

geben wie das Brenzkatechin der Benzolreihe in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine prachtvolle smaragdgrüne Färbung und charakterisieren sich durch dieses Verhalten als das  $\alpha$ -,  $\beta$ -Dioxy- $\gamma$ -Methylchinolin. In Aetzalkalien und Säuren löst es sich erst beim Erwärmen.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{10}H_9O_2N$ : |
|-----------|---------------------------------|
| C 68,48   | 68,57                           |
| H 5,28    | 5,14                            |
| N 8,17    | 8,00.                           |

Bei Anwendung von o-Amidobenzaldehyd und Chloracetylchlorid wird man, nach diesem Versuch zu schliessen, zu dem einfachsten Brenzkatechin des Chinolins gelangen können.

Mitteilung aus dem Laboratorium von The Wm. S. Merrell  
Chemical Co., Cincinnati, Ohio.

## Vorkommen und Nachweis des Berberins in Pflanzen.

Von H. M. Gordin.

(Eingegangen den 21. I. 1902.)

Bekanntlich kann das Berberin nicht aus den Lösungen seiner Salze durch die sogenannten immisciblen Solvenzien in Gegenwart von Alkali isoliert werden. In einigen dieser Solvenzien ist dieses Alkaloid vollkommen unlöslich und mit anderen geht es Verbindungen ein, aus denen es sich nicht oder nur sehr unvollständig quantitativ und in unverändertem Zustande zurückgewinnen lässt<sup>1)</sup>. Der Nachweis des Berberins in Pflanzen geschah deshalb besonders bis vor einigen Jahren hauptsächlich dadurch, dass man den wässerigen oder alkoholischen Auszug der betreffenden Pflanze mit überschüssiger Salzsäure versetzte. Entstand dabei ein Niederschlag, welcher eine gelbe Farbe hatte und in wässriger Lösung sich durch Chlorwasser rot färbte, so wurde derselbe als Berberin angesehen. So findet man z. B. in der Litteratur die Angabe, dass die ostindische Columbowurzel (*Cocculus Palmatus*), die Wurzel von *Menispermum Canadense* und die Wurzel von *Pareira Brava* das Alkaloid Berberin in beträchtlicher Menge enthalten, obwohl bei allen diesen Pflanzen keine genaue Identifizierung des Alkaloids vorgenommen wurde.

<sup>1)</sup> Vergl. Berberin-Chloroform von E. Schmidt. Archiv d. Pharm. 1887, Febr.

Dass das Entstehen eines gelben Niederschlages in einer Flüssigkeit von sehr komplizierter und noch wenig bekannter Zusammensetzung, wie es gewöhnlich ein Pflanzenextrakt ist, durchaus kein Beweis für das Vorliegen des Berberins ist, wird wohl nicht bestritten werden. Dasselbe gilt auch von der Reaktion mit Chlorwasser, welches nur in Abwesenheit anderer organischer Substanzen als Reagens auf Berberin anwendbar ist.

Wie notwendig die älteren Litteraturangaben mit Bezug auf die Anwesenheit von Berberin in verschiedenen Pflanzen einer Revision bedürfen, ergibt sich z. B. aus der in alle Lehrbücher<sup>1)</sup> übernommenen Behauptung Boedeker's der Anwesenheit von Berberin in der Columbowurzel, in welcher ich nach den weiter unten angegebenen Methoden nicht eine Spur von diesem Alkaloid entdecken konnte.

Ich schlage deshalb das folgende Verfahren vor, um irgend eine Pflanze auf Berberin zu prüfen. Da die Grundlagen, auf welchen sich dieses Verfahren basiert, dieselben sind, wie diejenigen, auf denen ich früher<sup>2)</sup> zwei Methoden für die quantitative Bestimmung dieses Alkaloids gegründet habe, so brauche ich hier auf dieselben nicht näher einzugehen. Ich möchte nur darauf hinweisen, dass ebensowenig wie die Entstehung eines Niederschlages in einer Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure ein genügender Beweis für die Anwesenheit von Berberin ist, es auch ein Niederschlag ist, welcher durch Jodkalium hervorgerufen wird. Wird z. B. der alkoholische Auszug von *Pareira Brava*, nach der Verjagung des Alkohols, mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit nach dem Filtrieren mit Jodkaliumlösung versetzt, so entsteht wohl ein Niederschlag; dass aber derselbe nicht Berberinhydrojodid sein kann, ergibt sich aus der leichten Löslichkeit desselben in heissem Wasser und in Aceton, in welchen das Hydrojodid sehr wenig löslich ist. Andererseits ist aber das Ausbleiben eines Niederschlages auf Zusatz von Jodkalium zu einer neutralen<sup>3)</sup> Flüssigkeit ein sicherer Beweis dafür, dass keine nachweisbaren Mengen von Berberin in derselben vorhanden sind.

Zur Prüfung einer Pflanze auf Berberin extrahiere man 5 bis 20 g derselben in pulverisiertem Zustande mit heissem Alkohol, verjage den Alkohol auf dem Wasserbade, verdünne den Rückstand mit 20–40 ccm Wasser und filtriere (unter Anwendung von etwas Talkum-

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. E. Schmidt, Lehrb. d. Pharm. Chem., 3. Aufl., Bd. II, S. 1320. Bocchiola (Chem. Zentralbl. 1891, 1, 110) will sogar das Berberin in der Columbowurzel quantitativ bestimmt haben.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 1901, 638.

<sup>3)</sup> Siehe Am. Journ. Pharm. 1902, 38.

pulver, wenn nötig). Das so erhaltene wässrige Filtrat prüfe man wie folgt:

1. Man versetzt 2 oder 3 ccm des klaren Filtrates mit etwas 10%iger Jodkaliumlösung. Entsteht dabei kein Niederschlag, so ist Berberin in nachweisbarer Menge nicht vorhanden. Entsteht dagegen ein Niederschlag, so gehe man zur zweiten Prüfung über.

2. 10 ccm des klaren Filtrates werden mit 1 oder 2 ccm 10%iger Natronlauge versetzt<sup>1)</sup> und die Flüssigkeit, im Falle sich dieselbe durch das Alkali getrübt hat, filtriert. Das Filtrat wird nun auf ca. 50° C. erwärmt, mit 5 ccm Aceton versetzt und beiseite gestellt. In Gegenwart beträchtlicher Mengen von Berberin erscheinen nach 15 bis 20 Minuten gut ausgebildete Krystalle des Berberin-Acetons. Erscheinen nach ca. 2 Stunden keine Krystalle, so versetze man die Flüssigkeit mit ca. 30 ccm Wasser und überlasse dieselbe sich selbst über Nacht auf einem kühlen Platze. Erscheinen auch am nächsten Morgen keine Krystalle, so enthalten die ursprünglichen 10 ccm weniger als 0,01 g Berberin. Hat man aber die Acetonverbindung erhalten, so sammelt man die Krystalle auf einem Filter, löst sie, nach gründlichem Auswaschen mit Wasser, in heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser und prüft kleine Portionen der Lösung mit Lösungen von Jodkalium<sup>2)</sup>, Kaliumdichromat, Pikrinsäure und mit Chlorwasser auf Berberin.

3. Verursacht Jodkaliumlösung in der ursprünglichen Flüssigkeit einen Niederschlag und fällt trotzdem die Reaktion mit Aceton und Natronlauge negativ aus, so kann der Pflanzenauszug nur geringe Mengen Berberin enthalten. Um diese nachzuweisen, versetze man 10 oder 20 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit mit überschüssiger 20%iger Jodkaliumlösung, sammle den Niederschlag auf einem Filter und sauge denselben, nach gründlichem Auswaschen mit jodkaliumhaltigem Wasser, unter Anwendung von etwas Wasser, in ein Reagenrohr oder ein sehr kleines Kölbchen hinein. Die Flüssigkeit wird nun durch heftiges Kochen bis auf ca. 2 ccm eingeeengt, und alsdann mit einigen Tropfen Natronlauge und 1 ccm Aceton versetzt. Nach einigen Stunden verdünne man die Flüssigkeit mit der zweifachen Menge Wasser und überlasse dieselbe sich selbst über Nacht. In

---

<sup>1)</sup> Um etwaige andere Alkaloide zu entfernen. Berberin wird nur aus konzentrierten Lösungen, und auch dann nur teilweise durch Natronlauge gefällt.

<sup>2)</sup> Da die Anwesenheit von freier Säure die Empfindlichkeit des Berberins gegen Jodkalium etwas beeinträchtigt, so kann man vor dem Zusatz von Jodkalium die Flüssigkeit mit etwas Calciumkarbonat durchschütteln und filtrieren.

Gegenwart von nur 0,001 g Berberin erhält man gut ausgebildete Krystalle der Acetonverbindung. Dieselben sind behufs weiterer Identifizierung wie sub 2 zu behandeln.

Um die Empfindlichkeit dieser Prüfungsmethode zu beweisen, wurde eine Lösung von reinem Berberinhydrochlorid  $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ <sup>1)</sup> dargestellt, welche 0,01 % freies Berberin enthielt. Behandelte man 10 ccm dieser Lösung wie es sub 3 angegeben ist, so erhielt man ohne Schwierigkeit genügende Mengen der Acetonverbindung, um die obigen Identifizierungsreaktionen auszuführen.

Es war meine Absicht die meisten Pflanzen, die in den Lehrbüchern als berberinhaltig beschrieben werden, auf die Anwesenheit dieses Alkaloids zu prüfen. Leider konnte ich nur einige dieser Pflanzen einer Untersuchung unterwerfen. Die meisten konnte ich weder hier, noch in England bekommen. Ich gebe deshalb eine kleine Tabelle, in welcher ich die von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen zusammenstelle.

| Berberin gefunden in:   | Berberin nicht gefunden in: |
|-------------------------|-----------------------------|
| Berberis Vulgaris,      | Cocculus Palmatus,          |
| „ Aquifolia,            | Pareira Brava,              |
| Hydrastis Canadensis,   | Menispermum Canadense,      |
| Xanthorrhiza Aquifolia, | Jeffersonia Diphylla.       |
| Coptis Trifolia.        |                             |

### Mitteilung aus dem technologischen Institute der Universität Würzburg.

## Ueber quantitative Bestimmung ätherischer Oele in Gewürzen.

Von Dr. Carl Mann<sup>2)</sup>.

(Eingegangen den 15. I. 1902.)

Von grosser Wichtigkeit für die Beurteilung des Handelswertes der Gewürze ist die quantitative Bestimmung des Gehaltes derselben an ätherischen Oelen. Diese bedingen wie bekannt neben Harzen und Extraktivstoffen vorwiegend den charakteristischen Geruch und Geschmack der Gewürze, und ist die mehr oder minder grosse Ausgiebigkeit derselben fast ausschliesslich von dem ätherischen Oelgehalte abhängig.

<sup>1)</sup> Diese Zusammensetzung wurde durch eine Chlorbestimmung festgestellt.

<sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertation des Verfassers.