGUNG BESTIMMT

VON

FRIEDRICH ADERMANN.



ORDENTLICHE OPPONENTEN:

DOC. MAG. MASING. — PROF. DR. R. KOBERT. — PROF. DR. G. DRAGENDORFF.



DORPAT.

SCHNAKENBURG'S BUCHDRUCKEREI.

1890.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Referent: Professor Dr. G. Dragendorff.

Dorpat, den 21. April 1890.

No. 138.

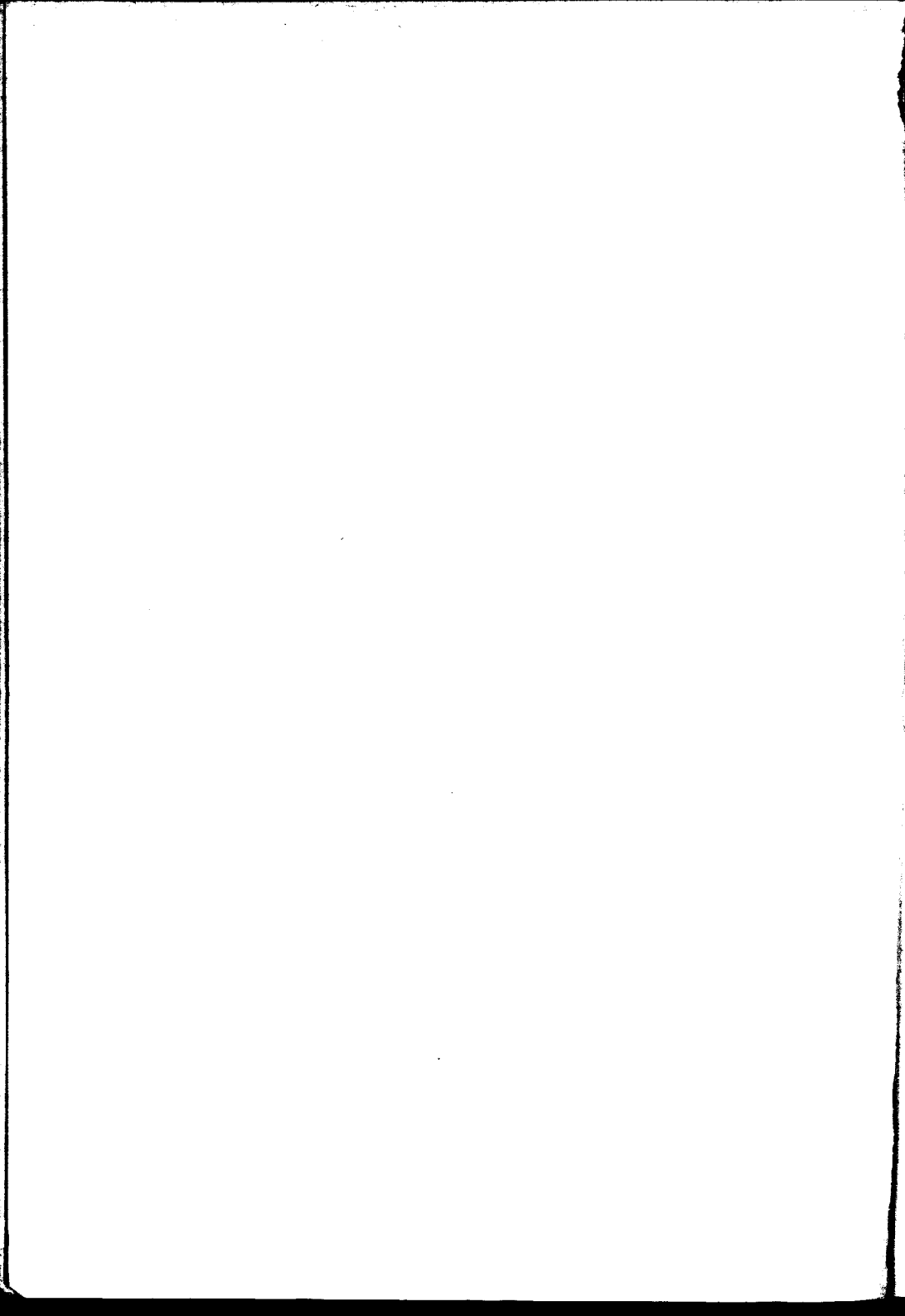
Decan: **Dragendorff.**

OLGA BIELAWSKI

IN

HOCHACHTUNG UND VEREHRUNG

GEWIDMET.



Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, an dieser Stelle allen meinen Lehrern an der hiesigen Hochschule für die mir zu Theil gewordene wissenschaftliche Ausbildung meinen wärmsten Dank abzustatten.

Insbesondere gilt dieser Dank Herrn Prof. Dragendorff für die mir bei Abfassung vorliegender Arbeit in reichem Masse zu Theil gewordene Unterstützung.

Geschichtliches.

Die Wurzelknollen der zu den Fumariaceen gehörenden *Corydalis cava* sind im Laufe der letzten 60 Jahre schon öfters einer chemischen Analyse unterworfen worden. Die von den verschiedenen Autoren eingeschlagenen Methoden der Untersuchung liessen aber die Möglichkeit der Isolirung verschiedener neben einander anwesenden Pflanzenbasen aus dem Auge — als Resultat konnte eben nur die Gesamtausbeute an Alkaloïd erhalten werden. Es galt daher nachzuweisen, ob der von früheren Autoren dargestellte, „Corydalin“ genannte, Stoff einen einheitlichen Körper oder eine Mischung repräsentirte, es galt ferner die eventuelle Trennung der einzelnen Bestandtheile, ihre Reindarstellung und endlich ihre charakteristischen Eigenthümlichkeiten festzustellen. Da ich nun im Laufe meiner Arbeit glaube dargethan zu haben, dass wir in der *Corydalis cava* vier, in ihren Eigenschaften wesentlich von einander abweichende, alkaloïdische Substanzen zu berücksichtigen haben werden, so sehe ich ab von einer ausführlichen Wiedergabe der älteren Litteratur und verweise hiermit auf die Original-

Arbeiten von Wackenroder¹⁾, Winkler²⁾, Peschier³⁾, Ruickoldt⁴⁾, Joseph Müller⁵⁾, Leube⁶⁾, Wicke⁷⁾, Reichwald⁸⁾.

Ich muss gleich von vornherein bemerken, dass in der vorliegenden Arbeit wegen der geringen Quantität des mir zur Verfügung stehenden Materials manche Lücke unausgefüllt, manches Experiment unausgeführt bleiben musste. Das Rohmaterial, das ich durch die Güte des Herrn Prof. Dragendorff aus dem hiesigen pharmaceutischen Institut erhielt, betrug 7 $\frac{1}{2}$ Kilo.; meine, an hervorragende ausländische Firmen gerichteten Anfragen behufs Erlangung grösserer Quantitäten blieben aber bisher erfolglos.

-
- 1) Kastners Arch. f. d. ges. Naturl. B. VIII, H. 4, p. 417, 1826.
 - 2) Pharm. Centralbl. v. 28. Apr. pag. 301, 1832.
 - 3) Pharm. Centralbl. pag. 404, 1830.
 - 4) Arch. f. Pharm. pag. 139, 1847.
 - 5) Viertelj.-Schrift f. pract. Pharm. VIII, pag. 526, 1859.
 - 6) Viertelj.-Schrift f. pract. Pharm. IX, pag. 524, 1860.
 - 7) Annalen d. Chem. u. Pharm. CXXXVII, pag. 274, 1866.
 - 8) Reichwald, Inaug.-Diss. Dorpat. pag. 40, 1888.

Die Isolirung der Alkaloïde.

Die gepulverten und getrockneten Wurzelknollen wurden mit der 4-fachen Menge 80—85gräd. Alkohols übergossen, 4 Tage lang unter häufigem Umschütteln bei einer Temperatur von c. 25° C. digerirt, darauf ausgepresst und der Rückstand noch 2 Mal derselben Behandlungsweise unterzogen.

Die Colatur wurde filtrirt und, um einer zu starken Erhitzung der Retorte vorzubeugen, nur zu je 3 Liter der Destillation unter Luftverdünnung unterworfen. Der syrupöse sauer reagirende Rückstand wurde mit dem doppelten Volum destillirten Wassers versetzt, die geringe Menge des abgeschiedenen Harzes durch Filtration getrennt und das Filtrat direkt auf Alkaloïde verarbeitet. Um mir Gewissheit zu verschaffen, ob auch thatsächlich ein dreimaliges Extrahiren genüge, den Knollen alles Alkaloïdische zu entziehen, kochte ich einen Theil des Rückstandes nochmals mit Alkohol aus und verdunstete denselben: es hinterblieb ein sehr geringer Rückstand, der in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, durch Mayer'sche Lösung sehr wenig getrübt wurde.

Zur Isolirung der Alkaloïde wandte ich eine Modification der Dragendorff'schen Ausschüttelungsmethode an.

I. Die ursprüngliche saure Flüssigkeit wurde behandelt mit:

a) P e t r o l ä t h e r.

Einen Theil der sauer reagirenden Flüssigkeit schüttelte ich zur Entfernung etwa vorhandenen Fettes mit Petroläther aus, erhielt aber eine so geringe Ausbeute, dass ich von einer Extraction mit diesem Lösungsmittel ferner glaubte Abstand nehmen zu dürfen.

Den Rückstand des Petroläther-Auszuges behandelte ich mit salzsäurehaltigem Wasser, filtrirte das ungelöste Fett und Harz ab, machte das Filtrat mit Natroncarbonat alkalisch und nahm das ausgeschiedene Alkaloïd sogleich in Aether auf. Es erwies sich später in seinem Verhalten ganz analog dem in Benzol gelösten und wurde zu diesem hinzugethan.

b) B e n z o l.

Als folgendes Ausschüttelungsmittel benutzte ich Benzol, da dasselbe erfahrungsgemäss oft die Alkaloïde in einer sehr reinen Form in Lösung bringt. Die Benzol-Lösungen, die anfangs dunkel gefärbt waren, wurden nach und nach heller, doch schien ein vollständiges Erschöpfen erst durch siebenmaliges Ausschütteln erzielt worden zu sein.

Die Benzol-Auszüge wurden filtrirt, der grösste Theil des Lösungsmittels abdestillirt und der Rückstand zum Ausrystallisiren gestellt. Nach 24 Stunden

hatte sich aus dem Rest des Benzols eine aus gut ausgeprägten Individuen bestehende, reichliche Krystallmasse ausgeschieden, welche mit einem grünen Farbstoff verunreinigt war. Ueber das Verhalten des Letzteren werde ich weiter unten einige Mittheilungen machen.

Chloroform, welches aus sauren Flüssigkeiten bekanntlich weniger Alkaloid aufnimmt, als aus alkalischen, habe ich aus verschiedenen Gründen, die aus dem Folgenden ersichtlich sein werden, bei der sauren Lösung nicht angewandt.

II. Die wässrige Flüssigkeit wurde darauf mit Natroncarbonat alkalisch gemacht, der entstandene Niederschlag durch Filtration getrennt und sowohl Niederschlag als auch Filtrat mit

a) Petroläther erschöpft.

Dieses Lösungsmittel entzog dem Niederschlage relativ mehr als dem Filtrat. Der Verdunstungsrückstand des Petroläther-Auszuges bestand aus einer hellgelben, stark klebrigen Masse, der vereinzelte Krystalldrüsen eingebettet waren. Die Trennung der Letzteren konnte sehr gut durch Alkohol bewerkstelligt werden, in welchem sich der klebrige Körper sehr leicht, die Krystalle dagegen schwieriger lösten. Diese erwiesen sich als identisch mit den aus der sauren Lösung durch Benzol erhaltenen und wurden mit ihnen zusammen gereinigt und analysirt. Ein fünfmaliges Extrahiren mit Petroläther entzog alles darin Lösliche.

Obwohl Benzol der Flüssigkeit Alkaloïd entzog, so erwies sich Letzteres doch in Chloroform als leichter löslich, daher ich jetzt das letztere Lösungsmittel anwandte. Benzol dagegen leistete mir später bei der Reinigung gute Dienste, da es das Alkaloïd in einer sehr reinen Form aufnahm.

Ich behandelte daher zum Schluss die alkalische Flüssigkeit sammt dem Niederschlage mit

b) Chloroform,

bis dasselbe alles Lösliche aufgenommen hatte. Der Rückstand des Chloroform-Auszuges war dunkel, löste sich aber fast vollständig in salzsäurehaltigem Wasser, was die alkaloïdische Natur desselben erwarten liess.

Ich werde für's Erste die durch Benzol aus saurer Lösung isolirte Base, mit Inbegriff also auch des krystallinischen Theiles des Petroläther-Auszuges, mit A — die durch Chloroform gewonnene mit B — dagegen die amorphe, klebrige, alkaloïdische Substanz aus dem Petroläther mit C bezeichnen.

Bevor ich die Reindarstellung und die Eigenschaften dieser Alkaloïde beschreibe, möchte ich der Vollständigkeit wegen noch einer zweiten Isolirungsmethode Erwähnung thun, obgleich ich der ersteren den Vorzug gebe.

Den oben erwähnten, sauren, syrupösen Destillationsrückstand fällte ich mit Natroncarbonat, trennte den Niederschlag von der Flüssigkeit durch Filtration und behandelte Beide mit Aether, bis derselbe nichts

mehr aufnahm. Durch Natroncarbonat wurde eine fast vollständige Fällung aller alkaloidischen Körper erzielt. Dass eben vorzugsweise alkaloidische Substanzen in den Niederschlag übergingen, konnte daraus geschlossen werden, dass derselbe fast vollständig in salzsäurehaltigem Wasser sich löste; grössere Beimengungen harzartiger Körper wären bei der Gelegenheit ungelöst zurückgeblieben. Da ferner die Ausbeute der Aether-Ausschüttelung aus dem Filtrat im Vergleich zu der aus dem Niederschlage gewonnenen eine sehr geringe war, so konnte wohl angenommen werden, dass durch dieses Fällungsmittel der weit aus grösste Theil aller alkaloidischen Stoffe abgeschieden wurde.

Der Aether-Auszug hinterliess einen gelbbraunen, dickflüssigen Rückstand, der anfangs vollständig klar, nach 24 St. aber zum grössten Theil krystallinisch erstarrt war. Ueber der Krystallmasse befand sich eine dunkelgelbe, klebrige Masse, die durch Alkohol leicht von jener getrennt werden konnte, da Erstere in der Kälte sich darin als viel schwerer löslich erwies. Der alkoholische Auszug wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand nochmals in Aether aufgenommen, aus welcher Lösung abermals krystallinische Ausscheidung erfolgte. Diese Procedur wurde so lange wiederholt, bis sich nichts krystallinisches mehr ausschied. Die gelbbraune klebrige Substanz erwies sich als identisch mit der oben aus Petroläther erhaltenen amorphen Base C und wurde mit dieser vereinigt. Die weisse Krystallmasse dagegen zeigte ein analoges



Verhalten, wie die aus Benzol erhaltene und konnte daher zu jener hinzugefügt werden.

Den in Aether unlöslichen Theil des Niederschlages behandelte ich mit Chloroform, bis dasselbe, noch etwas löste — desgleichen das Filtrat. Die Ausbeute aus dem Niederschlage war auch in diesem Falle eine entsprechend grössere, als die aus dem Filtrat. Der Rückstand des Chloroform-Auszuges erwies sich als identisch mit dem nach der ersten Methode gewonnenen Chloroform-Auszuge und wurde mit diesem vereinigt.

Reindarstellung und Eigenschaften der Basen.

1. Base A.

Unter dieser Bezeichnung verstehe ich also:

- a) das Produkt des Benzol-Auszuges aus der sauren Flüssigkeit nach der ersten Methode,
- b) den krystallinen Theil des Petroläther-Auszuges aus der alkalischen Flüssigkeit nach der ersten Methode —
- c) den krystallinen Theil des Aether-Auszuges nach der zweiten Methode.

Die Reinigung dieser Base bot keine besonderen Schwierigkeiten. Das Alkaloid erwies sich als in kaltem Alkohol bedeutend schwerer löslich als in heissem und konnte durch öfteres Umkrystallisiren aus 96° Alkohol schliesslich in vollkommen farblosen, schön ausgeprägten grossen Krystallen des monoclinen Systems, von denen einige bis 1,5 Cm. lang und 0,5 Cm. breit waren, erhalten werden.

Der schon oben erwähnte grüne Farbstoff, der in die Benzol-Lösung übergegangen war, löste sich leicht in Alkohol mit intensiv grüner Farbe, während dagegen die ätherische Lösung desselben tief purpurroth gefärbt war. Im Spectroscop betrachtet, zeigte dieser Farbstoff einen sehr schwachen Absorptionsstreifen in Gelb. In Wasser war derselbe unlöslich.

Beim wiederholten Umkrystallisiren fiel mir die intensiv gelbe Farbe auf, die den Krystallen hartnäckig anhaftete, die durch Alkohol nicht nur nicht entfernt werden konnte, sondern in den Mutterlaugen immer intensiver wurde, so dass Letztere mehr oder weniger braungelb gefärbt waren. Da dieser gelbe Farbstoff in Alkohol und Wasser ziemlich leicht — in Aether dagegen schwer löslich war, so konnte eine Trennung desselben vom Alkaloid durch Behandeln mit lauwarmem Wasser erzielt werden, worin das Alkaloid sehr schwer löslich ist, — oder auch dadurch, dass die braungelb gefärbte alkoholische Mutterlauge bei 25 ° C. vorsichtig zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser suspendirt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung war dann fast farblos, während alle färbenden Bestandtheile im Wasser blieben. Dass es sich hier um eine Zersetzung handelte, muss daraus geschlossen werden, dass die farblosen, wasserhellen Krystalle in kaltem Alkohol eine vollkommen farblose Lösung gaben, die beim gelinden Erwärmen, etwa bis 50°, vollkommen farblos blieb, bei der Siedetemperatur dagegen schon bald einen deutlichen Stich

ins Gelbe erhielt, der dann später rasch an Intensität zunahm. Die Krystalle, die aus einer solchen Lösung ausschoßen, waren teilweise wasserhell, teilweise auch gelb gefärbt, es konnten aber auf mechanischem Wege die ungefärbten von den gelben leicht getrennt werden. Auch beim längeren Aufbewahren an der Luft, besonders unter Einwirkung des Lichtes, färbten sich die anfangs vollkommen wasserhellen Krystalle bald gelb; im Vacuum dagegen erhielten sie sich länger in ihrer ursprünglichen Reinheit.

Dieses Verhalten ist besonders charakteristisch für ein Alkaloid, das Hlasiwetz und Gilm¹⁾ zuerst, dann aber E. Schmidt und Court²⁾ künstlich aus Berberin sich darstellten: das Hydroberberin.

Die genannten Forscher gewannen aus Berberin durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff das Hydroberberin, welches in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Berberin sich wesentlich unterscheidet. Dasselbe krystallisirte in farblosen Krystallen des monoclinen Systems und hatte ebenfalls die Eigenschaft beim Kochen in alkoholischer Lösung sowie auch beim Stehen an der Luft bei Lichteinwirkung allmählich sich zu zersetzen und eine gelbe Farbe anzunehmen.

Um das von mir isolirte Hydroberberin-artige Alkaloid wieder in Berberin überzuführen, kochte ich die

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. B. 2, pag. 191, 1862—63.

2) Court, Inaug.-Diss. Halle a. S. 1883.

alkoholische Lösung desselben mit einer wässrigen Chromsäure-Lösung — ein Modus der Regeneration, wie derselbe auch von obengenannten Forschern eingeschlagen worden. Die alkoholische Lösung, die braungelb gefärbt war, wurde filtrirt und eingedampft, wobei eine zu starke Erwärmung vermieden werden musste, weil sich sonst aus dem Berberin ein secundäres Zersetzungsprodukt in Gestalt eines in Alkohol unlöslichen braunen Körpers bildete. — Jod-Jodkalium brachte in der alkoholischen Lösung des gelben Körpers einen Niederschlag hervor, der aus sehr feinen, theils farblosen, theils grünlichen Nadeln bestand, eine Reaction, welche für Berberin sehr charakteristisch ist. Wurde der gelbe Stoff in starker Salzsäure gelöst und mit Chlorwasser versetzt, so trat eine Rothfärbung ein (Kluge'sche Reaction für Berberin).

Reines Berberin erwies sich indifferent gegen polarisirtes Licht. Dasselbe Verhalten charakterisirt auch den von mir isolirten gelben Körper. Das von mir isolirte, Hydroberberin-ähnliche Alkaloid gab mit Salzsäure und Chlorwasser keine Rothfärbung. Das salzsaure Salz des gelben Stoffes krystallisirte in langen, feinen, gelben Nadeln, desgleichen das salpetersaure Salz, — ein Verhalten, welches auch den betreffenden Berberin-Salzen zukommt. Eine Elementar-Analyse auszuführen, war mir wegen der geringen Menge des mir zur Verfügung stehenden Materiales nicht möglich. Ich glaube aber, dass die oben ange-

führten Reactionen und das ganze chemische Verhalten den gelben Körper als Berberin charakterisiren.

Das von genannten Forschern künstlich dargestellte Hydroberberin stimmt in wesentlichen Eigenschaften mit dem von mir aus der *Corydalis cava* gewonnenen und in dieser schon präformirten Alkaloid überein. Auf einzelne Unterschiede werde ich später aufmerksam machen.

Elementar-Analyse.

Da dieses dem Hydroberberin ähnliche Alkaloid bei 100° getrocknet nur 0.1% an Gewicht verlor, sich aber, einige Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, anfang gelb zu färben, so sah ich von längerem Trocknen ab, und unterwarf es der Elementar-Analyse, nachdem es etwa eine Woche lang im Exsiccator gestanden hatte.

Substanz.	CO ²	C	H ² O	H
1) 0.2515	= 0.656	= 71.13%	0.1604	= 7.12%
2) 0.3	= 0.786	= 71.43%	0.1900	= 7.03%
3) 0.216	= 0.557	= 70.37%	0.13225	= 6.82%
Im Mittel		70.97%		6.99%

Die Stickstoff-Analyse wurde nach der von Arnold¹⁾ modificirten Will-Varrentrap'schen Methode ausgeführt. Da das Gemisch schon, wie ein blinder Versuch ergab, für sich erhitzt etwas Ammoniak entwickelte, so erwies es sich als erforderlich, dafür eine

1) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie. B. XXIV, pag. 451.

Correctur anzubringen (für je 45.0 Grm. der Mischung 1.5 Ccm. $\frac{1}{10}$ N-Schwefelsäure).

- 1) 0.25 Grm. verbrauchten 7.5 Ccm. $\frac{1}{10}$ N-Schwefelsäure = 0.0105 Stickstoff = 4.2 %.
- 2) 0.25 Grm. verbrauchten 7.35 Ccm. $\frac{1}{10}$ N-Schwefelsäure = 0.01029 Stickstoff = 4.11 %. — Im Mittel 4.15 %.

Zur Bestimmung der Molecular-Grösse wurde das Gold- und Platinsalz dargestellt; ausserdem aber wurde dieselbe nach der Methode von Raoult und van't Hoff¹⁾ controllirt.

Hlasiwetz und Gilm stellten das Platinsalz des künstlichen Hydroberberins dar, indem sie die mit Salzsäure angesäuerte heisse alkoholische Lösung desselben mit Platinchlorid versetzten. Diese Fällungsmethode habe auch ich angewandt. Die Lösung blieb in der Hitze vollkommen klar, erst nach dem Erkalten schied sich ein körnig krystallinischer Niederschlag aus, der durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wurde. Die einzelnen Krystallindividuen waren aber nicht so deutlich ausgeprägt, dass man die Form derselben, wenn auch nur annähernd, hätte bestimmen können. Das Salz wurde zwischen Fliesspapier ausgepresst und eine Woche lang im Exsiccator getrocknet. Eine bei 100° ausgeführte Trockenbestimmung ergab einen Gewichtsverlust von 1.6%. Bei höherer Temperatur trat eine Zersetzung

1) Ostwald, Grundriss d. allg. Chem. pag. 137. 1889.

ein, indem das hellgelbe Salz eine dunkelbraune Färbung annahm.

- 1) 0.123 Grm. hinterliessen 0.022 Grm. Pt = 17.8%.
- 2) 0.239 " " 0.0425 " " = 17.7%.

Das Gold-Salz, welches von den früheren Autoren nicht dargestellt worden, wurde in analoger Weise, wie das Platin-Salz bereitet. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirte beim Erkalten das Salz in rothen, warzenförmig angeordneten Nadeln, die auf einem Filter gesammelt und mit Aether nachgewaschen wurden. Alkohol eignet sich hier nicht zum Nachspülen, da das Salz dadurch zersetzt wird und einen Verlust an Gold erleidet. So erhielt ich z. B. aus einem solchem Salz im Mittel nur 17.71% Gold.

0.347 Grm. hinterliessen 0.0990 Grm. Gold = 28.54%.

Bei einem neuen Versuch wurde das Alkaloid in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Goldchlorid im Ueberschuss gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wurde sofort abfiltrirt, nachgewaschen und über Schwefelsäure und Aetzkalk 2 Tage lang getrocknet. Bei 100° erlitt das Salz einen Gewichtsverlust von 1.2%.

- 1) 0.314 Grm. hinterliessen 0.079 Grm. Au = 25.1%.
- 2) 0.312 " " 0.081 " " = 25.9%.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse dieses Gold-Salzes sei noch erwähnt, dass dasselbe, in wässriger Lösung gekocht, reducirt wird. In Aether ist es unlöslich, desgleichen in Benzol; in kaltem Alkohol schwer löslich, in heissem Chloroform löslich.

Die oben erwähnte Raoult-van't Hoff'sche Methode der Bestimmung der Moleculargrösse beruht bekanntlich darauf, dass durch den in einem Lösungsmittel gelösten Körper eine Gefrierpunkts-Erniedrigung des Lösungsmittels herbeigeführt wird. Was die Ausführung des Versuches anlangt, so ist derselbe in dem oben citirten Ostwald'schen Werk so ausführlich beschrieben, dass von einer Wiedergabe hier abgesehen werden kann. Als Lösungsmittel benutzte ich Benzol. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$m = \frac{r \cdot p}{\Delta \cdot g}$$

wo m = das gesuchte Moleculargewicht bedeutet,

r = eine Constante, die für Benzol speciell den Werth 5300 hat.

p = Gewicht des Körpers in Grammen, dessen Moleculargewicht bestimmt werden soll.

Δ = Differenz der Gefrierpunkte des reinen Lösungsmittels und desselben, nachdem p Gewichtstheile des Körpers darin gelöst waren.

g = Gewicht des Lösungsmittels (Benzol) in Grammen.

Setze ich in die Formel die gefundenen Zahlenwerthe ein, so erhalten wir

$$m = \frac{5300 \cdot 0.3675}{0.23 \cdot 26.0} = 336.$$

Auch dieser Werth ist möglicherweise um einige Einheiten zu klein gefunden worden, da durch einen kleinen Beobachtungsfehler im Nenner schon relativ

bedeutende Differenzen hervorgerufen werden — dann aber deswegen, weil Benzol sehr leicht Feuchtigkeit aus der Atmosphäre absorbiert, und sein Gefrierpunkt dadurch eine Erniedrigung erleidet. Nach 4 maliger Wiederholung des Experiments betrug die Differenz des Gefrierpunkts z. B. schon $0,24^{\circ}$, entsprechend einem Moleculargewicht 310.

Der besseren Uebersicht halber stelle ich die von Hlasiwetz und Gilm und Court für Hydroberberin erhaltenen Resultate den meinigen zur Seite:

Hlasiwetz u.

Gilm. im Mittel:	Court im Mittel:	Adermann. im Mittel:
C. 70.65 %	70.61 %	70.97 [= 6 = 20]
H. 6.50 „	6.25 „	6.99 [= 7 = 23]
N. 4.14 „		4.15 [= 0.8 = 1]
O. 18.71 „		17.89 [= 1.12 = 3.7]
100.00		100.00

Die Formel $C^{20}H^{23}NO^4$, Mol.-Gewicht 341, verlangt in Procenten:

	gefunden:
C. 70,38	70.97
H. 6.75	6.99
N. 4.11	4.15
O. 18.76	17.89
100.00	100.00

Hlasiwetz und Gilm, und Court haben für das künstliche Hydroberberin die Formel $C^{20}H^{21}NO^4$ aufgestellt.

Die beiden erstgenannten Forscher erhielten aus ihrem Platinsalz 18.14 % Pt.

Das von mir dargestellte Platinsalz von der Formel $2(C^{20}H^{23}NO^4, HCl) + PtCl^4$ verlangt 18.04 % Pt. — gefunden wurden von mir 17.75 %, einem Moleculargewicht von 347 entsprechend.

Das Goldsalz, $C^{20}H^{23}NO^4HCl, AuCl^3$, verlangt 28.92 % Au, — gefunden wurde in einem Falle, wo wahrscheinlich eine Zersetzung vorlag 17.71 % Au, — aus dem in wässriger Lösung gefällten Salz 25.15 % Au, entsprechend einem Mol.-Gewicht 442, — endlich aus dem aus alkoholischer Lösung gefällten, mit Aether nachgewaschenen Salz 28.54 %, entsprechend einem Mol.-Gew. 351. Durch die Raoult van't Hoff'sche Methode der Gefrierpunktserniedrigung wurde endlich der Werth 336 erlangt.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass das Moleculargewicht nicht verdoppelt zu werden braucht.

Vergleichen wir die von den früheren Forschern für Hydroberberin aufgestellten Formeln mit den Meinen, so erweist sich, dass ich nur einen etwas grösseren Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt gefunden habe. Es ist wohl sehr leicht möglich, dass die von mir isolirte Base ein Isomeres des Hydroberberins repräsentirt, und eine andere Molecular-Structur besitzt. Denn die später zu erwähnenden Unterschiede lassen mich an einer Identität vorläufig zweifeln.

Bei der Darstellung des salzsauren Hydroberberins beobachteten Hlasiwetz und Gilm, dass,

nachdem das Alkaloïd in salzsäurehaltigem Wasser gelöst worden, dasselbe nicht sogleich auskrystallisirte, sondern zu einer Gallertmasse erstarrte, aus welcher erst nach einiger Zeit sich Krystalle in Form dreiseitiger Blättchen ausschieden.

Ganz dasselbe Verhalten zeigte auch das von mir isolirte Alkaloïd. War die Lösung nicht sehr concentrirt, so behielt sie eine mehr oder weniger syrupöse Consistenz; die dreiseitigen tafelförmigen Krystalle, die ich aus derartigen Lösungen erst nach 4 bis 6 Wochen erhielt, waren sehr gut ausgebildet, und massen einige bis 1.5 Cm. in Durchmesser. Im Exsiccator verwitterten sie bald und nahmen ein porcellanartiges Aussehen an. Wurden diese Krystalle nachträglich aus Wasser wieder umkrystallisirt, so erfolgte die krystallinische Ausscheidung sehr bald jedoch in viel kleineren Formen.

0.137 Grm. des salzsauren Salzes verloren bei 110° getrocknet 0.006 Grm. an Gewicht = 4.37 %. $C^{20}H^{23}NO^4HCl + 1 \text{ aq.}$ verlangt 4.55 %.

0.633 Grm. des salzsauren Salzes gaben 0.2155 AgCl = 0.0536 Cl = 8.4 %; $C^{20}H^{23}NO^4HCl + 1 \text{ aq.}$ verlangt 8.9 % Cl.

Das schwefelsaure Salz, dargestellt durch Lösen des Alkaloïdes in verdünnter Schwefelsäure, krystallisirte sehr schwer; es erstarrte gallertig, ohne dass sich später aus der Gallertmasse Krystalle ausschieden. Krystallinisch aber konnte es erhalten werden

durch Fällung des salzsauren Salzes mit schwefelsaurem Natron.

Hlasiwetz und Gilm hatten das Sulfat des künstlichen Hydroberberins, und zwar in mehrfachen Verbindungsformen, krystallinisch erhalten.

Das salpetersaure Salz konnte nur schwierig durch Lösen des Alkaloides in der verdünnten Säure erhalten werden, weil sehr leicht eine Oxydation des hydroberberinartigen Körpers zu Berberin dabei vor sich ging. Wohl aber konnte es leicht durch Fällung des Sulfates durch Salpeter gewonnen werden. Ich erhielt dasselbe in körnig krystallinischer Form, während Hlasiwetz und Gilm das salpetersaure Hydroberberin auf analoge Weise dargestellt in Form von irisirenden Blättchen erhielten.

Das jodwasserstoffsäure Salz, durch Fällung des Sulfates mit Jodkalium dargestellt, erwies sich als sehr schwer löslich in Wasser und färbte sich allmählich gelb.

Ein ähnliches Verhalten wies auch das von Hlasiwetz und Gilm dargestellte jodwasserstoffsäure Hydroberberin auf.

Letztere Salze konnte ich leider nicht in solchen Quantitäten darstellen, um sie einer Analyse zu unterwerfen; auch musste von einer Bereitung des bromwasserstoffsäuren Salzes abgesehen werden.

Bromsubstitutionsprodukte dagegen wurden auf zweierlei Weise dargestellt.

Zunächst wurde das Alkaloïd in Alkohol durch Erwärmen gelöst, mit Brom versetzt und dann bis zum Erkalten mit einem Glasstabe gerührt. Es schied sich allmählich ein gelber, amorpher Niederschlag aus, der, auf's Filter gebracht, so lange mit kaltem Alkohol nachgewaschen wurde, bis der abfließende Alkohol mit Silbernitrat nur eine sehr geringe Opalescenz gab. Das Bromderivat wurde 3 Tage über Schwefelsäure und Aetzkalk aufbewahrt und dann bei 50° getrocknet. Bei dieser Temperatur verlor die Verbindung 0.51 % an Gewicht, ohne in der Farbe eine Veränderung zu erleiden. Von 65° an aber trat unter starker Bräunung eine Zersetzung ein.

Die Brombestimmung wurde nach der Volhard'schen Methode ausgeführt, indem die Verbindung mit dem 40-fachen Gewicht eines Gemisches bestehend aus Soda und Salpeter geglüht, in Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure angesäuert, die frei werdende salpetrige Säure durch Kochen entfernt, mit $\frac{1}{10}$ N-Silberlösung im Ueberschuss versetzt und mit Rhodankalium der Ueberschuss zurücktitriert wurde. 0.1 Grm. verbrauchten im Mittel 6.7 Ccm. $\frac{1}{10}$ N-Silberlösung = 0.0536 Brom = 53.6 %.

Eine Pentabromverbindung, $C^{20}H^{18}Br^5NO^4$, verlangt 54.3 % Brom — eine Tetrabromverbindung 48.5 % — eine Tribromverbindung 41.38 %.

Es ist somit wahrscheinlich, dass hier eine Pentabromverbindung vorlag.

Eine zweite Bromverbindung stellte ich mir durch Fällung aus wässriger Lösung dar. Das Alkaloïd

wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und mit Bromwasser so lange versetzt, als noch durch dasselbe eine Fällung hervorgebracht wurde. Der hellgelbe Niederschlag wurde abfiltrirt und 3 Tage im Exsiccator aufbewahrt.

Diese Verbindung verlor, bei 75° getrocknet, 2.60% an Gewicht, ohne dass eine Veränderung in der Farbe eintrat, die auf eine Zersetzung hätte schliessen lassen. Eine dunklere Färbung und Bräunung, mithin Zersetzung, trat ein bei einer Steigerung der Temperatur auf 100° , wobei zugleich ein Gewichtsverlust von 8.31% stattfand.

Auch hier wurde die Bromverbindung nach der oben erwähnten Volhard'schen Methode analysirt und zwar verlangten 0.106 Grm. der Verbindung 5.28 Ccm. $\frac{1}{10}$ N-Silberlösung = 0.04224 Brom = 42.24%.

Es ist möglich, dass die aus wässriger Lösung gefällte Bromverbindung ein Tribromderivat war, da letztere 41,38% Brom aufweisen müsste.

Die Bromprodukte waren leicht löslich in Chloroform, schwer dagegen in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Eine Jodäthylverbindung wurde erhalten, indem eine alkoholische Lösung des Alkaloides mit Jodäthyl versetzt, 4 Stunden lang in einem zugeschmolzenen Glasrohre im Dampfbade erhitzt wurde. Nach dem Erkalten hatte sich der Inhalt der Glasröhre in 2 Schichten getheilt. Die specifisch schwerere, sehr

schwach gelb gefärbte, aus Alkohol und unzersetztem Jodäthyl bestehende, übertraf an Volum eine darüber liegende, dunkelbraune, dickflüssige Schicht mindestens um das 6fache. Die hellere Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten nur einige wenige aus hellgelben, zarten Nadeln bestehende Drusen.

Die braune, specifisch leichtere Schicht wurde in Alkohol aufgenommen und zum Verdunsten gestellt. Nach 24 Stunden schieden sich aus derselben hellgelbe Krystalle aus, die von einer darüberliegenden, dickflüssigen, braunen amorphen Masse theils mechanisch, theils durch Abspülen mit Alkohol getrennt werden konnte. Durch oftmals wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurden die Krystalle gereinigt, die schliesslich nur noch eine schwache lichtgelbe Färbung beibehielten und, unter dem Mikroskop betrachtet, als aus rhomb. Prismen bestehend sich erwiesen. Die Einzel-Krystalle waren, unter dem Mikroskop betrachtet, fast wasserhell. Die Krystalle waren schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Das beste Lösungsmittel war siedender 96° Alkohol, aus welchem sich die Verbindung in strahlich gruppirten Nadeln ausschied. Dieselben erwiesen sich als sehr widerstandsfähig gegen Hitzegrade, indem erst bei 160° eine dunklere Färbung eintrat; bei 169° schmolzen sie um dann bei ca. 200° zu verkohlen.

Die Jod-Bestimmung wurde sowohl nach der Volhard'schen Methode, als auch gewichtsanalytisch ausgeführt.

- 1) 0.161 Grm. [verbrauchten 3.15 Ccm. $\frac{1}{10}$ N-Silbernitrat = 0.04005 Jod = 24.84 %.
- 2) 0.106 Grm. ergaben 0.051 Jodsilber = 0.0276 Jod = 26.04 % Jod.

Im Mittel: 25.44 % Jod.

$C^{20}H^{23}NO^4C^2H^5J$ verlangt 25.55 % Jod.

Es kann daraus geschlossen werden, dass das hydroberberinartige Alkaloid eine tertiäre Base ist.

Mit den von Hlasiwetz und Gilm und Court veröffentlichten Resultaten stimmen die Meinigen sehr gut überein. Die Ersteren fanden 25.14 % Jod, der Letztere im Mittel 25.63 % Jod.

Der Schmelzpunkt der reinen Base A liegt, im Quecksilberbade bestimmt, bei 138°. Bei dieser Temperatur schmilzt das Alkaloid zu einer hellgelben Flüssigkeit, die sich bei 180° braun färbt, bei 202° theerfarbig wird und dann verkohlt. Im Luftbade tritt schon bei 100° eine Gelbfärbung ein, bei 112° schmilzt die Masse um bei 198° ganz undurchsichtig zu werden.

Court hat den Schmelzpunkt des Hydroberberins bei 160° gefunden.

Der von mir aus der *Corydalis cava* abgeschiedene Hydroberberin-artige Körper ist optisch activ, und zwar lenkt eine 1 % alkoholische (99°) Lösung der reinen Base den polarisirten Lichtstrahl um 4° 73'— die des salzsauren Salzes in alkoholischer Lösung um 4° 09' und die des salzsauren Salzes in wässriger Lösung um 4° 36' nach rechts.

Daraus berechnet sich der Drehungswinkel nach der Formel

$$[\alpha] D = \frac{100 \alpha}{L d P},$$

worin $[\alpha] D$ das specif. Drehungsvermögen bedeutet,

α = den gefundenen Ablenkungswinkel,

P = die Menge des Stoffes in Grammen, die in 100 Grm. gelöst sind,

L = die Länge der polarisirten Flüssigkeitsschicht in Decimetern,

d = spezifisches Gewicht der Lösungen (alkohol. Lösung = 0,796, wässrige = 1.0 gesetzt).

Setzen wir die Werthe in die Formel, so erhalten wir:

$$[\alpha] D = \frac{100 \times 4.73}{2 \times 0.796} = + 297.1 \text{ für alkohol.}$$

Lösung der reinen Base, + 256.8 für das salzsaure Salz in alkoholischer Lösung und + 218 für das salzsaure Salz in wässriger Lösung.

Wegen Mangel an Material konnte ich das optische Verhalten dieses Alkaloïdes bei verschiedenen Concentrationen und in verschiedenen Lösungsmitteln nicht weiter beobachten, und kann daher die hier mitgetheilten Resultate nicht als endgültige betrachten.

Es lag nahe auch das künstlich dargestellte Hydroberberin, welches ich mir nach der von E. Schmidt und Court veröffentlichten Vorschrift bereitete, auf sein optisches Verhalten zu prüfen, da ich aus der

mir zugänglichen Litteratur keine darauf bezüglichen Angaben gefunden habe.

Dasselbe erwies sich in einer $\frac{1}{2}$ -procent. alkohol. Lösung als optisch inactiv.

Das von mir isolirte Alkaloïd A löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol; ferner löst sich 1 Theil desselben in 100 Theilen Alkohol von 96°, in 28 Theilen Aether officin. (sp. G. 0.782), in 320 Theilen Petroläther, in 4792 Theilen Wasser und in 35 Theilen Aether absol. (spec. Gewicht 0.72).

Charakteristische Farbenreactionen hat dieses Alkaloïd nicht aufzuweisen. Froede's Reagens bringt eine sehr schwache, schnell vorübergehende Grünfärbung hervor, Vanadinschwefelsäure, conc. Schwefelsäure sind ohne jede Einwirkung. Dass Oxydationsmittel unter Zersetzung des Alkaloïdes eine gelbrothe Färbung hervorbringen, ist schon oben erwähnt. Auch Salzsäure und Chlorwasser bringen, wie schon erwähnt, keine Rothfärbung hervor, während diese Reaction bei reinem Berberin eintritt.

Reindarstellung und Eigenschaften der Base B.

Unter der Base B. verstehe ich also die nach der ersten und zweiten Methode durch Chloroform erhaltenen Produkte aus den Niederschlägen und den von denselben durch Filtration getrennten Flüssigkeiten, nachdem diese durch die andern Lösungsmittel, wie Benzol, Petroläther resp. Aether erschöpft waren.

Der Rückstand der Chloroform-Auszüge bestand aus einer schwarzbraunen Masse, welche sich in salzsäurehaltigem Wasser fast vollkommen löste, was die alkalöidische Natur desselben auch erwarten liess. Diese Lösung war in dünner Schicht gelbbraun gefärbt.

Da in Anbetracht der gelben Farbe der Wurzel die Möglichkeit, dass in derselben Berberin enthalten sein könnte, vorhanden war, dieses aber in Hinsicht seiner Löslichkeitsverhältnisse am leichtesten von Chloroform aus alkalischer Lösung aufgenommen wird, so musste in den Chloroform-Auszügen dieses Alkalöid nachgewiesen werden können. In der That erhielt ich in den Chloroform-Rückständen alle die für Berberin oben unter Base A mitgetheilten Reaktionen.

Neben dem Berberin aber enthielt der Chloroform-Auszug noch in relativ grösserer Menge ein zweites Alkalöid — die Base B.

Aus der salzsauren Lösung des Auszuges hatten sich schon nach 24 Stunden Krystalle des salzsauren Salzes ausgeschieden, die von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Wasser nachgewaschen wurden. Um die Base in Freiheit zu setzen, fällte ich die salzsaure Lösung mit Natroncarbonat, und schüttelte abermals mit Chloroform aus. Ein Versuch, Aether statt Chloroform anzuwenden schlug fehl, da das Alkalöid in Aether sich als schwer löslich erwies.

Benzol gab schon bessere Resultate, obschon das Alkalöid auch darin immerhin schwerer löslich war,

als in Chloroform. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Chloroform war ich jedoch nicht im Stande ein tadelloses Präparat zu erhalten, weil das Chloroform immer wieder die Verunreinigung mit in Lösung brachte. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, eine Operation, die ich bei Base A mit gutem Erfolg anwenden konnte, war ich ebenfalls nicht im Stande, befriedigende Resultate zu erzielen, da die Krystalle aus der alkoholischen Lösung immer einen bräunlichen Ton beibehielten.

Zu einem bessern Resultat aber gelangte ich dadurch, dass ich das Alkaloid mit 96° Alkohol verrieb: der braune Farbstoff löste sich fast vollständig in Alkohol neben einer geringen Menge des Alkaloïdes, während der grössere Theil desselben in einer wesentlich reineren Gestalt zurückblieb. Derselbe wurde jetzt in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Natroncarbonat alkalisch gemacht und die freie Base in Benzol aufgenommen, da letzteres die Alkaloïde in einer sehr reinen Form in Lösung bringt. Diese Operation wurde, nachdem das Benzol verdunstet, noch einige Mal wiederholt.

Ich erhielt die Base aus der Benzol-Lösung in langen, seidenglänzenden, weichen Nadeln, die sehr locker waren und im Aussehen sehr an Coffein erinnerten. Dieses Alkaloid hat reducirende Eigenschaften und zersetzt sich in Berührung mit alkalischen Flüssigkeiten, besonders leicht bei Lichtzutritt, indem es dabei eine graugrüne Farbe annimmt. Es

ist daher dringend geboten, dasselbe vor Licht geschützt aufzubewahren und bei der Fällung mit Natroncarbonat sofort mit dem betreffenden Lösungsmittel, sei es Chloroform oder Benzol, auszuschütteln. Hier sei noch erwähnt, dass Benzol aus saurer Lösung dieses Alkaloid nicht aufnahm.

Die Elementar-Analyse wurde mit dem bei 100° getrockneten Alkaloid ausgeführt.

Subst.	C ² O	C	H ² O	H
1. 0.2 Grm. =	0.53	= 72.25 %;	0.10825	= 6.01 %
2. 0.2 Grm. =	0.535	= 72.95 %;	0.1055	= 5.86 %
Im Mittel 72.60 %;				5.93 %.

Die Stickstoff-Analyse wurde nach der schon oben erwähnten Methode ausgeführt. Da ich leider nicht mehr Material zur Verfügung hatte, so konnte ich nur eine Bestimmung machen.

0.2 Grm. verbrauchten 6.0 Cbcm. $\frac{1}{10}$ N-Schwefelsäure
= 0.0084 N = 4.2 %.

Die Moleculargrösse wurde aus dem Platin- und Goldsalze bestimmt. Die Methode der Gefrierpunktserniedrigung konnte ich wegen Mangel an Material nicht ausführen.

Das Alkaloid wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Platinchlorid im geringen Ueberschuss versetzt. Der hellgelbe Niederschlag wurde 3 Tage lang im Exsiccator aufbewahrt, bei 110° getrocknet, wobei das Salz 7.7 % an Gewicht verlor, ohne eine Aenderung in der Farbe zu erleiden, und dann gegläht. 0.37875 Grm. hinterliessen 0.065 Grm. Platin = 17.16 %.

Das Goldsalz, auf analoge Weise dargestellt, war, gleich dem Platinsalz, amorph und konnte auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht krystallinisch erhalten werden.

0.5245 Grm. hinterliessen 0.146 Grm. Gold = 27.83 %.

Die Formel:

$C^{20}H^{21}NO^4$ $C^{21}H^{21}NO^4$ $C^{22}H^{21}NO^4$
 Mol.-Gew. 339, Mol.-Gew. 351, Mol.-Gew. 363,

verlangt in Procent:			gefunden:
C. 70.80	71.80	72.73	72.60
H. 6.20	5.98	5.78	5.93
N. 4.13	3.98	3.85	4.20
O. 18.87	18.24	17.64	17.27
100.00	100.00	100.00	100.00

Die Formel $C^{22}H^{21}NO^4$, der ich vorläufig den Vorzug gebe, verlangt im Goldsalz, $C^{22}H^{21}NO^4$, HCl , $AuCl^3$, 27.99% Au — gefunden wurden 27.83%, entsprechend einem Mol.-Gew. 366.

Die Formel 2 ($C^{22}H^{21}NO^4HCl$) + $PtCl^4$ verlangt 17.23% Pt — gefunden wurden 17.16%, entsprechend einem Mol.-Gew. 366.

Die Bromverbindung wurde in der Weise dargestellt, dass das Alkaloid in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, so lange mit Bromwasser versetzt wurde, als dasselbe noch eine Fällung hervorrief. Der hellgelbe amorphe Niederschlag wurde auf dem Filter angesammelt, nachgewaschen, 3 Tage im Exsiccator aufbewahrt, wobei der Geruch nach Brom immer noch

vorhanden war und bei 50° getrocknet. Bei dieser Temperatur verlor die Verbindung 6.3% an Gewicht, ohne dass eine Aenderung in der Farbe eingetreten wäre. Bei 70—75° trat Bräunung ein, bis der Gewichtsverlust bei 100° schon 14.5% betrug.

Das Bromderivat war löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether, in Chloroform schwer löslich.

Das Brom wurde in der beim ersten Alkaloid beschriebenen Weise gewichtsanalytisch bestimmt. 0.2 Grm. gaben im Mittel 0.2162 Grm. Bromsilber = 0.0924 Brom = 46.2%.

Die Tetrabromverbindung verlangt 47.12% Brom.

„ Tri	„	„	40.00%	„
„ Di	„	„	30.71%	„

Das Bromderivat dürfte demnach als ein Tetrabromverbindung anzusehen sein.

Der Schmelzpunkt dieses Alkaloides liegt bei 163° (Schmelzpunkt des Hydroberberins nach Court = 160°); bei 206° tritt Verkohlung ein.

Dieses Alkaloid ist ebenfalls optisch activ, und zwar dreht eine 1/2-procentige Lösung des salzsauren Salzes den polarisirten Lichtstrahl in einer 2 Decimeter dicken Schicht bei einer Temperatur von 37° C. um 1° 44' nach rechts. Daraus berechnet sich nach der auf pag. 30 aufgestellten Formel das specifische Drehungsvermögen für Natronlicht (α) $D = + 72^\circ$.

Auch diesen Werth betrachte ich als vorläufigen, da ich Versuche bei verschiedenen Concentrationen

nicht habe anstellen können. Die erhöhte Temperatur wurde angewandt, um das Salz in Lösung zu erhalten.

Was die Löslichkeitsverhältnisse anlangt, so differiren die Alkaloïde A und B wesentlich unter einander. Ein Theil der Base B erfordert zur Lösung: Aether offic. (sp. Gewicht 0.782) 198 Theile, Aether absol. (sp. Gewicht 0.72) 338 Theile, Alkohol von 96° 150 Theile, Benzol 45.5 Theile und Wasser 7064 Theile.

Das salzsaure Salz krystallisirt sehr leicht in feinen seidenglänzenden, langen Nadeln aus verdünnten Lösungen — körnig krystallinisch aus concentrirten dagegen.

Die Lösungen der Salze schmecken intensiv bitter, während die reine Base geschmacklos ist.

Auch das schwefelsaure und essigsaure Salz krystallisiren leicht. Leider konnte ich die Salze nicht in so grosser Quantität darstellen, um sie analysiren zu können.

Sehr charakteristisch für dieses Alkaloïd sind die mit verschiedenen Reagentien hervorgerufenen Farbenreaktionen:

conc. Schwefelsäure färbt in der Kälte anfangs gelblich, nach 5—10 Min. aber färbt sich die Lösung prachtvoll violett; noch schneller tritt diese Farbenreaktion ein beim leichten Erwärmen. Erdmann's Reagens färbt braunroth. Froede's Reagens färbt intensiv violett. Vanadinschwefelsäure (monohydrat)

violett, später rothviolett werdend — das bihydrat dagegen grün mit rothvioletten Streifen. Selenschwefelsäure beim Erwärmen hellviolett. Conc. Schwefelsäure mit Salpeter blauviolett; conc. Schwefelsäure mit Kalium bichromat violett, der Strychnin-Reaktion nicht unähnlich. Der Unterschied liegt aber darin, dass die Strychnin-Reaktion mehr in's Röthliche spielt und schneller vorübergeht, während die erstere blauviolett ist und längere Zeit andauert.

Löst man einige Krystalle des Alkaloides in 10 Tropfen conc. Salzsäure und überschichtet die Lösung mit einigen Tropfen Chlorwasser, so tritt an der Berührungsstelle eine prachtvoll rothgefärbte Zone auf. Beim Umschütteln färbt sich die ganze Flüssigkeit schön kirschroth, um beim weiteren Zusatz von Chlorwasser gelb zu werden.

Jod-Jodkalium bringt keine Fällung hervor; die Lösung färbt sich grün.

Die alkohol. Lösung mit einigen Tropfen conc. HNO_3 versetzt, färbt sich beim Kochen schwach gelblich, während die alkohol. Lösung des Alkaloides A unter gleichen Bedingungen sich braunroth färbt.

Ich möchte vorläufig dieser Base den Namen Corydalin belassen, möchte aber hierbei noch erwähnen, dass sie im chemischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem von Reichwald ¹⁾ beschriebenen Fumarin hat.

1) Reichwald, Inaug.-Diss. Dorpat. 1888.

Was mich abhält das Corydalin für identisch mit Fumarin zu halten, ist, abgesehen von kleinen Abweichungen in der Formel (Fumarin nach Reichwald $C^2H^{10}NO^4$), den Löslichkeitsverhältnissen und einigen Farbenreaktionen, dass Fumarin, wie Reichwald nachgewiesen, optisch inactiv ist, während das Corydalin, wie schon oben mitgetheilt, optisch activ ist.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass Corydalin und Fumarin zu einander in sehr nahen Beziehungen stehen, die aufzudecken aber späteren Forschungen vorbehalten bleiben.

Nachfolgend die Löslichkeitsverhältnisse und einige Farbenreaktionen des Fumarins.

Fumarin braucht zur Lösung 78.68 Benzol. 690.19 Aether officinal. (sp. Gewicht 0.782), 822.9 Aether absol. (sp. Gewicht 0.72), 928.95 Alkohol von 99°, 839.63 Alkohol von 90, 12226 Wasser.

Conc. Schwefelsäure färbt das Fumarin prachtvoll violett. Erdmanns Reagens gelb-grün dann violett. Froede's Reagens sofort violett, dann grün. Vana-dinschwefelsäure intensiv smaragdgrün. Selenschwefelsäure hellviolett. Schwefelsäure und Salpeter grün-violett zuletzt gelb, Schwefelsäure und Kaliumbichromat bringt eine der Strychninreaktion ähnliche Färbung hervor.

Einige Notizen über die Base C.

Unter der Base C verstehe ich den nach der 1. und 2. Methode aus Petroläther resp. Aether erhaltenen amorphen, terpentinartigen Körper. Es ist mir auf keine Weise gelungen, denselben fest zu erhalten oder in eine krystallinische Verbindung überzuführen. Bei Behandlung mit Aether hinterblieb ein brauner, amorpher Körper, der Berberinreaktionen gab, nicht klebrig war und wahrscheinlich stark verunreinigtes Berberin repräsentierte. Picrinsäure und Kaliumkadmiumjodid fällten die salzsaure Lösung amorph, ebenso Phosphormolybdänsäure. Kaliumwismuthjodid fällte ziegelroth, ebenfalls amorph. Jodjodkalium giebt einen braunen, amorphen Niederschlag. Dass durch das letzte Reagens die für Berberin so charakteristische Fällung in feinen Nadeln ausblieb, war jedenfalls durch die Anwesenheit fremder verunreinigender Körper bedingt. In concentrirter Salzsäure gelöst und mit Chlorwasser versetzt (Kluge'sche Reaktion), trat eine intensive Rothfärbung ein.

Der ätherische Auszug behielt dagegen die frühere klebrige Consistenz, löste sich in der Hitze in Salzsäure um beim Erkalten zum Theil wieder amorph herauszufallen. Gegen Gruppenreagentien wies dieser Körper ganz das schon oben geschilderte Verhalten auf. Mayer's Lösung gab einen weissen voluminösen Niederschlag, der amorph war. In Alkohol, Benzol und

Chloroform sind beide Körper leicht löslich, theilweise auch in Petroläther.

Die salzsauren Lösungen der beiden Körper färben sich mit Froede's Reagens smaragdgrün, schnell dunkelgrün und endlich violett werdend; Vanadinschwefelsäure färbt schön blauviolett.

Der alkalöidische Körper für sich färbt sich mit Froede's Reagens zuerst braun, nach einiger Zeit olivengrün werdend. Mit conc. Schwefelsäure angerührt und einigen Körnchen Salpeter versetzt, trat der Geruch des Bittermandelöls auf. Die Ausbeute an diesen Stoffen war eine so geringe, dass sich leider keine Versuche, dieselben näher zu charakterisiren, anstellen liessen.

Ueber Vorkommen des Berberins *Corydalis cava*.

Bei Gelegenheit der Besprechung der Base B hatte ich schon darauf hingewiesen, dass es mir gelungen war in den Chloroform-Rückständen Berberin nachzuweisen. Es könnte hier aber die Frage aufgeworfen werden, ob sich das Berberin schon präformirt in der Wurzel vorgefunden, oder ob es sich erst nachträglich als Zersetzungsprodukt aus dem Hydroberberin-artigen Körper abgespalten hätte. Die gelbe Farbe der Wurzelknollen, die ich auch Gelegenheit hatte in frischem Zustande an einigen mir durch die Güte des Herrn Prof. Russow aus dem hiesigen botanischen Garten überlassenen Exemplaren, zu beobachten, sprechen für die erste Anschauung, wenngleich auch andererseits nicht geleugnet werden kann, dass sich bei der Darstellung einiges Berberin aus dem Hydroberberin-artigen Körper abgespalten haben mag.

Thesen.

1. Das früher in der Litteratur erwähnte Corydalin ist kein einheitlicher Körper gewesen.
 2. Dem aus Berberin dargestellten, optisch inactiven Hydroberberin dürften links und rechts drehende Modificationen zur Seite stehen.
 3. Das von Classen befürwortete Verfahren, die wasserlösliche und zurückgegangene Phosphorsäure durch Anwendung von Essigsäure in einer Operation zu bestimmen, verdient der Einfachheit wegen grössere Beachtung.
 4. Für narcotische Tincturen und Extracte müsste ein Normal-Alkaloidgehalt vorgeschrieben werden.
 5. Die Methode der Gefrierpunkterniedrigung zur Bestimmung der Moleculargrösse dürfte, mit den entsprechenden Cautelen angewandt, die andern Methoden an Genauigkeit und praktischer Ausführbarkeit übertreffen.
 6. Die Anwendung des Erdmann'schen Schwimmers bei Titrationsen sollte vermieden werden.
-



15937