

sauren Salzen nicht angegeben ist). Drei essigsäure Salze sind allerdings auch noch in einer wasserärmeren Form bekannt (Sr, Ba, Cu).

Da nach den vorliegenden spärlichen Angaben ein ähnliches Verhältnis bei den Salzen der ungesättigten Fettsäuren zu beobachten ist, suche ich zur Zeit die Erklärung dieser Thatsache in einer Anhäufung von Wasserstoffatomen in unmittelbarer Nähe der Karboxylgruppe.

Worms, Ende November.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

39. Über Berberisalkaloide.¹

(Sechste Mitteilung.)

Beiträge zur Kenntnis der Alkaloide von *Berberis aquifolium* und *Berberis vulgaris*.

Von Dr. C. Rüdel aus Kiel.

Vorliegende Arbeit, welche ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. E. Schmidt unternahm, hat in erster Linie den Zweck, die Zusammensetzung der Alkaloide aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* Nutt. festzustellen. In zweiter Linie sollte nachgewiesen werden, ob dieselben mit den in der Wurzel von *Berberis vulgaris* vorkommenden Alkaloiden identisch sind oder nicht. Zu letzterem Zwecke war es nötig, die Alkaloide auch aus dieser Wurzel darzustellen und näher zu untersuchen. Es schien dies umsomehr erforderlich zu sein, als die Arbeiten, welche bis jetzt hierüber vorliegen, in ihren Resultaten untereinander nicht übereinstimmen, ja sogar die am meisten Aufschluß gewährenden noch zwischen zwei verschiedenen Formeln schwankt.

Über die Bestandteile der Wurzel von *Berberis vulgaris* liegen Arbeiten vor von Wacker und von Hesse, sowie von Stubbe,² der jedoch nur das Platinsalz des Oxykanthins, und zwar aus dem käuf-

¹ Vergl. dieses Archiv 1887, 141; 1888, 329; 1890, 49, 217 und 596.

² Inaug.-Dissert. Marburg 1890.

lichen Präparate, dargestellt hat. Wacker¹ isolierte aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* außer dem Berberin nur ein Alkaloid, welches er durch Füllen aus den Mutterlaugen der Berberindarstellung gewann und als Oxyakanthin bezeichnete. Erst Hesse² wies nach, daß sich aus dem durch Natriumkarbonat hervorgerufenen Niederschlage zwei Alkaloide isolieren lassen, und zwar das eine durch Sättigen des in Schwefelsäure gelösten Niederschlages mittels Natriumsulfat, das andere aus der Mutterlauge dieses Alkaloides durch Zusatz von Natriumnitrat. Die aus dem ersten Niederschlage gewonnene Base nennt Hesse Oxyakanthin, während er die andere mit dem Namen Berbamin bezeichnet.

Für das Oxyakanthin stellte Wacker die Formel $C_{32}H_{23}NO_{11} + HO(C=6)$, Hesse dagegen auf Grund seiner ersten Untersuchungen die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ auf; nach den später ausgeführten Analysen entschloß sich jedoch dieser Forscher, die für das Berbamin gefundene Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ auch für die erstere Base zu acceptieren.

Über die Alkaloide der Wurzel von *Berberis aquifolium* finden sich ebenfalls nur wenige Angaben in der Litteratur vor, nämlich eine kurze Bemerkung von Parsons³ und eine Arbeit von Jungk⁴. Beide Forscher konstatieren, außer Berberin, nur das Vorhandensein eines Alkaloides, welches sie gleichfalls als Oxyakanthin bezeichneten. Außer diesen Notizen liegt eine eingehendere Arbeit von Stubbe⁵ vor, welcher nachwies, daß sich auch aus dieser Wurzel mittelst der von Hesse angegebenen Methode, außer Berberin, zwei weitere Alkaloide isolieren lassen. Für die nachstehenden Versuche kann somit nur die letztgenannte Arbeit in Betracht kommen, da die früheren Beobachter, wie aus der bezüglichen Bereitungsweise hervorgeht, nur ein Gemenge von beiden Alkaloiden untersuchten.

Auch die Arbeit von Stubbe kann jedoch keinen Anspruch auf eine definitive Entscheidung der Frage der Zusammensetzung dieser Alkaloide, sowie der Identität derselben mit den in der Wurzel von *Berberis vulgaris* vorkommenden Basen machen, da der Verfasser derselben nicht über genügendes Material gebot, um außer den Platin- und Goldsalzen weitere Verbindungen analysieren zu können.

¹ Chem. Centralbl. 1861, p. 322.

² Ber. d. d. chem. Ges. 1886, p. 3190.

³ Jahresber. d. Chem. 1882, p. 1172.

⁴ New. Preparat. 1879, p. 161.

⁵ Inaug.-Dissert. Marburg 1890.

Da es somit auf Grund des vorliegenden Materials vorläufig nicht möglich war, die Alkaloide der *Berberis vulgaris* und der *Berberis aquifolium* bestimmt zu charakterisieren, bezüglich ihre Identität oder Verschiedenheit festzustellen, suchte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. E. Schmidt diese Lücken auszufüllen, namentlich da ich in den Besitz einer größeren Menge der Wurzel von *Berberis aquifolium* gelangen konnte, einer Droge, welche in Deutschland immerhin nur schwierig zu beschaffen ist.

Ich hoffe durch diese Arbeit die den einzelnen Alkaloiden zu kommenden Formeln definitiv festgestellt, sowie den Nachweis geliefert zu haben, daß das Oxyakanthin und das Berbamin nicht, wie Hesse und Stubbe annehmen, als Isomere, sondern als Homologe zu betrachten sind. Ferner dürfte auch aus den nachstehenden Untersuchungen hervorgehen, daß die Alkaloide der Wurzel von *Berberis aquifolium* identisch sind mit den entsprechenden der Wurzel von *Berberis vulgaris*.

I. Die Alkaloide der Wurzel von *Berberis aquifolium*.

Zunächst suchte ich die Alkaloide der Wurzel von *Berberis aquifolium* darzustellen, indem ich im wesentlichen nach den Angaben von Hesse¹ verfuhr. Zu diesem Zweck wurde die zerkleinerte Wurzel in einem Soxhlet'schen Apparate mit Spiritus, der mit Essigsäure angesäuert war, mehrere Stunden lang heiß ausgezogen und dann so viel Spiritus von dem Auszuge abdestilliert, daß ein dickflüssiges Extrakt verblieb, welches noch heiß von den harzartigen Massen, die sich abgeschieden, durch Kolieren getrennt wurde. Da jedoch die Wurzel auf diese Weise noch nicht völlig erschöpft war, wurde sie noch mehrere Male mit Essigsäure haltigem Wasser ausgekocht, die gesammelten Auszüge wurden ebenfalls zur Sirupdicke eingedampft, heiß koliert und hierauf mit der ersten Kolatur vereinigt.

Aus diesem eingedickten Extrakte schied sich im Verlauf einiger Tage ein brauner Bodensatz, bestehend aus Berberinacetat und Harzen, ab, welcher abfiltriert und behufs weiterer Reinigung aufbewahrt wurde. Das Filtrat hiervon wurde zur weiteren Abscheidung von harzartigen Substanzen mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser verdünnt, alsdann nach dem Erkalten koliert, auf die Hälfte eingedampft und mit Natriumkarbonat versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Nachdem

¹ Hesse, Ber. d. d. chem. Ges. 1886, S. 3190.

letzterer sich abgesetzt, wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert, der braun gefärbte Niederschlag auf ein Colatorium gebracht und, nachdem er etwas ausgewaschen, durch Abpressen möglichst von Mutterlauge befreit. Die Filtrate wurden vereinigt, eingedampft und zum Erkalten bei Seite gestellt, um möglichst viel von dem überschüssigen Natriumkarbonat auskrystallisieren zu lassen. Nachdem die Lösung von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen, wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und eine Probe derselben mit einem erkalteten Gemisch von 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser versetzt. Da sich jedoch aus dieser Flüssigkeit, selbst nach längerem Stehen, nur ein unbedeutender Niederschlag von Berberinsulfat absetzte, suchte ich das in derselben jedenfalls noch vorhandene Berberin nach dem von Gaze¹ angegebenen Verfahren als Acetonberberin abzuscheiden. Zu diesem Zwecke versetzte ich den Rest der Flüssigkeit mit ca. dem zehnten Teile ihres Volumens Aceton und fügte dem fast zum Sieden erhitzten Gemisch starke Natronlauge im geringen Überschuss hinzu, wodurch eine starke Trübung hervorgerufen wurde. Nach einiger Zeit schieden sich kleine Kryställchen, gemischt mit harzigen Bestandteilen, ab, welche nach dem Erkalten mit Hilfe der Saugpumpe abgesogen und zur weiteren Reinigung ebenfalls zurückgelegt wurden.

Den nach obigen Angaben erhaltenen Natriumkarbonatniederschlag löste ich behufs weiterer Reinigung in schwefelsäurehaltigem Wasser auf und fällte die von dem ungelöst bleibenden Harze abfiltrierte Lösung noch einmal mit Natriumkarbonat, um schließlich den abgepressten Niederschlag wiederum in schwefelsäurehaltigem Wasser zu lösen. In dieser, möglichst von Harzen befreiten Flüssigkeit löste ich bei einer Temperatur von ca. 50° so viel Natriumsulfat, daß sich beim Erkalten ein Teil des Salzes, gemischt mit einer braunen, harzartigen Masse, welche das Oxyakanthin enthielt, ausschied. Nachdem ich hiervon die Flüssigkeit durch Dekantieren getrennt, brachte ich die ausgeschiedene Masse auf das Saugfilter, um sie möglichst von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien und wusch dieselbe zum Schluß mit kaltem Wasser nach. Das Auswaschen mußte ich jedoch nach kurzer Zeit aufgeben, da sich sehr bald ein Teil des Niederschlages zu lösen begann. Letzterer wurde daher in viel Wasser gelöst und die erzielte Lösung nach dem Filtrieren nochmals mit Natriumkarbonat ausgefällt. Den abfiltrierten

¹ Diese Zeitschr. 1890.

und getrockneten Niederschlag extrahierte ich schliesslich, nachdem er fein gepulvert war, in einem Soxhlet'schen Apparat mit Äther, bis nichts mehr in Lösung ging. Dieser Auszug liess nach dem Verdunsten des Äthers eine braune, harzartige Masse zurück, die in einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst wurde. Eine weitere, wenn auch nur geringe Ausbente, erhielt ich dadurch, dass ich den Rückstand des Ätherauszuges noch einmal in verdünnter Schwefelsäure löste, die Lösung in einem Scheidetrichter mit Natriumkarbonat wieder ausfällte und das Gemisch mit Äther ausschüttelte. Bei diesem Verfahren war es jedoch sehr schwierig, den Äther von der alkalischen Flüssigkeit zu trennen, da letztere gallertartig wurde und denselben daher beinahe völlig einhüllte.

Die vereinigten schwefelsauren Lösungen des Ätherauszuges wurden zum Verdunsten hingestellt. Nach einiger Zeit hatten sich weisse, warzenförmige Krystalle ausgeschieden, welche ich sammelte, während das Filtrat behufs weiterer Krystallisation eingedampft und noch einmal mit der gleichen Menge Alkohol versetzt wurde. Es gelang auf diese Weise jedoch nur einen Teil des vorhandenen Alkaloidsalzes krystallisiert zu erhalten, da bei weiterer Konzentration sich nur firnisartige Massen bildeten, die keine Krystallisation mehr zuliefen. Die gleiche Beobachtung haben auch Wacker und Hesse, ebenso Stubbe gemacht. Ich mußte daher auf andere Weise versuchen das Alkaloid zu isolieren. Dies gelang mir in der Weise, dass ich zu diesen Mutterlaugen Platinchloridchlorwasserstofflösung im Überschuß zusetzte, den entstandenen gelben Niederschlag mittels der Saugpumpe von der Mutterlauge möglichst befreite und mit Wasser nachwusch, bis das Filtrat beinahe farblos erschien. Hierauf wurde der Niederschlag mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und in die erwärmte Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Farbe des Niederschlages braunschwarz und die Lösung nach dem Absetzen annähernd farblos geworden war. Die so erzielte Hydrochloridlösung wurde abfiltriert, durch Eindampfen vom Schwefelwasserstoff befreit und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Jetzt schieden sich auch hier weisse, warzenförmige Krystalle in grossen Drusen ab, die leicht gesammelt und umkrystallisiert werden konnten.

Dieses, durch Ausfällen mit Natriumsulfat gewonnene Alkaloid, welches sich als identisch mit dem von Hesse auf gleiche Weise dargestellten Oxyakanthin erwies, mag daher direkt mit diesem Namen bezeichnet werden.

Die von dem Natriumsulfatniederschlag getrennte Flüssigkeit wurde sodann neutralisiert und behufs Gewinnung eines weiteren Alkaloids mit so viel Natriumnitrat bei einer Temperatur von ca. 50° gesättigt, daß sich ein Teil desselben beim Erkalten wieder abschied. Die vorherige Neutralisation war erforderlich, da in der sauren Lösung eine nicht unbeträchtliche Menge dieses Alkaloids noch in Lösung blieb. Es schied sich hierdurch ein grünlich-gelber Niederschlag ab, den ich auf ein Saugfilter brachte und ebenfalls mit etwas Wasser nachwusch. Auch dieser Niederschlag begann sich bei weiterem Auswaschen sehr bald wieder zu lösen. Ich löste denselben daher in Wasser und füllte aus dieser Lösung die Base mit Natriumkarbonat wieder aus. Nach dem Abfiltrieren wurde die getrocknete und zerriebene Masse hierauf im Soxhlet'schen Apparate in derselben Weise wie das Rohoxyakanthin mit Äther extrahiert und auch der Rückstand schließlicly noch im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Von dem Auszuge wurde alsdann der Äther abdestilliert, der Rückstand, welcher ebenfalls eine braune, harzige Masse bildete, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die Lösung mit der gleichen Menge Alkohol versetzt. Aus dieser Lösung schieden sich nach einiger Zeit kleine, nadelförmige Krystalle ab, welche umkrystallisiert und auf einem Thonteller zwischen Fließpapier getrocknet wurden.

Da in dem Filtrat des Natriumnitratniederschlages durch Natriumkarbonat noch eine starke Fällung verursacht wurde, versuchte ich durch Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol und Chloroform noch weitere Alkaloide zu gewinnen. Es gelang mir jedoch auf diese Weise, nur noch sehr geringe Mengen eines Alkaloids zu isolieren, welches nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Da die Menge desselben nicht genügend war, um weitere Untersuchungen damit anstellen zu können, so muß ich es dahingestellt sein lassen, ob die Wurzel von *Berberis aquifolium* außer den im nachstehenden beschriebenen Basen noch weitere Alkaloide enthält oder nicht.

a) Oxyakanthin aus *Berberis aquifolium*.

Wie schon erwähnt, liegen über die Alkaloide der *Berberis aquifolium* bis jetzt nur Arbeiten von Parsons, C. Jungk und Stubbe vor. Von Parsons findet sich in der Litteratur nur die kurze Angabe, daß außer Berberin auch Oxyakanthin in der Wurzel von *Berberis aquifolium* vorkomme. Jungk hat aus dem alkoholischen

Extrakt durch Fällen mit Ammoniak einen Niederschlag erhalten, aus dem er durch Ausziehen mit Äther ein leichtes, amorphes Pulver erhielt, welches noch gelb gefärbt war. Obschon es ihm weder gelang, diese Base zu krystallisieren, noch sie farblos zu erhalten, stellt er trotzdem für dieselbe die Formel $C_{14}H_{19}NO_4$ auf.

Stubbe wies nach, daß, ebenso wie in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, auch in der von *Berberis aquifolium* zwei Alkaloide vorkommen, von denen das eine nur durch Natriumnitrat, das andere auch durch Natriumsulfat gefällt wird. Für das letztere, welches er ebenfalls Oxyakanthin nannte, stellte er auf Grund der Analysen des Gold- und Platinsalzes die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ auf.

Die freie Base stellte ich in der Weise dar, daß ich die Lösung des reinen schwefelsauren Salzes im Scheidetrichter mit Ammoniak versetzte und den entstehenden Niederschlag mit Äther ausschüttelte. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb eine weiße, glasige Masse zurück deren Schmelzpunkt zwischen 138 und 146° lag.

Ich machte hierbei, ebenso wie Hesse bei der Untersuchung des aus der *Berberis vulgaris* gewonnenen Oxyakanthins, die Beobachtung, daß das Alkaloid im krystallisierten Zustande bedeutend schwieriger in Alkohol und in Äther löslich ist als im amorphen. Aus Äther erhielt ich das Alkaloid nur in schlecht ausgebildeten Nadelchen krystallisiert, welche in einer amorphen Masse eingebettet waren. Der Schmelzpunkt derselben lag zwischen 188 und 198° , während Hesse für das von ihm dargestellte Alkaloid 208 bis 214° im krystallinischen, 138 bis 150° im amorphen Zustande angiebt. Die Differenz zwischen dem von Hesse gefundenen Schmelzpunkte und dem meinigen dürfte sich daraus erklären, daß der Schmelzpunkt der von mir untersuchten Substanz durch beigemengte amorphe Base, welche bedeutend niedriger schmilzt, herabgedrückt wurde.

Zur Ausführung der Elementaranalyse krystallisierte ich die Base aus heißem Ligroin, in welchem dieselbe nur schwer löslich ist, um. Es schieden sich beim Erkalten kleine, weiße, warzenförmige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 100° zwischen 175 und 185° lag.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

$0,2048$ g der bei 100° getrockneten Substanz gaben $0,5498$ g CO_2 und $0,1179$ g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für:	
		$C_{18}H_{19}NO_8$	$C_{18}H_{21}NO_8$
C	73,19 Proz.	72,72	73,31
H	6,39 „	6,39	6,75

Zum Vergleiche führe ich die von Hesse für das Oxykanthin aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* gefundenen Werte an:

C	73,26	73,13	72,62	72,88	72,75	72,86
H	6,87	6,80	6,63	6,96	6,71	6,66
N	4,52.					

Wie aus den angegebenen Zahlen hervorgeht, differiert der Gehalt an Kohlenstoff für die beiden aufgestellten Formeln nur um 0,6 Proz. Es dürfte demnach unsicher sein, nur aus den Analysen der freien, nicht durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Base die Zusammensetzung derselben zu bestimmen. Ich verwandte daher die übrige Menge des gewonnenen Alkaloids zur Darstellung seiner Salze, besonders des Platin- und Goldsalzes, welche größere Verschiedenheiten in ihrer Zusammensetzung aufweisen.

Das Verhalten der Base gegen allgemeine Alkaloidreagentien war folgendes:

Konzentrierte Schwefelsäure: Farblos, auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure grünlich-gelb, dann rötlich werdend.

Konzentrierte Salpetersäure: Braunrote Färbung, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure unverändert.

Froehde's Reagens: Zuerst violette Färbung, dann schmutzig grün, schließlich hellgelb werdend.

Vanadinschwefelsäure: Blausviolette Färbung, allmählich braun werdend.

Zinnchlorür: Sofort eintretende weiße Fällung.

Quecksilberchlorid: Ebenfalls sofort eintretende weiße Fällung.

Jungk hat in seinen Mitteilungen angegeben, daß letztere beiden Reagentien die Base nicht verändern. Ebenso erwähnt er, daß auf Zusatz einer Lösung von jodsaurem Kali in verdünnter Schwefelsäure kein Jod durch die Base abgespalten würde. Bei den von mir angestellten Versuchen konnte ich jedoch sowohl durch den Geruch konstatieren, daß Jod in Freiheit gesetzt wurde, als auch durch Schütteln der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff, durch die auftretende Violett-färbung des letzteren, das Jod nachweisen.

Aus dieser sonst nur für das Morphin und wenige andere Alkaloide charakteristischen Reaktion läßt sich, wie auch Hesse bereits

hervorhebt, vermuten, daß sowohl das Oxykanthin, als auch das Berberamin, welches die gleichen Reaktionen giebt, in Beziehung zum Morphin stehen. Diese Vermutung erscheint umsomehr berechtigt, da diese Alkaloide noch verschiedene andere Reaktionen liefern, die sonst nur für Morphin charakteristisch sind. Löst man z. B. ein Körnchen eines Oxykanthinsalzes in konzentrierter Schwefelsäure und streut eine kleine Menge Basisch-Wismutnitrat ein, so tritt sofort eine dunkelbraunrote Färbung des Wismutsalzes ein.

Auf Zusatz eines Körnchens Oxykanthinsalz zu einer sehr verdünnten Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid tritt sofort eine intensive Blaufärbung ein von gebildetem Berlinerblau, offenbar durch eine Reduktion des Ferricyankaliums zu Ferrocyanalkium gebildet.

Dagegen zeigt das Oxykanthin, im Vergleiche zu dem Thebain, mit welchem es isomer ist, sowohl gegen Reagentien, als auch in seinen gesamten übrigen Eigenschaften ein wesentlich verschiedenes Verhalten.

Oxykanthinsulfat, $(C_{19}H_{21}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$.

Zur weiteren Charakterisierung der Base untersuchte ich zunächst das schwefelsaure Salz derselben, welches ich durch Auflösen des verdunsteten Ätherauszuges des Rohalkaloides in verdünnter Schwefelsäure erhalten hatte. Dieses Salz wurde, da es noch etwas gefärbt erschien, so lange aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser umkrystallisiert, bis es rein weiß, warzenförmige Krystalle bildete, die unter der Lupe betrachtet, aus feinen Nadeln zusammengesetzt erschienen.

Anfangs hatte ich versucht, das umkrystallisierte Sulfat durch Auswaschen mit starkem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, zu reinigen, jedoch ergaben die von diesem Salz ausgeführten Analysen untereinander derartig abweichende Resultate, daß es den Anschein gewinnt, als ob durch diese Art des Auswaschens ein basisches Salz in Lösung gebracht wird, während ein saures zurückbleibt.

Die von dem durch Umkrystallisieren gereinigten Oxykanthinsulfat ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0,2115 g Substanz verloren im Trockenschrank bei einer Temperatur von 100 bis 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,0196 g ihres Gewichtes = 9,26 Proz.
- II. 0,2171 g Substanz verloren unter gleichen Bedingungen 0,0199 g = 9,18 Proz.
- III. 0,2204 g Substanz verloren 0,0198 g = 8,98 Proz.

Diese Werte würden einem Krystallwassergehalt von vier Molekülen, welcher 9,09 Proz. verlangt, entsprechen.

Bei einer Temperatur bis zu 100° getrocknet, scheint das Salz nur 2,5 Moleküle Wasser abzugeben, wenigstens beobachtete ich bei Substanzen, die auf höchstens 100° erhitzt waren, nur einen Gewichtsverlust von ca. 5,8 Proz., während der Rest des Krystallwassers erst bei einer Steigerung der Temperatur auf 110° sich verflüchtigte.

Stubbe fand in dem von ihm dargestellten Oxyakanthinsulfat nur zwei Moleküle Krystallwasser. Das Oxyakanthinsulfat scheint daher sowohl mit zwei, als auch mit vier Molekülen Wasser zu krystallisieren. Auch Hesse giebt an, er habe Salze von verschiedenem Krystallwassergehalt erhalten.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab folgende Werte:

- I. 0,1919 g der bei 100 bis 110° getrockneten Substanz gaben 0,0613 g BaSO₄.
- II. 0,2046 g der bei 100 bis 110° getrockneten Substanz gaben 0,0655 g BaSO₄.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Daten:

0,2006 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,4638 g CO₂ und 0,1150 g H₂O.

	Berechnet für	Berechnet für
	(C ₁₉ H ₂₁ NO ₃) ₂ H ₂ SO ₄ + 4H ₂ O:	(C ₁₈ H ₁₉ NO ₃) ₂ H ₂ SO ₄ + 4H ₂ O:
H ₂ O	9,09 Proz.	9,42 Proz.
C	63,33 "	62,42 "
H	6,11 "	5,91 "
SO ₃	11,11 "	11,56 "

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	von Stubbe
H ₂ O	9,26	—	8,98	9,16	4,91
C	—	—	63,06	—	—
H	—	—	6,38	—	—
SO ₃	10,97	10,99	—	—	11,06

Salzsaures Oxyakanthin, C₁₉H₂₁NO₃, HCl + 2H₂O. Dieses Salz wurde sowohl von Wacker, als auch von Hesse aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* dargestellt. Aus dem Oxyakanthin der *Berberis aquifolium* wurde dasselbe dagegen bisher nicht gewonnen. Zur Darstellung des Oxyakanthinhydrochlorids benutzte ich das Platindoppelsalz, welches aus den sirupartigen Mutterlaugen des Sulfats durch Fällung mit Platinchlorid erhalten wurde. Nach sorgfältigem Auswaschen wurde dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt, hierauf die so erzielte Lösung des Hydrochlorids eingedampft und zur Krystallisation bei Seite

gestellt. Schon nach kurzer Zeit schied sich das Salz in kleinen Warzen, die zu großen Drusen vereinigt waren, aus; letztere wurden dann zur völligen Reinigung noch einmal aus Wasser umkrystallisiert.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,3857 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet
0,0347 g an Gewicht.
0,3510 g der wasserfreien Substanz lieferten 0,1417 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_8, HCl + 2H_2O$:	
H ₂ O	8,99 Proz.	H ₂ O	9,38 Proz.
Cl	9,99 Proz.	Cl	10,21 Proz.

Diese Daten stimmen, soweit sie den Wassergehalt betreffen, mit den von Wacker und von Hesse für Oxykanthinhydrochlorid anderer Provenienz gefundenen überein.

Oxykanthinplatinchlorid, $(C_{19}H_{21}NO_8, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$.

Behufs Darstellung des Platindoppelsalzes setzte ich zu der mit Salzsäure angesäuerten Oxykanthinsalzlösung so lange Platinchlorid-chlorwasserstofflösung, bis der entstandene gelbe Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Da derselbe amorph war, ließ ich ihn mehrere Tage mit der Flüssigkeit stehen, in der Hoffnung, daß derselbe krystallinisch werden würde. Da dieses jedoch nicht der Fall war, wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mittels einer Saugpumpe von der Mutterlauge sorgfältig befreit und mit nur wenig Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene, schließlich auf einem Thonteller getrocknete Salz suchte ich aus verdünntem Alkohol, worin es in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, umzukrystallisieren, erhielt jedoch nach dem Erkalten, bezüglich nach dem Verdunsten der Lösung nur amorphe Massen.

Infolgedessen habe ich nur das durch Fällung bereitete amorphe Salz zu den nachstehenden Analysen verwandt.

Die Gewichtsabnahme des bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes betrug:

- I. von 0,2138 g der Substanz 0,0159 g = 7,43 Proz.
- II. von 0,2068 g der Substanz 0,0158 g = 7,64 Proz.
- III. von 0,2171 g der Substanz 0,0171 g = 7,87 Proz.

Diese Werte würden einem Krystallwassergehalt von 5 Molekülen entsprechen, welcher 8,02 Proz. Wasser verlangt.

Die direkte Platinbestimmung ergab folgendes Resultat: 0,1910 g der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz hinterließen bei dem direkten Glühen 0,0354 g Platin.

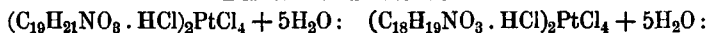
Zwei mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale ausgeführte Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

- I. 0,1979 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3191 g CO₂ und 0,0872 g H₂O.
 II. 0,2000 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3229 g CO₂ und 0,0808 g H₂O. Zurück blieben 0,0373 g Platin.

Gefunden:

	I.	II.	III.	von Hesse	von Stubbe
H ₂ O	7,43	7,64	7,87	7,75	6,69 Proz.
C	43,97	—	44,03	—	42,64 „
H	4,89	—	4,49	—	4,83 „
Pt	—	18,53	18,65	19,05	19,22 „

Berechnet für die Formel



H ₂ O	8,02	8,20 Proz.
C	44,21	43,07 „
H	4,27	3,98 „
Pt	18,85	19,38 „

Eine Schmelzpunktbestimmung des Salzes war nicht ausführbar, da dasselbe, ebenso wie das Sulfat, bei höherer Temperatur nur zusammensinterte und dann, ohne zu schmelzen, verkohlte.

Oxyakanthingoldchlorid, C₁₉H₂₁NO₈·HCl · AuCl₃ + 4H₂O.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löste ich das schwefelsaure Alkaloid in salzsäurehaltigem Wasser und versetzte diese Lösung, ohne zu erwärmen, mit Goldchloridchlorwasserstofflösung bis zur vollständigen Ausfällung. Es entstand sofort ein flockiger, goldgelber Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit absetzte. Da derselbe amorph war und auch bei längerem Stehen mit der Flüssigkeit nicht krystallinische Form annahm, so suchte ich ihn nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol, worin er in der Wärme löslich war, umzukrystallisieren. Ich mußte jedoch hiervon abstehen, da einerseits sich das Salz wieder in amorpher Form abschied, andererseits dasselbe sich in der Wärme unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzte.

Ich verwandte daher das direkt gefällte Salz, nachdem ich es sorgfältig abgesogen, dann mit wenig Wasser ausgewaschen und schließlich auf einem Thonteller getrocknet hatte, zur weiteren Untersuchung.

Bei einer Temperatur bis zu 100° getrocknet, verlor das Salz, indem es eine hellere Farbe annahm, nur sehr langsam sein Krystallwasser. Die Substanz mußte jedesmal ca. 5 Tage lang getrocknet werden, um ein konstantes Gewicht zu erreichen. Bei einer die Temperatur von 100° nur wenig überschreitenden Wärme begann das Salz bereits Salzsäure abzugeben und sich unter Braunfärbung zu zersetzen.

Bei einer Temperatur von 100° getrocknet, verloren

I. 0,2100 g der Substanz 0,0205 g = 9,76 Proz.

II. 0,2035 g der Substanz 0,0196 g = 9,63 Proz.

Diese Werte würden, unter Annahme der Formel $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ einem Krystallwassergehalt von 4 Molekülen entsprechen, welcher 9,27 Proz. verlangt. Jedoch erhielt ich bei einem zu anderer Zeit dargestellten Goldsalze auch Werte, welche einem Gehalt von $3\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser entsprechen würden. Stubbe fand in diesem Goldsalze sogar nur 3 Moleküle Wasser. Es scheint demnach, als ob auch das Goldsalz des Oxyakanthins imstande ist, verschiedene Wassermengen zu binden.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes gaben folgendes Resultat:

I. 0,1895 g der Substanz hinterließen beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0567 g Gold.

II. 0,1839 g der Substanz gaben, ebenso behandelt, 0,0554 g Gold.

III. 0,1921 g des Doppelsalzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,2479 g CO_2 und 0,0617 g H_2O . Das Gewicht des im Schiffchen zurückgebliebenen Goldes betrug 0,0578 g.

Gefunden:

	I.	II.	III.	von Stubbe
H_2O	9,76	9,63	8,95	7,86
C	—	—	35,25	34,02
H	—	—	3,57	3,74
Au	29,92	30,12	30,09	30,77

Berechnet für

$C_{18}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 4H_2O$:		$C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 4H_2O$:	
H_2O	10,59		9,97
C	33,92		35,03
H	3,19		3,38
Au	30,89		30,23

b) Berbamin aus *Berberis aquifolium*.

Ich habe bereits in der Einleitung erwähnt, daß zuerst Hesse aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* außer dem Oxyakanthin noch ein anderes Alkaloid durch Fällen mit Natriumnitrat erhielt. Dieser Forscher nannte diese Base Berbamin und stellte auf Grund der ausgeführten Analysen für die freie Base die Formel $C_{18}H_{19}NO_3 + 2H_2O$ auf.

Stubbe wies nach, daß auch in der Wurzel von *Berberis aquifolium* ein durch Natriumnitrat fällbares Alkaloid vorhanden ist. Ihm gelang es jedoch nicht, die freie Base krystallinisch zu erhalten, so daß er sich damit begnügen mußte, das Platin- und das Goldsalz darzustellen und zu analysieren. Die Analysen ergaben eine entsprechende Zusammensetzung, wie sie Hesse gefunden hatte, so daß Stubbe dieses Alkaloid für identisch mit dem in der Wurzel von *Berberis vulgaris* vorkommenden Berbamin erklärte.

Auch die von mir für diese Base gefundenen Werte entsprechen jener Formel.

Dieses Alkaloid zeigte, neben dem Oxyakanthin untersucht, folgende, mit jenem übereinstimmende Reaktionen.

Konzentrierte Schwefelsäure: Farblos, auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure grünlich-gelb, dann rötlich werdend.

Konzentrierte Salpetersäure: Braunrote Färbung, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure unverändert.

Froehde's Reagens: Zuerst violette Färbung, dann schmutzig grün, schließlich hellgelb werdend.

Vanadinschwefelsäure: Blaufviolette Färbung, dann allmählich braun werdend.

Zinnchlorür: Sofort eintretende weiße Fällung.

Quecksilberchlorid: Sofort eintretende weiße Fällung.

Ferner gab auch dieses Alkaloid die charakteristische Berlinerblaureaktion mit Eisenchlorid und Ferricyankalium, ebenso eine Braunfärbung, wenn es mit Wismutnitrat und konzentrierter Schwefelsäure in Berührung kam. Auch veranlaßte ein Körnchen des Alkaloids eine Ausscheidung von Jod aus einer Lösung von jodsaurem Kali in verdünnter Schwefelsäure.

Es läßt sich hiernach wohl annehmen, daß Oxyakanthin und Berbamin in naher Beziehung zu einander stehen, vielleicht ist ersteres als ein Homologes, bezüglich als ein Methylderivat des Berbamins zu betrachten.

Die freie Base stellte ich aus dem reinen schwefelsauren Salze dar, indem ich die Lösung desselben mit Ammoniak im Überschuß versetzte, den Niederschlag mit Äther ausschüttelte und letzteren verdunsten ließ. Die nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende, rein weiße, amorphe Masse suchte ich aus wasserfreiem Äther krystallisiert zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Ich löste deshalb die fein geriebene

Substanz in heißem Ligroin, aus welchem sich dieselbe beim Erkalten theils amorph, großenteils aber in kleinen Warzen, von derselben Form wie das Oxyakanthin, ausschied. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag zwischen 197 und 210°. Hesse fand für das aus der *Berberis vulgaris* dargestellte, aus Äther krystallisierte Berbamin den Schmelzpunkt bei 156°.

Zur Elementaranalyse verwandte ich 0,1696 g der bei 100° getrockneten Substanz, welche 0,4509 g CO₂ und 0,1023 g H₂O lieferte.

	Gefunden:		Berechnet für
	Rüdel	Hesse (B. vulg.)	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ :
C	72,51	72,04	72,60
H	6,70	6,38	6,63
			72,72
			6,39

Da, wie schon an anderer Stelle erwähnt, die Differenz zwischen den Werten der beiden in Betracht kommenden Formeln C₁₈H₁₉NO₃ und C₁₉H₂₁NO₃ zu gering ist, um nach den Analysen der freien Base die Zusammensetzung derselben mit Sicherheit bestimmen zu können, stellte ich auch von diesem Alkaloide noch verschiedene Salze dar, bei denen die in Betracht kommenden Werte der beiden Formeln größere Verschiedenheiten zeigen.

Berbaminsulfat, (C₁₈H₁₉NO₃)₂H₂SO₄ + 4 H₂O.

Das schwefelsaure Salz erhielt ich vollkommen weiß durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Es krystallisierte in kleinen Blättchen oder Nadeln. Eine Schmelzpunktsbestimmung war auch bei diesem Salze nicht ausführbar.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

- I. 0,3994 g der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz verloren 0,0340 g = 8,51 Proz. H₂O.
- II. 0,2127 g der ebenso behandelten Substanz verloren 0,0186 g = 8,74 Proz. H₂O.

Diese Werte würden einem Krystallwassergehalt von 3 $\frac{1}{2}$, bezüglich 4 Molekülen entsprechen. Auch Stubbe's Zahlen stimmen in dieser Hinsicht mit den meinigen überein.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure dagegen hat derselbe ziemlich abweichende Resultate gegen die von mir gefundenen erzielt, indem er 11,03 Proz. und 11,07 Proz. SO₃ gefunden hat.

Ich erhielt aus

- I. 0,3654 g der bei 100° bis 110° getrockneten Substanz 0,1242 g BaSO₄.
- II. 0,1941 g der ebenso behandelten Substanz 0,06735 g BaSO₄.

	Gefunden:				Berechnet für
	von mir		von Stubbe		$(C_{18}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 4 H_2O:$
	I.	II.	I.	II.	
H ₂ O	8,74	8,51	8,6	8,0	9,42
SO ₃	11,91	11,67	11,03	11,07	11,56

Berbaminplatinchlorid, $(C_{18}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$.

Das Platindoppelsalz stellte ich dar, indem ich die Lösung des schwefelsauren Salzes mit Salzsäure ansäuerte und dann so viel Platinchloridchlorwasserstofflösung hinzusetzte, bis die Fällung sich nicht mehr vermehrte. Den sorgfältig abgesaugten, amorphen Niederschlag trocknete ich nach dem Auswaschen mit Wasser auf einem Thonteller. Das trockene Salz bildete ein helles, gelbes Pulver von derselben Beschaffenheit wie das Oxykanthinplatinsalz, welches auch ebensowenig wie dieses kristallinisch zu erhalten war.

Bei einer Temperatur von 100° längere Zeit bis zum konstanten Gewicht getrocknet verloren:

- I. 0,2127 g des Salzes 0,0165 g = 7,76 Proz. H₂O,
- II. 0,2187 g „ „ 0,0166 g = 7,59 „ H₂O,
- III. 0,2209 g „ „ 0,0171 g = 7,74 „ H₂O.

Diese Zahlen würden einem Krystallwassergehalt von 5 Molekülen entsprechen, während Stubbe nur 4½ Moleküle annimmt.

Die Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

- I. 0,1962 g der Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt 0,3112 g CO₂, 0,0847 g H₂O und 0,0371 g Pt.
- II. 0,2021 g der Substanz lieferten 0,3185 g CO₂, 0,0833 g H₂O und 0,0388 g Pt.
- III. 0,2038 g der Substanz lieferten 0,3194 g CO₂, 0,0862 g H₂O und 0,0393 g Pt.

	Gefunden:			Stubbe	Hesse
	I.	II.	III.		(B. vulg.)
H ₂ O	7,76	7,59	7,74	7,62	—
C	43,26	42,98	42,74	42,61	43,01
H	4,79	4,58	4,69	5,09	4,30
Pt	18,91	19,19	19,28	19,07	19,12

Berechnet für
 $(C_{18}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O:$

H ₂ O	8,2
C	43,07
H	3,98
Pt	19,38

Hesse fand für das aus *Berberis vulgaris* dargestellte Platindoppelsalz des Berbamins einen zwischen 5 und 6 Molekülen liegenden Wassergehalt.

Berbamingoldchlorid, $C_{18}H_{19}NO_3, HCl, AuCl_3 + 5H_2O$.

Das Berbamingoldsalz wurde in derselben Weise wie das aus dem Oxykanthin gewonnene, unter möglichster Vermeidung des Erwärms, dargestellt. Auch dieses Salz, welches dieselbe goldgelbe Farbe besaß wie das entsprechende des Oxykanthins, war amorph. Die Schmelzpunktsbestimmung gab auch in diesem Falle ein negatives Resultat, da die Substanz, ohne zu schmelzen, bei höherer Temperatur verkohlte.

Auch dieses Goldsalz zeigte große Neigung sich zu zersetzen. Schon eine 100° wenig übersteigende Temperatur genügte, um Salzsäure zu verflüchtigen und das Salz teilweise braun zu färben.

Die Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

I. 0,2052 g Substanz verloren	0,0250 g = 12,18 Proz.,
II. 0,2105 g " "	0,0248 g = 11,78 "
III. 0,2222 g " "	0,0265 g = 11,92 "

Diese Werte würden annähernd einem Krystallwassergehalt von 5 Molekülen entsprechen. Stubbe fand in dem von ihm dargestellten Goldsalze 7,86 Proz., bezüglich 7,51 Proz. Wasser entsprechend einem Gehalte von 3 Molekülen Krystallwasser.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1802 g Substanz lieferten, direkt geglüht,	0,0554 g Au,
II. 0,1857 g " hinterließen	0,0571 g Au,
III. 0,1957 g " lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat	
und vorgelegter reduzierter Kupferspirale	0,2455 g CO ₂ , 0,0634 g
	H ₂ O und 0,0599 g Au.

	Gefunden:			Stubbe
	I.	II.	III.	
H ₂ O	12,18	11,78	11,92	7,86
Au	30,74	30,74	30,61	30,77
C	—	—	34,21	34,02
H	—	—	3,59	3,74

Berechnet für	
$C_{18}H_{19}NO_3HCl. AuCl_3 + 5H_2O$:	
H ₂ O	12,38
C	33,92
H	3,14
Au	30,89

c) Berberin aus *Berberis aquifolium*.

Während über das in der Wurzel von *Berberis vulgaris* vorkommende Berberin schon eine Anzahl von Arbeiten vorliegen, ist das aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* isolierte als solches noch nicht Gegenstand eingehenderer Untersuchungen gewesen. Allerdings führt Parsons¹ an, er habe neben dem Oxyakanthin auch Berberin in der Wurzel von *Berberis aquifolium* gefunden, jedoch ist nicht ersichtlich, worauf sich diese Vermutung stützt, da Analysen von seiner Seite nicht vorliegen.

Auch Stubbe,² der ebenfalls das Berberin aus dieser Wurzel darstellte, hat sich aus Mangel an Material nur wenig damit beschäftigt, sondern sich im wesentlichen des käuflichen, aus Hydrastiswurzel dargestellten Präparates bei seinen Arbeiten bedient.

Es war daher wünschenswert, definitiv die Identität dieses Berberins mit dem im Handel vorkommenden zu entscheiden, und zwar umsomehr, als die Arbeiten Gaze's³ ergeben haben, daß das käufliche Berberin nicht einheitlich zusammengesetzt ist, sondern anscheinend geringe Mengen von Methylberberin enthält.

Wie schon früher erwähnt, hatte ich versucht aus dem Filtrat des Natriumkarbonatniederschlages durch Zusatz von Schwefelsäure das Berberin als schwerlösliches Sulfat abzuscheiden. Sonderbarerweise gelang dies nicht, und konnte ich nur noch nach dem Verfahren von Gaze eine verhältnismäßig geringe Ausbeute an Berberin gewinnen.

Das Rohberberin wurde durch Umkrystallisieren von den harzigen Bestandteilen möglichst befreit und dann in derselben Weise, wie das aus den Mutterlaugen gewonnene, zunächst in Acetonberberin verwandelt. Im ganzen erhielt ich nur ca. 25 g Ausbeute. Bei der Bereitung dieses Acetonberberins hatte ich, ebenso wie Schreiber, Gelegenheit, das Auftreten einer blauen Fluoreszenz in der von dem Salze abgeschiedenen Mutterlauge zu beobachten, während Gaze bei der Darstellung desselben eine solche nicht hat konstatieren können. Da dieses Acetonberberin noch nicht völlig rein zu sein schien, wurde es mit Wasser angerieben und durch Kochen mit demselben unter Zusatz von Schwefelsäure zersetzt. Das nach dem Erkalten in schönen gelben Nadeln auskrystallisierte Berberinsulfat wurde dann mittels der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit und mit kaltem Wasser nachgewaschen.

¹ Parsons, Jahresber. d. Chem. 1882, p. 1172.

² Stubbe, Inaug.-Dissert. Marburg 1890.

³ Diese Zeitschr. 1890.

(Fortsetzung im Heft IX.)

Acetonberberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, C_3H_6O .

Um ein zur Elementaranalyse geeignetes Präparat zu erhalten, löste ich das gereinigte Berberinsulfat in der zehnfachen Menge Wasser auf und setzte der erhitzten, klaren Lösung die fünffache Menge Aceton, sowie Natronlauge im Überschufs zu. Das gebildete Acetonberberin schied sich sehr bald in krystallinischen Blättchen ab, welche nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit auf einem Saugfilter gesammelt und mit kaltem destilliertem Wasser so lange nachgewaschen wurden, bis das Waschwasser auf Zusatz von Chlorbaryumlösung keine Veränderung mehr zeigte.

Dieses Acetonberberin wurde als Ausgangsmaterial für die von mir dargestellten Salze benutzt, indem dasselbe in Wasser suspendiert und mit den betreffenden Säuren, deren Salze dargestellt werden sollten, erwärmt wurde.

Um die Elementaranalysen auszuführen, krystallisierte ich das Präparat aus heifsem Aceton um und erhielt so wohl ausgebildete tafelförmige Krystalle, die jedoch bedeutend dunkler rotgelb gefärbt waren, als das ursprünglich erhaltene Produkt.

Bei 100° getrocknet, verlor das Acetonberberin nichts an Gewicht. Die Elementaranalysen desselben lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2170 g gaben 0,5552 g CO_2 und 0,1042 g H_2O .

II. 0,2443 g gaben 0,6327 g CO_2 und 0,1326 g H_2O .

Berechnet für

$C_{20}H_{17}NO_4, C_3H_6O$:	Gefunden von mir:		von Stubbe:
C	70,23	69,77 70,60	70,04 Proz.
H	5,85	5,33 6,02	6,03 „

Saures Berberinsulfat, $C_{20}H_{17}NO_4, H_2SO_4$.

Dieses gewöhnlich einfach als Berberinsulfat bezeichnete saure Salz erhielt ich durch Zersetzung des Acetonberberins mittelst verdünnter Schwefelsäure. Das aus der erkalteten Flüssigkeit in schönen, hellgelben Nadeln auskrystallisierende Salz wurde aus Wasser umkrystallisiert und auf einem Saugfilter gesammelt. Das lufttrockene Salz gab bei 100° getrocknet nichts an Gewicht ab, enthielt also ebenfalls kein Krystallwasser.

Die Analysen lieferten folgendes Resultat:

I. 0,2100 g der Substanz lieferten 0,4275 g CO_2 und 0,0932 g H_2O .

II. 0,2161 g der Substanz lieferten 0,4400 g CO_2 und 0,0927 g H_2O .

III. 0,1987 g lieferten 0,4027 g CO_2 und 0,0866 g H_2O .

Berechnet für		Gefunden		
$C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4$:		I.	II.	III.
C	55,42	55,52	55,44	55,27.
H	4,38	4,93	4,77	4,84.

Berberinnitrat, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HNO_3$.

Dieses Salz wurde, analog dem Sulfat, aus dem Acetonberberin dargestellt. Das von der Mutterlauge befreite und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschene Salz bildete nach dem Trocknen schön glänzende, lang ausgebildete Nadeln von rötlich-gelber Farbe. Eine ins Grünliche spielende Färbung, wie sie Schilbach bemerkt zu haben angiebt, habe ich nicht beobachten können. Es ist jedoch möglich, daß dieser Unterschied durch die Verschiedenheit der Darstellungsweise bedingt wird, da Schilbach das Nitrat durch Umsetzung des Chlorides mit Silbernitrat erhalten hat.

Das Salz, welches, ebenso wie das Sulfat, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, konnte auf 100° erhitzt werden, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden oder die Farbe zu verändern. Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgendes Resultat:

- I. 0,2166 g gaben 0,4772 g CO_2 und 0,0935 g H_2O .
- II. 0,2285 g gaben 0,5049 g CO_2 und 0,1033 g H_2O .
- III. 0,1906 g gaben 0,4197 g CO_2 und 0,0798 g H_2O .

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HNO_3$:		I.	II.	III.
C	60,30	60,08	60,26	60,05.
H	4,52	4,80	5,02	4,65.

Berberinplatinchlorid, $(C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

Schilbach,¹ ebenso Boedecker² und Perrins³ geben von diesem Doppelsalz an, dasselbe sei nicht sehr geeignet für die Analyse. Ich kann dies nach meinen Erfahrungen kaum bestätigen, wenigstens stimmen die Analysen des nach den Angaben von Perrins bereiteten Doppelsalzes gut mit den berechneten Werten überein.

Ich stellte dasselbe in der Weise dar, daß ich eine heiße, wässrige Berberinchloridlösung mit Platinchloridchlorwasserstofflösung vollständig ausfällte, den Niederschlag mittels der Saugpumpe von der Mutterlauge

¹ Dieses Archiv 1887.

² Annalen d. Chem. u. Pharm. 69, 43.

³ Annalen d. Chem. u. Pharm., Supplem. 2, 171.

befreite und nur mit wenig kaltem Wasser nachwusch, da sonst, wie Boedecker angiebt, Platinchlorid gelöst würde. Das so dargestellte Salz bestand, nachdem es zwischen Fließpapier getrocknet war, aus kleinen, sehr feinen, gelben Nadeln, welche dasselbe Verhalten zeigten wie das von Schilbach beschriebene Salz.

Bei einer Temperatur von 100° getrocknet verloren:

I. 0,2187 g Substanz 0,0029 g = 1,32 Proz. H_2O .

II. 0,2232 g Substanz 0,0026 g = 1,16 Proz. H_2O .

1,63 Proz. würden einem Krystallwassergehalt von einem Molekül entsprechen. Es ist allerdings der beobachtete Gewichtsverlust so gering, daß er auch als dem Salze anhaftende hygroskopische Feuchtigkeit aufgefaßt werden kann, wie es Schilbach gethan hat, der daher von einem krystallwasserfreien Salze spricht. Ich möchte mich jedoch eher der anderen Ansicht zuneigen, zumal ich bei dem Platindoppelsalze, welches ich aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* darstellte, beinahe die gleichen Gewichtsverluste gefunden habe, obgleich die Salze zu verschiedenen Zeiten hergestellt waren und ungleich lange Zeit an der Luft getrocknet hatten.

Von dem wasserfreien Salze gaben:

I. 0,2206 g im Porzellantiegel direkt geglüht 0,0399 g Pt.

II. 0,2158 g bei der Elementaranalyse 0,3502 g CO_2 und 0,0695 g H_2O .

Für $(C_{20}H_{17}NO_4, HCl)_2PtCl_4$.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	44,44	—	44,26
H	3,33	—	3,58
Pt	18,01	18,09	—
H_2O	1,63	1,16	1,32

Obschon die Ausbeute an Berberin aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* nicht so reichlich war, um aus demselben Hydroberberin darstellen zu können, so ist doch schon aus den angegebenen Daten ersichtlich, daß dieses Alkaloid mit dem Berberin anderer Provenienz identisch ist.

II. Die Alkaloide der Wurzel von *Berberis vulgaris*.

Die Rohalkaloide dieser Wurzel stellte ich in ähnlicher Weise dar wie diejenigen der Wurzel von *Berberis aquifolium*. Die fein zerschnittene Droge wurde zu diesem Zwecke so oft mit essigsäurehaltigem

Wasser ausgekocht, bis die Kolatur beinahe farblos geworden war. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden alsdann bis zur Sirupdicke eingedampft, noch heiß koliert und das Filtrat nach dem Erkalten mit einem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure versetzt, um das in demselben enthaltene Berberin zur Abscheidung zu bringen. Nachdem sich der entstandene, ziemlich starke Niederschlag von Berberinchlorid abgesetzt hatte, wurde die Lösung davon abfiltriert und derselben so viel Natriumkarbonat hinzugefügt, bis nichts mehr auf weiteren Zusatz gefällt wurde. Den ausgewaschenen und gut ausgepressten Niederschlag löste ich wieder in säurehaltigem Wasser und schied aus dieser Lösung nach dem bei der Darstellung der Alkaloide aus *Berberis aquifolium* angewendeten Verfahren das Oxykanthin mittelst Natriumsulfat ab, während ich aus dem Filtrate dieses Niederschlages das Rohberbamin durch Zusatz von Natriumnitrat gewann. Beide Niederschläge wurden behufs weiterer Reinigung wieder in Wasser gelöst und noch einmal mittelst Natriumkarbonat abgeschieden.

Das Filtrat vom Rohberbamin versetzte ich, da Hesse die Ansicht ausgesprochen hat, daß noch andere Alkaloide vorhanden sein müßten, mit Natriumkarbonat im Überschufs und schüttelte die Flüssigkeit mehrere Male mit Amylalkohol aus. Letzterer wurde abgegossen und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Es blieb jedoch nach dem Eindampfen der Lösung nur ein so geringer Rückstand, daß von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen werden mußte. Ich muß es daher späteren Untersuchungen überlassen, zu konstatieren, ob außer den angeführten Alkaloiden noch weitere in der Wurzel von *Berberis vulgaris* enthalten sind oder nicht.

a) Oxykanthin, $C_{19}H_{21}NO_3$ aus *Berberis vulgaris*.

Das durch Extraktion mit Äther und Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Natriumkarbonatniederschlag gewonnene Rohalkoloid löste ich, behufs weiterer Reinigung, in einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, auf, und erhielt aus dieser Lösung nach kurzer Zeit weiße, warzenförmige Krystalle von derselben Form, wie ich sie aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* erhalten hatte. Um weitere Mengen des vom Äther nur zum geringsten Teil gelösten Rückstandes in Lösung zu bringen, versuchte ich denselben mit Chloroform auszuziehen. Es gelang mir auch auf diese Weise den Rückstand bedeutend zu verringern, jedoch

schien der sehr dunkel gefärbte Auszug grolsentheils, wenn nicht ganz, nur aus harzartigen Substanzen zu bestehen, wenigstens war es nicht möglich aus demselben ein Alkaloid zu isolieren.

Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhielt sich die als Sulfat isolierte Base genau so wie das aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* gewonnene Oxyakanthin. Letztere Base ist von Wacker und Hesse in der Weise dargestellt worden, dals sie dieselbe aus der Lösung des mehrfach umkrystallisierten Salzes mittels Ammoniak als weisse, voluminöse Masse fällten, welche getrocknet wurde. Wacker, der nur ein Gemisch der beiden in der Wurzel von *Berberis vulgaris* enthaltenen Basen zur Verfügung haben konnte, erhielt durch Übergiefsen des amorphen Alkaloides mit Alkohol oder Äther feine Nadeln und Prismen. Den Schmelzpunkt giebt er zu 139° an. Es ist jedoch nicht ersichtlich, ob das amorphe oder das krystallisierte Salz zu diesen Bestimmungen verwendet wurde. Wacker giebt dem Oxyakanthin die Formel $C_{32}H_{23}NO_{11} + HO$. (Alte Formel.) Die Base verlor bei 100° getrocknet 3,125 Proz. Wasser.

Wacker stellte auch das salzsaure, das schwefelsaure und das salpetersaure Salz dar, führte jedoch keine Elementaranalysen davon aus.

Hesse, der, wie schon erwähnt, zuerst das Oxyakanthin von dem durch ihn Berbamin genannten Alkaloid getrennt hat, konstatierte ebenfalls, dals die amorphe Base Wasser enthält, welches bei 100° entweicht. Hesse sieht dasselbe jedoch nicht als Krystallwasser an. Den Schmelzpunkt der amorphen Base giebt dieser Forscher, je nach der Menge des eingeschlossenen Wassers, zu 138 bis 150° an. Aus Alkohol oder Äther hat Hesse das Oxyakanthin krystallisiert erhalten, und zwar in schönen, wasserfreien Nadeln. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle unterschied sich sehr bedeutend von demjenigen der amorphen Base; er wurde bei 208 bis 214° liegend ermittelt. Die von Hesse gefundenen Werte sind völlig verschieden von den von Wacker angegebenen.

Hesse fand bei der Elementaranalyse der freien Base anfangs Werte, aus denen er die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ berechnete, später erhielt Hesse jedoch auch Zahlen, welche sich besser auf die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ beziehen liefsen, so dals er schliefslich, besonders da die Analysen des salzsauren Salzes Werte ergaben, welche für letztere Formel sprachen, sich für die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ endgültig entschied.

Ebenso wie Hesse, stellte auch ich die freie Base in der Weise dar, dals ich dieselbe aus ihrer reinen Salzlösung mit Ammoniak aus-

fällte und den entstehenden Niederschlag mit Äther ausschüttelte. Nach dem Verdunsten des letzteren verblieb eine amorphe, glasige Masse, welche ich nur in denselben undeutlich ausgebildeten Nadeln erhalten konnte wie das entsprechende Alkaloid der *Berberis aquifolium*. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 188 bis 195° Bei ca. 180° sinterte die Masse zusammen.

Auch aus Ligroin erhielt ich die Base nur zum Teil in krystallinischen Warzen, deren Schmelzpunkt zwischen 174 und 179° lag. Beim Übergießen des aus dem Ligroin Ausgeschiedenen mit Äther löste sich jedoch die amorph gebliebene Base auf, während die krystallisierte zurückblieb. Der Schmelzpunkt der letzteren lag bei 202 bis 204°.

Zur Elementaranalyse verwandte ich 0,2001 g der bei 100° getrockneten Substanz, welche 0,5349 g CO₂ und 0,1312 g H₂O lieferten.

Gefunden:

	<i>Berberis vulgaris</i>		<i>Berberis aquifolium</i>	
	C 72,903		73,19	
	H 7,28		6,39	
	Gefunden von Hesse:			
C	73,26	73,13	72,62	72,88 72,75
H	6,87	6,80	6,63	6,96 6,71
N	4,52	—	—	— —
	Berechnet für			
	$C_{19}H_{21}NO_3$:		$C_{18}H_{19}NO_3$:	
C	73,31		72,72	
H	6,75		6,39	
N	4,50		4,71	

Es liegen somit die von mir gefundenen Zahlen zwischen den von Hesse angeführten, und sind dieselben, wenigstens für den Kohlenstoff, weder für die eine, noch für die andere Formel entscheidend. Ich entschloß mich daher, auch von dieser Base verschiedene Salze darzustellen und zu analysieren.

Oxyakanthinsulfat, (C₁₉H₂₁NO₃)₂H₂SO₄ + 4H₂O.

Die aus der schwefelsauren Lösung der Base ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein weiß erhalten. Ich erhielt so kleine warzenförmige Krystalle von demselben Aussehen, wie es das aus *Berberis aquifolium* dargestellte Oxyakanthinsulfat zeigte. Dieselben sinterten beim Erhitzen gleichfalls zunächst zusammen, um alsdann zu ver-

kohlen, so dafs auch in diesem Falle eine Schmelzpunktbestimmung nicht ausführbar war.

Bei einer schliesslich bis auf 110° gesteigerten Temperatur bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren:

I. 0,2635 g der lufttrockenen Substanz 0,0243 g an Gewicht.

II. 0,2136 g derselben 0,0187 g.

Das aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung von 0,2392 g der wasserfreien Substanz ausgefällte Baryumsulfat wog, im Platintiegel ge-
glüht, nach Abzug des Filters 0,0786 g.

0,1949 g der wasserfreien Substanz mit Bleichromat und vor-
gelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,4499 g
 CO_2 und 0,1151 g H_2O .

Gefunden:			(Berberis aquifolium):			
			I.	II.	III.	IV.
H_2O	9,22	8,75	9,26	—	8,98	9,16
SO_3	11,29	—	10,97	10,99	—	—
C	—	62,95	—	—	63,06	—
H	—	6,56	—	—	6,38	—

Berechnet für

$(\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$:			$(\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$:		
H_2O	9,09		H_2O	9,42	
SO_3	11,11		SO_3	11,56	
C	63,33		C	62,42	
H	6,11		H	6,11	

Oxyakanthinhydrochlorid, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Um Vergleiche mit dem von Hesse analysierten salzsauren Oxy-
akanthin anstellen zu können, entschloß ich mich auch dieses Salz her-
zustellen. Zur Darstellung desselben verdünnte ich die Lösung des
Sulfats mit Wasser, säuerte dieselbe mit Salzsäure an und fällte das
Alkaloid mit Platinchloridlösung vollständig aus. Der hierdurch erzielte
Niederschlag wurde abgesaugt, gut ausgewaschen und dann in Wasser
fein suspendiert. In die erwärmte und öfter umgeschüttelte Flüssigkeit
wurde hierauf Schwefelwasserstoff so lange geleitet, bis die hellgelbe
Farbe des suspendierten Salzes in eine dunkelbraune übergegangen und die
überstehende Flüssigkeit, nach dem Absetzen, farblos geworden war.
Letztere filtrierte ich ab, dampfte sie etwas ein und stellte sie zur
Krystallisation bei Seite, wodurch sich bald grofse Krystalldrusen von
Oxyakanthinhydrochlorid absetzten. Diese wurden umkrystallisiert und
das Salz zwischen Fließpapier getrocknet.

Das so erhaltene Hydrochlorid bestand aus kleinen, weissen Warzen, jedoch untermischt mit einigen glänzenden Krystallflitterchen. Beim Erhitzen verkohlte dasselbe, ohne vorher zu schmelzen.

Übereinstimmend mit Hesse fand ich auch bei diesem Salze einen Wassergehalt von 2 Molekülen.

Es erlitten, bis zum konstanten Gewicht bei 100° getrocknet:

I. 0,2121 g der Substanz einen Gewichtsverlust von 0,0196 g.

II. 0,4750 g einen solchen von 0,0430 g.

Das aus der stark verdünnten Lösung von 0,4320 g der wasserfreien Substanz ausgefällte Chlorsilber wog nach dem Glühen, abzüglich des Filters, 0,1699 g.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0,1925 g der bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz 0,4605 g CO₂ und 0,1142 g H₂O.

Gefunden:		(Berberis aquifolium):	
H ₂ O	9,24	9,05	8,99
C	—	65,25	—
H	—	6,59	—
Cl	9,73	—	9,99
Berechnet für			
C ₁₉ H ₂₁ NO ₃ , HCl + 2H ₂ O:		C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ , HCl + 2H ₂ O:	
H ₂ O	9,38	H ₂ O	9,74
C	65,61	C	64,76
H	6,33	H	5,99
Cl	10,21	Cl	10,64
Gefunden von Hesse:			
H ₂ O	9,43	—	—
C	64,54	64,58	64,48
H	6,37	6,45	6,43

Oxyakanthingoldchlorid, (C₁₉H₂₁NO₃, HCl)AuCl₃ + 4H₂O.

Hesse hat dieses Doppelsalz nicht analysiert. Ich stellte dasselbe in derselben Weise dar wie aus dem Oxyakanthin der *Berberis aquifolium*. Jenes Doppelsalz besafs, ebenso wie dieses, eine goldgelbe Farbe und war gleichfalls nicht krystallinisch zu erhalten. Über 1000° erhitzt, verlor auch dieses Salz einen Teil der Salzsäure und färbte sich infolgedessen bläulich-braun. Dasselbe mußte daher vorsichtig bei einer etwas unter 1000° bleibenden Temperatur getrocknet werden. Der Gewichtsverlust

I. von 0,2281 g der lufttrockenen Substanz betrug 0,0218 g;

II. von 0,2220 g derselben betrug er 0,0211 g.

Bei der direkten Goldbestimmung hinterliessen 0,2063 g der wasserfreien Substanz 0,0619 g Au.

Die Elementaranalyse von 0,2009 g derselben Substanz lieferte 0,2563 g CO₂ und 0,0642 g H₂O. Das zurückgebliebene Gold wog 0,0611 g.

Gefunden:			<i>(Berberis aquifolium):</i>		
H ₂ O	9,50	9,55	9,76	9,63	8,95
C	34,79	—	—	—	35,25
H	3,55	—	—	—	3,57
Au	30,42	30,01	29,92	30,12	30,09

Berechnet für					
AuCl ₃ (C ₁₉ H ₂₁ NO ₃ , HCl) + 4H ₂ O:			AuCl ₃ (C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ , HCl) + 4H ₂ O:		
H ₂ O	9,97			10,59	
C	35,03			33,92	
H	3,38			3,14	
Au	30,23			30,89	

Oxyakanthinplatinchlorid, (C₁₉H₂₁NO₃HCl)₂PtCl₄ + 5H₂O.

Die Darstellung dieses Doppelsalzes geschah in der Weise, daß ich zu einer Lösung von Oxyakanthinsulfat Platinchloridchlorwasserstofflösung im Überschuß zusetzte, den hierdurch entstandenen Niederschlag auf einem Saugfilter absaugte, mit Wasser nachwusch und schließlich zwischen Fließpapier trocknete. Das getrocknete hellgelbe Salz war amorph und konnte auch durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht krystallinisch erhalten werden. Bei einer Temperatur von 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, veränderte die Substanz ihre Farbe nicht. Der Gewichtsverlust betrug von

- I. 0,2163 g Substanz 0,0179 g,
- II. 0,2219 g „ 0,0167 g,
- III. 0,2135 g „ 0,0167 g.

Zwei mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale ausgeführte Verbrennungen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgendes Resultat:

- I. 0,2052 g lieferten 0,3340 g CO₂ und 0,0827 g H₂O. Auf dem Schiffchen blieben 0,0384 g Platin zurück.
- II. 0,1968 g gaben 0,3172 g CO₂ und 0,0705 g H₂O. Das zurückgebliebene Platin wog 0,0373 g.

Gefunden

	<i>Berberis vulgaris:</i>			<i>Berberis aquifolium:</i>		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
H ₂ O	8,27	7,52	7,82	7,43	7,64	7,87
Pt	—	18,71	18,95	—	18,53	18,65
C	—	44,38	43,95	43,97	—	44,03
H	—	4,47	3,98	4,89	—	4,49

Berechnet für			
$(C_{19}H_{21}NO_8, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O:$			
H ₂ O	8,02		8,21 Proz.
Pt	18,85		19,38 „
C	44,21		43,07 „
H	4,27		3,98 „

Hesse hat in dem von ihm untersuchten Platinsalze im Mittel 7,85 Proz. Wasser und 17,60 Proz. Platin gefunden. Da die Platinwerte jedoch auf die lufttrockene Substanz berechnet sind, so ist es nicht möglich die bezüglichen Daten direkt zu vergleichen. Um einen Vergleich zu ermöglichen, stelle ich daher das Mittel der von Hesse gefundenen Werte, auf wasserfreie Substanz (7,85 Proz. Krystallwasser angenommen) berechnet, mit den meinigen zusammen.

Gefunden				Berechnet für		
von Hesse:		von mir:		$C_{19}H_{21}NO_8:$	$C_{18}H_{19}NO_8:$	
H ₂ O	7,85	7,52	7,82	H ₂ O	8,02	8,20
Pt	19,05	18,71	18,95	Pt	18,85	19,38

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die von Hesse gefundenen Werte fast mit den meinigen übereinstimmen und sich ebensowohl zur Begründung der sich aus meinen Analysen ergebenden Formel $C_{19}H_{21}NO_8$ als der von diesem Forscher acceptierten anführen lassen.

b) Berbamin aus *Berberis vulgaris*.

Der Erste, der das Vorhandensein genannter Base neben dem Oxyakanthin in der Wurzel von *Berberis vulgaris* nachwies, war Hesse. Auch war dieser Forscher bis jetzt der einzige, der diese Base untersucht hat. Hesse erhielt dieselbe aus ihrer Salzlösung durch Ausfällen mittels Ammoniak als flockigen, allmählich krystallinisch werdenden, weißen Niederschlag. Aus Alkohol krystallisierte dieselbe in kleinen Blättchen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthielten. Aus Äther schied sich das Alkaloid dagegen in weißen, warzenförmigen Krystallen ab, welche bei 156° schmolzen.

Als Ergebnis der Elementaranalyse giebt Hesse folgende Zahlen an:

				Berechnet für	
				$C_{18}H_{19}NO_8 + 2H_2O:$	
H ₂ O	10,91	10,57	10,59	H ₂ O	10,81
C	—	72,04	72,60	C	72,72
H	—	6,38	6,63	H	6,39

Außer dem salzsauren Salz, welches in Blättchen krystallisierte, stellte Hesse das salpetersaure, sowie das Platinsalz dar, welches als krystallinischer Niederschlag resultierte. Die Analysen des letzteren Salzes, dessen Krystallwassergehalt zwischen 5 und 6 Molekülen schwankte, bestätigten die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$.

Das reine Alkaloid stellte ich in der Weise dar, daß ich den Niederschlag, welchen ich durch Fällung mit Natriumnitrat aus der Mutterlauge des mittelst Natriumsulfat entfernten Oxyakanthins gewonnen hatte, in schwefelsäurehaltigem Wasser wieder löste und noch einmal mit Natriumkarbonat fällte. Nachdem der jetzt grünlich-gelb gefärbte Niederschlag gut ausgewaschen war, wurde er getrocknet und im Soxhlet'schen Apparat mit Äther ausgezogen. Der bei dieser Extraktion verbliebene Rückstand wurde hierauf wieder in Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz eines Überschusses von Natriumkarbonat im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, wodurch noch eine kleine Menge des Alkaloids in Lösung gebracht wurde. Die hierdurch erzielten Auszüge wurden zur weiteren Reinigung, nach dem Verdunsten des Äthers, schließlich in das schwefelsaure Salz übergeführt, welches in kleinen, weißen Warzen krystallisierte.

Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhielt sich die Base in folgender Weise:

Konzentrierte Schwefelsäure: Farblos, auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zuerst grünlich-gelb, dann braunrot werdend.

Konzentrierte Salpetersäure: Braunrote Färbung, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure unverändert.

Froehde's Reagens: Violette Färbung, welche bald in eine schmutzig grüne, dann hellgelbe übergeht.

Vanadinschwefelsäure: Blaufviolette Färbung, allmählich braun werdend.

Zinnchlorür: Sofort eintretende weiße Fällung.

Quecksilberchlorid: Sofort eintretende weiße Fällung.

Die Base verhält sich also somit gegen obige Agentien ebenso wie die im vorhergehenden beschriebenen Alkaloide. Auch wurde aus einer Lösung von jodsaurem Kalium in verdünnter Schwefelsäure von derselben Jod ausgeschieden. Ebenso zeigte sich auf Zusatz eines Körnchens des schwefelsauren Salzes zu einer verdünnten Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid sofort die für Morphin charakteristische Blaufärbung, auch trat eine dunkelbraune Färbung des

basischen Wismutnitrates auf, wenn eine geringe Menge desselben in eine Lösung des Berbamins in konzentrierter Schwefelsäure eingestreut wurde. Da die Zusammensetzung der freien Base bereits zur Genüge durch Hesse festgestellt war, beschränkte ich mich, da ich nur über eine geringe Menge derselben verfügen konnte, darauf, das von mir gewonnene Alkaloid, außer durch die oben erwähnten Reactionen, durch das Platinsalz zu charakterisieren.

Berbaminplatinchlorid, $(C_{18}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$.

Hesse hat dieses Salz als krystallinischen Niederschlag erhalten und demselben auf Grund einer Analyse die Formel $(C_{18}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4$ zuerteilt. Die von Hesse für den Krystallwassergehalt gefundenen Werte schwankten zwischen 5 und 6 Molekülen.

Ich bereitete dieses Platindoppelsalz in der Weise, daß ich zu der erkalteten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes Platinchloridchlorwasserstofflösung im Überschuß hinzusetzte, den entstandenen Niederschlag von der Mutterlauge mittelst Saugpumpe möglichst befreite und denselben mit nur wenig Wasser nachwusch. Das auf Thontellern getrocknete Platindoppelsalz bildete ein hellgelbes Pulver von demselben Aussehen wie die entsprechende, aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* gewonnene Berbaminverbindung. Eine krystallinische Beschaffenheit, welche Hesse bei dem Platindoppelsalze des Berbamins konstatierte, konnte ich jedoch bei dem vorliegenden Präparate ebenso wenig wahrnehmen wie bei der entsprechenden, aus *Berberis aquifolium* gewonnenen Verbindung.

Von der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz erlitten:

I. 0,2078 g einen Gewichtsverlust von 0,0211 g.

II. 0,2101 g einen solchen von 0,0208 g.

Die Elementaranalyse lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0,1867 g der wasserfreien Substanz mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt gaben 0,2917 g CO₂ und 0,0782 g H₂O.

Auf dem Schiffchen blieben zurück 0,0363 g Platin.

II. 0,1893 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2970 g CO₂ und 0,0784 g H₂O. Das zurückgebliebene Platin wog 0,0362 g.

	Gefunden		Berechnet für		
	von mir:		von Hesse:	$(C_{18}H_{19}NO_8, HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$:	
H ₂ O	10,15	9,90	zwischen 5 u. 6 Mol.	9,71	
C	42,61	42,79	43,01	—	43,07
H	4,65	4,601	4,30	—	3,98
Pt	19,44	19,12	19,15	19,08	19,38

c) Berberin aus *Berberis vulgaris*.

Obschon das aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* dargestellte Berberin bereits wiederholt den Gegenstand von Untersuchungen gebildet hat, lassen doch einige Salze desselben, namentlich das Hydrochlorid und das Platindoppelsalz, in den analytischen Daten wenig Übereinstimmung mit denen erkennen, welche bei Berberinen anderer Provenienz beobachtet wurden. Um zu konstatieren, ob diese Differenzen auf eine ungenügende Reinheit der analysierten Verbindungen oder auf das Vorhandensein eines Nebenalkaloids (Methylberberins) zurückzuführen sind, habe ich das in beträchtlicher Menge aus *Berberis vulgaris* gewonnene Berberin einer nochmaligen Untersuchung unterworfen.

Ich verwandte daher einen kleinen Teil des gewonnenen Alkaloids zur Darstellung und Charakterisierung der im nachstehenden beschriebenen Salze und führte den größten Teil desselben, ca. 100 g, in Hydroberberin über. Die Reinigung des, wie oben erwähnt, mittelst konzentrierter Salzsäure aus dem Extrakte der Berberiswurzel ausgeschiedenen Berberinhydrochlorids, welches mit Harz etc. stark verunreinigt war, geschah zunächst in der Weise, daß ich dasselbe in möglichst wenig heißem Wasser wieder auflöste und die erzielte Lösung von den zurückbleibenden Verunreinigungen abfiltrierte. Das nach dem Erkalten der Flüssigkeit wieder ausgeschiedene Berberinhydrochlorid wurde hierauf noch einige Male in derselben Weise behandelt, bis dasselbe eine goldgelbe Farbe zeigte, und alsdann in Acetonberberin übergeführt.

Acetonberberin, $C_{20}H_{17}NO_4, C_3H_6O$.

Dieses Präparat stellte ich in der von Gaze¹ beschriebenen Weise dar, indem ich 20 g des salzsauren Berberins in 500 g Wasser und 250 g Aceton in der Wärme löste und die heiße, filtrierte Lösung mit Natronlauge im geringen Überschuß versetzte. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Saugfilter von der

¹ Diese Zeitschr. 1890.

Mutterlange möglichst befreit und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Acetonberberin wurde nicht aus Aceton umkrystallisiert, da hierdurch anscheinend eine geringe Zersetzung veranlaßt wird, sondern durch Kochen mit Salzsäure noch einmal in das salzsaure Salz verwandelt, und letzteres dann auf die angegebene Weise von neuem in Acetonberberin übergeführt. Letzteres bildete jetzt ein citronengelbes, krystallinisches Pulver, welches direkt zur Elementaranalyse verwendet wurde.

Das lufttrockene Präparat erlitt bei 100° getrocknet keinen Gewichtsverlust.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,2337 g der Substanz gaben 0,6029 g CO₂ und 0,1125 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für:
		C ₂₀ H ₁₇ NO ₄ · C ₃ H ₆ O.
C	70,35	70,21
H	5,35	5,86

Saures Berberinsulfat, C₂₀H₁₇NO₄, H₂SO₄.

Das aus dem Acetonberberin durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Präparat krystallisierte in schönen, gelben, luftbeständigen Nadeln. Dieselben wurden zur Analyse noch einmal aus reinem Wasser umkrystallisiert. Das lufttrockene Salz verlor, bis auf 100° erhitzt, nicht an Gewicht. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

- I. 0,2345 g der Substanz lieferten 0,4767 g CO₂ und 0,0805 g H₂O.
 II. 0,1994 g der Substanz lieferten 0,4078 g CO₂ und 0,0724 g H₂O.
 III. 0,2188 g der Substanz lieferten 0,4448 g CO₂ und 0,0785 g H₂O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄ · H ₂ SO ₄ .
C	55,43	55,77	55,44	55,42
H	3,89	4,03	3,98	4,38

Berberinnitrat, C₂₀H₁₇NO₄, HNO₃.

Dieses Salz erhielt ich ebenfalls durch Zersetzung des in Wasser suspendierten Acetonberberins mittelst verdünnter Salpetersäure, von der ich, um eine Bildung harziger Produkte zu vermeiden, nur so viel zusetzte, als zur Zersetzung des Acetonberberins nötig war. Die aus der erkalteten Flüssigkeit in schönen, rotgelben Nadeln ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt und aus reinem Wasser umkrystallisiert. Die Substanz verlor bei 100° getrocknet, nicht an Gewicht, enthielt also kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,2351 g Substanz lieferten 0,5176 g CO₂ und 0,0981 g H₂O.

Gefunden:

Berechnet für

C₂₀H₁₇NO₄·HNO₃:

C 60,04

60,301

H 4,64

4,52

Berberinhydrochlorid, C₂₀H₁₇NO₄·HCl + 4H₂O.

Die Angaben, welche über das aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* dargestellte Berberinchlorid vorliegen, zeigen, wie bereits erwähnt, große Differenzen, die vielleicht mit darauf zurückzuführen sind, daß dieses Berberinsalz sein Krystallwasser nur schwierig vollkommen abgibt.

Während die früheren Beobachter dieses Salz durch Umkrystallisation des käuflichen Berberinchlorids erhielten, gewann ich dasselbe durch Zersetzung des Acetonberberins mit Salzsäure und Umkrystallisieren der ausgeschiedenen Krystalle aus reinem Wasser. Ebenso wie Schilbach¹ erhielt ich kleine, hellorange gelbe Krystalle von nadelförmiger Gestalt. Bei der mit dem lufttrockenen Salze ausgeführten Wasserbestimmung beobachtete auch ich die Vorsicht, die Temperatur nur ganz allmählich auf 100° zu steigern und die Dauer des Austrocknens möglichst einzuschränken.

Es verloren:

I. 0,2474 g Substanz 0,0400 g = 16,17 Proz. H₂O.

II. 0,6232 g Substanz 0,1006 g = 16,14 Proz. H₂O.

Berechnet für 4 Moleküle H₂O = 16,23 Proz.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2074 g der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten: 0,4912 g CO₂ und 0,0984 g H₂O.

Da die Chlorbestimmung des Salzes, direkt durch Fällung mittelst Silbernitratlösung ausgeführt, bisher immer zu geringe Resultate ergeben hatte, führte ich dieselbe nach der Methode von Carius aus, welche folgende Zahlen lieferte:

0,1842 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,06935 g AgCl.

Gefunden:

	I.	II.	Berechnet:
H ₂ O	16,17	16,14	16,23
C	64,56	—	64,60
H	5,27	—	4,84
Cl	—	9,31	9,55

¹ Dieses Archiv 1887.

	Gefunden von:					
	Buchner ¹	Fleitmann	Boedecker ²	Perrins ³	Court ⁴	Schilbach
C	61,23	62,64	62,78	62,79	64,54	64,28
H	5,49	5,55	5,07	5,67	4,98	5,30
Cl	—	9,39	9,06	9,02	9,48	9,39
H ₂ O	—	8,65	—	—	8,60	15,59.

Berberinplatinchlorid, $(C_{20}H_{17}NO_4, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

Auch die Angaben, welche über das aus Berberin von *Berberis vulgaris* dargestellte Platindoppelsalz vorliegen, zeigen wenig Übereinstimmung. Es dürfte dies zum Teil darin seinen Grund haben, daß das Salz bei längerem Auswaschen Platinchlorid verliert und dann naturgemäß bei der Verbrennung einen zu geringen Platingehalt liefert. Ich stellte dieses Salz in der bereits früher beschriebenen Weise dar, indem ich die heiße Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung im Überschuß versetzte, den Niederschlag mittelst der Saugpumpe möglichst von der anhaftenden Mutterlauge befreite und ihn dann mit einer nicht zu großen Menge Wasser nachwusch.

Das lufttrockene Salz bildete ein krystallinisches, aus feinen gelben Nadelchen zusammengesetztes Pulver, welches sich in keiner Weise von dem Berberinplatinchlorid anderer Provenienz unterschied.

Von der bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz erlitten:

I. 0,1967 g einen Gewichtsverlust von 0,0024 g = 1,22 Proz. H₂O.

II. 0,2196 g einen solchen von 0,0030 g = 1,36 Proz. H₂O.

Man hat diesen geringen Gewichtsverlust früher einfach als einen hygroskopischen Feuchtigkeitsgehalt erklärt, jedoch möchte ich aus Gründen, die ich schon bei der Beschreibung des gleichen, aus *Berberis aquifolium* dargestellten Salzes angegeben habe, annehmen, daß dieses Salz einen Krystallwassergehalt von 1 Mol. [= 1,63 Proz.] besitzt.

Die Elementaranalyse, von 0,1943 g der getrockneten Substanz ausgeführt, lieferte:

0,3146 g CO₂ und 0,0641 g H₂O.

Bei der direkten Platinbestimmung erhielt ich aus 0,2166 g der wasserfreien Substanz 0,0388 g Platin.

¹ Repert. d. Pharm. 52, p. 710.

² Annalen d. Chem. u. Pharm. 69, p. 37.

³ Annalen d. Chem. u. Pharm. 83, p. 276.

⁴ Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.

Gefunden:			Berechnet für
			$(C_{20}H_{17}NO_4, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$:
H ₂ O	1,22	1,36	1,63
C	44,16	—	44,44
H	3,66	—	3,33
Pt	—	17,91	18,01.

Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$.

Gaze (l. c.) schied das Hydroberberin aus einer Lösung des aus Hydrastisberberin gewonnenen Rohmaterials in Chloroform durch Überschieben mit Alkohol in wohl ausgebildeten, durchsichtigen, oktaedrischen Krystallen aus, welche eine gelbbraune Farbe besaßen. Ausser diesen Oktaëdern beobachtete er jedoch, besonders in den letzten Mutterlaugen, wenn auch in sehr geringer Menge, Krystalle, die sich von ersteren durch ein völlig anderes Aussehen unterschieden. Dieselben bildeten mehr oder weniger undurchsichtige Lamellen, waren ungefärbt und ausserdem in Alkohol bedeutend leichter löslich. Die Vermutung, daß hier ein anderes Alkaloid vorliegen müsse, wurde durch eine Elementaranalyse bestätigt, welche ergab, daß diese Lamellen sich durch einen Mehrgehalt von CH_2 von den Krystallen des Hydroberberins unterschieden.

Unter diesen Umständen mußte es von Interesse sein, auch das aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* isolierte Berberin nach dieser Richtung hin zu prüfen. Bestand dasselbe aus einem einheitlichen Alkaloid, so mußte daraus bei der Reduktion nur das leicht zu kennzeichnende Hydroberberin resultieren, wogegen bei Gegenwart von Methylberberin oder einem demselben nahestehenden Alkaloid die gleichzeitige Bildung des von Gaze beobachteten Körpers zu erwarten war.

Ich verfuhr zur Darstellung von Hydroberberin nach dem von Hlasiwetz und von Gilml¹ beschriebenen Verfahren, und zwar in der Weise, daß ich das in der zwanzigfachen Menge Wasser gelöste Berberinchlorid auf dem Dampfbade mit einer zur lebhaften Wasserstoffentwicklung genügenden Menge von Zinkgranalien und konzentrierter Schwefelsäure so lange erhitze, bis die Flüssigkeit eine weingelbe Färbung angenommen hatte. Hierauf wurde dieselbe mit starkem Ammoniak im Überschuss versetzt, das Rohhydroberberin nach dem Absetzen und Erkalten der Flüssigkeit auf einem Filter gesammelt, mit

¹ *Annalen d. Chem.*, Supplem. 2, 191.

Arch. d. Pharm. XXIX. Bds. 9. Heft.

verdünntem Ammoniak nachgewaschen und im Trockenschrank bei mäßiger Temperatur getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene graubraune Pulver wurde zerrieben, in wenig kaltem Chloroform gelöst, diese Flüssigkeit filtriert und behufs weiterer Reinigung mit Alkohol überschichtet, wodurch sich das Hydroberberin allmählich in großen, gut ausgebildeten Krystallen ausschied. Da letztere jedoch noch braun gefärbt waren, wurden dieselben noch einige Male aus Essigäther umkrystallisiert und so in fast völlig farblosen, oktaëdrischen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 166°.

Die Elementaranalyse bestätigte die von den früheren Autoren gefundenen Resultate:

0,2346 g der Substanz gaben 0,6065 g CO₂ und 0,1348 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für
		C ₂₀ H ₃₁ NO ₄ :
C	70,51	70,79
H	6,38	6,19

Das in Alkohol bedeutend leichter lösliche Methylhydroberberin mußte sich, wenn es überhaupt vorhanden war, in den von dem Hydroberberin möglichst befreiten Mutterlaugen befinden. Um es aus diesen zu gewinnen, liefs ich daher die Flüssigkeit langsam verdunsten. Die hierbei gebildeten Krystalle waren jedoch so klein und von so unbestimmter Form, daß sich nichts daraus ersehen liefs. Ich löste daher die zerriebene Substanz wieder in möglichst wenig Chloroform und überschichtete die filtrierte Lösung mit Alkohol. Auch jetzt schieden sich jedoch nur die bekannten oktaëdrischen Krystalle des Hydroberberins ab. Ich glaube daher zu der Annahme berechtigt zu sein, daß das aus *Berberis vulgaris* dargestellte Berberin kein Methylberberin enthält.

Nachdem ich glaube, im vorstehenden die Zusammensetzung der wesentlichsten, in der Wurzel von *Berberis aquifolium* und von *Berberis vulgaris* vorkommenden Alkaloide und zugleich die Identität derselben festgestellt zu haben, lasse ich noch eine Zusammenstellung der Formeln der isolierten Basen folgen:

	<i>Berberis aquifolium</i> :	<i>Berberis vulgaris</i> :
Oxyakanthin	C ₁₉ H ₂₁ NO ₃	C ₁₉ H ₂₁ NO ₃
Berbamin	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃
Berberin	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄