

auch speziell durch das spektralanalytische Verfahren sicher erwiesen ist, mit Resorcin nichts zu thun. Ob diese Reaktion aber gleichzeitig eine Reaktion auf Bornylvalerianat ist, oder ob sie einem zweiten Körper zukommt, kann ich erst später entscheiden, da ich vorläufig reines Bornylvalerianat durch Schimmel & Cie. noch nicht erhalten konnte; das erhaltene Bornylacetat gab die Reaktion nicht, was darauf hindeutet, daß dieselbe weder der Säure, noch dem Alkohol dieses Esters speziell zukommt, sondern wohl dem Baldriansäureester selbst.

Da es mir nicht möglich war dieses Jahr frisches Material von *Peucedanum galbanifluum* bei einem unserer Cultivateure (Leichtlin, Baden-Baden; Seidel-Dresden) zu erhalten; mußte ich mich mit dem aus dem Harze ausgelesenen Wurzel- und Stengelstücken, sowie mit einigen ebenfalls ausgelesenen Schizocarprien begnügen. Außerdem sind die Milchsafthälter der persischen Umbelliferen bereits von Tschirch¹⁾ völlig erschöpfend studiert. Meine Beobachtungen sind lediglich eine Bestätigung der von Tschirch gefundenen Thatsachen, und ich kann daher auf dieselben verweisen.

Oel der Samen von Bilsenkraut.

Von H. Schwanert.

(Eingegangen am 15. II. 1894.)

Aus den reifen Samen von *Hyoscyamus niger* hat der hier 1892 verstorbene Dr. Marsson, früher Apothekenbesitzer in Wolgast, mit siedendem Weingeist ein fettes Öl ausgezogen, welches derselbe mir übergeben hatte; es ist von mir untersucht. Nach Brandis¹⁾ sollen die Bilsensamen neben 0,95 Proz. stearinartiger Substanz und 1,4 Proz. Wachs, 19,6 Proz. leicht und 4,6 Proz. schwer in Weingeist lösliches fettes Öl enthalten. Er beschreibt Bilsensamenöl als farbloses, ziemlich dünnflüssiges, geruchloses, milde schmeckendes fettes Öl von 0,913 spez. Gewicht, das sich noch nicht ganz in 60 T. kaltem absoluten Weingeist, reichlich in Äther löst, und läßt es unentschieden, ob es ein trocknendes fettes Öl ist, was Kirchhoff behauptet hatte. Das von mir untersuchte

¹⁾ Archiv der Pharmazie 224 (1886) 831 und Angew. Pflanzen-anatomie 504.

¹⁾ N. Tr. 5, 1, 40. -- Gmelin's Handbuch 7, 1235.

Bilsensamenöl stimmt in seinen Eigenschaften nicht ganz mit dem von Brandis beschriebenen überein: Es ist klar, schwach gelblichgrün gefärbt, neutral, geruchlos, schmeckt milde, indifferent, besitzt 0,9291 spez. Gew. bei 15°, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 48,6 T. 94prozentigen, in 17 T. absoluten Alkohol, in noch weniger siedenden Alkohol und sehr leicht in Äther; es ist ein nicht trocknendes Öl. Seine Bestandteile sind nicht besonderer Art: Hauptsächlich besteht es aus Olein, enthält wenig Palmitin, Spuren färbender Stoffe, ist frei von Alkaloiden, welche den Samen gleichzeitig mit dem Öl durch Weingeist hätten entzogen sein können. Ob das ursprünglich ausgezogene Öl von Alkaloiden besonders befreit worden ist, vermag ich nicht zu sagen.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Öles sind folgende Untersuchungen angestellt.

Es wurden 50 g Öl mit wässriger Natronlösung unter Erwärmen verseift, die wässrige Lösung der entstandenen Seife mit Salzsäure zersetzt. Es schied sich auf der Mischung gelbliche, dickflüssige Fettsäure aus, in welcher allmählig bei guter Kühlung geringe Mengen kleiner, federartig aneinander gereihter Krystalle ausschieden. Diese waren nach Trennung von der flüssig gebliebenen Fettsäure und Umkrystallisieren aus Weingeist weiß, schuppig, sie erschienen unter dem Mikroskop zu Drusen vereinigt, begannen bei 58—59° zu erweichen, schmolzen aber erst bei 62°, waren mithin Palmitinsäure, deren Schmelzpunkt 62° ist.

Die abgehobene flüssig gebliebene Fettsäure wurde mit Bleioxyd und Wasser längere Zeit im Wasserbade erhitzt und das entstandene Bleipflaster mit Äther übergossen, worin es sich fast ganz löste. Aus dieser Lösung schied sich nach Zusatz von Wasser und Salzsäure nach freiwilligem Verdunsten des Äthers ölige, gelbe Fettsäure aus. Sie wurde mit heißem Wasser von Bleichlorid befreiet, dann in Ammoniak gelöst, aus der Lösung wurde durch partielle Fällung mit Baryumchlorid weißes Baryumsalz erhalten. Das zuerst gefällte war allerdings reines, ölsaures Baryum nicht, aber das danach gefällte Salz war ölsaures Baryum:

0,3705 g = 0,125 g BaSO_4 = 19,83 Proz. Ba.

Ölsaures Baryum, $\text{Ba}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ enthält 19,6 Proz. Baryum.

Die in überwiegender Menge ausgeschiedene flüssig gebliebene Fettsäure war demnach Ölsäure.

Zur Untersuchung, ob die Ölsäure, sowie die geringe Menge Palmitinsäure als Glyceride im Bilsensamenöl vorkommen, wurden 50 g Öl mit 33 g Bleioxyd und etwas Wasser im Wasserbade erhitzt. Das erhaltene weiße Bleipflaster gab bei wiederholtem Durchkneten mit Wasser einen Auszug, welcher mit Schwefelwasserstoff entbleiet beim Verdampfen im Wasserbade und zuletzt neben Schwefelsäure syrupdickes, gelbliches, süß schmeckendes Glycerin hinterließ, welches die Reichl'sche Reaktion²⁾ zeigte: Eine Mischung von 2 Tropfen dieses Glycerins mit 2 Tropfen Phenol, 3—4 Tropfen Schwefelsäure auf 120° erhitzt, darauf mit Wasser verdünnt färbte sich nach Übersättigen mit Ammoniak schön violett-karminrot.

Ölsäure und die gefundene geringe Menge Palmitinsäure sind also als Glyceride, als Olein und Palmitin im Bilsensamenöl.

Das nach Ausziehen des Glycerins zurückgebliebene Pflaster mußte hauptsächlich basisches ölsaures Blei, mit wenig palmitinsaurem Blei gemengt sein. Es wurden daraus abermals die Säuren ausgeschieden. Zur Trennung des ölsauren Bleis von dem palmitinsauren Blei wurde dieses Mal das Pflaster aber nicht mit Äther behandelt, sondern nach Sa under's Angaben³⁾ mit Weingeist von 0,82 spez. Gew. und 65° übergossen, die Mischung längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, dabei das Ganze öfter tüchtig durchgeschüttelt, die darnach abfiltrierte Lösung verdunstet und das zurückgebliebene Bleisalz, welches ölsaures Blei sein mußte, nach Zusatz von heißem Wasser mit Salzsäure zersetzt. Die aufschwimmende gelbliche Ölsäure wurde nach Waschen mit warmem Wasser in Ammoniak gelöst. Die Lösung war schwer durch Filtrieren zu klären, dies gelang erst, nachdem sie mit Wasser sehr verdünnt länger gestanden hatte. Sie mußte ölsaures Ammonium enthalten, gab mit Baryumchlorid versetzt, bei partieller Fällung weiße, flockige Niederschläge von ölsaurem Baryum, welche gesondert abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen aus heißem Weingeist krystallisiert wurden. Aber sie lösten sich schwer in

²⁾ Dingler's Journal 235, 232.

³⁾ Jahresbericht von Liebig u. Kopp, 1880, 831.

Weingeist, das ungelöst bleibende Salz wurde zähe, färbte sich gelblich, selbst das aus heißer weingeistiger Lösung bei ihrem Erkalten ausscheidende wurde zähe, haftete harzig an den Gefäßwandungen. Aber nach dem Trocknen neben Schwefelsäure war es weiß, zerreiblich, haftete leicht am Pistill. Während das zuerst gefällte Baryumsalz auch nach Umkrystallisieren aus Weingeist reines ölsaures Baryum nicht war, waren die später gefällten und aus Weingeist umkrystallisierten reines ölsaures Baryum:

$$0,3516 \text{ g} = 0,119 \text{ g BaSO}_4 = 19,9 \text{ Proz. Ba};$$

$$0,2516 \text{ g} = 0,0851 \text{ g BaSO}_4 = 19,53 \text{ Proz. Ba.}$$

Ölsaures Baryum verlangt 19,6 Proz. Ba.

Dieses erhaltene ölsaure Baryum ballte schon in lauwarmem Wasser zusammen, schmolz in siedendem, gab beim Erwärmen eine zähe, gelblich weiße Masse, die in der Kälte fest, zerreiblich wurde, an der Luft wieder erweichte und feucht wurde. Das sind Eigenschaften des ölsauren Baryums, welche schon Gottlieb⁴⁾ angegeben hat. Hinzuzufügen wäre, daß reines ölsaures Baryum, ohne vorher getrocknet zu sein, bei längerem Auswaschen selbst mit kaltem Wasser allmähig etwas Baryum verliert, dabei gelblich, auch wohl zähe wird, darnach schwer zu trocknen ist. Das Waschwasser ist fortdauernd baryumhaltig. Wurden die zu verschiedenen Malen aus kalten wässrigen Lösungen von ölsaurem Ammonium mit Baryumchlorid gefällten weißen, flockigen Baryumsalze längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen, dann neben Schwefelsäure getrocknet, so enthielten sie anstatt 19,6 Proz. zwischen 16,2—15,78 Proz. Baryum, im Mittel 16,04 Proz., also für ölsaures Baryum um 3,6 Proz. zu wenig Baryum.

Wird dagegen gefälltes ölsaures Baryum statt mit Wasser mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, so zersetzt es sich nicht. Aus Bilsensamenöl gewonnenes ölsaures Baryum wurde mit verdünnter Weinsäurelösung im Wasserbade zersetzt. Es schied sich Baryumtartrat aus, die aufschwimmende Oelsäure wurde abgehoben, erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem warmen Wasser wiederholt durchgeschüttelt, darauf mit überschüssiger Ammoniaklösung gelinde erwärmt und gelöst. Auch diese Lösung war schwer durch Filtrieren zu klären, dies gelang erst nach Mischen mit wenig

⁴⁾ Annalen der Chemie u. Pharmazie 57, 41.

Weingeist und Schütteln der Mischung. Aus dieser Lösung schied Baryumchlorid nach starkem Verdünnen mit Wasser sehr weißes Baryumsalz aus, das abfiltriert und lange mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, nach Trocknen neben Schwefelsäure sich als reines ölsaures Baryum erwies:

$$0,3795 \text{ g} = 0,1251 \text{ g Ba SO}_4, = 19,38 \text{ Proz. Ba :}$$

ölsaures Baryum verlangt 19,6 Proz. Ba.

Es ist meiner Erfahrung nach besser, ölsaures Blei aus Bleipflaster mit Aether auszuziehen, als dazu 65° warmen Weingeist von 0,82 spez. Gew. zu verwenden, denn in letzterem löst es sich weit schwerer als in ersterem. Dem Rückstande, welcher beim Behandeln des aus Bilsensamenöl dargestellten Bleipflasters mit Weingeist ungelöst geblieben war, entzog Aether noch beträchtliche Mengen ölsauren Bleis. Aus dem darnach noch ungelöst gebliebenen Teil, in welchem etwas palmitinsaures Blei sein mußte, wurde Palmitinsäure abgeschieden: Er wurde mit heißem Wasser und Salzsäure zerlegt, die aufschwimmende geschmolzene Säure abgehoben, mit heißem Wasser gewaschen, vollständig entbleiet in heißem Weingeist gelöst, die Lösung konzentriert; es schied sich bei ihrem Erkalten weiße Palmitinsäure in kleinen, schuppigen, zu Drusen vereinigten Krystallen aus, die bei 59° zu erweichen begannen, bei 62° schmolzen.

Die verhältnismäßig geringe Menge Palmitin, welche nach vorstehender Untersuchung neben vielem Olein im Bilsensamenöl enthalten ist, ist nicht etwa ein Glycerid der Daturinsäure, welche von E. Gerard¹⁾ aus dem Oele von *Datura Stramonium* abgeschieden ist. Da *Hyoscyamus* und *Datura* einer Pflanzentamilie angehören, wäre das nicht unwahrscheinlich, aber es ist nicht der Fall. Daturinsäure soll der Margarinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$ entsprechend zusammengesetzt sein und bei 55° schmelzen. Die aus Bilsensamenöl gewonnene feste Säure dagegen erweicht erst bei 58°, schmilzt dann bei 62°, und ist nicht nur nach ihrem höheren Schmelzpunkt von Daturinsäure verschieden, sondern auch in ihrer Zusammensetzung, die mit der der Palmitinsäure am besten übereinstimmt:

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [6]. 27, 549.

0, 1314 g neben Schwefelsäure getrockneter fester Säure aus Bilsensamenöl gaben 0,3577 g CO_2 und 0,1428 g H_2O , = 74,24 Proz. C und 12,07 Proz. H.

Palmitinsäure verlangt 75,0 Proz. C und 12,5 Proz. H.

Daturinsäure verlangt 75,55 Proz. C und 12,59 Proz. H.

Die verhältnismässig grosse Menge Olein im Bilsensamenöl ist kein Glycerid der Leinölsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$, das in trocknenden Oelen vorkommt. Allerdings wird Bilsensamenöl, wenn es auf einer Glasscheibe in dünner Schicht der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei $40-50^\circ$ ausgesetzt wird, allmählig zähe, giebt zuletzt eine leimähnliche, schneidbare Masse, wird aber nicht ganz hart; es ist deshalb meines Erachtens kein eigentlich trocknendes Oel, zumal es auch beim Einwirken von salpetriger Säure grösstenteils in festes, weisses Elaidin übergeht, das aus Leinölsäureglycerid enthaltenden Oelen nicht entsteht. Dann enthält auch das Baryumsalz der aus Bilsensamenöl gewonnenen Oelsäure nach vier verschiedenen Bestimmungen 19,38—19,9, im Durchschnitt 19,66 Proz. Baryum, was 19,6 Proz. des ölsauren Baryums entspricht, während leinölsaures Baryum 21,44 Proz. Baryum verlangt. Ebenso ist das Olein des Bilsensamenöls kein Glycerid der Ricinölsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$, da deren Baryumsalz 18,74 Proz. Baryum enthält.

Ich habe auch die Hübl'sche Zahl, auch die Gantter'sche Zahl für das Bilsensamenöl bestimmt. Im Durchschnitt von sechs Bestimmungen wurde nach Hübl's Methode bei gefundenen Grenzwerten von 154,5—157,6 für das Oel 156,25 als Jodzahl gefunden. Das ist fast die Jodzahl für Leinöl, welche Hübl bei Grenzwerten von 156—160 zu 158 bestimmt hat. Doch ist das Bilsensamenöl kein eigentlich trocknendes Oel wie Leinöl. Im Durchschnitt von sechs Bestimmungen wurde nach Gantter's Methode²⁾ bei gefundenen Grenzwerten von 60,44—66,94 für das Oel 64,48 als Jodzahl gefunden. Das ist nicht die Hälfte der nach Hübl's Methode bestimmten Jodzahl. Die nach Gantter's Methode bestimmten Grenzwerte liegen zwar weiter auseinander als die nach Hübl's Methode bestimmten, die nach beiden Methoden gewonnenen Durchschnittszahlen stehen aber ziemlich im Verhältnis von 5:2. Die Verschiedenheit der Jodzahlen lässt sich meines Erachtens nur daraus

²⁾ Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 32, 181.

erklären, daß bei Bestimmung der Jodzahl nach Hübl's Methode bei Gegenwart von freiem Jod auch das Quecksilberchlorid an der Reaktion auf ungesättigte Fettsäuren und ihre Glyceride teilnimmt, daß nicht nur Jod-, sondern auch Chlor-Additionsprodukte der Fettsäuren entstehen, also bei der Reaktion ein Teil des angewandten Jods sich mit den Fettsäuren, ein anderer mit dem Quecksilber verbindet, welches Chlor an die Fettsäuren abgegeben hat. Nach Gantter's Methode wird nur Jod von den Fettsäuren aufgenommen, denn Quecksilberchlorid wird dabei gar nicht verwendet. Die Menge des Jods, welche von ungesättigten Fettsäuren und ihren Glyceriden wirklich aufgenommen wird, ergibt sich meines Erachtens aus der Gantter'schen Zahl, aber es können sowohl diese wie die Hübl'sche Zahl dazu dienen, die Menge der ungesättigten Fettsäuren oder ihrer Glyceride in Fetten relativ zu bestimmen.

Greifswald, den 14. Februar 1894.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

50. Ueber das Canadin,

ein drittes Alkaloid des Rhizoms von *Hydrastis canadensis*.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 10. I. 1894.)

Von den Alkaloiden des Rhizoms von *Hydrastis canadensis* sind bisher nur das Berberin und das Hydrastin genauer studiert worden, wogegen über die übrigen alkaloidartigen Bestandteile dieser officinellen Droge, speziell über das sogenannte Xanthopuccin (Canadin), wie aus Nachstehendem hervorgeht, keinerlei positive Angaben vorliegen. Nach den spärlichen Notizen, welche sich in der Literatur über die Nebenalkaloide des Hydrastisrhizoms finden, muß es sogar zweifelhaft erscheinen, ob in demselben neben Berberin und Hydrastin überhaupt noch weitere Basen vorhanden sind.

Die ersten Angaben über ein drittes Hydrastisalkaloid machte im Jahre 1873 A. K. Hale,¹⁾ nachdem es ihm gelungen war aus den Mutterlaugen von der Hydrastindarstellung einen Körper zu isolieren,

¹⁾ Jahresb. d. Pharmaz. 1875, 123.