

19613^a

Studien
über die
Alkaloide der Corydalis nobilis Pers.

—••••—
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität
zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Ernst Birsmann

aus Kurland.

Ordentliche Opponenten:

Mag. N. Kromer. — Doc. Mag. R. Greve. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



Dorpat.

Schnakenburg's Buchdruckerei.

1892.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.
Referent: Professor Dr. G. Dragendorff.
Dorpat, den 2. Mai 1892.
No. 318.

Decan: **Dragendorff.**

Meinem Onkel
Georg Birsmann

zu Kempolowo

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

0112040

Beim Abschluss meiner wissenschaftlichen Ausbildung an der hiesigen Universität spreche ich allen meinen hochverehrten academischen Lehrern den innigsten Dank aus.

Insbesondere habe ich Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff sowohl für das Thema vorliegender Arbeit als auch für den mir vielfach zu Theil gewordenen Rath und die Anregung zu meinen in seinem Laboratorium ausgeführten Studien herzlichst zu danken.

Einleitung.

In den 3 letzten Jahrhunderten ist die Entwicklung der gesammten Naturwissenschaft von grösster kulturhistorischer Bedeutung gewesen. Doch was auch schon in der verhältnissmässig kurzen Zeit auf diesem Gebiete geleistet worden ist, kann eventuell nur der Anfang des Weges zum weitgesteckten Ziele des forschenden menschlichen Geistes sein, und die naturwissenschaftlichen Disciplinen, welche vor allen andern Wissenschaften in die Geheimnisse der Dinge einzudringen berufen zu sein scheinen, werden daher vielleicht in kommenden Zeiten von ihren grössten Erfolgen gekrönt werden, welche die Menschheit zu Erkenntnissen bringen könnten, deren Tragweite unseré jetzigen Begriffe bei Weitem überragen.

Eine der jüngsten naturwissenschaftlichen Disciplinen ist die Chemie. Obwohl der Beginn derselben als Wissenschaft schon im 17. Jahrhunderte mit Franz de la Boé Sylvius anzunehmen ist, so bekommt sie doch erst Ende des vorigen Jahrhunderts durch die Entdeckungen und Erklärungen von Lavoisier einen gediegeneren Gehalt, und ganz unserem Jahrhunderte fällt die richtige Auffassung und Ausarbeitung des organischen Theiles der Chemie zu. Selbst 1827 war

man in der organischen Chemie nur soweit aufgeklärt, dass Berzelius sie noch „die Chemie der Körper, die unter dem Einflusse der Lebenskraft gebildet werden,“ nennen konnte. Dieser Irrthum wurde jedoch durch Wöhler's Entdeckung der Darstellung des Harnstoffs beseitigt und die Entwicklung der organischen Chemie nahm nun auf neuer Basis einen rapiden Verlauf. Sehr grosse Dienste hat Liebig diesem Theil der Chemie geleistet, indem durch seine neu erdachte Methode die Analyse der organischen Substanz zu grösserer Vollkommenheit sich ausbildete und so allmählig einen klareren Blick in die Organisation der belebten Welt gestattete. — Es waren übrigens schon früher Pflanzen und Pflanzentheile chemisch untersucht worden und man hatte bereits mehrere Körper isolirt und studirt. So kam man schon Ende des vorigen Jahrhunderts auf den Gedanken nach den Ursachen der Wirksamkeit der Arzneipflanzen zu suchen, welches Anstreben jedoch Anfangs von steten Misserfolgen begleitet war. Als aber Apotheker Ser-tuerner zu Hameln 1817 seine Arbeit über das Auffinden einer auf den Organismus stark wirkenden Pflanzenbase, des Morphin's, im Opium veröffentlichte, war dadurch ein mächtiger Impuls zum Weiterforschen in dieser Richtung gegeben. Von nun an widmeten sich viele Chemiker den Untersuchungen von Pflanzen und es ist bis zur Gegenwart kaum ein Jahr vergangen, wo nicht neue Alkaloide, Glycoside oder sonstige durch den Lebensprocess der Pflanze geformte Körper aufgefunden und dargestellt worden wären.

Wie schon erwähnt, war Liebig derjenige, der die erste genügende Methode gab, die dargestellten einheitlichen organischen Körper auf die procentische

Zusammensetzung ihrer Bestandtheile prüfen zu können. Die Methode ist im Laufe der Zeit noch modificirt und verbessert worden. Nachher ist die Pflanzenanalyse hauptsächlich durch die Arbeiten von Rochleder, Wittstein, Dragendorff, Husemann, Hilger, E. Schmidt und Anderen vervollständigt und geregelt worden. — Von den aus verschiedenen Pflanzen dargestellten organischen Körpern gehören zu den complicirtesten und noch am wenigsten erforschten die Alkaloide. Sowohl ihre elementare Constitution als auch ihre physiologische Bedeutung, welche sie in den betreffenden Pflanzen haben, hat man bis zum Augenblicke noch nicht zur Genüge aufklären können. Zwar ist von vielen Alkaloiden der Nachweis der Abstammung vom Ammoniak geliefert worden, doch sind verhältnissmässig nur zu wenige so genau bekannt, dass man diese Regel mit Sicherheit auf alle ausdehnen könnte. Die Behauptung, dass der Zweck des Aufbaues der Alkaloide seitens der Pflanze nur ein Schutzmittel gegen äussere Angriffe wäre, bleibt auch nur vorläufig dahingestellt. Auch ihr Entstehen kann nur mit Wahrscheinlichkeit als auf dem Wege der Reduction aus complicirteren stickstoffhaltigen Verbindungen erreicht bezeichnet werden. Das Vorhanden- oder Nichtvorhandensein von Alkaloiden in den verschiedenen Pflanzenfamilien scheint mit dem Charakter derselben in Beziehung zu stehen. Die meisten enthalten keine Alkaloide, dagegen giebt es einige, in welchen 2 oder mehrere neben einander auftreten; so die Strychnaceen, Cinchonaceen, Papaveraceen und Berberideen. Die Solanaceen zeichnen sich wiederum dadurch aus, dass in den verschiedenen Gattungen dieser Familie ver-

schiedene Alkaloide vorkommen. Viele Pflanzenfamilien sind jedoch noch garnicht oder nur ungenügend in dieser Hinsicht untersucht worden; darunter auch die Fumariaceen. Einige Repräsentanten derselben enthalten in den verschiedenen Gattungen ebenfalls verschiedene Alkaloide und zwar mehrere neben einander, was zum Theil zu beweisen auch die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein soll. Das Auftreten dieser organischen Basen ist nicht in der betreffenden Pflanze an ein bestimmtes Organ gebunden, sondern sie kommen sowohl in Früchten und Rinden, wie auch in Wurzeln, Knollen, Blättern und Stengeln vor. Sie sind daselbst meist an organische Säuren gebunden und zwar an Aepfelsäure und Gerbsäuren, als auch zuweilen an eigenthümliche Säuren wie Meconsäure, Fumarsäure und Chinasäure. Die Alkaloide scheinen zum Theil in besonderen Secretionsbehältern abgelagert zu sein.

Das Darstellen und Studiren der Alkaloide ist nicht nur von rein wissenschaftlichem Interesse, sondern auch von ganz bedeutender Wichtigkeit für die Therapie. Letzterer erwächst dadurch ein grosser Vortheil, indem ihr in Form des Alkaloides, als des physiologisch wirksamen Principes der Pflanze, ein Körper von ganz constanter Beschaffenheit zur Verfügung gestellt wird, wodurch die Dosirung der Gaben und somit auch die Intensität der Wirkung auf den Organismus nach Belieben normirt werden kann, was mit der dem Wirkungswerthe nach oft verschiedenen Drogue durchaus illusorisch bleibt.

Botanisches.

Die *Corydalis nobilis* Pers. ist eine im Altai-Gebirge vorkommende Samenpflanze, welche vielfach auch als Zierpflanze in anderen Ländern der gemässigten Zone der nördlichen Halbkugel kultivirt wird. Dieselbe gehört zu den Fumariaceen, welche man gewöhnlich als eine selbstständige Pflanzenfamilie auffasst. Strenger genommen sind sie jedoch eine Unterordnung der Papaveraceen. Zu letzterer Eintheilung, wegen des hinfälligen, zweiblättrigen Kelches, fühlte sich bereits Endlicher in seinem Systeme berechtigt. Decandolle faste schon vorher die Papaveraceen und Fumariaceen, da bei denselben die freien Blumenblätter und die Staubgefässe dem Fruchtboden eingefügt sind, mit den Thalamiflorae zusammen. Nach Prantl und Kuendig¹⁾ sind die Fumariaceen ebenfalls den Papaveraceen untergeordnet. Die genauere Eintheilung dieser ist folgende: Die Papaveraceae zerfallen in die Hypecoideae, Papaveroideae und Fumarioideae, letztere wiederum in I, *Dicentra* Borkh. II, *Adlumia* Raf. III, *Corydalis* Dc. IV, *Sarcocapnos* und V, *Fumaria*. Die Abtheilung *Corydalis* Dc. hat nun über 90 Arten, die sich über Central- und Nordostasien und das Mittelmeergebiet verbreiten. Diese Arten bilden mehrere Sectionen. Zur VI Section, *Capnogonium* Bernh., gehört schliesslich die *Corydalis nobilis* Pers. Dieselbe ist eine bis 2 Fuss hohe Krautpflanze

1) Engler und Prantl, die natürlichen Pflanzenfamilien. Leipzig, 1891.

mit saftigem, milchsaftlosem, aufrechtem Stengel und dunkelgrünen, zerstreut stehenden, vielfach getheilten kahlen Blättern. Der Blütenstengel entspringt seitlich der unbegrenzten Hauptaxe. Die Blüthe besteht aus 4 Blumenblättern, 2 äusseren und 2 inneren. Das eine äussere Blumenblatt ist gespornt. Die Farbe der Blüthe ist gelb. Die 2 inneren Blumenblätter, welche die Geschlechtsorgane röhrig einschliessen, enden in dunkelviolette Spitzen, die durch eine Drüse meist zusammengeklebt sind. Die 6 Staubgefässe sind in zwei gleiche Bündel verwachsen, von welchen jedes dem äusseren Blumenblatte gegenüber steht und dem einzigen Stempel sich anschmiegt, dessen Griffel von einer grossen, scheibenförmigen Narbe gekrönt ist. Nach der Anordnung der Staubgefässe und dem einzigen Stempel gehört die *Corydalis nobilis* nach Linné's künstlichem Systeme zur ersten Ordnung der Klasse Diadelphia (XVII, I.) Die einzelnen Blüthen sind zu einer endständigen Traube zusammengedrängt. Die Frucht ist eine saftlose, mehrsamige Schote, deren Klappen sich meist von der Placenta ablösen. Der Samen ist eiweisshaltig und hat, wie alle *Corydalis*arten ausnahmsweise, einen monokotylen Embryo. Die Blüthezeit dieser Pflanze ist hier Mitte des Maimonates. Nach dem Abblühen wird das Kraut sehr bald gelb und fällt ab. Die Wurzel ist ausdauernd und bildet keine Knollen, wie es z. B. bei *Coryd. cava* und *Coryd. solida* der Fall ist. Sie ist vielmehr im Jugendstadium cylindrisch rund und wird bis über 3 Decimeter lang. Ist die Wurzel federkiel dick geworden, so theilt sie sich allmählig der Länge nach in zwei Hälften, welche späterhin sich zerfetzt bandförmig ausbilden und die Breite

von ungefähr 3 Centimetern erreichen. Die Wurzel ist oft mehrschichtig von abgestorbenen und sich ablösenden, fein quergestreiften, gelbbraunen Cuticulaellen umgeben. Sie ist in frischem Zustande von sehr fleischiger Consistenz und eigenthümlichem Geruch und hat eine gelbliche, glatte Bruchfläche. Die Gelbfärbung und der Geruch nehmen beim Trocknen der Wurzel stark zu. Getrocknet ist sie äusserlich gelblichgrau und fein längsrunzlich. Auf der Innenfläche der gespaltenen Wurzel treten die Gefässbündel stark nervig hervor. Die Consistenz ist hornartig hart, die Bruchfläche grünlich gelb und glatt. Der Geschmack derselben ist Anfangs etwas süsslich, dann aber deutlich bitter, von einem ranzigen, eigenartigen Aroma begleitet. Das getrocknete Kraut dagegen schmeckt rein süsslich und besitzt keinen Geruch. Der Querschnitt einer jüngeren Wurzel zeigt unter dem Mikroskope die von dem breiten Cambiumringe getrennte, verhältnissmässig sehr dicke Rinde. Der Kern enthält die Gefässbündel in kreisförmiger, von einander abstehernder Anordnung, im sehr stärkereichen, zarten Parenchym zerstreut, welches letzteres auch die Rinde bildet. Unter den mit länglichrunden Amylumkörnern gefüllten Zellen liegen hin und wieder andere, die einen grünlich gelben, amyulumfreien Inhalt haben. Die Spaltung der Wurzel erklärt sich durch die ungleiche Bildung von Xylem im Kern. Die Holzbildung geht nämlich nur von zwei gegenüberliegenden Flächen aus, so dass zwischen denselben in gerader Linie von Peripherie zur Peripherie zarte Parenchymzellen nachbleiben, die durch die ungleiche Spannung des Xylems zerrissen werden, wodurch die Spaltung der Wurzel der ganzen Länge nach hervorgerufen wird.

Geschichte und Literatur.

Die Erdraucharten sind zum Theil schon allen den alten Kulturvölkern bekannt gewesen und werden bereits von Dioscorides näher beschrieben. Dieselben haben bis auf unsere Tage, zwar mit wechselnder Schätzung zu verschiedenen Zeiten, stets eine arzneiliche Anwendung gefunden. So ist das *Hypecoum procumbens* L., Ὑπέρουον Diosc., die in Südeuropa vorkommende gestreckte Lappenblume ¹⁾, in Form von Herba und Semen Hypecoi in ähnlichen Fällen wie jetzt das Opium arzneilich angewandt worden. Der Nordamerikanische klappenförmige Zweisporn, *Dicentra Cucullaria* Borkh. (*Diclytra Cucullaria* Dc. *Fumaria Cucullaria* L.) wird als diuretisches, diaphoretisches und blutreinigendes Mittel arzneilich verordnet; er könne bei der Syphilis das Quecksilber vertreten. Aehnliche Heilkraft zeige die *Dicentra canadensis* Borkh. (*Diclytra canadensis* Dc.) in Canada. Die in Deutschland vorkommende Hohlwurz oder der knollige Lerchensporn, *Corydalis bulbosa* Pers. (*Corydalis tuberosa* Dc. *Corydalis cava* Wahlb., *Bulbocapnus cavus* Bernh.) liefert die *radix Aristolochiae cavae*, welche neben dem Corydalin auch Berberin und Hydroberberin enthält und gegen verhaltene Menstruation, wie auch gegen Würmer verwendet worden ist. Dass diese Wurzelknollen nicht von strenger Wirksamkeit sein können, ist daraus zu ersehen, dass sie, nach

1) Synopsis plantarum diaphoricarum, Erlangen 1862.

einigen Behauptungen, von Tataren und Kalmücken als beliebtes Gemüse verspeist würden. Augenblicklich findet die *radix Aristolochiae cavae* nur noch zuweilen in der Veterinairpraxis Anwendung. Wackenroder empfiehlt die Bestandtheile dieser Pflanze als Surrogat des Chinins. Der früher die officinelle *radix Aristolochiae fabaceae* liefernde, im nördlichen Europa einheimische bohnenartige Lerchensporn, *Corydalis fabacea* Pers. (*Coryd. intermedia* Mér. *Bulbocapnus fabaceus* Bernh. *Fumaria fabac.* Retz) ist vielfach gegen das Wechselfieber empfohlen worden. Der im Süden Europas wachsende gelbe Erdrauch, *Fumaria capnoides* Pers. (*Fumaria lutea* L.), wird in Italien gegen Gicht gebraucht. Die *Corydalis formosa* dagegen in Nord-Amerika als tonisches und zugleich diuretisches Mittel. Die *Fumaria media* Loisel wird wiederum in Süd-Europa und England gegen Leberkrankheiten angewandt. Schliesslich der in allen Erdtheilen vorkommende gemeine Erdrauch, *Fumaria officinalis* L., welcher in unseren Apotheken als zwar obsoletes, meist der Volksmedizin angehörendes Arzneimittel noch zum Theil seinen Platz behauptet hat, war früher als Mittel gegen die Gelbsucht, Hysterie, Hypochondrie und die Haemorrhoiden im Gebrauche. Neuerdings wird den Erdraucharten der Wirkungswerth abgesprochen. Ob aber das Verbannen dieser Kräuter aus dem Arzneischatze mit Recht geschehen ist, wird erst die Zukunft lehren und zwar dann, wenn die darin vorkommenden Alkaloide in grösserer Menge dargestellt und mit denselben genügend eingehende physiologische Versuche gemacht sein werden, was bis hiezu noch ganz unvollkommen geschehen ist. Dass die Bestandtheile dieser Pflanzen nicht ohne jegliche Heil-

kraft sein könnten, dafür spricht recht beredt der Umstand, dass dieselben in früheren Jahrhunderten sehr oft als wohlthuende Arzneimittel gegen viele Gebrechen in Anwendung kamen.

Die Literatur über die chemischen Untersuchungen der Fumaria- und Corydalis-Arten ist im Ganzen eine sehr geringe. Als erster, der ein Fumariaceenalkaloid nachgewiesen hat, ist Wackenroder¹⁾ zu nennen. Er entdeckte 1826 in den Knollen von *Bulbocapsus cavus* Bernh. (*Corydalis tuberosa* Dc. *Corydalis bulbosa* Pers. *Corydalis cava* Wahlb.) das Corydalin. Die Darstellung geschah durch Maceriren der zerkleinerten Knollen einige Tage hindurch mit Wasser, Versetzen des Auszuges mit kohlen-saurem Natron und Sammeln des dabei entstandenen weissen Niederschlages. Aus einer alkoholischen Lösung des Niederschlages bekommt er prismatische Krystalle. Er reinigte das Alkaloid durch Lösen desselben in schwefelsäurehaltigem Wasser, welches er mit Natron wieder ausfällte. Der Niederschlag besteht hiebei aus weissen Flocken, die bereits beim Auswaschen eine graue Farbe annehmen. Die Lösung des Corydalins in Alkohol, sowie die wässerigen Lösungen der Salze, welche letztere er nicht krystallisirt erhält, sind von gelblichgrüner Farbe. Diese Eigenschaft schreibt er einer eigenen chemischen Beschaffenheit des Alkaloides zu. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe. — Wackenroder's Resultate bestätigt 1830 Peschier¹⁾. Er stellt auch das salpetersaure und schwefelsaure Corydalin dar und sucht nach dieser Base in der Fumaria

1) Kastner's Archiv, VIII, 423.

2) Pharmac. Centralblatt, 1830, pag. 404.

officinalis. Im Jahre 1832 veröffentlichte Winkler¹⁾ eine Arbeit über das Corydalin, welches er gleichfalls aus der *Corydalis cava* dargestellt hat. Die Darstellung geschieht hier aus frischen Knollen. Dieselben werden zerquetscht, ausgepresst, der Saft erhitzt, filtrirt, zur Genüge mit Bleizuckerlösung versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, dem Filtrat — zur Entfernung des überschüssigen Bleies — Schwefelsäure zugesetzt und aus der klaren Lösung schliesslich das Corydalin durch Ammoniak ausgefällt. Es stellt ein graulichweisses oder schwach grünliches Pulver vor. Aus Alcohol krystallisirt es bisweilen prismatisch, sonst in feinen Schuppen. Das Alkaloid ist geruchlos und fast ohne Geschmack. Die Lösungen sind widerlich bitter. In Wasser ist dasselbe fast unlöslich, in Alcohol dagegen leicht löslich. Mit concentrirter Salpetersäure färbt es sich blutroth, mit Schwefelsäure eingedampft, violett, dann schwarz.

Franz Doebereiner²⁾ stellt 1838 die Formel: $C^{43}H^{44}N^2O^{10,5}$ für das Corydalin auf.

Eine weitere Arbeit über das Corydalin erscheint dann erst 1847 von Ruickoldt³⁾. Seine Darstellungsmethode weicht insofern von den früheren ab, als er die gröblich zerkleinerte *Radix Aristolochiae cavae* mit salzsäurehaltigem Wasser digerirt und das Filtrat mit Kalkhydrat ausfällt. Der grünlich gefärbte Niederschlag wird getrocknet und aus demselben das Alkaloid mit Alcohol ausgezogen. Das alkoholische Filtrat wird dann durch Zusatz von kohlen-saurem Natron vom überschüssigen Kalk befreit. Die Lösung

1) Pharmac. Centralblatt, 28. April 1832, pag. 301.

2) Archiv der Pharmacie, B. XIII, 1838, pag. 64

3) Archiv der Pharmacie, 1847, pag. 146.

wird eingedampft und das ausgeschiedene Corydalin gesammelt. Laut seiner Elementaranalyse bekommt er die Formel: $C^{45}H^{54}N^2O^{18}$. Zu derselben Zeit theilt Wackenroder ¹⁾ seine Studien über das salzsaure Corydalin mit. Als die Grundform des salzsauren Salzes nimmt er ein gerades rhombisches Prisma an. Seine Formel für die reine Basis ist $C^{25}H^{30}NO^{10}$, für das salzsaure Salz $C^{25}H^{30}NO^{10} + H^2Cl^2 + 6 Aq$. Wackenroder's Assistent, Ludwig, setzt die Arbeit fort, findet jedoch nichts wesentlich Neues.

Unter der Ueberschrift: „Neue chemische Untersuchungen der Wurzel von *Corydalis bulbosa* und des darin enthaltenen Alkaloid's“, veröffentlicht 1859 Josef Müller ²⁾ eine grössere Arbeit. Er zieht die Wurzel nach einander mit Aether, Alcohol, kaltem und heissem Wasser, sowie schliesslich mit verdünnter Säure aus. Die Aetherlösung ist grün, der Rückstand derselben schwarz. Letzterer mit Essigsäure behandelt und der Auszug mit Ammoniak versetzt, giebt als Niederschlag unreines Corydalin. Der Aetherauszug enthält ausserdem Harz, fettes Oel und einen gelbgrünen Farbstoff. Der dunkle alcoholische Auszug enthält ein geruchloses, brennend schmeckendes braunes Harz, welches sich abfiltriren lässt. Dasselbe löst sich in kochendem Alcohol mit gelber Farbe, wird von concentrirter Salpetersäure blutroth, von concentrirter Schwefelsäure dunkelbraun und von concentrirter Salzsäure gelb gefärbt. Alkalien wirken nicht ein. Das gelbgraue Filtrat schmeckt bitter und färbt Lackmus schwach roth. Durch Bleizucker werden

1) Archiv für Pharmacie, 1847, pag. 153.

2) Viertelj. Schrift für pract. Pharm., pag. 526, B. VIII, 1859.

aus demselben Citronensäure, Essigsäure und Aepfelsäure ausgefällt, welche dann durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit werden. Es wird hierbei aber keine Fumarsäure gefunden, wie Wicke ¹⁾ sie in dem Kraute der *Corydalis*arten nachgewiesen hat. Die alcoholische Lösung enthält auch das Corydalin, welches daraus durch kohlen saures Natron als gelber Niederschlag abgeschieden wird. Der Auszug mit kaltem Wasser enthält Albumin. Der mit heissem Wasser bewirkte graugelbe Auszug reagirt sauer und riecht ähnlich wie Baldriansäure. Er enthält ferner die oben erwähnten organischen Säuren und Stärkemehle. In dem Auszuge mit salzsäurehaltigem Wasser erzeugt Ammoniak einen schwarzgrauen Niederschlag, aus welchem sich oxalsaurer Kalk absondert. Der Aschengehalt der Wurzel beträgt 5,93 %, bestehend aus Kieselsäure (35,674), Schwefelsäure (11,286), Phosphorsäure (9,320), Chlor (2,352), Kohlensäure (1,969), Eisen (4,095), Mangan (0,152), Aluminium (3,802), Calcium (8,264), Magnesium (7,477), Kalium (5,203), Natrium (10,401). Das wässrige Destillat giebt Spuren flüchtigen Oels. Das aus dem Alcohol-Auszuge gewonnene Corydalin lässt sich nicht durch Entfärben mit Thierkohle und Umkrystallisiren weiss erhalten. Müller versucht nun die unreine Base mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl auszuziehen. Mit letzterem Extractionsmittel erhält er das Alkaloid, wie er selbst meint, in ganz reiner Form. Der Terpentinlösung entzieht er es durch Schütteln mit angesäuertem Wasser und scheidet dasselbe aus letzterem durch Kalk ab. Das Corydalin ist vollkommen weiss,

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVII, 225.

unter dem Mikroskope aus Kügelchen bestehend. Das reine Alkaloid ist geschmacklos, die Salze sind bitter. Es schmilzt bei $60-70^{\circ}$ und färbt sich im Sonnenlichte gelb. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, in starkem Alcohol und Aether leicht löslich. Concentrirte Salpetersäure löst es gelb, concentrirte SO^4H^2 dunkel gelbroth. Fällungen entstehen mit Gerbsäure, Gold- und Platinchlorid, Sublimat und Alkalien. Müllers Formel ist: $\text{C}^{92}\text{H}^{58}\text{N}^2\text{O}^{14}$. Mit Säuren bekommt er keine krystallinischen Salze.

1860 theilt G. Leube¹⁾ junior seine „Untersuchung des Corydalins“ mit. Er verfährt mit der Wurzel von *Corydalis bulbosa* ganz wie Müller und erlangt auch dieselben Resultate. Nur mit concentrirter H^2SO^4 färbt sich sein Alkaloid zuerst gelb, dann violett.

Ferner schreibt 1866 Herm. Wicke²⁾ „Ueber das Corydalin.“ Nach einer seiner Methoden erschöpft er die *Radix Aristolochiae cavae* (von *Bulbocapnus cavus* Bernh.) mit siedendem Alcohol, zieht den Rückstand desselben mit essigsäurehaltigem Wasser aus, reinigt den so entstandenen dunkelgrünen Auszug mit Bleiessig, befreit dann die Lösung vom Ueberschusse des Bleies durch H^2SO^4 und fällt aus derselben das Corydalin durch metawolframsaures Natron aus. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit angeschlammter Kreide zersetzt und das Alkaloid der Masse durch Alcohol entzogen. Aus der concentrirten alcoholischen Lösung scheiden sich sternförmig gruppirte prismatische Krystalle aus. Die Reinigung der noch gelblichen Krystalle lässt sich nicht durch Umkrystallisiren

1) Viertelj. Schrift für pract. Pharm. Bd. IX, 1860, pag. 524.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie 1866 Bd. 187, pag. 274.

und durch Thierkohle bewerkstelligen. Beim Anwenden der Müller'schen Reinigungsmethode mit Schwefelkohlenstoff, erhält er aus der salzsauren Lösung das Corydalin in glänzenden Nadeln. Aus Aether-Alcohol krystallisiren blendend weisse prismatische Krystalle aus. Ein Harz bedinge die Schwierigkeit der Reindarstellung des Corydalins. Es löst sich in Alcohol, Aether, Chloroform, Amylalcohol, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Terpentinöl, nicht aber in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 130° . Die reine Base ist fast geschmacklos; in alcoholischer Lösung stark alkalisch; die Salze sind bitter. Concentrirte Schwefelsäure löst das Corydalin farblos, concentrirte Salpetersäure goldgelb. Seine Formel ist $\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{NO}^4$. Durch die Analyse des dargestellten Aethyl-Corydalinjodürs findet er, dass das Corydalin eine tertiäre Aminbase sei.

Alsdann erscheint 1888 von Rudolph Reichwald¹⁾ eine Arbeit, in welcher eine neue Methode der Darstellung des Corydalins angeführt ist. Er wendet nämlich die von Dragendorff²⁾ empfohlene Methode des Ausschüttelns an. Die grob gepulverten Knollen von *Corydalis cava* Wahlb. wurden mit 80° Alcohol extrahirt, filtrirt und das Filtrat der Destillation unterworfen. Der Rückstand wird vom ausgeschiedenen Harze und Oel abfiltrirt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Chloroform eine Ausschüttelung vorgenommen. Der Rückstand der letzteren wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, aus welchem sich dann farblose Krystalle des

1) Inaugural-Dissertation, Dorpat 1888.

2) Die qualitative und quant. Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Göttingen, 1882, pag. 44.

salzsauren Salzes ausscheiden. Dieselben werden abgetrennt, in Wasser gelöst und mit Natroncarbonat versetzt, worauf die ausgeschiedene freie Base in Chloroform aufgenommen, zum Auskrystallisiren hingestellt wird. Das Alkaloid resultirt hierbei völlig farblos. Die Elementaranalyse ergibt die Formel: $C^{20}H^{19}NO^2$. Bei $125^{\circ} C$. wird nach Reichwald das Corydalin gelb, bei 190° tritt Verkohlung ein. Rasch erhitzt schmilzt es bei $197^{\circ} C$. Concentrirte H^2SO^4 löst es farblos, nach einigen Stunden schwach violett; concentrirte Salpetersäure intensiv goldgelb, Fröschde's Reag. smaragdgrün, dann schmutzig violett.

Die bis hierzu vollständigste Arbeit über den Alkaloidgehalt der Knollen von *Corydalis cava* Wahlb. hat wohl Friedrich Adermann¹⁾ 1890 geliefert. Er findet in denselben 4 verschiedene Alkaloide, von welchen er 2 zur Genüge charakterisirt. Die Isolirung derselben geschieht — nach Extraction der gepulverten Knollen mit Alcohol und Abdestilliren desselben — durch Ausschüttelungen nach Dragendorff. Die saure Benzolausschüttelung enthält ein Alkaloid, welches bei der Oxydation mit Chromsäure das Berberin liefert und somit sich als ein hydroberberinartiger Körper documentirt. Seine Formel für diesen Körper ist: $C^{20}H^{23}NO^4$. In die alkalische Chloroformausschüttelung gehen dagegen 2 Alkaloide über — das Corydalin und Berberin. Das Trennen des Berberins vom Corydalin wird durch starken Alcohol bewirkt. Die Elementaranalyse ergibt für das letztere Alkaloid die Formel: $C^{22}H^{23}NO^4$. Eine vierte amorphe Base meint Adermann in dem terpeninartigen

1) Beiträge zur Kenntniss der in der *Corydalis cava* enthaltenen Alkaloide. Inauguraldissertation, Dorpat 1890.

Körper der Petrolaetherausschüttelung vorsich gehabt zu haben, wiewohl er dieselbe nur wenig charakterisiren kann.

Ganz neuerdings ist von Dobbie und Lauder¹⁾ über das Corydalin geschrieben worden. Nach ihnen krystallisire dieses Alkaloid in flachen prismatischen Krystallen. Der Schmelzpunkt liege bei $134,5^{\circ}$ und die Formel sei $C^{22}H^{28}NO^4$.

Ausser der *Corydalis cava* ist noch eine andere Fumariacee der chemischen Untersuchung näher unterzogen worden. Es ist das die *Fumaria officinalis*.

Peschier²⁾ hat bereits 1829 in dem Kraute dieser Pflanze nach Alkaloiden gesucht und vermuthete auch darin das Corydalin. Allein Hannon³⁾ hat 1852 darin das Fumarin entdeckt und so benannt. Letzterer Forscher zieht das frische zerriebene Kraut mit Wasser und Essigsäure aus, dampft die Lösung ein und entzieht dem Rückstande durch Alcohol das Alkaloid. Aus dem essigsauren Fumarin gewinnt er die reine Base durch Fällen mit Soda. Hannon prüft dieses Alkaloid auch auf seine physiologische Wirkung, findet dieselbe jedoch wenig hervorragend.

Preuss, der die *Fumaria officinalis* ebenfalls einer chemischen Untersuchung unterzieht, stellt das Fumarin dar, indem er das getrocknete Kraut mit essigsäurehaltigem Wasser auskocht, die Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt, den Ueberschuss desselben durch H^2SO^4 entfernt, das Filtrat mit metawolframsaurem Natron ausfällt, den Niederschlag mit Bleioxydhydrat zersetzt und das Fumarin der Masse durch Alcohol entzieht.

1) Chemiker Zeitung, 1892 Nr. 16, pag. 205.

2) Trommsdorff, N. Journ. pharm. Bd. 17. Th. 2, pag. 80, 1829.

3) Journ. de Chim. med. S. 3, Th. 8, pag. 705, 1852.

Zur Reinigung wird es noch in Essigsäure gelöst, durch Kalilauge abgeschieden, dann in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Baryt eingetrocknet und darauf die Base mit absolutem Alcohol ausgezogen. Nach Preuss unterscheidet sich Fumarin von Corydalin in Folgendem: Fumarin in Aether schwer löslich, Corydalin leicht löslich; concentrirte H^2So^4 färbt Fumarin violett, Corydalin lässt sie farblos.

Später hat dann Rud. Reichwald¹⁾ das Fumarin studirt. Die Isolirung des Alkaloïdes aus dem Kraute *Fumaria officinalis* geschieht nach der beim Darstellen des Corydalins von ihm angewandten und oben erwähnten Ausschüttelungsmethode nach Dragendorff. Nach dieser Arbeit krystallisirt das Fumarin in monoklinen Prismen, löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alcohol und Aether auf. Die hier aufgestellte Formel ist $C^{20}H^{19}NO^4$.

Manche Autoren, darunter Flückiger²⁾, neigen zu der Ansicht, dass es gelingen werde die Identität des Corydalins und Fumarins nachzuweisen. Mir will es wiederum scheinen, dass die Fumariaceen durchaus die Eigenthümlichkeit haben in den verschiedenen Gattungen — wenn nicht Arten — verschiedene Alkaloïde auszubilden, welche unter sich wohl in nahen Beziehungen stehen mögen.

Die hier angeführte Literatur hat zwar keinen direkten Bezug auf die vorliegende Arbeit, jedoch hat Autor durch die Mitgabe derselben einen bequemen

1) Experimentelle Untersuch. über Darstellung und Eigensch. des Fumarins. Inauguraldissertation, Dorpat 1888.

2) Lehrbuch der Pharmacognosie des Pflanzenreiches, 1867, pag. 459.

Ueberblick über die Arbeiten verwandter Pflanzen und Alkaloïde geben wollen, damit auf diese Weise leicht Parallelen zwischen jenen und diesen gezogen werden können. Bei der nahen Verwandtschaft, welche in chemischer Beziehung zwischen den Fumariaceen und den Berberideen herrscht, will ich hier noch auf Arbeiten über Berberideenalkaloïde an dem Laboratorium Ernst Schmidt's¹⁾ aufmerksam machen. Es ist unverkennbar, dass einige der dort beschriebenen Alkaloïde — natürlich abgesehen vom Berberin, das beiden Familien gemeinschaftlich ist — den von mir und Adermann beobachteten nahe stehen, wenn ich auch nicht in der Lage war, volle Identität nachzuweisen. Speciell über die Alkaloïde der *Corydalis nobilis* ist meines Wissens früher noch nichts geschrieben worden.

Zur Wahl dieses Themas wurde ich durch Herrn Professor Dr. G. Dragendorff veranlasst. Als Hauptaufgabe meiner Arbeit stellte ich mir erstens die möglichste Reindarstellung der Alkaloïde der *Corydalis nobilis*, und zweitens den Vergleich dieser Basen mit denen anderer bereits untersuchter Fumariaceen. Die Beschaffung des nöthigen Materials war mit nicht unbedeutenden Schwierigkeiten verknüpft. Ein Theil der Wurzel wurde mir vom Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff aus der pharmacognostischen Sammlung des pharmaceutischen Instituts gütigst bewilligt, einen anderen Theil beschaffte ich mir aus dem botanischen Garten zu Dorpat, mit liebenswürdiger Gestattung der Verwaltung desselben. Wegen der geringen Menge dieser Pflanze im botanischen Garten, musste die Ernte der Wurzel — um zu einem einigermaßen genügenden

1) Archiv für Pharm. Jg. 1887, pag. 141, Jg. 1888, pag. 329, Jg. 1890, pag. 49, pag. 217 und pag. 596, Jg. 1891, pag. 631.

Quantum zu gelangen, — zwei Jahre hintereinander fortgesetzt werden. Ende Mai des Jahres 1890 wurde die Wurzel kurz vor dem Abfallen des Krautes eingesammelt, dagegen im nächsten Jahre im Anfange des Maimonates, zur Blüthezeit der Pflanze. Es lag nämlich zugleich in meiner Absicht qualitativ und womöglich quantitativ die Alkaloide der *Corydalis nobilis* in diesen zwei verschiedenen Entwicklungsstadien derselben zu vergleichen. Auch wurde ein Theil des zur Blüthezeit gesammelten Krautes zum Zwecke der Untersuchung aufgehoben.

Chemisches.

A. Isolirung der Alkaloide.

a. Wurzel.

Die Ende Mai des Jahres 1890 gesammelte Wurzel der bereits vollständig abgeblühten *Corydalis nobilis* Pers. wurde durch Abspülen mit kaltem Wasser von anhaftender Erde befreit und darauf bei 50° C. nicht übersteigender Temperatur im Trockenschrank getrocknet, nach welcher Operation dieselbe in grobes Pulver verwandelt wurde. Das Quantum des in Arbeit genommenen Wurzelpulvers betrug 4 Kilo. Die so vorbereitete Wurzel wurde in zwei gleiche Theile getheilt und jeder derselben mit der vierfachen Menge 82° Alcohols angesetzt und darauf 5 Tage unter täglichem Umschütteln der Extraction bei 20—25° C. überlassen. Ein dreimaliges Wiederholen dieses Extractionsverfahrens an demselben Materiale war vollständig genügend, da eine kleine Probe des vierten Auszuges fast keine Alkaloidreaction mehr gab.

Zu bemerken ist hierbei, dass das Extrahiren der Alkaloide mit 90 oder 96° Alcohol durchaus rathsamer erscheint, da in diesem Falle die später auszuschüttelnde Flüssigkeit weniger beim Ausschütteln eine dieser hinderliche schleimige Consistenz annimmt.

Der darauf durch Coliren und Pressen vom Wurzelpulver getrennte Alcoholauszug wurde filtrirt und dann mit Hülfe des Vacuums der Destillation unterworfen. Bei letzterem Verfahren wurde noch die Vorsicht angewandt, dass Quantitäten von nur 3–4 Liter auf

einmal in die Retorte gebracht wurden. Diese Vorsichtsmaßnahme wurde durch das Vorhandensein eines weiter zu beschreibenden hydroberinartigen Körpers gerechtfertigt. Der Destillationsrückstand hatte ein trübes, gelbbraunes Aussehen, reagierte schwach sauer und besass eine dickliche, syrupöse Consistenz. Derselbe wurde versuchsweise mit ungefähr dem zweifachen Volumen destillirten Wassers verdünnt, wobei sich feinvertheilte, harzige Bestandtheile ausschieden. Zum Zwecke der Abscheidung der in der Flüssigkeit suspendirten Partikelchen, wurde dieselbe nun aufs Filter gebracht. Die Flüssigkeit ging jedoch höchst langsam durch und das Filtrat erschien ausserdem ebenso trübe wie vorher. Sie wurde daher später unfiltrirt der Dragendorff'schen Ausschüttelungsmethode folgender Weise unterworfen.

Ausschüttelung mit Petroläther der sauren Flüssigkeit.

Das Ausschütteln mit Petroläther musste 5 Mal wiederholt werden, bis fast nichts mehr in denselben überging. Die ersten Lösungen waren dunkelgrün, die späteren grünlichgelb gefärbt; alle zeigten schwache Fluorescenz in's Grüne. Der Verdunstungsrückstand der filtrirten Ausschüttelungen war von der Consistenz des venetianischen Terpentin, besass gelbe Farbe mit ebenfalls grüner Fluorescenz und hatte einen eigenthümlichen Geruch, welcher bereits an der getrockneten Wurzel deutlich wahrgenommen wird. Die Masse löste sich leicht in Alcohol auf und gab alkaloidische Reactionen.

Saure Benzolausschüttelung.

Dasselbe Quantum der Flüssigkeit, welches bereits mit Petroläther behandelt worden war, wurde nun mit Benzol ausgeschüttelt, und zwar musste dieses Verfahren acht Mal wiederholt werden, bis das Lösungsmittel fast nichts mehr aufnahm. Die ersten Ausschüttelungen waren von dunkelgrüner Farbe und fluorescirten schön blau; die späteren waren gelbgrün, dann bläulichgrün, bis schliesslich fast farblos. Nach dem Filtriren und Verdunsten des Benzols hinterblieb ein Rückstand von zäher Consistenz und dunkelgrünem bis schwarzem Aussehen, in welchem reichlich ausgeschiedene Krystalle eingebettet waren. Die Masse löste sich in Alcohol und Säuren und gab mit Alkaloidreagentien starke Fällungen. Froehde'sches Reagens veranlasste keine Farbenveränderung.

Eine Chloroformausschüttelung der sauren Flüssigkeit

wurde nicht gemacht, weil dieses Ausschüttelungsmittel, wie ein Versuch zeigte, nachdem schon Benzol angewandt worden war, nur sehr wenig aufnahm.

Die saure wässrige Flüssigkeit wurde nun mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht. Es fand hierbei eine starke Ausscheidung einer braunen, harzigen Masse statt. Dieselbe wurde abfiltrirt. Sie löste sich zum Theil in Alcohol und Säuren und gab deutliche Alkaloidreactionen. Nach einigem Stehen der filtrirten, alkalisch gemachten Flüssigkeit schied sich noch ein krystallinischer, grünlich-grauer Theil an der Wandung des Gefässes aus. Auch er wurde abfiltrirt. Er löste

sich sehr leicht in Säuren und gab ebenfalls Alkaloidreactionen. Sowohl die zuerst ausgeschiedene braune amorphe Masse, als auch der krystallinische Theil wurden von concentrirter Salpetersäure blutroth aufgelöst. Fröhde'sches Reagens färbte ferner die krystallinische Ausscheidung blauviolett, dann grün, conc. Schwefelsäure machte sie grünlichgelb, beim Erwärmen schwach rothviolett.

Die alkalische Flüssigkeit wurde nun mit Petroläther ausgeschüttelt.

Petrolätherausschüttelung der alkalischen Flüssigkeit.

Petroläther nahm nur sehr wenig auf, weswegen mit diesem Ausschüttelungsmittel nur zweimal behandelt wurde. Die Ausschüttelungen waren fast farblos und hinterliessen beim Verdunsten einen geringen gelblichen Rückstand von krystallinischer Beschaffenheit. Derselbe wurde durch Fröhde'sches Reagens hauptsächlich roth, dann grün gefärbt. Dazwischen entstanden aber auch violette und blaue Streifen. Concentrirte Schwefelsäure färbte den Rückstand zuerst violett, dann aber deutlich grün.

Alkalische Benzolausschüttelung.

Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Benzol nur einmal ausgeschüttelt. Die Ausschüttelung war fast farblos und hinterliess nach dem Verdunsten einen recht geringen, bräunlich gefärbten, krystallinischen Rückstand. Derselbe zeigte Alkaloidreactionen und färbte sich mit Fröhde'schem Reagens deutlich violett. Mit Benzol wurde das Ausschütteln aus dem

Grunde nicht wiederholt, weil ich durch einen Versuch erkannte, dass Chloroform aus der alkalischen Lösung das Alkaloid in viel grösserer Menge aufzunehmen im Stande war.

Alkalische Chloroformausschüttelung.

Nächst der sauren Ausschüttelung mit Benzol, war die alkalische mit Chloroform die ergiebigste. Mit letzterem Mittel wurde 15 Mal nacheinander ausgeschüttelt und noch immer nahm das Chloroform eine deutliche Färbung an. Die ersten Ausschüttelungen waren schwarzbraun, die späteren gelb bis hellgelb. Nach dem Verdunsten dieses Ausschüttelungsmittels hinterblieb eine zähe schwarze Masse, in welcher eingelagerte Krystalle zu bemerken waren. Der Rückstand löste sich in Alcohol und Säuren mit ziemlicher Leichtigkeit auf und gab die deutlichsten Alkaloidreactionen. Fröhde'sches Reagens färbte die rückständige Masse in dünner Schicht merklich violett. In concentrirter Salzsäure gelöst und mit frischem Chlorwasser überschichtet, entstand eine deutlich rothe Zone. Es ist das die Kluge'sche Reaction auf Berberin. Ausserdem ist hier noch zu bemerken, dass bei dem Ausschütteln mit Chloroform ein Körper sich zeigte, der in zarten, schillernden Fäden und Wolken eine dünne Schicht zwischen dem Ausschüttelungsmittel und der auszuschüttelnden Flüssigkeit bildete. Dieser Körper ging nur in Spuren in Chloroform über und blieb, beim Filtriren desselben, auf dem Filter. Er zeigte in trockenem Zustande dunkelgraue Farbe, löste sich leicht in verdünnten Säuren und reagirte alkaloidisch. In concentrirter Salpetersäure löste sich dieser abfiltrirte Körper mit blutrother Farbe auf, eine

Eigenschaft, welche sehr ausgesprochen den Ausscheidungen, die nach dem Alkalischemachen der ursprünglich sauren auszuschüttelnden Flüssigkeit entstehen, beizuhohnt. Da die Identität beider festgestellt werden konnte, wurden sie mit einander vereinigt.

Alkalische Amylalkoholausschüttelung.

Um die letzten Reste von Alkaloiden der wässerigen Lösung zu entziehen, wurde noch rectificirter Amylalkohol angewandt. Die Ausschüttelungen waren von rothgelbem Aussehen und hinterliessen einen schwarzbraunen bis schwarzen Rest. Derselbe war vollständig amorph, gab jedoch ebenfalls Alkaloidreactionen und löste sich sowohl in verdünnten Säuren als auch in Alcohol auf. Ein farblosere oder überhaupt ein krystalinischer Körper konnte aus diesem Rückstande auf keinerlei Art gewonnen werden. Derselbe gab aber die schon erwähnte Kluge'sche Berberinreaction.

Mitte des Maimonats 1891 wurde wiederum die Wurzel von *Corydalis nobilis* im hiesigen botanischen Garten gesammelt und zwar, wie gesagt, während der Blüthezeit der Pflanze. Die Menge der getrockneten und grobgepulverten Wurzel betrug dieses Mal nur 1700 Grm. Dieses Material wurde zwecks Isolirung der Alkaloide ganz so behandelt, wie das bereits beschriebene des vorherigen Jahres. Es stimmten auch die Verdunstungsrückstände dieser Ausschüttelungen in ihren Hauptmerkmalen genau mit den früheren überein. Ein Unterschied war nur in dem Quantum der Alkaloide dieser beiden Wurzeln zu bemerken. Vergleichsweise will ich hier Zahlen anführen, die zwar unmöglich ganz genau sein können, jedoch zur Genüge das Verhältniss des Alkaloidgehaltes in der

Wurzel von *Corydalis nobilis* in den zwei verschiedenen Vegetationsstadien zu charakterisiren vermögen. Die folgenden Gewichtsmengen sind die des noch nicht ganz gereinigten, rohen Alkaloides. 4 Kilo der Herbstwurzel (1890) gaben:

| | | |
|--|---------|----------|
| an Alkal. d. sauren Benzolausschüttel. | 58 Grm. | = 1,46 % |
| na Alkaloid der Fällung durch Soda | 5 „ | = 0,12 % |
| an Alkal. sämmtlich. alkal. Ausschüttel. | 15 „ | = 0,37 % |

Gesamtsumme 78 Grm = 1,95 %

1,7 Kilo der während der Blüthezeit (1891) gesammelten Wurzel gaben:

| | | |
|---|---------|----------|
| an Alkal. d. sauren Benzolausschüttel. | 17 Grm. | = 1 % |
| an Alkaloid der Fällung durch Soda | 2 „ | = 0,11 % |
| an Alkal. sämmtlicher alkal. Ausschüttel. | 6 „ | = 0,35 % |

Gesamtsumme der Alkaloide 25 Grm. = 1,46 %

Hieraus ersehen wir, dass der Unterschied der Alkaloidmengen in den verschiedenen Entwicklungsstadien der *Corydalis nobilis* nicht ein besonders erheblicher ist. Am meisten variiren die Verhältnisszahlen des hydroberberinartigen Körpers.

b. Kraut.

Es lag in meiner Absicht auch Blätter und Stengel der *Corydalis nobilis* auf ihren eventuellen Alkaloidgehalt zu untersuchen, und zwar sollte auch hier ein Quantum vom bereits gelb werdenden, abfallenden, ein anderes vom blühenden Kraute in Arbeit genommen werden. Durch Verspäten kam es jedoch, dass vom abgeblühten Kraute nur noch ein allzugeringer brauchbarer Theil gesammelt werden konnte. Aus diesem Grunde war es nicht möglich einen quantitativen Vergleich der Alkaloide des zu seiner verschiedenen Functionszeit gesammelten und untersuchten Krautes auszuführen.

Jedoch gab die im trockenen Zustande nur 50 Grm. betragende Menge des verblühten Krautes, analog der Wurzel behandelt, qualitative Reactionen. Die deutlichsten Anzeichen von anwesendem Alkaloide gab die alkalische Chloroformausschüttelung. Der gelbe Verdunstungsrückstand derselben gab, in verdünnten Säuren gelöst, mit Alkaloid-Gruppenreagentien deutliche Fällungen. Von Fröhde'schem Reagens wurde der Rückstand erst violett, dann dunkelgrün und schliesslich olivengrün gefärbt.

Die Quantität des zur Blüthezeit gesammelten Krautes betrug im lufttrockenen Zustande 1580 Grm. In fein zerhacktem Zustande wurde dasselbe gleichfalls einer der Wurzel analogen Behandlungsweise unterzogen. Der syrupöse, harzige Destillationsrückstand des alcoholischen Extractes war von grüngelber Farbe. Nach dem Verdünnen desselben mit der doppelten Menge destillirten Wassers schied sich eine dunkelgrüne bis schwarze, harzige, im Wesentlichen aus Chlorophyll bestehende Masse aus, die in starkem Alcohol mit grüngelber Farbe löslich war. Nach dem Abfiltriren derselben wurde das schwarzbraune, sauer reagirende Filtrat zu Ausschüttelungen verwandt.

Saure Petrolätherausschüttelung.

Der Petroläther färbte sich bei der Ausschüttelung nur ganz schwach grünlichgelb. Die dritte Ausschüttelung war bereits ganz farblos, und keine von ihnen zeigte eine Fluorescenz. Nach dem Abdestilliren des Petroläthers hinterblieb nur eine sehr geringe, dem Kraute ähnlich riechende, klebrige Masse.

Saure Benzolausschüttelung.

Die saure wässrige Flüssigkeit wurde darauf mit Benzol 8 Mal ausgeschüttelt. Die erste Ausschüttelung war grün, mit schwach blauer Fluorescenz, die übrigen hatten eine gelblichgrüne, zuletzt nur schwach grünliche Färbung. Nach dem Abdestilliren und Verdunsten des Benzols blieb eine grüne zähe Masse mit eingelagerten Krystallen nach, welche zwar keine Farbenreactionen, wohl aber Alkaloidfällungen gab.

Die saure Chloroformausschüttelung wurde nicht gemacht.

Die so behandelte wässrige Flüssigkeit wurde nun mit Natroncarbonat alkalisch gemacht. Es entstand hierbei kein Niederschlag, wie es in diesem Falle mit dem Wurzelextracte geschah.

Alkalische Petrolätherausschüttelung.

Diese Ausschüttelung war ganz farblos und hatte einen sehr geringen gelblichweissen, Alkaloidreactionen gebenden Rückstand. Mit Fröhde'schem Reagens färbte sich derselbe erst violett, dann grün; mit conc. Schwefelsäure ebenfalls violett, dann gelbbraun. Das Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Benzol wurde unterlassen.

Alkalische Chloroformausschüttelung.

Das Chloroform färbte sich beim Ausschütteln stark gelb und fluorescirte bei auffallendem Lichte prachtvoll smaragdgrün. Der Verdunstungsrückstand dieser Chloroformlösung war gelb, in dicker Schicht aber braun bis dunkelbraun. Fröhde'sches Reagens färbte denselben erst violett, dann grün und schliess-

lich indigoblau; auch gab derselbe die Kluge'sche Berberinreaction.

Die Menge des aus dem Kraute durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Benzol gewonnenen Alkaloides betrug in noch unreinem Zustande 1,2 Grm. = 0,07 % Aus den alkal. Aussch. zusammen 0,7 Grm. = 0,04 % Somit im Ganzen an Alkaloid $1,9 \text{ Grm.} = 0,12 \%$ in 1580 Grm. Kraut.

Die Alkaloidmenge der Herbstwurzel betrug 1,95%, die der Sommerwurzel 1,46%.

Die Alkaloidmenge des Krautes während der Blüthe ist daher 12 Mal geringer als die der Wurzel zur selben Zeit, und 16 Mal geringer als die der Herbstwurzel.

B. Reindarstellung der Alkaloide.

a. Reindarstellung des Alkaloides der sauren Benzolausschüttelung.

Die Reindarstellung dieses Alkaloides bot keine besonderen Schwierigkeiten. Der dunkel- bis schwarzgrüne, mit der Zeit zu fester krystallinischer Masse erstarrte Rückstand der sauren Benzolausschüttelung wurde mit Alcohol behandelt und da erwies es sich, dass der die Krystalle verunreinigende grüne Farbstoff dabei mit Leichtigkeit in Lösung ging, nicht aber die farblosen Krystalle des ausgeschiedenen Alkaloides. Die dunkelgrüne krystallinische Masse wurde nun portionenweise in einen Mörser gebracht, darin mit 96° Alcohol verrieben und der dabei in Lösung gegangene amorphe grüne Theil abfiltrirt. Die auf dem Filter nachgebliebenen Krystalle wurden noch einige

Mal mit Alcohol nachgewaschen und bei 50° nicht übersteigender Temperatur getrocknet. Es resultirten auf diese Weise nur noch schwach grünlich oder gelblich gefärbte Krystalle. Bei derartigem Behandeln des Benzolrückstandes mit Alcohol, wurde aber auch ein kleiner Theil des Alkaloides gelöst. Durch Verdunsten der alcoholischen Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne und abermaliges Aufnehmen des Rückstandes mit starkem Alcohol, konnte das gelöste Alkaloid zum Theil wiedergewonnen werden. Auch kann das Alkaloid in diesem Falle dadurch vom grünen Körper theilweise abgeschieden werden, dass man die concentrirte alcoholische Lösung mit Aether versetzt. Um das aus saurer Lösung ausgeschüttelte Alkaloid weiter zu reinigen, wurde dasselbe in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und dann, durch Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, die reine Base ausgefällt. Der amorphe weisse Niederschlag wurde abfiltrirt und solange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis es keinen feuerfesten Verdunstungsrückstand mehr hinterliess.

Es muss hierbei erwähnt werden, dass das Ausfällen dieses Alkaloides aus der sauren Lösung durch Natroncarbonat im gegebenen Falle nicht gut zu bewirken ist, da die Kohlensäure von der organischen Base zum Theil gebunden wird und die Fällung derselben daher keine constante Zusammensetzung aufweist. Das Verfahren, die Kohlensäure durch Erwärmen zu entfernen, kann deshalb nicht angewandt werden, weil dann die Base eine Veränderung erleidet und die Lösung dabei eine stark gelbe Färbung annimmt.

Die Berechtigung, diesen Körper für ein Alkaloid zu halten, geht daraus hervor, dass er schwache Alka-

lescenz besass, sich mit Säuren verband, Stickstoff enthielt, auf Platinblech ohne einen anorganischen Rückstand zu hinterlassen verbrannte und die Reactionen mit sämmtlichen Alkaloidgruppenreagentien gab.

Das bereits erwähnte Gelbwerden des Alkaloides beim Erwärmen fand sowohl in den wässerigen und alcoholischen Lösungen der Salze, als auch in denen der reinen Base statt. Dieses Verhalten erinnert an die Eigenschaften eines Alkaloides, welches F. Adermann¹⁾ aus den Knollen der *Corydalis cava* auf ähnliche Weise dargestellt hatte. Er sagt von demselben: „Beim wiederholten Umkrystallisiren fiel mir die intensiv gelbe Farbe auf, die den Krystallen hartnäckig anhaftete, die durch Alcohol nicht nur nicht entfernt werden konnte, sondern in den Mutterlaugen immer intensiver wurde, so dass letztere mehr oder weniger braungelb gefärbt waren.“ Dann weiter: „Dass es sich hier um eine Zersetzung handelte, muss daraus geschlossen werden, dass die farblosen, wasserhellen Krystalle in kaltem Alcohol eine vollkommen farblose Lösung gaben, die beim gelinden Erwärmen, etwa bis 50⁰, vollkommen farblos blieb, bei der Siedetemperatur aber bald schon einen deutlichen Stich in's Gelbe erhielt, der dann später rasch an Intensität zunahm. 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“. Dann weist Fr. Adermann auf die Arbeiten von Hlasiwetz und Gilm²⁾, E. Schmidt

1) Inauguraldissertation, Dorpat 1890.

2) Annal. d. Chemie und Pharmac. Suppl. Bd. 2, pag. 191, 1862—63.

und Court¹⁾ hin, die auf künstlichem Wege aus dem Berberin ein Alkaloid dargestellt haben, welches gleichfalls die eben angeführte Eigenschaft des Gelbwerdens unter denselben Bedingungen besitzt. Dieses künstliche Alkaloid ist das Hydroberberin $C^{20}H^{21}NO^4$, entstanden aus Berberin $C^{20}H^{17}NO^4$ und 4 Atomen Wasserstoff in statu nascendi. Sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften beider Alkaloide, Berberin und Hydroberberin, unterscheiden sich wesentlich von einander.

Adermann versuchte nun das von ihm aus der Benzolausschüttelung der *Corydalis cava*-Knolle dargestellte Alkaloid, in Berberin überzuführen. Zu diesem Behufe oxydirte er das vermeintliche Hydroberberin in alcoholischer Lösung mit wässriger Chromsäurelösung durch Kochen. Die ganze Flüssigkeit färbte sich dabei braungelb. Das Filtrat wird bei nicht zu starker Erwärmung eingedampft, weil sonst sich ein secundäres, in Alcohol unlösliches braunes Zersetzungsproduct bildet. Der durch Eindampfen gewonnene gelbe Körper zeigte auch thatsächlich die Kennzeichen des Berberins: Derselbe giebt in alcoholischer Lösung mit Iodjodkalium einen Niederschlag, der theilweise aus grünlichen Nadeln besteht und sehr charakteristisch für das Berberin ist. Dann gelingt auch die Kluge'sche Berberinreaction mit conc. Salzsäure und Chlorwasser; schliesslich erwies sich dieser gelbe Körper gegen polarisirtes Licht ebenso indifferent, wie das Berberin, und ebenso übereinstimmend sind die salzsauren und salpetersauren Salze desselben. Diese und andere Resultate führen Fr. Adermann zu dem Schlusse, dass das von den früheren, bereits

1) Court, Inauguraldissertation Halle a. S. 1883.

genannten Forschern künstlich dargestellte Hydroberberin zwar Aenlichkeit mit dem von ihm aus der *Corydalis cava* dargestellten Alkaloide besitze, wenn es auch nicht ganz mit ihm übereinstimmt.

Es lag nun auf der Hand, dass auch ich mit dem von mir durch die saueren Benzolausschüttelungen aus der *Corydalis nobilis* gewonnenen Alkaloide Versuche anstellen musste, um die Uebereinstimmung dieses mit dem von Adermann dargestellten Alkaloide nachweisen zu können.

Die durch Fällen mit Natronlauge aus saurer Lösung gewonnene amorphe Base hatte, wie oben schon bemerkt, ein rein weisses Aussehen, welches sie auch tagelang im Exsiccator während des Trocknens beibehielt. Hatte die Substanz jedoch constantes Gewicht erreicht und wurde dem Lufteinflusse noch weiter ausgesetzt, so färbte sich die Oberfläche derselben gelb. Die amorphe, weisse Base löste sich in den verschiedenen Lösungsmitteln stets mit einem gelben oder grünlichgelben Stich. Beim Auskrystallisiren aus den Lösungen resultirten immer farblose Krystalle, wobei die gefärbten Theile in der Mutterlauge zurückblieben. Aus Benzol krystallisiren flache prismatische Krystalle, aus Aether sechseckige, breite rhombische Tafeln. Letztere werden an der luft sehr bald gelb, nicht so die ersteren. Aus Alkohol krystallisirt dieses Alkaloid zuerst in gut ausgebildeten, scheinbar vierseitigen monoklinen Prismen, welche bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels später in kleinere flache, fünfseitige, mit 2 ungleich grossen schrägen Endflächen versehene Prismen (durch Abstumpfen der einen Kante) zerfallen. Dieses Verhalten könnte wohl auf verschiedenen Krystallwassergehalt derselben zurückge-

führt werden. Dass die Krystalle aus alcoholischer Lösung thatsächlich Krystallwasser (oder vielleicht Alcohol) enthalten, wurde experimentell nachgewiesen. 0,209 Grm. der fünfseitigen prismatischen Krystalle wurden in lufttrockenem Zustande im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis zum constanten Gewichte aufbewahrt. Die Krystalle verwitterten und die ganze Menge erlitt einen Verlust von 0,021 Grm. = 10,047 % Wasser. Bei längerem Verbleiben der Substanz im Exsiccator, wurde dieselbe oberflächlich gelb, und zugleich war eine allmähliche Gewichtszunahme wahrzunehmen. Dieselbe Portion, bei 40° C. getrocknet, erwies schon eine bedeutende Gewichtszunahme, bis endlich auf 110° erhitzt dieselbe unter Schmelzen dunkelbraun wurde und ihr Gewicht um 0,0025 Grm. über das Minimum im Exsiccator sich vermehrt hatte, was 1,3297 % ausmacht. Die Gewichtszunahme ist hier selbstverständlich durch Aufnahme von Sauerstoff in Folge des Oxydationsprocesses zu erklären. Die dunkelbraune Masse gab mit conc. Salzsäure und Chlorwasser die Kluge'sche Berberinreaction und löste sich in Salpetersäure mit vorübergehend rother Farbe auf. Mit Jodjodkalium konnte keine dem Berberin entsprechende Reaction erhalten werden.

Oxydirt man nun, nach Adermann, diese Base in alcoholischer Lösung mit wässriger Chromsäurelösung unter Erwärmen, so nimmt die Mischung dunkelbraune Farbe an. Das Filtrat ist gelb gefärbt und hinterlässt beim Verdunsten desselben einen Rückstand, der sich mit gleicher Farbe in Wasser und Alcohol leicht auflöst, schwer dagegen in Aether und Benzol. Chloroform entzieht dem Rückstande meist nur den gelben, amorphen Bestandtheil, der nach dem Verdun-

ten des Lösungsmittels deutlich genug die Kluge'sche Reaction liefert und auch mit concentrirter Salpetersäure sich deutlich roth färbt. Die Jodjodkaliumreaction gelingt nicht; höchstens ist eine grünliche Färbung der Flüssigkeit wahrnehmbar. Der gelbe Chloroformauszug löst sich in Fröhde'schem Reagens schmutzig grün auf, in Vanadinschwefelsäure violett, ein Verhalten, welches dem des Berberins gleicht. Setzt man zu dieser Lösung etwas Chromsäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit violett bis violettroth, um auf Zusatz von etwas Wasser fast dunkelroth zu werden. Dieselbe Reaction giebt Berberin. Eigenthümlich ist es jedoch, dass bei der Oxydation des Alkaloides mit Chromsäure das Berberin nur in sehr kleinen Mengen auftrat. Diese Erscheinung trat sowohl bei höchst vorsichtiger, langsamer, als auch bei schneller Oxydation ein, aus welchem Grunde es mir nicht möglich war Quantitäten des so gebildeten Berberins zu gewinnen, die zu näheren Untersuchungen ausgereicht hätten. Es ist anzunehmen, dass hierbei allzuleicht ein secundäres Zerzetzungsproduct auftritt, was bei dem von Adermann isolirten „Hydroberberin aus der *Corydalis cava*“ nicht der Fall gewesen zu sein scheint. Hiermit scheint bewiesen zu sein, dass dieses Alkaloid wohl ein hydroberberinartiger Körper sein muss, welcher jedoch in mancher Hinsicht von dem Adermann'schen und dem eigentlichen Hydroberberin verschieden sein dürfte. Letztere Ansicht wird weiterhin noch durch andere Eigenschaften gerechtfertigt werden. Allein die nahen Beziehungen beider Alkaloide sind durchaus nicht zu verkennen.

b. Chemische Zusammensetzung des Alkaloides aus der sauren Benzolausschüttelung.

Da das Alkaloid bei höherer Temperatur, wie oben gezeigt worden, sehr leicht aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und dabei eine wesentliche Veränderung erleidet, wurde dasselbe bei ungefähr 18° C. im Exsiccator über Schwefelsäure und Chlorcalcium bis zum constanten Gewichte (ungefähr 8 Tage) getrocknet und darauf der Elementaranalyse unterworfen.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der von Arnold¹⁾ modificirten Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt. Durch einen vorausgesandten Versuch mit der Arnold'schen Mischung allein hatte es sich heraus gestellt, dass 100 Grm. derselben nach dem Erhitzen 1,2 Cc. $\frac{1}{10}$ N. H^2SO^4 sättigen. Diesem Ergebnisse entsprechend wurde eine Correctur angebracht.

Bei der Verbrennung wurden 20 Cc. $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure vorgelegt und der Ueberschuss darauf mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge zurücktitrirt.

| Nr. | Substanz in Grm. | Verbrauchte $\frac{1}{10}$ N.- H^2SO^4 in Cc. | NH^3 in Grm. | N in Grm. | N in %. |
|------------|---------------------|---|-------------------|-----------|---------|
| I. Best. | 0,256 = | 7,15 Cc. = | 0,0121 = | 0,0099 = | 3,867 |
| II. Best. | 0,320 = | 8,43 Cc. = | 0,0143 = | 0,0117 = | 3,596 |
| III. Best. | 0,380 = | 9,61 Cc. = | 0,0163 = | 0,0134 = | 3,526 |

D u r c h s c h n i t t | 3,663 %

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde in beiderseitig offenem Verbrennungsrohre im Luft- und Sauerstoffstrom ausgeführt.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Bd. XVIII, pag. 806. Jahrgang 1885.

| Nr. | Substanz in Grm. | Kohlen- säure in Grm. | C. in %. | H ² O in Grm. | H in %. |
|-------------------------|---------------------|-----------------------------|----------|-----------------------------|---------|
| I. | 0,4190 = | 0,9880 = | 64,200 | 0,2110 = | 5,584 |
| II. | 0,2360 = | 0,5675 = | 65,550 | 0,1175 = | 5,508 |
| III. | 0,3565 = | 0,8467 = | 65,314 | 0,1727 = | 5,385 |
| IV. | 0,3014 = | 0,7255 = | 65,627 | 0,1485 = | 5,474 |
| D u r c h s c h n i t t | | | 65,172 % | | 5,487 % |

Da die Durchschnittszahl der Procente für Stickstoff 3,663 ist, so kommen auf den Sauerstoff 26,071%.

Aus diesen Procentzahlen berechnen sich, wenn Stickstoff = 1 gesetzt wird, folgende Verhältnisszahlen: (N) 1 : (C) 20,767 : (H) 20,974 : (O) 6,227, woraus die Formel $C^{21}H^{21}NO^6$ hervorgeht.

Um die Molekulargrösse des Alkaloides zu ermitteln, wurde das Platindoppelsalz dargestellt, und zwar nach demselben Verfahren, wie Hlasiwetz, Gilm und Adermann es bei ihren Hydroberberinen angewandt haben. Zu diesem Behufe wurde die reine Base durch Erwärmen in 96° Alcohol gelöst, mit Salzsäure angesäuert und darauf mit Platinchloridlösung im Ueberschusse versetzt. Es bildete sich sofort ein gelborange Niederschlag, der beim vollständigen Erkalten des Lösungsmittels noch an Menge zunahm. Der undeutlich krystallinisch aussehende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit 96° Alcohol genügend ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier abgepresst und dann im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis zum constanten Gewichte getrocknet (5 Tage). Ein Versuch, das Doppelsalz einer Temperatur von 100° auszusetzen, zeigte, dass dasselbe dabei keine merkbare Veränderung erleidet, weshalb es schliesslich

bei dieser Temperatur im Trockenschrank getrocknet wurde.

0,6475 Grm. der im Exsiccator getrockneten Verbindung verloren bei 100° C. noch 0,0105 Grm. = 1,62%. Die rückständigen 0,6370 Grm. hinterliessen nach dem Einäschern und Glühen 0,1055 Grm. Platin = 16,562%. Das Platinsalz der Formel 2 ($C^{21}H^{21}NO^6HCl$) + $PtCl^4$ enthält 16,714% Platin, gefunden wurden 16,562%. Die Formel 2 ($C^{20}H^{21}NO^6HCl$) + $PtCl^4$ hat 16,889% Platin.

Nach den Resultaten der Elementaranalysen er giebt sich die Formel $C^{21}H^{21}NO^6$, welche zugleich dem dargestellten Platindoppelsalze am meisten entspricht. Da dieses Alkaloid zur Grundlage jedoch das Berberin $C^{20}H^{17}NO^4$ hat, und zwar wahrscheinlich in Form eines Hydroberberins, so könnte man es vielleicht als $C^{20}H^{20}(COOH)NO^4$ oder auch als $C^{20}H^{21}(CO^2)NO^4$ auffassen. Aus dem Platinsalze geht hervor, dass die Formel nicht verdoppelt zu werden braucht. Das Molekulargewicht wäre demnach 383, resp. 371.

Hlasiwetz und Gilm, wie auch Court, haben für das von ihnen künstlich dargestellte Hydroberberin die Formel $C^{20}H^{21}NO^4$ aufgestellt. Dem in der Knolle von *Corydalis cava* zuerst von Adermann präformirt vorgefundenen Hydroberberin kommt, nach ihm selbst, die Formel $C^{20}H^{23}NO^4$ zu.

c. Verbindungen des hydroberberinartigen Körpers.

Bromverbindung. Um die substituierbaren Wasserstoffatome dieser Base zu ermitteln, wurden 2 Bromsubstitutionsproducte in verschiedener Weise dargestellt.

1) Das Alkaloid wurde durch leichtes Erwärmen in 96° Alcohol gelöst, darauf mit Brom versetzt und die Mischung bis zum Erkalten unter stetem Umrühren stehen gelassen. Es schied sich dabei ein orange, undeutlich krystallinisch erscheinender Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, zuerst mit Alcohol, schliesslich mit Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und dann im Exsiccator getrocknet. Das Präparat roch deutlich nach Brom. Es löst sich reichlich in Alcohol, wegen welcher Ursache das Auswaschen des Niederschlages zweckmässiger mit Wasser zu bewirken ist. Beim Eindampfen der rothbraun gefärbten alcoholischen Mutterlauge entwich ein Theil des Broms und es schied sich beim Erkalten derselben eine hellere, wahrscheinlich an Brom ärmere Verbindung aus.

2) Die Darstellung des anderen Bromsubstitutionsproductes geschah aus wässriger Lösung. Es wurde zu diesem Zwecke das Alkaloid in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die Flüssigkeit so lange mit Bromwasser versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Derselbe war amorph, gelb, mit einem leichten Stich in's Grüne und roch, trotz sorgfältigen Auswaschens mit destillirtem Wasser, nach Brom. Da diese Verbindung, bei 100° C. getrocknet, an Gewicht verlor und eine dunkelbraune Farbe annahm, wurde das Trocknen ferner unterlassen. Ein Versuch, das Bromderivat einer Temperatur von 50—60° auszusetzen, gab einen Verlust von $\frac{1}{2}\%$. Da bereits auch hier schon eine Verfärbung desselben eintrat und ein intensiver Bromgeruch entstand, wurde die Verbindung, zum Zwecke der quantitativen Brombestimmung, gleich der ersten, nur im Exsiccator bei 20°

über Schwefelsäure und Choralcium 4 Tage lang aufbewahrt. Diese Bromderivate sind, des Vergleiches halber, denen von Adermann aus seinem Hydroberberin bereiteten analog dargestellt worden.

Die Brombestimmung geschah nach der auch von Adermann angewandten Volhard'schen Methode. (Verpuffung mit der 40fachen Menge eines Gemisches aus entwässerter Soda und Salpeter, Lösen, Mischen mit Salpetersäure, Auskochen der salpetrigen Säure, Versetzen mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung im Ueberschusse und Zurücktitriren mit Rhodankalium; Indicator Eisenammoniakalaun).

0,3125 Grm. der aus alcoholischer Lösung gefällten Bromverbindung verbrauchten 11,25 Cc. $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung = 0,191 Grm. Silbernitrat = 0,0898 Grm. Brom = 28,782 % Brom. Eine Tribromverbindung der Formel $C^{21}H^{18}Br^3NO^6$ enthält 38,486 % Br, eine Dibromverbindung 28,782 %, somit ist es wahrscheinlich, dass hier eine Dibromverbindung vorgelegen hat.

Das Mittel aus 4 Versuchen der aus wässriger Lösung gefällten Bromverbindung ist folgendes: 0,2338 Grm. verbrauchen 11,325 $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung = 0,1036 Grm. Br = 45,1099 % Brom. Die Tribromverbindung der Formel $C^{21}H^{21}NO^6$ ($C^{21}H^{18}Br^3NO^6$) enthält 38,486 % Brom, die Tetraverbindung 45,714 % Brom, somit entspricht die letztere am meisten dem Experimentalresultate.

Das salzsaure Salz.

Dasselbe kann durch Lösen des mit Natronlauge ausgefällten Alkaloides in salzsäurehaltigem Wasser und Auskrystallisirenlassen dargestellt werden. Aus der gesättigten heissen Lösung scheiden sich, beim

Erkalten derselben, zweierlei Krystallisationen aus, und zwar meist an der Oberfläche der Flüssigkeit dreiseitige rhombische Blätter, bei welchen in der Regel eine, zwei oder alle drei Ecken abgestumpft sind, so dass auf diese Weise vier-, fünf- und sechsseitige Tafeln entstehen; dann scheiden sich wieder zu Pinseln und Quästen vereinigte Nadeln aus, welche oft noch strauch- und moosförmige Zusammensetzungen bilden. Dass diese beiden Krystallisationen einem Körper angehören, glaube ich damit begründen zu können, dass es mir gelang einige mit Mühe isolirte Tafeln durch Umkrystallisiren in die Nadelgestalt überzuführen. Das Trennen dieser verschieden aussehenden Krystallformen war in grösserem Masse nicht gut ausführbar, da die Löslichkeit derselben eine sehr nahe stehende ist. Die ungleiche Krystallisation könnte mit dem verschiedenen Krystallwassergehalte in Beziehung stehen. — Das salzsaure Salz löst sich ungefähr in 100 Theilen destillirten Wassers. Lässt man aber das Alkaloid aus stark saurer Lösung auskrystallisiren, so scheiden sich weiche, lange Nadeln aus, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Letztere Krystallisation lässt ein saures salzsaures Salz vermuthen.

Das salzsaure Salz des von Hlasiwetz und Gilm künstlich dargestellten Hydroberberins, sowie das des von Adermann aus der *Corydalis cava* isolirten hydroberberinartigen Alkaloides sind schwer krystallisirbar. Aus der concentrirten, syrupösen Flüssigkeit scheiden sich erst nach 4 bis 6 Wochen dreiseitige, tafelförmige Krystalle aus.

Das schwefelsaure Salz

wurde auf dreierlei Weise dargestellt. Die reine amorphe Base wurde vor Allem in 96° Alcohol gelöst, die Lösung schwach mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei schied sich das schwefelsaure Salz in undeutlich krystallinischen Warzen aus. Wird aber das salzsaure Salz dieses Alkaloides mit schwefelsaurem Natron in Lösungen zusammengebracht, so scheidet sich durch Wechselwirkung nach einigen Tagen, wenn die Flüssigkeit concentrirter geworden ist, das schwefelsaure Alkaloid in wawellitartig angeordneten, langen, wasserhellen, gut ausgebildeten Krystallnadeln aus. Wird das aus alcoholischer Lösung warzen- oder drusenförmig ausgeschiedene schwefelsaure Salz in Wasser gelöst, so krystallisiren daraus ebenfalls Nadeln von obengenannter Anordnung.

Schliesslich scheidet sich das Alkaloid aus wässrigen, mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösungen gleichfalls in starken, langen säulenförmigen Nadeln aus, deren Enden oft in kleinere Nadeln zersplittert sind, wodurch zuweilen Garben- oder Bündelgestalten entstehen. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser etwas schwerer löslich als das salzsaure.

Das salpetersaure Salz

kann dargestellt werden, indem man in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser soviel von der reinen Base auflöst, bis die Lösung fast gar keine saure Reaction mehr zeigt. Aus concentrirteren Lösungen scheiden sich dann in einigen Tagen sowohl fünfseitige,

grosse rhombische Tafeln, als auch lange prismatische Krystalle aus. Wird zum Lösen des Alkaloides zu viel überschüssige Salpetersäure genommen, so wird das ausgeschiedene Salz oxydirt und färbt sich dabei gelbroth. Das salpetersaure Salz ist recht leicht löslich.

Diese Base scheint auch eine Acetonverbindung einzugehen, gleichwie es nach Dr. C. Ruedel¹⁾ mit dem Berberin der Fall ist. Wird nämlich das salzsaure Alkaloid in Aceton gelöst, aufgeköcht und der noch heissen Lösung Natronlauge bis zur Alkalescenz zugesetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit dünne, breite rhombische Tafeln aus, welche in verschiedenen Farben schillern.

d. Sonstige Eigenschaften des hydroberberinartigen Körpers.

Der Geschmack der Salze dieses Alkaloides ist bitter. Die Bitterkeit des salpetersauren Salzes ist noch in einer wässerigen Lösung von 1 : 10,000 wahrzunehmen. Nach dem Schwinden des bitteren Geschmackes stellt sich an der betreffenden Stelle auf der Zunge deutliche Anästhesie ein, die längere Zeit andauert. Die durch Natronlauge ausgefällte amorphe Base ist, auf die Zunge gebracht, im Anfange geschmacklos, dann etwas bitter. Das aus Alcohol auskrystallisirte Alkaloid ist geschmacklos, die weingeistige Lösung dagegen bitter.

Sowohl die alcoholische als auch die wässerige Lösung des ungebundenen Alkaloides reagiren alkalisch.

Die Schmelzpunktbestimmungen des hydroberberinartigen Körpers wurden in amorphem und kry-

1) Archiv der Pharmacie. Bd. 229, pag. 549.

stallisirtem Zustande sowohl im Luftbade als auch auf Quecksilber nach Dragendorff¹⁾ ausgeführt. Die hier angeführten Schmelzpunkte sind Durchschnittszahlen von mehreren Versuchen. Das amorphe Alkaloid war aus salzsaurer Lösung durch Natronlauge ausgefällt und im Exsiccator getrocknet worden. In Capillarröhren im Luftbade tritt bei 55° C. ein allmähliges Zusammensintern der amorphen Substanz ein, bis dieselbe bei 60° zu einer gelben Flüssigkeit zusammenschmilzt. Bei 120° wird letztere hellbraun, bei 160° dunkelbraun; bei 175° entsteht eine rothbraune, durchscheinende Masse, welche bei 300° noch nicht ganz verkohlt ist. Das Alkaloid auf Quecksilber gebracht, sintert bei 70° C. zusammen und wird erst bei 80° klar flüssig.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes des krystallinischen Alkaloides wurden aus alcoholischer Lösung ausgeschiedene und zerriebene Krystalle angewandt. In diesem Zustande wird die Substanz im Luftbade bei 85° gelb und schmilzt bei 100 resp. 128° C. zu einer gelben Flüssigkeit zusammen. Auf Quecksilber erhitzt, schmilzt sie bei 102 resp. 130° C. Bei 100 oder 102° C. schmilzt das krystallinische Alkaloid, wenn dasselbe vorher der Luft ausgesetzt gewesen ist und bereits an der Oberfläche der Krystalle eine Verwitterung oder ein Gelbwerden durch den atmosphärischen Sauerstoff erlitten hat; dagegen tritt der Schmelzpunkt erst bei 128 oder 130° C. ein, wenn die zerriebenen Krystalle ganz unverwittert und unverändert in Capillarröhren, beziehungsweise auf Quecksilber, erhitzt wurden. Dieser

1) Die qual. und quant. Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Göttingen 1882, pag. 44.

Umstand lässt sich dadurch erklären, dass das in den aus Alcohol ausgeschiedenen Krystallen enthaltene Krystallwasser im ersten Falle durch den Luftinfluss bereits aufgelockert ist und bei 100° sich verflüchtigend die zurückbleibende Substanz schmelzen lässt, dagegen tritt die Trennung des stark gebundenen Krystallwassers bei den noch unbeeinflussten Krystallen beim verhältnismässig raschen Steigen der Temperatur erst bei 128 oder 130° C. ein. Die aus Alcohol ausgeschiedenen Krystalle verlieren im Exsiccator, wie früher schon erwähnt, 10,04% an Gewicht, was etwa der Formel $C^{21}H^{21}NO^6 + 2\frac{1}{2} H^2O$ (Alcohol?) entspricht.

Der Schmelzpunkt des Hydroberberins von Adermann liegt bei 138°, falls auf Quecksilber und bei 112° C., falls im Luftbade bestimmt; der des künstlichen Hydroberberins von Court bei 160° C.

Rotationsvermögen.

Der hydroberberinartige Körper ist optisch activ und zwar lenkt eine 1% alcoholiche Lösung (96°) der ungebundenen Base im 2 Dcm. langen Rohre den polarisirten Lichtstrahl um 4,47°, eine 1% wässrige Lösung des salzsauren Salzes im 2 Dcm. langen Rohre um 4,05° nach rechts.

Nach der Formel:

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

worin $[\alpha] D$ das specifische Drehungsvermögen, α den gefundenen Ablenkungswinkel, P die Menge des in 100 Grm. gelösten Stoffes, L die Dicke der polarisirten Flüssigkeitsschicht in Decimetern, d das specifische Gewicht der Lösungen (hier für die alcoho-

liche Lösung 0,808, wässrige 1,0) bedeutet, berechnet sich das specifische Drehungsvermögen des freien Alkaloides in alcoholischer Lösung für Natronlicht auf + 276,6°, des salzsauren Salzes in wässriger Lösung auf + 202,5°.

Nach Adermann ist das künstlich dargestellte Hydroberberin optisch inactiv; das von ihm aus der *Corydalis cava* dargestellte hat dagegen das specifische Drehungsvermögen für alcoholiche Lösung + 297,1, für wässrige Lösung des salzsauren Salzes + 218.

Löslichkeit.

1 Theil des entwässerten Alkaloides löst sich in 6,3 Theilen Aceton auf. Die Lösung wird rothbraun. Benzol löst es 1:10, (Lösung bräunlich gelb), Chloroform 1:10,5 (Lösung grünlich braun), absoluter Aether 1:57,3 (die Lösung und der ungelöste Theil werden gelb), Alcohol absolutus 1:64,5 (Lösung gelb), 96° Alcohol 1:57,7 (Lösung gelblich), officineller Aether 1:96,6 (Lösung farblos), Wasser 1:1270,1 (Lösung farblos) und Petroläther 1:1562,1 (Lösung farblos).

Das Hydroberberin der *Corydalis cava* löst sich in 96° Alcohol 1:100, Aether offic. 1:28, Petroläther 1:320, Wasser 1:479,2, Aether absol. 1:35.

Farben-Reactionen.

Dieselben sind wenig ausgesprochen und das kann daher mehr in negativer als in positiver Hinsicht ein Characteristicum dieses Alkaloides abgeben. Die Reactionen des krystallisirten und amorphen Alkaloides gleichen fast gänzlich einander; nur da, wo das erstere farblos bleibt, färbt sich das letztere schwach gelblich oder grünlichgelb. Die nachfolgenden Reactionen be-

ziehen sich auf die krystallisirte Base. Conc. Schwefelsäure löst sie farblos; conc. Salpetersäure gelb bis rothgelb; conc. Salzsäure farblos; Fröhde'sches Reagens farblos, Vanadinschwefelsäure - Monohydrat farblos; Vanadinschwefelsäure-Bihydrat gleich bräunlich, dann nach einigen Minuten rothviolett; Selen-schwefelsäure farblos; Erdmann's Reagens grünlich-grau; conc. Schwefelsäure mit conc. Salpetersäure gelb bis orange; conc. Schwefelsäure mit Salpeter schmutzig grün, dann roth bis rothbraun; conc. Schwefelsäure mit Kali bichromicum schmutzig grün, später oliven-grün. Das Alkaloid in conc. Salzsäure gelöst und mit Chlorwasser überschichtet, bildet eine deutlich gelbe Zone.

Verhalten gegen Fällungsmittel.

Um die Reactionsintensität dieses Alkaloides auf die verschiedenen Reagentien zu ermitteln, wurden Fällungsversuche in Lösungen von verschiedenem aber bestimmtem Alkaloidgehalte gemacht.

Brombromkalium erzeugt in salpetersauerer Lösung des Alkaloides in einer Verdünnung von 1 : 50,000 noch wahrnehmbare Trübung; Quecksilberjodidjodkalium (Mayer'sche Lösung) 1 : 100,000 noch wahrnehmbare Trübung; Bromwasser 1 : 10,000 starke Trübung; Quecksilberchlorid keine Fällung; salpetersaures Quecksilberoxydul keine Fällung; Millon's Reagens keine Fällung; Jodjodkalium (Boucharlat's Reagens) 1 : 10,000 starke Trübung; Jodwasser 1 : 10,000 deutliche Trübung; Kaliumkadmiumjodid (Marme's Reagens) 1 : 500 nur Trübung; Phosphormolybdänsäure (Sonnenschein's Reagens) 1 : 10,000 schwache Trübung;

Phosphorwolframsäure (Scheibler's Reagens) 1 : 1000 starke Trübung; Platinchlorid 1 : 1000 starke Trübung; Goldchlorid 1 : 5000 deutliche Trübung; Pikrinsäure 1 : 10,000 deutliche Trübung; Kaliumwismuthjodid (Dragendorff's Reagens) 1 : 10,000 noch Trübung; saures chromsaures Kali 1 : 1000 noch Fällung; Eisenchlorid keine Fällung; Ferrocyankalium 1 : 500 Trübung; Ferricyankalium 1 : 1000 Trübung; Rhodankalium 1 : 500 starke Trübung; Nessler's Reagens 1 : 50,000 noch wahrnehmbare Trübung.

e) Reindarstellung des Alkaloides aus der abfiltrirten harzigen Masse.

Bei der ausführlichen Beschreibung der Isolirung der Alkaloide ist schon gesagt, dass beim Alkalischemachen der sauren Lösung des Wurzelextractes eine braune, harzige Masse sich ausschied, welche ausgesprochene Alkaloideigenschaften besass.

Diese sowohl als auch die später während der Ausschüttelung mit Chloroform sich ausscheidende mehr krystallinische Masse zeigte Eigenschaften, welche von denen der durch Ausschüttelungen gewonnenen Alkaloide abweichen. So löste sich der abfiltrirte Körper in concentrirter Salpetersäure mit dunkelrother Farbe, während die in die Ausschüttelungsflüssigkeiten übergegangen Alkaloide in diesem Falle nur höchstens mit gelber Farbe gelöst wurden.

Die abfiltrirte Masse versuchte ich zu reinigen. Es wurde versucht mit verschiedenen Lösungsmitteln das Alkaloid der abfiltrirten Masse zu entziehen, was jedoch zu keinem erfreulichen Resultate führen wollte. Petroläther extrahirte garnichts. Aether,

Benzol und Chloroform nahmen nur einen sehr geringen Theil davon auf. Alcohol löste zwar schon mehr davon auf, doch gingen dabei sämtliche Verunreinigungen mit in Lösung. Von besserem Erfolge war der Versuch begleitet, wenn die Masse in angesäuertem Wasser gelöst und dann das Alkaloid durch Soda ausgefällt wurde. Hierbei entstand eine helle, flockige Ausscheidung. Um dieselbe schneller zum Absetzen zu bringen und das Filtriren zugleich zu erleichtern, erwärmte ich das Ganze, wobei jedoch das meiste Ausgeschiedene sich auflöste. Nach dem vollständigen Abkühlen hatten sich wiederum weisse Krystallmassen in Schollenform abgesetzt, welche unter dem Mikroskope als aus feinen Nadeln zusammengesetzt erschienen. Dieselben wurden abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Auf diese Weise konnten aber die ihnen anhaftenden braunen, amorphen, flockigen Beimengungen nicht völlig entfernt werden. Ich versuchte nun mit 96° Alcohol nachzuwaschen. Der Erfolg war gut, denn die Verunreinigung löste sich darin viel leichter als die weissen Alkaloidkrystalle. Wurde aber der Alcohol mit den Krystallen erwärmt, so nahmen letztere plötzlich ein blendendweisses Aussehen an und sahen dann unter dem Mikroskope stark getrübt aus. Nach einigen Tagen bekamen die so gewonnenen weissen Krystallnadeln einen grauen Stich.

Die Ausbeute nach dieser Reinigungsmethode war jedoch sehr gering. Ausserdem fragte es sich noch, ob die plötzliche Veränderung beim Einwirken des erwärmten Alcohols auf das Alkaloid nicht durch eine Verbindung beider bedingt wird.

Nach vielem Experimentiren kam ich schliesslich dazu, dem ursprünglich abfiltrirten Körper das Alkaloid durch kochendes Benzol zu entziehen. Es resultirte hierbei aber nicht gleich ein tadelloser, reiner Körper, sondern es musste derselbe noch zwei- bis dreimal auf dieselbe Weise mit heissem Benzol ausgezogen werden, bis sich zuletzt aus dem Lösungsmittel eine gallertige, amorphe Masse ausschied, die nach dem Trocknen ein vollständig weisses Aussehen bekam. Aus Benzol konnte dieses Alkaloid auf keine Weise krystallinisch erhalten werden, ebenso aus Chloroform. Dagegen krystallisirte es in schönen, langen, specifisch sehr leichten Nadeln aus kochendem Wasser. Das durch Benzol der Fällung entzogene amorphe Alkaloid wurde daher in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und die nach dem Erkalten des Lösungsmittels ausgeschiedenen wasserhellen Krystallnadeln durch Filtration abgetrennt und getrocknet. Ein kleiner Theil des Alkaloides schien sich bei dieser Operation zu zersetzen, denn die wässerige Mutterlauge färbte sich bräunlich, wobei sich zuweilen eine dunkelblaue Fluorescenz wahrnehmen liess. Aus der stark concentrirten Mutterlauge schied sich schliesslich ein schwarzer, amorpher Körper aus. Auch beim längeren Kochen mit Benzol färbte sich die Lösung bräunlich oder grünlich. Das so gebildete farbige Zersetzungsproduct war jedoch leicht in Benzol löslich und beeinträchtigte daher nicht die Reinheit des unzeretzt gebliebenen Alkaloides.

Löste man das aus Wasser auskrystallisirte Alkaloid in heissem Benzol, so schieden wieder amorphe Flocken aus. Dieses Verhalten liess vermuthen, dass die Krystallisirbarkeit dieses Körpers auf Krystall-

wasseraufnahme beruht und dass er daher aus Flüssigkeiten, die ihm denselben nicht bieten können, sich in amorpher Form ausscheidet. Um mich von dem Wassergehalte dieser Krystalle zu überzeugen, wurden 0,640 Gramm derselben im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis zum constanten Gewichte gelassen, wonach die abgewogene Menge noch 0,620 Gramm zeigte; dabei war jedoch an dem Alkaloide keine äussere Veränderung wahrzunehmen. Nun wurden die Krystalle im Trockenschrank einer Temperatur von 110° C. längere Zeit ausgesetzt und dann gewogen. Der Verlust betrug hierbei nur 0,002 Grm. = 0,003%. Auch das Aeussere hatte durch diese Temperatur Nichts eingebüsst. Hieraus geht zur Genüge hervor, dass das krystallisirte Alkaloid kein Krystallwasser enthält.

Sowohl das krystallinische als das amorphe Alkaloid erhalten mit der Zeit einen grauen Stich, der bei höherer Temperatur deutlicher wird, ohne dass dabei jedoch irgend welche andere physikalische oder chemische Eigenschaften desselben merkbar beeinträchtigt würden. Die graue Farbe dürfte mit der Structur der Krystalle, die stark gestreift erscheinen, zusammenhängen.

Bei langsamem Auskrystallisiren aus Wasser entstehen auch andere Formen, die jedoch aus einzelnen Krystallnadeln zusammengesetzt zu sein scheinen.

Sehr charakteristisch für dieses Alkaloid ist sein Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure, worin es mit blutrother Farbe sich auflöst. Die Reaction gleicht der des sogenannten Corydalins aus *Corydalis cava*, wie sie bereits Wackenroder, Winckler und Ruickold beobachtet haben. Auch das von Adermann aus derselben Pflanze dargestellte Corydalin

giebt, wie ich mich überzeugt habe, diese Salpetersäurereaction. Dagegen löst sich eine Probe Corydalin von E. Merck in Salpetersäure nur gelb auf.

Obwohl die eben angeführte Reaction als auch andere Eigenschaften mit denen des Corydalins der *Corydalis cava* übereinstimmen, so sind wiederum Eigenschaften zu constatiren, welche die Annahme der Identität dieses Alkaloides mit dem Corydalin unmöglich zulassen.

Wegen der nahen Beziehungen dieser beiden Alkaloide zu einander, möchte ich das von mir aus der *Corydalis nobilis* dargestellte mit dem Namen Corydalinobilin belegen.

f. Zusammensetzung des Corydalinobilins.

Die Stickstoffbestimmung dieses Alkaloides geschah ebenfalls nach der von Arnold modificirten Will-Varrentrapp'schen Methode.

Dieses Mal wurde gleichfalls eine Stickstoffcorrectur angebracht und zwar neutralisirten 100 Gramm der jetzt angewandten Arnold'schen Mischung 3,02 Ccm. $\frac{1}{10}$ N. Schwefelsäure.

Die zu analysirende Substanz war vorher bei 100° C. getrocknet worden.

Aus Mangel an Material konnten nur 2 Stickstoff- und 2 Elementaranalysen ausgeführt werden.

| Nr. | Substanz in Grm. | Verbraucht $\frac{1}{10}$ N.- H^2SO^4 in Cc. | NH^3 , in Grm. | N in Grm. | N in % |
|-----------|---------------------|---|---------------------|-----------|--------|
| I. Best. | 0,181 = | 4,49 = | 0,0076 = | 0,0062 = | 3,425 |
| II. Best. | 0,266 = | 7,19 = | 0,0122 = | 0,0100 = | 3,759 |

D u r c h s c h n i t t | 3,592 %

| Nr. | Substanz in Grm. | CO ² in Grm. | C in %. | H ² O in Grm. | H in %. |
|--|---------------------|----------------------------|---------|-----------------------------|---------|
| I. Best. | 0,237 = | 0,590 = | 67,890 | 0,142 = | 6,624 |
| II. Best. | 0,204 = | 0,505 = | 67,500 | 0,121 = | 6,568 |
| im Mittel 67,695 % mMittel 6,596 % | | | | | |

Die Durchschnittszahl der Procente für Stickstoff ist 3,592, somit kommen auf Sauerstoff 22,117 %.

Aus den Procentzahlen berechnen sich nun, Stickstoff = 1 gesetzt, die Verhältnisszahlen: (N) 1 : (C) 21,94 : (H) 25,66 : (O) 5,37, welche die Formel $C^{22}H^{25}NO^5$ geben.

Vergleichsweise will ich hier nochmals für das Corydalin (aus der *Corydalis cava*) aufgestellte Formeln anführen. Nach Wicke hat das Corydalin die Formel $C^{18}H^{19}NO^4$, nach Reichwald $C^{20}H^{19}NO^2$, nach Adermann $C^{22}H^{21}NO^4$, und neuerdings nach Dobbie und Lauder $C^{22}H^{28}NO^4$.

Zur Ermittlung der Molekulargrösse des Corydalinobilins wurden 2 Platindoppelsalze dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurde die Base in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Platinehlorid im Ueberschusse gefällt. Der Niederschlag war zuerst gelb, wurde jedoch bald graugrün, wobei die Mutterlauge braune Farbe annahm. Der abfiltrirte und zwischen Fliesspapier abgepresste Niederschlag wurde zuerst im Exsiccator, dann bei 110° C. im Trockenschrank getrocknet, wobei er kaum etwas dunkleres Aussehen bekam.

0,394 Grm. des Platindoppelsalzes gaben 0,069 Grm. Platin = 17,5 %. Die Formel $2(C^{22}H^{25}NO^5HCl) + PtCl^4$ enthält 16,539 % Pt. Dass hier im Platin-

salze etwas mehr Platin gefunden worden ist als die berechnete Formel verlangt, erklärt sich durch die Unbeständigkeit und allzu schnelle Zersetzung desselben.

Das zweite Platindoppelsalz wurde analog dem ersten bereitet, nur wurde der entstandene gelbe, amorphe Niederschlag sofort abfiltrirt und ausgewaschen, bevor derselbe eine Farbenveränderung erlitten hatte. Das jetzt gelb gebliebene Salz nahm beim Trocknen im Exsiccator und bei 110° C. nur einen ganz schwachen grauen Stich an. 0,1545 Grm. des Platindoppelsalzes hinterliessen als Glührückstand 0,0375 Grm. Platin = 24,27 %. Die Formel $C^{22}H^{25}NO^5 \cdot 2(HCl) + PtCl^4$ verlangt 24,533 % Pt. Wiewohl auch hier die gefundene Platinmenge mit der der Formel um etwas variirt, so kann das nur wieder auf die Unbeständigkeit der Verbindung zurückgeführt werden. Nach diesen Resultaten braucht die Formel $C^{22}H^{25}NO^5$ für dieses Alkaloid nicht verändert zu werden. Das Molekulargewicht desselben ist demnach 383.

Das Goldsalz wurde gleichfalls darzustellen versucht, erwies sich jedoch als sehr unbeständig. Beim Versetzen der salzsäuren Lösung der Base mit Goldchlorid, entstand ein brauner Niederschlag, der, obwohl gleich abfiltrirt, sehr bald schwarzbraun wurde. Der Glührückstand desselben betrug 44,1 % Gold.

Das Platin- und Goldsalz des Corydalins lässt sich nach Adermann ohne Schwierigkeit darstellen.

g. Andere Verbindungen des Corydalinobilins.

Um die in diesem Alkaloide ersetzbaren Wasserstoffatome zu ermitteln, wurden Bromderivate darzustellen versucht. Allein diese Verbindungen waren so löslich und veränderlich, dass in ihnen das Brom

nicht quantitativ bestimmt werden konnte. So wurde z. B. die Base in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Bromwasser versetzt, wobei nur ein geringer schwarzer Niederschlag entstand. Die Mutterlauge war dunkelgrün. Beim Nachwaschen des Niederschlages löste auch der sich mit dunkelgrüner Farbe auf.

Fast noch weniger beständig war die Jodverbindung.

Die Salze der Base mit Mineralsäuren scheinen von sehr geringer Neigung zur Krystallisation zu sein. Um das salzsaure Salz darzustellen, wurde in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser soviel von der Base aufgelöst, bis die Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigte. Die Lösung wurde dann zum langsamen Verdunsten hingestellt. Erst nach wochenlangem Stehen und fast vollständigem Verdunsten des Wassers schieden einzelne wenige Krystalle aus. Es waren entweder aus blättrigen Krystallen zusammengesetzte flache Drusen oder aber vierseitige, scheinbar rhombische Tafeln.

Das schwefelsaure Salz wurde auf gleiche Weise darzustellen versucht, jedoch war eine krystallinische Form desselben nicht zu erzielen. Nach dem vollständigen Austrocknen der Lösung hinterblieb eine amorphe, durchscheinende, specifisch leichte Masse, die einen bitteren Geschmack besass.

Nach Angabe von Adermann krystallisiren die Salze des Corydalins mit Leichtigkeit.

h. Sonstige Eigenschaften des Corydalinobilins.

Die wässerige Lösung dieser Base reagirt nicht alkalisch. In ungelöstem Zustande auf die Zunge ge-

bracht, verursacht sie einen schwachbitteren Geschmack. In allen angewandten Säuren war das Alkaloid sehr leicht löslich. Die Lösungen der Salze besitzen sämmtlich schwache Bitterkeit, die an das Chinin erinnert.

Schmelzpunkt. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde sowohl die Methode im Luftbade als auch auf Quecksilber, nach Dragendorff, angewandt, doch ein eigentliches Schmelzen der Substanz war nicht zu constatiren. Bei circa 150° C. nimmt das Alkaloid dunklere Farbe an und fängt von 180° an sich zu schwärzen um bei noch steigender Temperatur allmählig ganz zu verkohlen.

Der Schmelzpunkt des Corydalins liegt nach Adermann bei 163°, nach Dobbie und Lauder bei 134,5° C.

Rotationsvermögen. Auch dieses Alkaloid erwies sich als optisch activ und zwar lenkt eine 1% salzsaure Lösung desselben im 2 Decimeter langen Rohre den polarisirten Lichtstrahl um 3,15° nach rechts. Nach der oben erklärten Formel $[\alpha]$

$D = \frac{100 \alpha}{L d P}$, berechnet sich daraus das specifische Drehungsvermögen des salzsauren Alkaloides für Natronlicht auf $+ 157,5^\circ = [\alpha] D$.

Wegen Schwerlöslichkeit des Alkaloides in sämmtlichen Lösungsmitteln konnte das Rotationsvermögen der ungebundenen Base nicht ermittelt werden; auch konnten die Salzlösungen bei verschiedener Concentration nicht die nöthige Berücksichtigung finden, und zwar aus Mangel an dazu nöthigem Materiale. —

Nach Adermann ist das specifische Drehungsvermögen des Corydalins für Natronlicht $+ 72^\circ$.

Löslichkeit. Die Löslichkeit der freien, bei 110° C. getrockneten Base war für alle angewandten Lösungsmittel eine verhältnissmässig sehr geringe. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20° C. ausgeführt. Am leichtesten löst sich dieses Alkaloid in 90° Alcohol, und zwar im Verhältnisse von 1 : 490. Als Eigenthümlichkeit muss hier angeführt werden, dass der Alcohol Anfangs von der Substanz mehr auflöste, um dann wiederum einen Theil in sehr feinen Nadeln auszuscheiden. Es ist wahrscheinlich, dass die Base mit dem Alcohol eine Verbindung eingeht, was weiter zu constatiren mir leider nicht möglich war.

In absolutem Alcohol löst sich die Base im Verhältnisse von 1 : 1171. Die Lösung scheidet gleichfalls das Anfangs reichlicher aufgenommene Alkaloid zum Theil wieder in Krystallnadeln aus. In Wasser ist es 1 : 2895 löslich. Die Lösung ist farblos, wird aber bei längerem Erhitzen und Eindampfen bräunlich. In absolutem Aether, specifisches Gewicht 0,72, löst sich das Alkaloid 1 : 8463. Die Lösung ist ungefärbt, der Rückstand amorph; dagegen in officinellem Aether, specifisches Gewicht 0,78, ist die Löslichkeit desselben viel geringer, nämlich 1 : 18,831. Chloroform löst die Base im Verhältnisse von 1 : 5427. Aehnlich wie bei Alcohol nimmt auch dieses Lösungsmittel zuerst merklich mehr von der Substanz auf und scheidet darauf feine Nadeln aus, welche in der Lösung suspendirt, dieselbe milchigweiss erscheinen lassen. Dampft man die Chloroformlösung etwas schneller ein, so wird sie röthlichbraun und der Rückstand ist amorph.

Benzol löst die Base 1 : 7180 auf. Die Lösung ist farblos und der Rückstand amorph. Wird sie jedoch längere Zeit erhitzt, so bildet sich ein grüner,

in Benzol leicht löslicher Farbstoff, in dessen Spectrum nur die violetten Strahlen absorbirt sind. Petroläther nimmt von diesem Alkaloid Nichts auf.

(Das Corydalin löst sich nach Adermann in Aether offic. 1 : 198, absolutem Aether 1 : 338, 96° Alcohol 1 : 150, Benzol 1 : 45,5 und Wasser 1 : 7064.)

Farbenreactionen. Dieselben sind mit der aus Wasser auskrystallisirten Base ausgeführt.

Fröhde's Reagens färbt das Alkaloid etwas schmutzigblau; concentrirte Schwefelsäure löst es vollständig farblos auf; concentrirte Salpetersäure mit blutrother Farbe; concentrirte Salzsäure farblos; Vanadinschwefelsäurebihydrat grün, mit violetten und rothbraunen Streifen; Vanadinschwefelsäuremonohydrat farblos; Selenschwefelsäure gleich farblos, nach einigen Minuten rothviolett, bis schliesslich fast ziegelroth; Erdmann's Reagens schmutziggrün, dann schwach violett, schliesslich röthlich; concentrirte Schwefelsäure mit Kalibichromat etwas unrein blau; concentrirte Schwefelsäure und Salpeter ziegelroth; concentrirte Schwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure blutroth, auf Zusatz von Chlorwasser grün.

Das Alkaloid in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Chlorwasser überschichtet, giebt an den Berührungsfächen beider Flüssigkeiten eine schöne rothviolette Zone.

(Das Corydalin giebt nach Adermann folgende Farbenreactionen: Concentrirte Schwefelsäure löst erst gelblich, dann prachtvoll violett; Erdmann's Reagens intensiv violett; Vanadinschwefelsäuremonohydrat violett, später rothviolett; Vanadinschwefelsäurebihydrat grün, mit rothvioletten Streifen; Selenschwefelsäure beim Erwärmen hellviolett; concentrirte Schwefelsäure

mit Salpeter blaviolett; concentrirte Schwefelsäure mit Kalibichromat violett. Mit concentrirter Salzsäure und überschichtetem Chlorwasser entsteht eine rothe Zone).

Fällungsversuche. Eine Fällung durch Brombromkalium in salzsaurer Lösung des Alkaloides entsteht nur in concentrirten Lösungen, in einer Verdünnung von 1 : 1000 entsteht Rothfärbung, die in Grün übergeht; 1 : 5000 vorübergehende Rothfärbung, ohne nachträgliches Grünwerden. Bromwasser giebt in concentrirten Lösungen dunkelgrüne bis schwarze Fällung, 1 : 1000 rothe Färbung; Quecksilberjodidjodkalium (Mayer'sche Lösung) 1 : 100,000 deutliche Trübung; Quecksilberchlorid 1 : 1000 noch Fällung; Jodjodkalium (Bouchardat's Reagens) 1 : 10,000 grünliche Färbung, 1 : 5000 blaviolette Fällung, die sich beim Erwärmen grün auflöst; Jodwasser 1 : 1000 schwache Trübung; Kaliumkadmiumjodid (Marmé's Reagens) 1 : 1000 Trübung; Kaliumwismuthjodid (Dragendorff's Reagens) 1 : 50,000 noch deutliche Trübung; Phosphormolybdänsäure (Sonnenschein's Reagens) 1 : 10,000 deutliche Trübung; Phosphorwolframsäure (Scheibler's Reagens) 1 : 50,000 deutliche Trübung; Platinchlorid 1 : 1000 sehr deutliche Trübung; Pikrinsäure 1 : 1000 noch schwache Fällung; Gerbsäure milchigweisse Trübung; Eisenchlorid keine Fällung; Ferrocyankalium in concentrirten Lösungen Fällung; Ferricyankalium 1 : 1000 deutliche Trübung; Rhodankalium in concentrirten Lösungen schwach rothviolette Trübung; saures chromsaures Kali in concentrirten Lösungen Fällung, 1 : 1000 rothbraune Färbung, die beim Aufkochen kirschroth wird. Wird die alcoholische Lösung des Alkaloides mit einigen Trop-

fen concentrirter Salpetersäure aufgeköcht, so färbt sie sich gelb, um auf Zusatz von mehr Salpetersäure röthlichgelb zu werden.

i. Die Alkaloide der alkalischen Ausschüttelungen des Wurzelextractes.

Der ganze Alkaloidgehalt der alkalisch gemachten wässrigen Flüssigkeit wurde durch die verschiedenen angewandten Lösungsmittel in eben so viele verschiedene Theile getheilt, und zwar in die Rückstände der Petroläther-, Benzol-, Chloroform- und Amylalcoholausschüttelungen. Die Verdunstungsrückstände der Petroläther- und Benzolausschüttelungen waren jedoch zu gering um jeden besonders zu reinigen. Sie schienen im Wesentlichen mit dem krystallinischen Theile der Chloroformausschüttelungen übereinzustimmen, weswegen sie alle einer gemeinschaftlichen Reindarstellung unterzogen wurden.

Das eben Gesagte gilt von beiden in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze gesammelten Wurzeln. Die Reinigung der alkalischen Ausschüttelungsrückstände dieser beiden Wurzeln geschah besonders; da jedoch bei späterer Prüfung die Qualität der Alkaloide derselben übereinstimmte, wurden sie, der bequemerem Bearbeitung wegen, ebenfalls zusammengethan.

Wie oben bei der betreffenden Operation bereits gesagt, war der Rückstand der alkalischen Chloroformausschüttelungen eine schwarze, zähe, amorphe Masse mit ungefärbten, reichlich eingelagerten krystallinischen Ausscheidungen von alkaloidischer Beschaffenheit. Das Ganze wurde mit 96° Alcohol verrieben und auf's Filter gebracht. Dabei löste sich der schwarze Theil und hinterliess auf dem Filter

ein graues Pulver, welches, mit Alcohol nachgewaschen, ziemlich weiss erhalten wurde. Dasselbe löste sich in concentrirter Salpetersäure mit citronengelber, in Fröhde's Reagens mit prachtvoll violetter und in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, dann violetter Farbe auf. Um das so halbwegs gereinigte Alkaloid einer weiteren Reinigung zu unterziehen, wurde es in warmem Benzol gelöst, wobei der grösste Theil der verunreinigenden, dunkelgefärbten Bestandtheile zurückblieb und aus der filtrirten Lösung allmählig ein schon bedeutend reinerer Rückstand resultirte. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Verfahrens, wurde schliesslich aus der Benzollösung ein im trockenen Zustande fast weisser Körper erhalten. Unter dem Mikroskope zeigte sich derselbe zum Theil amorph, zum Theil krystallinisch. Beim genaueren Beobachten stellte es sich heraus, dass gerade am Rande des parallelwandigen Gefässes fast nur der amorphe Theil des Rückstandes der Benzollösung vorkam, dagegen war auf dem Boden desselben das Vorwalten des etwas gelblich aussehenden krystallinischen Theiles zu bemerken. Die Voraussetzung, das hier ein einziger einheitlicher Körper vorliege, wurde durch diese Beobachtung bereits widerlegt. Ein neuer Versuch, den ganzen Rückstand durch Erwärmen in Benzol aufzulösen und diese Lösung nur ganz allmählig abkühlen und verdunsten zu lassen, führte dann auch zu der Ueberzeugung, dass hier thatsächlich zwei verschiedene Körper vorhanden sind, deren Löslichkeit und Krystallisirbarkeit von einander abweichen. Es schied sich nämlich bei der langsamen Verdunstung der Lösung an der Stelle, wo das Flüssigkeitsniveau mit dem Gefässrande ringsum sich berühren, zuerst nur der

schwerer lösliche amorphe, vollständig weisse Körper aus und nachher fand erst das Auskrystallisiren des anderen Körpers am Boden des Gefässes statt. Der amorphe Theil wurde vom krystallinischen möglichst vorsichtig getrennt und jeder für sich dann wiederum mit Benzol behandelt, wobei ein abermaliges Trennen beider Körper vorgenommen wurde. Ein derartiges Lösen, Ausscheiden und Trennen derselben wurde solange fortgesetzt, bis endlich der amorphe und krystallinische Körper so vollständig als möglich getrennt waren. Beide erwiesen sich als Alkaloide, von welchen das amorphe ein rein weisses Aussehen zeigt und stark abfärbt; das aus zarten, langen prismatischen Krystallen bestehende erhielt ich dagegen etwas gelblich gefärbt. Das Trennen dieser Alkaloide kann ganz so mit Benzol wie mit Chloroform bewirkt werden, nur darin besteht ein Unterschied, dass letzteres leichter die Verunreinigungen aufnimmt und daher weniger empfehlenswerth ist.

Der bequemeren Unterscheidung wegen will ich das so aus Benzol erhaltene amorphe Alkaloid als α -Base und das krystallinische als β -Base bezeichnen.

Die Farbenreactionen der α -Base sind so stark ausgesprochen, dass sie die der β -Base meist vollständig verdecken, so dass letztere in Gegenwart der ersteren nicht erkannt werden kann. Das Nähere darüber wird weiterhin angegeben werden. Um aus der abfiltrirten schwarzen alcoholischen Mutterlauge noch weiter Alkaloid zu erhalten, wurde dieselbe bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand wiederum mit Alcohol behandelt und das Gelöste abgetrennt, wobei aber nur ein geringer Theil ungelöst zurückblieb. Es wurde die Mutterlauge nochmals eingedampft,

darauf vollständig bei mässiger Wärme ausgetrocknet und zu feinem Pulver verrieben, welches nun mit Aether extrahirt wurde. An denselben gab die schwarze Pulvermasse jedoch sehr wenig ab, so dass dieses Verfahren unterlassen werden musste.

Ein bedeutend besseres Resultat wurde durch Benzol erzielt, indem der Verdunstungsrückstand dieses Lösungsmittels in Form eines aschgrauen Pulvers in verhältnissmässig beträchtlicher Menge zurückblieb.

Zu bemerken ist hierbei, dass das zu extrahirende schwarze Pulver durchaus durch Trocknen vom Alcohol befreit werden muss, weil sonst das alcoholhaltige Benzol viel von der schwarzen Verunreinigung aufnimmt, wodurch die Lösung sich dunkelbraun färbt und der Verdunstungsrückstand wieder schwarz wird.

Der graue Rückstand wurde nun ganz so, wie oben schon angegeben ist, solange mit Benzol behandelt, bis derselbe fast ganz von allen Verunreinigungen befreit war. Es schieden sich auch hier beim Verdunsten des Lösungsmittels in gleicher Weise die beiden Alkaloide, die amorphe α - und die krystallinische β -Base, aus. Diesmal liessen sich jedoch auch unter dem amorphen Theile der Ausscheidung hin und wieder Krystalle wahrnehmen, die unter dem Mikroskope als massig zusammengelagerte wasserhelle Krystallhaufen erschienen. Das liess sich vielleicht so erklären, dass die β -Base zum Theil Krystallform angenommen hat.

Die Krystalle wurden durch Auslesen von dem amorphen Alkaloide gesondert, wobei nicht ganz verhindert werden konnte, dass auch vom letzteren etwas mitgenommen wurde. Die so entfernten Krystalle wurden nochmals in Benzol gelöst und der krystalli-

nische Theil aus dem Verdunstungsrückstande auf gleiche Weise isolirt.

Die auf diese Weise gewonnene Krystallmenge betrug nur einige Milligramm. Sie war, wie es sich herausstellte, keine krystallinische Modification der α -Base, sondern repräsentirte ein drittes Alkaloid der alkalischen Chloroformausschüttelung, welches ich weiterhin mit γ -Base bezeichnen will. Die Belege dafür, dass hier wirklich ein neues Alkaloid vorlag, sind folgende: Erstens geht die freie α -Base durchaus nicht aus Benzol in eine derartige Krystallform über, zweitens variirt, wie weiter gezeigt werden wird, die Löslichkeit beider Alkaloide in den verschiedenen Lösungsmitteln und drittens unterscheiden sich recht stark die später zu erwähnenden Farbenreactionen derselben. Aehnlich unterscheidet sich auch die β -Base von der γ -Base. Erstere hatte, wie gesagt, ein gelbliches, die zweite dagegen ein wasserhelles Aussehen.

Die letzten Benzolauszüge (heiss) aus dem Rückstande der alcoholischen Mutterlauge waren dunkel und deren Ausscheidungen konnten mit demselben Lösungsmittel nicht mehr gereinigt werden. Ein besseres Resultat konnte durch starken Alcohol erzielt werden. Aus der durch Erwärmen in Alcohol gelösten und filtrirten dunklen Masse schieden nach dem Erkalten der Lösung dreierlei Krystallisationen ziemlich gleichzeitig aus. Die eine derselben stellte compacte, wenig ausgesprochene Krystallmassen dar und zeigte in Allem die entsprechenden Merkmale der γ -Base, die zweite bestand aus langen, flachen, prismatischen Krystallen und stimmte mit der β -Base überein, die dritte präsentirte sich dagegen in kurzen, dreiseitigen, mit je einer schrägen Endfläche versehenen Prismen,

deren Kanten zuweilen etwas abgestumpft erschienen, wodurch sie ein sargdeckelförmiges Aussehen gewannen. Letztere Krystallisation schied sich etwas schneller als die beiden anderen aus dem Alcohol aus, wodurch ein theilweises Trennen derselben von den übrigen ermöglicht wurde.

Ein vollständiges Trennen dieser Krystalle in grösserer Menge gelang mir nicht, da ich mit zu kleinen Quantitäten arbeiten musste. Auf mühevollen Weise konnte ich jedoch mehrere von den dreiseitigen Prismen auf ähnlichem Wege wie die γ -Base isoliren und damit Farbenreactionen machen. Dieselben unterschieden sich wesentlich von denen der drei anderen Alkaloide, so dass ich mich veranlasst fühle sie als eine selbstständige vierte Base der Chloroformausschüttelung zu betrachten. Das Charakteristischste derselben ist ihr Verhalten gegen Fröhde'sches Reagens: Sie färbt sich nämlich mit demselben sofort für einige Augenblicke intensiv roth, dann aber gleich anhaltend grün, was mit den drei anderen Basen, wie später genauer gezeigt werden wird, durchaus nicht der Fall ist. Dieses letzte Alkaloid soll dann auch als δ -Base weiterhin benannt werden. Petroläther nimmt nur kleine Mengen von der γ - und δ -Base auf.

Wie bei der Beschreibung der alkalischen Petrolätherausschüttelung zu ersehen ist, färbte sich bereits dort der Rückstand derselben mit Fröhde's Reagens roth, dann grün. Der Rückstand wurde jedoch irrthümlicher Weise zur übrigen Menge der alkalischen Ausschüttelungen hinzugemischt, woran die Anfangs herrschende feste Ueberzeugung, dass man es hier nur mit einem einzigen Alkaloid zu thun haben kann, schuld war.

Der nunmehr hinterbliebene, weder in heissem, noch in kaltem Benzol lösliche schwarze Rest der alkalischen Chloroformausschüttelung wurde noch auf das Vorhandensein von Berberin geprüft. Obwohl es zwar nicht gelang aus demselben dieses Alkaloid rein abzuscheiden und ob auch einige ihm eigenthümliche Reactionen ausfielen, so muss dennoch der anderen vorhandenen Anziehen wegen die Anwesenheit des Berberins hier als ziemlich sicher nachgewiesen betrachtet werden. Höchst deutlich gelang mit der schwarzen Masse die Kluge'sche Berberinreaction mit concentrirter Salzsäure und Chlorwasser. Auch löste sie sich, gleich dem Berberin, in concentrirter Salpetersäure mit rother Farbe auf und wurde mit Vanadinschwefelsäure rothviolett; gab schliesslich mit Fröhde's Reagens, in Gegenwart von Chromsäure, deutliche rothviolette Färbung, welche unter gleichen Bedingungen, wie ich mich überzeugt habe, auch dem Berberin eigen ist. Die Jodjodkaliumreaction fiel aus, ebenso gelang es nicht krystallisirbare Salze und eine Acetonverbindung darzustellen. Das Ausbleiben dieser Merkmale ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass das Berberin hier mit anderen Körpern gemischt war.

Ob das Berberin in der *Corydalis nobilis* Pers. schon als solches während des Wachstums derselben vorkommt oder ob es erst durch Oxydation des hydroberberinartigen Körpers an der Luft, während der Bearbeitung des Materials, gebildet wird, kann ich diesmal nicht mit Sicherheit beantworten.

Das gelbliche Aussehen der Bruchfläche der frischen Wurzel kann zwar mit der Anwesenheit des Berberins in Zusammenhang gebracht werden, jedoch liesse sich dagegen auch einwenden, dass diese Fär-

bung durch das vorhandene Harz oder einen anderen gelben Farbstoff bedingt sein könnte. Mit grösserer Wahrscheinlichkeit lässt es sich vom Kraute dieser Pflanze behaupten, dass in ihm das Berberin als solches nicht vorkommt, weil demselben auch die Gelbfärbung der inneren Theile vollkommen abgeht.

1) Die α -Base.

Dieses Alkaloid hat ein blendendweisses Aussehen, färbt stark ab und ist in ungebundenem Zustande stets amorph. Sowohl bei gewöhnlicher als auch bei 100° C. hoher Temperatur erleidet es an der Luft keinerlei Veränderung. Dasselbe auf die Zunge gebracht, erscheint erst geschmacklos, dann etwas bitter.

Die Löslichkeit der α -Base ist am grössten in Chloroform, dann die in Benzol und Aether. In absolutem Alcohol löst sie sich in ungefähr 300 Theilen mit alkalischer Reaction auf; unlöslich ist dieselbe in Petroläther. Wasser nimmt sehr wenig von der Base auf, doch schmeckt die Lösung wahrnehmbar bitter, verändert aber nicht rothes Lackmuspapier. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich amorph aus.

Die α -Base ist optisch inactiv.

Der Schmelzpunkt liegt bei 195° C. Derselbe wurde im Luftbade in der Capillarröhre bestimmt. Bei dieser Temperatur schmilzt das Alkaloid zu einer bräunlichen Flüssigkeit zusammen, ohne jedoch vorher sein ursprüngliches Aeusserere verändert zu haben. Weit über 200° tritt erst allmählig Verkohlung ein.

Die Salze dieser Base zeigen eine grosse Krystallisationsfähigkeit und können einfach durch Lösen des Alkaloides in dem betreffenden angesäuerten Wasser und Auskrystallisirenlassen erhalten werden.

Das salzsaure Salz krystallisirt in recht grossen, scheinbar gut ausgebildeten Rhomboedern oder auch in säulenartig ausgebildeten Krystallen.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich aus wässerigen Lösungen in wetzsteinartig oder spindelförmig erscheinenden Krystallgebilden aus und hat somit einige Aehnlichkeit mit der Harnsäurekrystallisation.

Das salpetersaure Salz besteht hauptsächlich aus flachen prismatischen Krystallen, die oft kreuz- und quergestellt oder sternförmig angeordnet sind.

Alle diese Salze sind löslich in Wasser und besitzen einen lange anhaltenden, stark bitteren Geschmack, der etwas an den des Chinins erinnert.

Die Farbenreactionen dieses Alkaloides sind sehr stark ausgeprägt.

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe erst gelb, dann schön violett; Fröhde's Reagens gleich prächtig violett, mit helleren und dunkleren Streifen, später grasgrün; concentrirte Salpetersäure erst gelb, dann rothgelb, schliesslich gelblichgrün; Selenschwefelsäure farblos; concentrirte Salzsäure farblos; Erdmann'sches Reagens gleich gelblich, dann violett mit Grün untermischt; concentrirte Schwefelsäure mit Kalibichromat smaragdgrün, darauf blau; concentrirte Schwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure gelb, dann bräunlich bis rothbraun; concentrirte Schwefelsäure mit Salpeter smaragdgrün, bald verschwindend; Vanadinschwefelsäurebihydrat smaragdgrün, dann schön blau; Vanadinschwefelsäuremonohydrat farblos.

2. Die β -Base.

Dieselbe ist krystallisationsfähig und besitzt ein gelbliches Aussehen. An der Luft bei gewöhnlicher

Temperatur ist dieses Alkaloid keiner Veränderung unterworfen, dagegen nimmt es, wenn dasselbe längere Zeit einer Temperatur von 110° C. ausgesetzt wird, eine etwas dunklere Färbung an. Die freie Base ist Anfangs geschmacklos, dann ganz schwach bitter.

Die Löslichkeit der β -Base ist in Chloroform und Benzol grösser als die der α -Base, geringer scheint sie dagegen in Aether zu sein. Die alkoholische Lösung reagirt nicht alkalisch. Auch an Wasser giebt diese Base etwas ab, doch besitzt die Lösung keineswegs einen wahrnehmbar bitteren Geschmack. In Petroläther scheint sie garnicht löslich zu sein.

Die Ausscheidungen aus sämmtlich hier angeführten Lösungsmitteln sind krystallinisch.

Auf ihr optisches Verhalten konnte die β -Base wegen Mangels an Material nicht untersucht werden.

Der Schmelzpunkt der Base wurde im Luftbade in Capillarröhren bestimmt; er liegt bei 180° C. Bei 150° wurde die Substanz bedeutend dunkler, bei 170° braun, bei 175° dunkelbraun, im Momente des Schmelzens (180°) schwarzbraun. Ein vollständiges Flüssigwerden des Alkaloides konnte nicht beobachtet werden, denn dasselbe sintert nur zu einer compacten Masse zusammen, um darauf bei höherer Temperatur allmählig zu verkohlen.

Die Salze der β -Base krystallisiren ebenfalls mit grosser Leichtigkeit und können ähnlich wie die der α -Base dargestellt werden.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus wässrigen Lösungen in langen farblosen Nadeln aus, die meist zu strauch- und baumförmigen Gruppen zusammengesetzt sind.

Das schwefelsaure Salz stellt ebenfalls farblose Krystallnadeln vor, die eine moosartige Anordnung besitzen, oder es scheiden sich auch, wenn die Salzlösung einer schnelleren Verdunstung ausgesetzt ist, aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen aus.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in vierseitigen, scheinbar rhombischen Tafeln, bei welchen oft die eine oder die beiden spitzen Ecken abgestumpft sind, so dass auf die Weise fünf- und sechseitige Tafeln gebildet werden. Die Salze dieser Base sind alle bitter.

Die Farbenreactionen der β -Base stehen an Intensität denen der α -Base weit nach. Concentrirte Schwefelsäure löst sie Anfangs farblos, dann schwachviolett; Fröhde's Reagens ganz schwach bläulichviolett, dann deutlicher werdend, schliesslich verschwindend; concentrirte Salpetersäure citronengelb, in dichteren Massen rothgelb; Selenschwefelsäure gleich farblos, dann gelblich, mit der Zeit an Deutlichkeit zunehmend; concentrirte Salzsäure farblos; Erdmann'sches Reagens grünlichgrau, dann gelblich bis bräunlich; concentrirte Schwefelsäure mit Kalibichromat sofort farblos, dann gelblich und grünlich; concentrirte Schwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure gelb, dann bräunlich; concentrirte Schwefelsäure mit Salpeter gleich blaugrau, dann rothgelb; Vanadinschwefelsäurebihydrat nach einigen Minuten ganz schwach röthlichviolett; Vanadinschwefelsäuremonohydrat farblos.

3. Die γ -Base.

Diese Base hat wegen Mangels an reiner Substanz nur dürftig untersucht werden können. Aus diesem Grunde musste von der Bestimmung des Schmelz-

punktes und des optischen Verhaltens, sowie von der Darstellung von Verbindungen abgesehen werden.

Aus Benzol krystallisirt die Base in grossen Krystallen (vielleicht in klinorhombischen Säulen); ganz ähnlich aus Alcohol.

Die γ -Base, auf die Zunge gebracht, erscheint Anfangs geschmacklos, dann empfindet man eine adstringirende Wirkung und schliesslich ganz schwache Bitterkeit.

In Chloroform scheint sie am leichtesten löslich zu sein, dann in Benzol, Alcohol und Aether. Auch Petroläther nimmt etwas von der γ -Base auf. In Wasser scheint sie dagegen sehr schwer oder ganz unlöslich zu sein.

Die Farbenreactionen charakterisiren diese Base ziemlich scharf. Fröhde'sches Reagens löst sie gleich farblos, dann bald violett, welche Färbung nach ein paar Minuten in blau übergeht; concentrirte Schwefelsäure löst farblos; concentrirte Salpetersäure gelb; concentrirte Salzsäure farblos; Erdmann'sches Reagens schwach grünlich; Selenschwefelsäure farblos; concentrirte Schwefelsäure mit Salpeter bräunlichgelb; concentrirte Schwefelsäure mit Kalibichromat blaugrün; concentrirte Schwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure gelb; Vanadinschwefelsäuremonohydrat erst grün, dann schön blau; Vanadinschwefelsäurebihydrat farblos.

4. Die δ -Base.

Auch diese Base konnte aus demselben Grunde, wie er bei der γ -Base angeführt worden, nicht näher untersucht werden. Die beste Darstellungs- und Reinigungsmethode dieses Alkaloides wäre meiner Meinung

nach die, dass man die alkalisch gemachte wässrige Flüssigkeit des Wurzelextractes mit Petroläther genügend ausschüttelt und seinen gelben Rückstand mit Aether extrahirt, wobei die färbenden Theile zurückbleiben und die Base in Lösung geht. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sie sich dann, was auch aus Alcohol der Fall ist, in kurzen sargdeckelförmigen Prismen aus. Die reine δ -Base ist geschmacklos. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Benzol, Alcohol, Aether und Petroläther. Aus dem zuletztgenannten Lösungsmittel scheidet sie sich amorph aus.

Die Farbenreactionen bieten ein gutes Erkennungszeichen für sie. Fröhde'sches Reagens löst sie für ein paar Augenblicke intensiv roth, dann schnell bleibend schön grün; concentrirte Schwefelsäure schwächer roth, dann grünlich; letztere Färbung ist bald verschwindend. Concentrirte Salpetersäure löst gelb; Selenschwefelsäure fast farblos; concentrirte Salzsäure farblos; Erdmann'sches Reagens momentan roth, dann gelblich-grün; concentrirte Schwefelsäure mit Kalibichromat gleich farblos, dann schwach violett; concentrirte Schwefelsäure mit Salpeter gleich grünlichgelb, dann rothgelb, letztere Farbe bald verschwindend; Vanadinschwefelsäurebihydrat schwach violett; Vanadinschwefelsäuremonohydrat violett; concentrirte Schwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure gelb.

Zu bemerken wäre hierbei noch, dass die aus den alkalischen Ausschüttelungen dargestellten vier Basen — das hier zugleich auftretende Berberin nicht mitgerechnet — in der Pflanze nicht in gleichem Masse auftreten. Die Hauptmenge derselben bildet die α -Base, welche die gute Hälfte des gesammten Quantum

ausmacht, $\frac{1}{4}$ kommt vielleicht auf die β -Base und das letzte Viertel möge der Summe der γ - und δ -Base gleichkommen.

k. Rückstand der sauren Petrolätherausschüttelung des Wurzelextractes.

Wie an der betreffenden Stelle bereits näher erörtert worden ist, war der Rückstand dieser Ausschüttelungen von balsamartiger Consistenz, grünlichgelber Farbe und eigenthümlichem Geruch. Nach monatelangem Stehen schied sich aus dieser amorphen Masse ein krystallinischer Körper aus. Um denselben zu isoliren, wurde das Ganze mit rectificirtem Petroläther behandelt, wobei nur der amorph gebliebene Theil gelöst wurde und durch Filtration von den ungelöst gebliebenen Krystallen sehr bequem abgetrennt werden konnte. Dieser krystallinische Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und durch Natronlauge wiederum ausgefällt. Der amorphe Niederschlag stellte ein Alkaloid dar, welches im Wesentlichen mit dem hydroberberinartigen Körper der sauren Benzolausschüttelung übereinstimmte. Es krystallisirte aus Alcohol ebenfalls in fünfseitigen Prismen und nahm an der Luft gelbes Aussehen an, worauf mit demselben die Kluge'sche Berberinreaction in deutlicher Weise gelang. Einige Salze scheinen dagegen in der Form von denen des früher beschriebenen ähnlichen Alkaloides abzuweichen. So krystallisirt hier das salzsaure Salz am Boden des Gefäßes in zu Halbkugeln zusammengesetzten Prismen; das schwefelsaure Salz wiederum in um einen Punkt strahlig angeordneten Nadeln. Ob diese Verschiedenheit auf ungleichem Krystallwassergehalte der Salze

beruht oder ob hier sonst noch ein Moment mitwirkt, das konnte vorläufig nicht constatirt werden.

Die abfiltrirte Lösung des amorphen Theiles wurde durch Verdunstenlassen von Petroläther befreit. Der Rückstand hatte die frühere Consistenz, die Farbe war aber mehr eine gelbraune geworden. Der Geschmack war bitterlich-aromatisch und gleichzeitig ranzig-fettig. Die Vermuthung, dass hier ein Fett vorliegt, wurde durch den Versuch, die Masse zu verseifen, bestätigt. Mit Natronlauge gekocht, bildete sich nämlich eine Seife, die in Wasser klar löslich war, aus welcher Lösung die Fettsäuren durch zugesetzte Mineralsäuren ausgefällt werden konnten. Beim Erhitzen der Masse im Reagensglase entstand ein deutlicher Acroleingeruch als Beweis der Anwesenheit von Glyceriden. Schüttelte man den amorphen Körper mit concentrirter Salzsäure und überschichtete die gelbe Lösung mit Chlorwasser, so trat sehr deutlich die Kluge'sche Berberinreaction ein, welche zeigt, dass die Gelbfärbung des flüssigen Fettes wenigstens theilweise von anwesendem Berberin bedingt wird.

Der aromatische Geruch des Fettes mag von einem in geringer Menge hier vorhandenen flüchtigen Oele herrühren.

l. Der grüne Farbstoff aus der sauren Benzolausschüttelung.

Derselbe weicht in mancher Beziehung von dem Chlorophyll ab. Er löst sich leicht in Benzol und Alkohol auf, fast garnicht aber in Aether. Die alkoholische Lösung zeigt nicht rothe, sondern schwach grüne Fluorescenz. Das Spectrum dieses Farbstoffes hat ein starkes Absorptionsband im Roth, von A bis etwas über B hinausreichend (Chlorophyll B bis C),

dann ein schwaches rechts von D, dem Chlorophyll entsprechend, und schliesslich sind in demselben sämtliche violetten Strahlen absorbiert, was im Chlorophyllspectrum mit den blauen und violetten der Fall ist.

C. Die Alkaloide des Krautes.

1) Das Alkaloid der sauren Benzol-ausschüttelung.

Um aus dem grügefärbten Rückstande der sauren Benzolausschüttelung das Alkaloid rein darzustellen, wurde derselbe ganz so behandelt, wie es mit dem gleichen Ausschüttelungsrückstande der Wurzel geschehen war. Auch hierbei ging meist nur der grüne amorphe Theil in Lösung und das krystallinisch zurückgebliebene, noch grünlich aussehende Alkaloid konnte nun der weiteren Reinigung unterzogen werden. Es wurde jetzt in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch Natronlauge wieder ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt und mit destillirtem Wasser genügend ausgewaschen. Die so erlangte reine Base stellte ein weisses, amorphes und geschmackloses Pulver dar. Aus starkem Alcohol krystallisirte das Alkaloid in gut ausgeprägten sechsseitigen Prismen mit einer zur längeren Achse senkrecht stehenden Endfläche. Beide, das amorphe wie das krystallisirte reine Alkaloid, wurden an der Luft nicht gelb und zeigten überhaupt nicht die Eigenschaften des aus der Wurzel gewonnenen hydroberberinartigen Körpers. Vielmehr erwies es sich, dass hier ein der δ -Base ähnliches oder vielleicht mit derselben identisches Alkaloid vorliegt. Da mit der δ -Base der Wurzel, aus Mangel an reiner Sub-

stanz, nur wenige Versuche gemacht werden konnten und somit auch nur wenige ihrer Eigenschaften ermittelt sind, kann ich die Aehnlichkeit oder Identität derselben mit dem aus dem Kraute durch saure Benzol-ausschüttelung isolirten Alkaloide nur auf die mit beiden genau ausgeführten Farbenreactionen basiren, welche fast genau mit einander übereinstimmen. Die kleinen Unterschiede könnten hier auf ungleiche Reinheit der angewandten Substanzen zurückgeführt werden. Andererseits wiederum, wenn wir die beiden ungleichen Krystallisationen in Betracht ziehen, (die δ -Base der Wurzel krystallisirt aus Alcohol in kurzen sargdeckelförmigen, das Alkaloid des Krautes der sauren Benzol-ausschüttelung in langen sechsseitigen Prismen), so tauchen, hinsichtlich der Identität beider Basen, einige Zweifel auf.

Die übrigen Beobachtungen, welche an dieser Base gemacht werden konnten, sollen hier noch folgen.

Wie schon gesagt, verändert sich dieselbe an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht. Auf 120° C. erhitzt, nimmt das Alkaloid dagegen etwas dunkleres Aussehen an, wird bei 130° bräunlich, bei 160° kaffeebraun und fängt bei 175° an sich zusammenzuziehen, bis schliesslich bei 180° C. eine zusammengeschmolzene, schwarzbraune Masse entstanden ist. Ueber diese Temperatur hinaus verkohlt die Substanz gänzlich. Wird sie auf Platinblech einer schnellen Erhitzung ausgesetzt, so erfolgt ein Flüssigwerden und Gelbwerden derselben, worauf sie sich dann bei noch etwas höherer Temperatur plötzlich in eine schwarze Masse verwandelt.

Farbenreactionen. Concentrirte Salpetersäure löst die Base erst farblos, dann gelb; Selenschwefel-

säure sofort grünlich, dann schnell verschwindend; concentrirte Salzsäure farblos; Erdmann'sches Reagens ganz schwach roth, dann grünlich, nach 5 Minuten röthlich; concentrirte Schwefelsäure mit Kalibichromat zunächst farblos, dann schwach rothviolett; concentrirte Schwefelsäure mit Salpeter grün; Vanadinschwefelsäuremonohydrat schwach violett; Vanadinschwefelsäurebihydrat rothviolett; Fröhde'sches Reagens schwach roth, dann sofort grün; concentrirte Schwefelsäure farblos; concentrirte Schwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure gelb.

Salzsaures Salz. Löst man diese Base in salzsäurehaltigem Wasser auf, so scheiden sich mit der Zeit amorphe Massen aus, die meist scheinbar warzig zusammengehäuft sind. Dann bemerkt man aber auch unter dem amorphen Salze hin und wieder kleine, nur mittelst des Mikroskopes wahrnehmbare sechsseitige Krystalltafeln. Ich nehme an, dass diese Krystalle von einem dem anderen Alkaloide in geringer Menge beigemengten hydroberberinartigen Körper herrühren. Die Veranlassung zu dieser Annahme giebt mir der Umstand, dass in den alkalischen Ausschüttelungen des Krautes, wie weiterhin angeführt werden wird, thatsächlich Berberin nachgewiesen wurde. Dieses ist aber höchst wahrscheinlich durch Oxydation eines vorhandenen hydroberberinartigen Körpers an der atmosphärischen Luft, während der Isolirung der Alkaloide, entstanden ist. Dafür spricht die Erscheinung, dass der Saft des Krautes während der Vegetation der Pflanze farblos oder vom Chlorophyll höchstens etwas grünlich gefärbt aussieht, wogegen bei Anwesenheit des Berberins als solchen eine Gelbfärbung wahrgenommen werden müsste.

2) Die Alkaloide der alkalischen Chloroformausschüttelung.

Der dunkelbraune Rückstand der alkalischen Chloroformausschüttelungen wurde mit 96° Alcohol behandelt. Hierbei löste sich der braune Theil auf und hinterliess ein citronengelbes Pulver, welches in Säuren löslich war und ausgesprochene alkaloidische Eigenschaften besass. Um mich von der Natur dieses Körpers zu überzeugen, wurde derselbe auf seine Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln geprüft. Es stellte sich bei diesen Experimenten heraus, dass Petroläther von der gelben Masse so gut wie Nichts aufnimmt, officineller Aether dagegen derselben einen fast farblosen Körper in geringer Menge entzieht, welcher auf Zusatz von Fröhde'schem Reagens deutliche Violettfärbung erleidet. Schüttelt man das gelbe Pulver mit Benzol, so erscheint die filtrirte Lösung desselben ganz schwach gelb mit deutlich grüner Fluorescenz. Der beträchtliche gelbliche Rückstand der Benzollösung ist amorph und fluorescirt bei auffallendem Lichte blau. Löst man von diesem Benzolrückstande nur ein Geringes in Chloroform auf, so zeigt sich eine wunderschöne blaugrüne Fluorescenz der Flüssigkeit. Wird der gelbe Körper aber mit Wasser extrahirt, so färbt sich die Lösung stark gelb und hinterlässt einen eben solchen Rückstand. Löst man diesen in Chloroform auf, so zeigt sich auch hier eine Fluorescenz, aber von viel geringerer Intensität. — Aus diesen Lösungsversuchen geht hervor, dass man es hier mit wenigstens zwei verschiedenen Körpern, und zwar erstens mit einem in Aether und Benzol übergehenden, schwach gefärbten oder farblosen, und zweitens mit einem auch in Wasser löslichen

gelben Körper zu thun hat. Letzterer deutete durch seine Unlöslichkeit in Aether und Benzol, sowie durch seine Löslichkeit in Wasser, Alcohol und Chloroform, auf Berberin hin. Dass es sich thatsächlich so verhielt, zeigten folgende Reactionen. Der wasserlösliche gelbe Körper in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Chlorwasser überschichtet, gab die rothe Zone des Berberins. Vanadinschwefelsäure erzeugte mit demselben eine Violettfärbung, welche letztere Reaction ebenfalls die Anwesenheit des Berberins bestätigt.

Der fluorescirende Körper, welcher, wie schon gesagt, vom dem Berberin (gelben Bestandtheile) ganz gut durch Benzol getrennt werden konnte, ist gleichfalls alkaloidischer Natur. Er löst sich am leichtesten in Chloroform nächst dem in Benzol auf. Sehr schwer löslich scheint er in Aether und unlöslich in Petroläther zu sein. Auch Wasser nimmt ihn nicht unbedeutend auf. Die Verdunstungsrückstände dieser Lösungen sind amorph. Löst man jedoch den fluorescirenden Körper durch Erwärmen in Alcohol auf, so scheiden sich, beim Erkalten desselben, unter dem Mikroskope deutlich erkennbare, regelrechte Krystallgarben von schwach gelblicher Färbung aus. Werden dieselben in Salzsäure gelöst, so scheiden sich wiederum formlose, amorphe Massen aus. — Bringt man den fluorescirenden Körper auf die Zunge, so wird zunächst eine schwache Bitterkeit empfunden, die zugleich adstringirend erscheint; darauf stellt sich ein deutliches Brennen ein, das einige Stunden anhält und schliesslich an der betreffenden Stelle der Zunge eine kühlende Empfindung hervorruft. — Bei 160° C. backt der Körper zu einer dunklen Masse zusammen.

Farbenreactionen. Fröhde'sches Reagens löst den fluorescirenden Körper schön blauviolett auf; Erdmann'sches Reagens schön violett, gleich verschwindend; Vanadinschwefelsäurebihydrat dunkelgrün; Selenschwefelsäure farblos; concentrirte Schwefelsäure gelb; concentrirte Salpetersäure ganz schwach gelblich; Vanadinschwefelsäuremonohydrat gelblich; concentrirte Schwefelsäure mit Kalibichromat farblos; concentrirte Schwefelsäure mit Salpeter farblos; concentrirte Schwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure violett, gleich verschwindend; concentrirte Salzsäure farblos.

Nach Rudolph Reichwald ¹⁾ fluorescirt auch die alkalische Chloroformausschüttelung des Krautes der *Fumaria officinalis* schön blaugrün. Löst er aber den Rückstand der Ausschüttelung in 2% Schwefelsäure auf und verdünnt darauf noch stark mit Wasser, so scheiden sich aus der Lösung in Säuren und anderen Lösungsmitteln unlösliche braune Flocken aus, welche die Alkaloideigenschaften entbehren. Macht er nun die von dem Ausgeschiedenen befreite Flüssigkeit wieder alkalisch und schüttelt jetzt dieselbe mit Chloroform aus, so fluorescirt die immer noch braungefärbte Ausschüttelung nicht mehr.

Ich habe mit meinem Chloroformrückstande dasselbe Experiment ausgeführt, es verschwand jedoch keineswegs die grüne Fluorescenz. Dass meine Chloroformausschüttelungen grün und nicht blaugrün fluorescirten, erklärt sich durch die Gegenwart des Berberins.

Am Schlusse meiner Arbeit muss ich bedauern, dass es mir nicht in dem Masse gelungen ist die

1) Inaugural-Dissertation, Dorpat 1888.

aus der *Corydalis nobilis* Pers. isolirten organischen Basen zu charakterisiren, wie es wünschenswerth gewesen wäre; doch trotz allem guten Willen war mir das dieses Mal nicht möglich, da die grosse Zahl der bei dieser Gelegenheit aufgefundenen neuen Körper mit dem Quantum des mir zur Verfügung stehenden Rohmaterials in keinem Verhältnisse stand. Ausserdem erfuhr man unwillkürlich bei beinahe jedem Versuche einen Verlust des Materials, weil sowohl diese Pflanze als auch fast sämmtliche aus derselben dargestellten Körper zum ersten Male der Untersuchung unterzogen wurden und daher für jeden zu erzielenden Erfolg die genügende Methode erst ausfindig gemacht werden musste. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind jedoch interessant genug, um bald weitere Arbeiten über die Alkaloide der *Corydalis nobilis* nach sich zu ziehen, denen es die nöthigen Ergänzungen zu bringen gelingen möge. Auch ich werde nicht säumen, sobald sich mir die weitere Gelegenheit dazu bietet, Beiträge zur näheren Kenntniss dieser Basen in chemischer und physiologischer Hinsicht zu liefern.

I n h a l t.

| | pag. |
|---|------|
| Einleitung | 7 |
| Botanisches | 11 |
| Geschichte und Literatur | 14 |
| Chemisches | 27 |
| A. Isolirung der Alkaloide | 27 |
| a. Wurzel | 27 |
| b. Kraut | 33 |
| B. Reindarstellung der Alkaloide | 36 |
| a. Reindarstellung des Alkaloides der sauren Benzol- | |
| ausschüttelung | 36 |
| b. Chemische Zusammensetzung des Alkaloides aus | |
| der sauren Benzol-ausschüttelung | 43 |
| c. Verbindungen des hydroberberinartigen Körpers . . | 45 |
| d. Sonstige Eigenschaften des hydroberberinart. Körpers | 50 |
| e. Reindarstellung des Alkaloides aus der abfiltrirten | |
| harzigen Masse | 55 |
| f. Zusammensetzung des Corydalinobilins | 59 |
| g. Andere Verbindungen des Corydalinobilins | 61 |
| h. Sonstige Eigenschaften des Corydalinobilins | 62 |
| i. Die Alkaloide d. alkal. Ausschüttelungen d. Wurzelextr. | 67 |
| k. Rückstand der sauren Petrolätherausschüttelungen | |
| des Wurzelextractes | 80 |
| l. Der grüne Farbstoff aus d. sauren Benzol-ausschüttel. | 81 |
| C. Die Alkaloide des Krautes | 82 |
| 1) Das Alkaloid der sauren Benzol-ausschüttelung . . . | 82 |
| 2) Die Alkaloide der alkalischen Chloroformausschüttel. | 85 |
| Farbenreactionen der Fumariaceenbasen in übers. Zusammenst. | 90 |
| Thesen. | 92 |

Farbenreactionen der Fumariaceenbasen in übersichtlicher Zusammenstellung.

| Reagentien. | Hydroberin- artiger Kör- per der Cory- dalis nobilis. | Hydroberin- artiger Kör- per der Cory- dalis cava (Adermann). | Corydali- nobilin. | Adermanns Corydalin. | α -Base. | β -Base. | γ -Base. | δ -Base. | Der δ -Base ähnlicher Körper des Krautes. | Der fluores- cirende Körper des Krautes. | Fumarin (Reichwald). |
|---|--|---|---|--|--|--|--|---|---|---|---|
| Conc. H^2SO^1 | farblos | farblos | farblos | gelblich, dann prach- toll violett | erst gelb, dann violett | farblos, dann schwarzvio- lett | farblos | schwach roth, dann grünlich | farblos | gelb | prachtvoll violett |
| Conc. HNO^3 | gelb bis rothgelb | | blutroth | roth | erst gelb, d. rothgelb | gelb | gelb | gelb | farblos, dann gelb | gelblich | blassgelb, d. hellbraun |
| Conc. Salzsäure | farblos | | farblos | | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos, dann gelb |
| Froehdes Reagens | farblos | vortüberge- hende Grün- färbung. | schmutzig- blau | intensiv violett | prächtig violett, dann grün. | ganz schwach bläulichvio- lett | farblos, dann violett, bald blau | intensiv roth, dann grün | roth, dann grün | blauviolett | sofort vio- lett, dann dunkelgrün |
| Vanadin- schwefels- monohydr. | farblos | farblos | farblos | violett, dann rothviolett | farblos | farblos | erst grün, dann blau | violett | schwach violett | gelblich | smaragd- grün |
| Vanadin- schwef. Bihydr. | gleich bräunlich, d. rothviolett | farblos | grün mit violetten u. rothbraunen Streifen | grün mit rothviolet- ten Streifen | smaragd- grün, dann blau | farblos, dann röth- lich violett | farblos | schwach violett | rothviolett | dunkelgrün | smaragd- grün |
| Selen- schwefel- säure | farblos | | farblos, dann rothviolett und ziegel- roth | beim Er- wärmen hellviolett | farblos | farblos, dann gelb- lich | farblos | fast farblos | sofort grün- lich, dann schnell ver- schwindend | farblos | hellviolett |
| Erdmanns Reagens | grünlich- grau | | schmutzig- grün, dann röthlich | braunroth | gelblich, d. mit grün, un- termischt, violett | grünlich- grau, dann gelblich | schwach grünlich | momentan roth, dann gelblich- grün | schwach roth, dann grünlich, später röthl. | violett, ver- schwindend | erst gelb, dann grün und violett |
| Conc. H^2SO^1 + HNO^3 | gelb bis orange | | blutroth, auf Zusatz von Chlorwasser grün | | gelb, dann bräunlich bis roth- braun | gelb, dann bräunlich | gelb | gelb | gelb | violett, gleich ver- schwindend | |
| Conc. H^2SO^1 + Salpeter | schmutzig grün, d. roth, bis rothbr. | | ziegelroth | blauviolett | smaragd- grün, ver- schwindend | gleich blau- grün, dann rothgelb | bräunlich- gelb | grünlich- gelb, dann rothgelb | grün | farblos | grün, dann gelb |
| Conc. H^2SO^1 + Kalibichr. | schmutzig grün, dann olivengrün | | unrein blau | violett | smaragd- grün, dann blau | farblos, dann grün- lich | blaugrün | gleich farb- los, d. schw. violett | zunächst farblos, dann rothviolett | farblos | grün und violette Streifen. |
| Conc. Salz- säure mit überschich- tetem Chlor- wasser | gelbe Zone | | rothviolette Zone | rothgefärbte Zone | gelbe, dann orange Zone | gelbe, dann orange Zone | | schwache, grünlich- gelbe Zone | schwache grünlich- gelbe Zone | | gelbe, dann orange Zone |

Thesen.

1. In Betreff der Schmelzpunktbestimmung der organischen Körper müsste unbedingt eine allgemeine Vereinbarung über die zu benutzende Methode erzielt werden.
 2. Das Corydalin des Handels ist kein Corydalin.
 3. Die Anwendung der Thorpe'schen Correctur bei Schmelzpunktbestimmungen in Capillarröhren im Luftbade ist von geringem praktischen Werthe.
 4. Der Hempel'sche Exsiccator ist dem bis jetzt gebräuchlichen nicht immer vorzuziehen.
 5. Die einheimischen Medicinalpflanzen finden vom Apotheker und Droguisten zu geringe Beachtung.
 6. Der Werth eines Cacaopräparates sollte nicht nur nach dessen Theobromingehalt, sondern auch nach seinem Gehalt an verdaulichem Eiweiss bemessen werden.
 7. Das Verabfolgen antiseptischer Verbandstoffe sollte in der Apotheke rationeller bewerkstelligt werden.
 8. Als Vorfahren der Altpreußen, Lithauer und Letten sind die sogenannten Gudden zu betrachten.
-