

ANNALEN DER PHARMACIE.

XXIX. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

**Beschreibung und Darstellungsweise einiger
bei der Analyse des Chelidonium majus neu
aufgefundenen Stoffe;**

**von Dr. Probst, Apothekengeneralvisitator u. Privat-
docent an der Universität Heidelberg.**

(Mit Vorzeigung der Stoffe vorgetragen bei der Naturforscher-Versammlung in Freiburg.)

Seit geraumer Zeit vermuthet man zwischen Chinin und Cinchonin u. s. w. eine nahe Beziehung in ihrer chemischen Constitution; aus den neueren Untersuchungen über organische Salzbasen scheint sogar hervorzugehen, daß die Basen gewisser Pflanzengattungen in ihrer Constitution eine generische Verschiedenheit haben möchten von denen anderer, während sie unter sich in sehr naher Beziehung stehen. Es ist aber bis jetzt nicht geglückt, solche Stoffe in einander überzuführen, während man bei den Säuren hierin weiter kam. Aehnlich, wie wir bei den unorganischen Basen finden, daß sie besonders die den Verbindungen gemeinsamen Charakter gebenden Bestandtheile derselben sind, daß von ihnen haupt-

sächlich die Verbindungen auch in Bezug auf medicinische Wirkung gruppirt werden, so ist dieses auch bei den organischen Basen der Fall, und es scheint der hierher gehörigen Gewächse Wirksamkeit hauptsächlich durch diese specialisirt und generalisirt zu seyn. Wir werden nach dem, was bekannt ist, versucht, im Allgemeinen anzunehmen, daß die Säuren mehr das Gemeingut, die Basen mehr das Specialgut der Pflanzenwelt sind. Bedenkt man, daß die verschiedenartigst organisirten Pflanzen dieselben Säuren erzeugen, daß aber das Vorkommen derselben Basen bis jetzt nur bei Organen - Aehnlichkeit tragenden (natürlich erwandten) Gewächsen beobachtet worden ist, so wird man leicht versucht, sich vorzustellen, daß im Allgemeinen die Bildungsverhältnisse der Basen speciellere, von der Individualorganisation abhängigere, die der Säuren allgemeinere, einfachere, und eben deshalb die unsern, — den Organismen gegenüber — Methoden armen Laboratorien zugänglicheren sind. Vergleicht man die 100jährige Erfahrung über die Wirkung ähnlicher Pflanzen mit den zwar freilich höchst mangelhaften chemischen Untersuchungen derselben, sehen wir, daß man umsonst sich müht, das Alkaloid dieser Species aus jener verwandten auszuschcheiden, obwohl Aehnlichkeit in der Wirkung beider nicht zu verkennen ist, so liegt der Gedanke nahe, daß unter den erwähnten Bestandtheilen ähnlicher Pflanzen vielleicht eine Uebereinstimmung in der chemischen Constitution herrscht, die sich der zwischen den verschiedenen Eisenverbindungen, Antimonverbindungen etc. ähnlich verhält; mit andern Worten, daß: ähnliche Organe (Apparate) auf ähnliche Weise functionirend, wenn auch, wie zu vermuthen, nicht gleiche, doch ähnliche Producte erzeugen, daß *besonders* positive? Radicale als Familientype auftreten möchten, die von der Gattung, species, bald so, bald anders verbunden werden. Ist dem in der That so, so muß eine vergleichende

Analyse der ähnlichen Pflanzen und Elementaranalyse der gefundenen Stoffe, wenn auch durch die Unvollkommenheit der Ausbildungsstufe ein schwieriger, doch directer Weg seyn, um zur Kenntniss der Constitutionsweise organischer Körper in der Art zu gelangen, daß man zugleich directe Schlüsse für Physiologie und Medicin ziehen kann. Diese Betrachtungen waren es neben der Meinung, daß man die qualitative Pflanzenanalyse zu wenig bebaut, und diese denn doch es werden muß, welche die auf andern Wegen erhaltenen Resultate der Elementaranalyse und der Umwandlungsversuche für die physiologische Chemie fruchtbar macht, — die in mir den Wunsch anregten, eine vergleichende Analyse der *Papaveraceen* zu versuchen, und sodann auf die nächstverwandten überzugehen. Dankend muß ich hierbei der gütigen Unterstützung unseres Herrn Garten-Inspectors Metzger erwähnen, der mir auch die seltenen in hinreichender Menge anbauen läßt. Herr Dr. Winkler hat meinem Wunsche entsprochen, einen Theil der *Papaveraceen* zu übernehmen, und ist eben mit *Papaver Rhoeas* beschäftigt, während ich *Glaucium*arten vorhabe. Obgleich die Analyse des *Chelidoniums*, so wie sie vor mir liegt, vielleicht zu den vollständigsten gezählt werden dürfte, so ist mir doch noch Vieles zuzufügen wünschbar; ich werde deshalb die Analysen selbst noch zurückhalten bis ich mehrere geben kann, da auch solche Arbeiten erst durch Vergleichung der Methoden und Resultate mehr Interesse erhalten.

Die Stoffe, deren ich erwähne, sind:

- 1) Eine eigenthümliche Säure, *Chelidonsäure*, *Schöllsäure*.
- 2) Eine mit Säuren neutrale Salze bildende Basis; wegen der intensivrothen Farbe der Salze *Cheleerythrin* genannt.
- 3) Eine Basis, die nur sauer reagirende Salze bildet, und aus schwachen Säuren, wie Essigsäure, ohne Gehalt an Säure krystallisirt; *Chelidonin*.

- 4) Ein indifferenten krystallisirbarer, gelber *Bitterstoff*, wegen seiner gelben Farbe *Chelidoxanthin* genannt.

Chelidonsäure.

Diese Säure ist in dem Kraute und in der Wurzel der Pflanze enthalten, in größerer Menge aber in dem Kraute; sie ändert sich durch alle Vegetationsperioden.

Beschreibung. Farblos leicht, aber in kleinen Krystallen krystallisirbar; von stark saurem Geschmack, ohne Geruch, die Krystalle scheinen zu verwittern; wird durch Erhitzen, ohne zu sublimiren zersetzt, Kohle lassend. 1 Theil bei 100° C. getrockneter Säure erfordert 168 Theile Wasser von 8° C. zur Lösung, und 709 Theile Alkohol von 75° Richter und 22° C. Sie löst sich in circa 26 Theilen Wasser vom Siedpunkt der Lösung; die Lösung erstarrt beim Abkühlen breiartig, indem sich eine Menge feiner kurzadlicher Krystalle ausscheidet. Ihre Lösung in kaltem Wasser wird von Kalkwasser in der Kälte nicht getrübt, es entsteht aber beim Erhitzen ein bleibender flockiger Niederschlag, wenn Kalküberschuss vorhanden ist, *nicht bei neutraler Beschaffenheit*. Bleisalze geben in der Lösung der Säure sogleich weißse Niederschläge, fügt man der Lösung der Säure etwas Salpetersäure bei, und setzt salpetersaures Bleioxyd zu, so erfolgt der Niederschlag sogleich in feinen Nadelchen, die der bewegten Flüssigkeit Seidenglanz ertheilen; dieser Niederschlag setzt sich sehr schnell, er ist in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich, löst sich aber in concentrirterer, besonders beim Erwärmen, auf. Diese Reaction ist eine der bezeichnendsten. Salpeters. Quecksilberoxydul und Oxyd verursachen ebenfalls weißse Niederschläge, ebenso salpetersaures Silberoxyd. Sublimatlösung nicht.

Darstellung. Kraut oder Wurzel, frisch oder getrocknet, werden warm mit sodahaltigem Wasser ausgezogen, der er-

kaltete klare Auszug — oder auch der ausgepresste vom Eiweis geschiedene Krautsaft — wird mit Salpetersäure stark übersäuert, so daß im ersten Falle sämtliches Natron an Salpetersäure gebunden und noch ziemlich überschüssige Säure vorhanden ist, alsdann salpetersaures Bleioxyd zugefügt, so lange noch schnell sich setzender Niederschlag entsteht. Der gelblichgraue Niederschlag wird abgewaschen, fein zerrieben und mehrmals mit Wasser, dem $\frac{1}{10}$ Scheidewasser beigemischt ist, angerührt und kalt in Berührung gelassen, der mehr und mehr entfärbte Niederschlag wird nun durch Schwefelnatrium zerlegt, sammt Schwefelblei mit Thierkohle aufgekocht, während man zur Zersetzung des überschüssigen Schwefelnatriums Säure zufügt, die neutrale Lösung wird sodann abfiltrirt, und möglichst eingedampft, zur concentrirten Lösung sodann verdünnte Schwefelsäure gesetzt, so lange noch Chelidonsäure sich aus der kalten Lösung ausscheidet. Diese wird durch feine Leinwand abgeschieden, die Flüssigkeit eingedunstet, wobei noch etwas Säure beim Erkalten sich ausscheidet. Der Rest kann aus dem schwefelsauren Natron durch Alkohol ausgezogen werden, was sich aber kaum der Mühe lohnt. Die erhaltene, so viel möglich ausgepresste Säure wird nun durch Lösen in siedendem Wasser noch weiter gereinigt, wobei man die erstarrte Lösung wieder am besten durch Leinwand von der Flüssigkeit befreit. Ist die so erhaltene Säure noch nicht rein, so zeigt sich beim Sättigen mit Natron und dessen Ueberschuß gelbe oder braune Farbe, die aber auf Säurezusatz sich bedeutend aufhellt. Man bindet sie dann am besten nochmals an Blei, digerirt wieder mit salpetersäurehaltigem Wasser und verfährt, wie vorhin.

Erklärung. Durch Anwendung des kohlens. Natrons vermeidet man Extraction des *Chelidonins* und *Chelerythrins*, entfernt auch andere Substanzen mehr, die später bei der Darstellung jener geniren. Durch Zufügen von überschüssiger

Salpetersäure und Anwendung des salpetersauren Bleisalzes vermeidet man Fällung von Aepfelsäure, Citronensäure (1), Weinsäure und Phosphorsäure. Wollte man zum geklärten Saft Bleizucker setzen, so fallen die erwähnten Säuren neben Kalk mit nieder, und außerdem Sandere, mit Metalloxyden schwerlösliche Verbindungen bildende, Substanzen, wovon 2 in Ammoniak mit brauner Farbe löslich, in Wasser aber die eine unlöslich, die andere schwerlöslich ist, und deshalb aus ihren Lösungen in Ammoniak durch Säuren flockig gefällt werden. Diese lösen sich in Aether und Weingeist auf, die 3te dieser Substanzen ist in Wasser löslich mit gelbbrauner Farbe, bildet ebenfalls mit Kalk unlösliche Verbindungen und zersetzt kohlensauren Kalk nicht. Diese 3te Substanz mischt sich immer auch dem Bleiniederschlag zum Theil bei, ihre Bleiverbindung wird aber durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure gelöst, während die Chelidonsäure-Verbindung noch bestehen bleibt. Durch Lösen der Chelidonsäure in Alkalien und Fällen mit Säuren wird diese nicht leicht entzogen, denn sie folgt der Chelidonsäure hartnäckig in den Niederschlägen. Ihre Ammoniakverbindung ist dunkel schwarzbraun, weshalb ihre Beimischung der Chelidonsäure die Eigenschaft ertheilt, sich mit Alkalien braun zu färben. Thierkohle nimmt sie aus den Salzen nicht weg. Aus den salpetersauren Digestionsflüssigkeiten kann man sie erhalten, wenn man dieselben mit Kalkhydrat übersättigt und den gewaschenen gelben Niederschlag mit Schwefelsäurehaltigem Alkohol auszieht, wobei sie in Lösung geht. Das Zerlegen des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff führt zwar schneller zu reiner Säure, aber die körnige, schwere Beschaffenheit des Niederschlags verlangsamt die Zersetzung, und zur Lösung der Säure, und Auswaschen des Schwefelbleies ist viel Wasser nöthig. Ueberschuss von Bleisalz beim Fällen ist zu vermeiden, da das chelidonsaure Bleioxyd darin sich löst.

Chelidonsaures Kali. Durch Neutralisiren des kohlensauren Kalis mit Chelidonsäure. Es krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung in kleinen, flockenartig vereinigten Nadelchen heraus, ist sehr leicht löslich in Wasser.

Chelidonsaures Natron krystallisirt etwas leichter, als das Kalisalz, die säulchenförmigen Krystalle beschlagen sich an der Luft. Diese Verbindung besitzt in hohem Grade die Eigenschaft zu effloresciren, wenn die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, und bildet am Rande der Gefässe äußerst niedliche Säulchengruppen. 1 Theil bei 100° getrocknetes Natronsalz erfordert 15,5 Theile Wasser von 15° C. zur Lösung, weit weniger heisses.

Chelidonsaures Ammoniak ist ebenfalls leichtlöslich, schwieriger krystallisirbar, als die vorhergehenden.

Chelidonsaurer Baryt fällt beim Vermischen obiger Salze mit einem löslichen Barytsalze als schwerlöslicher, körnig krystallinischer Niederschlag.

Chelidonsaurer Strontian. Durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in Schöllsäure in der Hitze; krystallisirt beim Erkalten in zarten Nadelchen heraus, die getrocknet wollig verfilzt erscheinen, wie schwefelsaures Chinin. 1 Theil bei 100° getrocknetes Salz erfordert 224 Theile Wasser von 16° zur Lösung, weit weniger heisses.

Chelidonsaurer Kalk. Man löst kohlensauren Kalk heiss in Chelidonsäure bis zur Neutralisation. Krystallisirt, wie das Strontiansalz. Er ist etwas schwerlöslich in Wasser, leichter löslich in heissem. Die heisse neutrale Lösung gibt auf Kalkwasserzusatz und Erhitzen einen starken Niederschlag. Der neutrale chelidonsaure Kalk löst sich auch in Weingeist, besonders wässerigen.

Chelidonsaure Magnesia. Durch Lösen von kohlensaurer Magnesia in heisser Lösung der Chelidonsäure bis zur Neutralisation. Krystallisirt beim Erkalten in garbenförmig ver-

120 *Probst, Beschreibung und Darstellungsweise einiger*

einten Nadelgrüppchen. Das Salz verwittert an der Luft. 1 Theil bei 100° getrocknetes Salz erfordert 79 Theile Wasser von 16° C., weit weniger heißes.

Chelidonsaures Zinkoxyd. Durch Lösen von Zinkoxyd in Schöllsäure in der Hitze. Krystallisirt beim Erkalten der Lösung, die Lösung reagirt auch mit überschüssigem Zinkoxyd gekocht sauer, schmeckt süßlich schrumpfend. 1 Theil bei 100° C. getrocknetes Salz erfordert 146 Theile Wasser von 16° zur Lösung, weit weniger heißes.

Chelidonsaures Kupferoxyd. Krystallisirt beim Vermischen der heißen Lösungen von Kupfervitriol und chelidonsaurem Alkali beim Erkalten, in ansehnlichen Säulchen beim langsamen Verdunsten der Lösungen beider Salze. Grasgrün, schwer löslich in Wasser.

Chelidonsaures Silberoxyd wird beim Vermischen des chelidonsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd als käsiger Niederschlag erhalten. Löst sich in Salpetersäure und Ammoniak leicht auf. Das Silbersalz wird bei 135° C. noch nicht zersetzt. In höherer Temperatur zersetzt es sich mit schwachem Verpuffen, was durch Beleuchten mit Salmiaklösung vermieden wird. 100 Theile Silbersalz, bei 100° getrocknet, gaben 43,5 Säure und 56,5 Silberoxyd, wonach das Mischungsgewicht 83,119 wäre. Ein Versuch mit Kalksalz gab nur 82,56.

Cheleerythrin.

Ist Bestandtheil des gelben Milchsaftes des Pflanze, findet sich in größerer Menge in der Wurzel und den unreifen Früchten, als im Kraute.

Beschreibung. Das Cheleerythrin wird aus seinen Verbindungen mit Säuren durch Alkalien als graulich weißer, käsiger Niederschlag gefällt. Dicker ist, in sehr gelinder Wärme getrocknet, zerreiblich, sein Staub erregt heftiges Niesen

und Schnupfen. Bei 65° C. erweicht es harztartig, ohne noch zersetzt zu werden. Aus der ätherischen Lösung bleibt es beim Verdunsten als terpeninartige Masse zurück, welche lang klebrig bleibt, nach und nach aber zur glänzenden zerreiblichen Masse erhärtet. Aus absolutem Alkohol erhält man es bei der freiwilligen Verdunstung in warzigen Krystallgrüppchen. Es ist unlöslich in Wasser, die Lösung in Alkohol hat einen brennend scharfen Geschmack, ist etwas gelb. Mit Säuren übergossen färbt sich das Chelerythrin prachtvoll oranleuroth, und bildet mit vielen so gefärbte Lösungen, indem seine Salze sich durch diese Farbe auszeichnen und zum großen Theil in Wasser löslich sind. Die löslichen Salze haben den brennend scharfen Geschmack des Chelerythrins in noch höherem Grade und wirken schon in geringen Gaben wie die *narkotisch scharfen Gifte*. Auf Curcuma wirkt das reine Chelerythrin, wegen Unlöslichkeit? nicht.

Schwefelsaures Chelerythrin wird erhalten durch Lösen des Chelerythrins in verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung wird bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand mit Aether abgewaschen, und sodann in Alkohol gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei man jedoch schwierig dasselbe krystallisirt erhält. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol und nicht in Aether. Ist luftbeständig, schmilzt beim Erhitzen wachsartig, ohne zersetzt zu werden.

Phosphorsaures Chelerythrin. Wird wie das schwefelsaure Salz erhalten, krystallisirt etwas leichter als jenes, ebenfalls luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, wasserhaltigem Wein- geiste, schwerer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die wässrige Lösung hält sich lange ohne Zersetzung.

Salzsäures Chelerythrin. Durch Lösung des Chelerythrins in wenig Salzsäure, Eindunsten und Verjagen der überschüssigen Säure durch Wärme, Abspülen durch Aether, Lösen in absolutem

Alkohol und freiwilliges Verdunsten krystallinisch darstellbar. Ebenfalls roth, löslich in Wasser, Alkohol, nicht in Aether. Die wässrige Lösung gibt auf Zusatz von viel concentrirter, Salzsäure einen rothen Niederschlag, der sich in reinem Wasser wieder löst, wenn die Säure zum Theil abgewaschen ist. Reagirt nicht auf Laemus und Curcuma, wobei man sich aber durch die rothe Farbe der Verbindung nicht täuschen muß.

Chelidonsaures Chelerythrin ist ebenfalls in Wasser und Weingeist löslich.

Essigsäures Chelerythrin ist in Wasser sehr leicht löslich und in Alkohol ebenfalls; löst sich nach dem Verdampfen zur Trockne wieder ganz in Wasser auf.

Gallustinktur fällt die Salzlösungen des Chelerythrins, der Niederschlag ist in Alkohol löslich.

Darstellung des Chelerythrins. Frische oder getrocknete Wurzel, oder der nach dem Ausziehen mit kohlensaurem Natron bei der Säurebereitung gebliebene Rückstand wird mit, mit Schwefelsäure angesäuertem, Wasser ausgezogen. Der Auszug wird mit Ammoniak gefällt, (kohlensaure Alkalien taugen nicht, weil der Niederschlag sich nicht setzt.) Der erhaltene braune Niederschlag wird ausgesüßt, durch Pressen möglichst von Wasser befreit, und in schwefelsäurehaltigem Alkohol noch feucht aufgenommen. Der alkoholische Auszug wird mit Wasser versetzt, der Alkohol bei gelinder Wärme abgezogen, die wässrige Lösung durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird ausgesüßt und zwischen Filtrirpapier möglichst schnell bei gelindeste Temperatur getrocknet, zerrieben und nun mit Aether ausgezogen, worin sich hauptsächlich Chelerythrin zunächst löst. Nach dem Verflüchtigen des Aethers bleibt eine terpentinartige, kichrige Masse von grünlicher Farbe; diese wird mit möglichst wenig Salzsäure und Wasser gelöst, wobei harzartige Substanz ungelöst bleibt.

Die tiefrothe Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether ausgewaschen, der das salzsaure Chelerythrin ungelöst läßt. Dieses löst man in wenigstmöglich kaltem Wasser auf, wobei meistens salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt, man dampft die Lösung wieder zur Trockne ab und löst wieder, solange noch salzsaures Chelidonin sich abscheidet. Die letzte Lösung wird verdampft und in absolutem Alkohol der Rückstand aufgenommen, die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei man die salzsaure Verbindung erhält; oder man schlägt die letzte wässrige Lösung mit Ammoniak nieder, süßt aus, trocknet, löst in Aether und erhält nach dem Verdunsten des Aethers das Chelerythrin. So lange die Lösungen des Chelerythrins in Säuren durch Ammoniak nicht so gefällt werden, daß die Flüssigkeit wasserklar und farblos wird, ist es nicht rein. Ebenso kann man den Krautsaft benutzen, man erhält aber höchst wenig Chelerythrin.

Chelidonin.

Diese, bereits von Godefroy (Journ. d. Pharm. Debr. 1824, im Auszuge im Magazin für Pharmacie IX, 274) jedoch nicht im vollkommen reinen Zustande erkannte, von Leo Meier fälschlich widersprochene Substanz (Berl. Jahrb. für Pharm. 29ter Jahrg., 169) findet sich in Wurzeln, Kraut und den unreifen Saamenkapseln, am reichlichsten in der Wurzel.

Beschreibung. Farblos, geruchlos, wird leicht in farblosen, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen erhalten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, absolutem Alkohol und Aether; wird aus seinen wässrigen Salzlösungen durch Alkalien als voluminöser käsiger Niederschlag erhalten, der aber nach einiger Zeit unter Volumverminderung körnig krystallinisch wird; die Lösungen schmecken stark aber rein bitter; die Salze mit ungefärbten Säuren sind farblos, zum großen Theil löslich in Wasser, reagiren sauer; schwächere Säuren scheiden sich schon

124 *Probat, Beschreibung und Darstellungsweise einiger*

bei gelinder Wärme ab. In der Wärme schmilzt es wachsartig ohne zersetzt zu werden; Thierkohle nimmt es aus seinen Salzlösungen weg.

Darstellung. Der bei Darstellung des Chelerythrins erhaltene, mit Aether digerirte Ammoniak-Niederschlag wird in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst, und der Lösung das Doppelte concentrirter Salzsäure zugemischt. Nach einiger Zeit bildet sich ein körnig krystallinischer Niederschlag, der von der Flüssigkeit gesondert wird; dieser wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, mit ammoniakhaltigem Wasser zur Entziehung der Säure digerirt, nach Entfernung der ammoniakalischen Lösung in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, aufs Neue durch Salzsäure, wie oben, präcipitirt; der jetzt fast weiße Niederschlag wird mit Ammoniak aufs neue digerirt, in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, durch Ammoniak die Lösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen in starkem Weingeist heiß gelöst, wo nach dem Erkalten und Verdunsten Chelidonin in farblosen Täfelchen krystallisirt. Es erfordert indessen das Chelidonin viel Alkohol zur Lösung, weshalb man besser auch in Essigsäure löst; beim Verdunsten der Essigsäure wird das Chelidonin in schönen ausgebildeten Krystallen erhalten. Durch Wiedertösen der Mutterlauge in Wasser und Verdunsten erhält man das Weitere, das Letzte fällt man durch Ammoniak, reinigt dieses durch Lösen in Alkohol und Krystallisiren.

Werden die Flüssigkeiten, aus denen man durch concentrirte Salzsäure das Chelidonin gefällt hat, mit Ammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und aufs Neue mit Ammoniak präcipitirt, so erhält man auch etwas Chelidonin. Auf ähnliche Weise erhält man das Chelidonin aus dem Ammoniak-Niederschlag im Krantsafte.

Mit dem Chelerythrin und Chelidonin fallen zugleich erdige Bestandtheile, etwas Chelidoxanthin, in Aether lösliche, in Alkalien unlösliche harzige Substanz, die braune in Ammoniak lösliche, durch Säuren daraus fällbare Substanz, und braune, in Wasser lösliche, mit Metalloxyden und Erden schwer lösliche Verbindungen erzeugende Substanz nieder. Im Niederschlag des Krautsaftes findet sich eine große Menge phosphorsauren Kalkes, phosphorsauren Talkerde-Ammoniak, und stets auch Chelidonsäure (an Kalk gebunden?). Wird der Niederschlag nicht rasch verwendet, so stößt er bockartigen Geruch aus, indem er sich zersetzt. Er wird deshalb so schnell wie möglich noch feucht mit schwefelsäurehaltigem Weingeiste ausgezogen, wodurch die Erden ausgeschieden werden. Die mit Wasser versetzte vom Alkohol befreite Lösung, sondert etwas harzige Substanz ab, die durch Filtriren der erkalteten Flüssigkeit entfernt wird. Man schlägt nun durch Ammoniak nieder, gibt absichtlich überschüssiges Ammoniak zu, um braune in Ammoniak lösliche Substanz zu entziehen. Beim Behandeln dieses Niederschlags mit Aether löst sich vorzüglich Chelerythrin mit wenig Harz u. etwas Chelidonin, welche, wie angegeben, getrennt werden. Durch nachfolgendes Ausziehen des mit Aether behandelten, mit schwefelsäurehaltigem Wasser löst sich Chelidonin, und eine in Säuren mit brauner Farbe lösliche, durch Ammoniak fällbare Substanz. Das Chelidonin fällt durch überschüssige concentrirte Salzsäure, während die braune Substanz gelöst bleibt. Schlägt man nun die salzsaure Lösung mit Ammoniak nieder, so erhält man wenig braunen Niederschlag, aus dem getrocknet durch Ausziehen mit absolutem Alkohol noch Chelidonin in Verbindung mit in Ammoniak löslicher rothbrauner Säure ausgezogen wird. Was sich nicht in absolutem Alkohol löst, löst sich auch nicht mehr ganz in schwefelsäurehaltigem Wasser, es scheint also durchs Trocknen Zersetzung zu erfolgen und diese scheint besonders die Verbindung von Chelerythrin

mit der in Ammoniak löslichen braunen Säure zu betreffen, wenigstens ist mir öfter die Abscheidung solcher brauner, in absolutem Alkohol nicht mehr löslicher, Substanz bei der Behandlung des unreinen Chelerythrins auf eine Weise begegnet, die mir dessen Umwandlung in diese wahrscheinlich macht. Ich werde später darauf mein Augenmerk richten. Das Zurücktreten der Schärfe beim Erhitzen des Saftes scheint auf der Vereinigung des Chelerythrins mit einer dieser braunen Säuren zu beruhen; die sich dann wie die Lösungen des phosphorsäuren Kalkes in Säure gegen Alkalien verhält, und in Alkohol sich wie harzige Materie auflöst. (Manche drastische Harze dürften auch als ähnliche Verbindungen erkannt werden!) Ich habe gefunden, daß die Basen des Chelidoniums sich unter Umständen in solchen Verbindungen sogar in Ammoniak lösen. Daher kommt es auch, daß man, nach dem Füllen des Krautsaftes mit Ammoniak, in der weiter durch Bleizucker und Bleiessig ausgefüllten Flüssigkeit durch Eichenrinde-Decoct einen Niederschlag erhält, der durch Ausziehen mit Alkohol und Füllen mit alkoholischer Bleizuckerlösung auch etwas Chelidonin deutlich zu erkennen gibt.

Wenn man den mit Ammoniak im Krautsafte erhaltenen Niederschlag mit Alkohol auszieht, so löst sich neben dem Angeführten auch etwas chelidonsaurer Kalk, der sich durch Zersetzung mit alkalischer Bleizuckerlösung erkennen läßt. (Ich bin in diesem Niederschlage zuerst der Chelidonsäure begegnet); außerdem löst sich auch Chelidoxanthin; dunstet man die Alkohollösung ab, und löst den Rückstand in Essigsäure, versetzt diese Lösung mit viel überschüssigem Bleiessig, sondert den Niederschlag und schlägt durch Schwefelwasserstoff das Blei nieder, so fällt das Chelidoxanthin mit dem Schwefelblei nieder, und läßt sich daraus ausziehen. Löst man den Ammoniakniederschlag in Säuren, so erhält man Kalk und Magnesia in die Lösung. Diese sind wohl Godefroy's Kry-

stallhäute zum größten Theil, denn es ist unbegreiflich, wie er aus dem Kraute Kaffeelöffelvollweise Chelidonin erhielt; sein scharfes gefährliches Harz ist die besprochene Verbindung des Chelerythrins.

Verbindungen des Chelidonins.

Schwefelsaures Chelidonin. Durch Lösen des Chelidonins in verdünnter Schwefelsäure, Verdunsten, Wegnehmen der überschüssigen Säure durch Aether, Lösen in absolutem Alkohol und freiwilliges Verdunsten bewirkt man leicht Krystallisation. Die Masse trocknet aber bei etwas warmer Luft zur gummiartigen Substanz ein, die nach und nach indets brüchig wird, (durch Krystallisation?) die trockne Verbindung ist luftbeständig, sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und absolutem Alkohol. Bis zu 50 — 60° C. erwärmt, schmilzt sie, ist dabei sehr klebrig, wird aber noch nicht zersetzt.

Phosphorsaures Chelidonin wird wie das schwefelsaure erhalten, ist leichter krystallisirbar, ebenfalls in Wasser, Weingeist und absolutem Alkohol löslich, schmilzt ebenfalls vor der Zersetzung.

Salpetersaures Chelidonin. Löst man Chelidonin in sehr verdünnter Salpetersäure, so erhält man beim Verdunsten leicht ansehnliche Krystalle. Concentrirtere Säure zersetzt das Chelidonin. Es ist dieses in Wasser schwerlöslich, weshalb die Lösung der schwefelsauren und phosphorsauren Verbindung auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure krystallisirte Niederschläge geben.

Salzsaures Chelidonin. Man löst Chelidonin in möglichst wenig salzsaurem Wasser, verdampft zur Trockne, verjagt die überschüssige Säure durch Wärme, wäscht mit Aether, löst in heissem Wasser und läßt verdunsten, wo sich feine Krystalle in immer erneuten Salzkrüstchen ausscheiden; reagirt wie die andern Verbindungen mit Säuren sauer, schmeckt bitter, löst

sich in 325 Th. Wasser von 18° C. Ammoniak gibt in der Lösung einen weit bedeutenderen Niederschlag als salpetersaures Silberoxyd, die Sättigungscapacität des Chelidonins ist demnach gering.

Essigsäures Chelidonin. Durch Fällen des schwefelsauren Chelidonins mit essigsauerm Baryt. Löst man in Essigsäure und läßt verdunsten, so scheidet sich besonders bei Anwendung von etwas Wärme Chelidonin aus. Ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ein Theil trocknet zur gummiigen Masse ein.

Die Salzlösungen gehen durch Gallustinctur Niederschläge, Chelidonin wirkt nicht giftig, 6 Gr. der schwefelsauren Verbindung einem Kaninchen in Lösung gegeben, brachten keine bemerkenswerthe Symptome hervor.

$\frac{1}{2}$ Gran des schwefelsauren Chelerythrins aber bewirkten die Vergiftungssymptome, wie sie Orfila vom Extracte auführt, der Tod des Kaninchens erfolgte indessen erst nach 10 Stunden. Eine nähere Beschreibung der Wirkung wird Hr. Dr. Heermann liefern.

Chelidoxanthin.

Diese Substanz findet sich in Wurzel, Kraut und Blüthe der Pflanze. Ist der Farbstoff der Blüthe?

Eigenschaften. Wird nur schwierig in zu Krusten vereinten, gelben kurzen Nadelchen erhalten, meist als eine gelbe bröckliche Masse. Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser (bedarf mehrere hundert Theile) leichter in heißem, ist ebenfalls schwerlöslich in Alkohol, leichter löslich in sehr wasserhaltigem, und unlöslich in Aether. Außerordentlich bitter. Die Lösungen sind intensiv gelb, ein Theil färbt über 1000 Theile Wasser noch gelb. Säuren und Alkalien wandeln die Farbe nicht um, das Chelidoxanthin zeigt sich gegen beide indifferent; concentrirte Schwefelsäure löst es leicht mit gelbbrauner Farbe auf, unter Entwicklung von Gasblasen. Diese Lösung

mit Wasser verdünnt, ist gelb, und bleibt klar, auf Zusatz von Ammoniak dunkelt sich die Farbe, und es entsteht wenig Niederschlag, concentrirte Kalilösung wirkt in der Kälte gar nicht darauf. Die wässrige Lösung wird von Gallustinktur gefällt. — Gehört bestimmt zu den wirksamen Bestandtheilen des Chelidoniums.

Darstellung. Man zieht die zur Bereitung der Basen mit Schwefelsäure ausgezogene Wurzel wiederholt mit heissem Wasser aus, so lange sich dieses stark gelb färbt, versetzt die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, so lange Niederschlag entsteht, entfernt diesen, und setzt viel überschüssige Bleizuckerlösung zu. Das Blei wird sodann durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelblei wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Waschwasser nicht mehr viel sauer reagiren und bitteren Geschmack und gelbe Farbe annehmen. Es wird sodann das Schwefelblei so lange mit Wasser ausgekocht, als dieses sich noch stark gelb färbt. Diese gelben Flüssigkeiten werden alsdann zur Trockne verdampft, der Rückstand, welcher kalt brüchlich ist, wird fein zerrieben und mit Ammoniak digerirt. Der darin unlösliche Rückstand wird mit Aether ausgezogen, der aber nur wenig aufnimmt, und die so behandelte Masse mit absolutem Alkohol erschöpft, welcher ein braunes, nicht in absolutem, aber in gewöhnlichem Alkohol lösliches Pulver hinterläßt. Die absoluten alkoholischen Lösungen werden verdunstet, nochmal kalt mit verdünnter Schwefelsäure, dann Ammoniak, und später mit Aether ausgewaschen, und so das Chelidoxanthin rein als gelbe zerreibliche Masse erhalten, die durch Lösen in heissem Wasser und langsames Verdunsten (jedoch schwierig) in Krystallen erhalten wird.

Aus dem aufgekochten Krautsatte wird es erhalten, indem man denselben mit Bleiesig (oder wohlfeiler Bleizucker) ausfällt, diesen im Ueberschuß zufügt, und nun wie vorhin

verfährt; im Ammoniakniederschlag ist ebenfalls, wie oben erwähnt, etwas Chelidoxanthin enthalten. Das Chelidoxanthin wird aus der Wurzel durch kochendes (nur wenig durch kaltes) Wasser besonders zuletzt ausgezogen, mit Schwefelblei fällt es nieder, die Waschwasser laufen anfangs farblos von diesem ab, sobald aber die Säure ausgewaschen ist, wird es wieder von Wasser gelöst, besser durch heißes Wasser oder Alkohol. Ammoniak, Schwefelsäure und Aether entziehen fremde Substanzen, absoluter Alkohol löst es auf und läßt noch etwas fremde Substanz zurück. — Ich habe mehrere Wege versucht, eine bessere Darstellungsweise zu finden, was mir aber bis jetzt nicht glückte. Es erfordert die Wurzel und das Kraut sehr vielfältige Extraction bis sie vom Chelidoxanthin erschöpft sind, Alkohol wirkt etwas, doch nicht viel löslicher, als heißes Wasser, weshalb man bei der Extractbereitung am besten die vom Saft abgepressten Kraut- oder Wurzelrückstände, nachdem sie dann mit Alkohol einmal ausgezogen sind, noch mit heißem Wasser erschöpft, diese letzten wässrigen Auszüge lassen sich bei ziemlich raschem Feuer verdampfen, ohne daß das Chelidoxanthin zersetzt wird.

Leo Meier führt an, daß das destillierte Wasser des Krautes nicht scharf sey, wie es Godefroy behauptete, was ich bestätigt fand; sein sogenannter narkotischer Stoff aber ist ein Extract, das wenigstens noch aus 8 Substanzen besteht, der narkotische Geruch rührt von Zersetzung her. 40 Pfund Kraut mit Kalk destillirt, gaben keine flüssige narkotische Substanz, das Destillat enthält viel Ammoniak. Kraut mit doppelt schwefelsaurem Kali destillirt, gab ein Destillat, das durch Essigsäure sauer reagirte, ebenfalls nicht scharf, oder narkotisch; weder der Saft, noch das Extract, noch ein Destillat erregt Pupillenerweiterung.

Hr. Apotheker Dr. Walz dahier, der mir bei der Untersuchung des Chelidoniums assistirte, beschäftigt sich eben mit

der Darstellung größerer Mengen der beschriebenen Stoffe, und wird die Methoden bei seiner Gewandheit wohl so verbessern, daß er dieselben wohlfeiler, als es jetzt noch möglich ist, abgeben kann. Die Ausbeute an Chelerythrin und Chelidoxanthin ist sehr klein, sie beträgt vom Pfund trockner Wurzel um einige Grane!

In *Glaucoium luteum*, dessen Untersuchungs-Ergebnisse ich, sobald ich zu Ende bin, geben werde, fand ich bis jetzt eine Salzbasis, deren Salze sich durch Schärfe (bei weißer Farbe) auszeichnen, und eine große Menge Fumarsäure.

Chelidonin:

von G. L. W. Reuling, Apotheker in Umstadt
bei Darmstadt.

Längere Zeit mit Darstellung verschiedener Pflanzenbasen beschäftigt, fand ich mich veranlaßt, auch das *Schöllkraut*, *Chelidonium majus*, auf eine Base zu untersuchen, und es gelang mir auch wirklich, auf folgende Weise das „*Chelidonin*“ daraus darzustellen.

Drei Pfund gröblich gepulverte Radix chelidonii wurden mit gewöhnlichem Alkohol stark angefeuchtet, in einen Verdünnungsapparat gebracht und nach zwölfstündigem Stehen mit Alkohol extrahirt. Die gelbgefärbte Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser vermischt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, filtrirt, bei gelinder Wärme bis auf vier Pfund abgedampft und ein Pfund schwefelsaures Natron darin aufgelöst. Nach völligem Erkalten der Flüssigkeit wurde eine concentrirte Lösung von zehn Unzen kohlensaurem Kali zugesetzt; der entstandene