

Bei Muster a) waren somit von der Gesamtmenge 54,7 % frei und 45,3 % gebunden; bei Muster b) 35,8 % frei und 64,2 % gebunden.

Von den 3 Fluidextrakten enthielt

	a)	b)	c)
freies Hydrastin	1,065 %	1,62 %	1,17 %
gebund. "	0,855 "	1,35 "	1,185 "
gesamt. "	1,92 %	2,97 %	2,355 %

Von der Gesamtmenge waren bei

a) 55,5 % frei und 44,5 % gebunden.

b) 54,55 " " 45,45 " "

c) 49,68 " " 50,32 " "

Wie hieraus ersichtlich, steht die Menge des freien zu der des gebundenen Hydrastins in keinem bestimmten Verhältnis; ersteres beträgt zuweilen mehr als die Hälfte des überhaupt vorhandenen Alkaloids. Die kleinen Mengen desselben, welche sich bei längerer Aufbewahrung des Fluidextrakts in diesem abscheiden, sind verhältnismässig sehr unbedeutend, wenn man die geringe Löslichkeit des freien Hydrastins in verdünntem Weingeist (1 : 220) bedenkt. Vermutlich wird das Hydrastin durch gewisse Extraktivstoffe in Lösung gehalten, wie solche ja auch mitunter die Krystallisation sonst gut krystallisierender Körper verhindern, selbst wenn sie dieselben nur in geringer Menge begleiten.

3. Ausscheidungen in Extr. fluid. Hydrastis.

Von O. Linde.

Bei längerer Aufbewahrung des Hydrastisfluidextraktes bilden sich in demselben Niederschläge von hellgelber bis brauner Farbe und meistens körniger Beschaffenheit.

E. Schmidt machte schon 1888 auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Köln die Mitteilung, dass diese Niederschläge, welche bis dahin wohl in der Regel für Berberin oder eine Berberinverbindung gehalten worden seien, Phytosterin enthielten (Pharm. Ztg. 1888, pag. 572). E. Schmidt¹⁾ erwähnt weiterhin, dass das im Hydrastisrhizom enthaltene Phytosterin sich neben Berberin und Berberinsalzen sowie Fett und Harz bei längerer Aufbewahrung des Fluidextraktes als schmieriger, bisweilen auch mehr harzartiger

¹⁾ Diese Zeitschrift 1890, 72.

oder pulveriger Bodensatz abscheide; er erhielt das Phytosterin durch Umkrystallisieren der mit Wasser ausgewaschenen Massen aus Eisessig und Alkohol und durch weitere Reinigung schliesslich in Gestalt von farblosen, glänzenden bei 133° schmelzenden Blättchen. In neuerer Zeit untersuchte F. Loebner¹⁾ einen solchen aus Extr. fluid. Hydrastis gesammelten Niederschlag; derselbe löste sich in Chloroform vollständig und in schwach salzsäurehaltigem Wasser bis auf einen Rückstand von ca. 2%, welcher als unreines Phytosterin angesprochen wurde; der grösste Teil des Niederschlages war nach Loebner fast reines Berberin, wogegen Hydrastin und Canadin kaum nachweisbar waren.

Im Laufe der letzten Jahre hatte ich Gelegenheit, aus drei verschiedenen Posten selbstbereiteten Hydrastisfluidextrakts die darin bei der Lagerung in einem kühlen Raume abgesonderten Niederschläge zu sammeln, um sie einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Sie unterschieden sich schon äusserlich ganz wesentlich; zwei davon waren körnig und von brauner Farbe, der dritte pulverig und dunkelgelb. In heissem 96%igen Alkohol lösten sie sich nahezu vollständig auf. Die filtrierte, intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit lieferte, mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure versetzt, nach einiger Zeit gelbe Krystalle. Eine wässrige Lösung der letzteren zeigte nach dem Mischen mit konzentrierter Schwefelsäure beim Ueberschichten mit Chlorwasser eine rote Zone an der Berührungsstelle; gelbes Schwefelammonium bewirkte in der Lösung einen braunroten Niederschlag. Die Krystalle bestanden demnach aus Berberinsulfat.

Um die Abscheidungen auf etwaigen Hydrastingehalt zu prüfen, kochte ich sie nach dem Zerreiben mit schwach salzsäurehaltigem Wasser aus, filtrierte und gab zu dem Filtrat Ammoniak im Ueberschuss; es entstand ein weisslicher Niederschlag. Derselbe wurde nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Schwefelsäure gelöst und hierzu Kaliumpermanganatlösung gegeben, solange selbige entfärbt wurde. Die Flüssigkeit zeigte alsdann blaue Fluorescenz. Somit war auch Hydrastin nachgewiesen.

Es schien mir nun angezeigt, die in den Abscheidungen enthaltenen beiden Alkaloide auch quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden je 2 g der zerriebenen Niederschläge durch Erwärmen mit 96% Weingeist in Lösung gebracht; nach dem Erkalten filtrierte ich die Flüssigkeit, wusch das Filter mit Weingeist nach und ergänzte das Filtrat damit zu 100 ccm.

Zur Bestimmung des Berberins wandte ich das in der Pharm. Zentralhalle 1895, pag. 354 angegebene Verfahren an. 20 ccm obigen

1) Apoth.-Ztg. 1897, pag. 269.

Filtrats, entsprechend 0,4 g des Niederschlags, wurden in einem Kölbchen mit 1 g verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) und 5 g verd. Salzsäure (1 + 1) gemischt und 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Den aus-
geschiedenen Krystallbrei sammelte ich auf einem in getrocknetem Zu-
stande (100°) gewogenen Filter, wusch mit 50 ccm schwach salzsäure-
haltigen Wassers nach, trocknete bei 100° bis zum konstanten Gewicht
und wog. Das auf diese Weise erhaltene saure Berberinsulfat war so
gut wie chemisch rein; 100 Teile desselben entsprechen nach der Formel
 $C^{20}H^{17}NO^4 \cdot H^3SO^4$ 77,36 Teilen reinen Berberins. Aus den drei ver-
schiedenen Mustern erhielt ich:

I.	0,138	Berberinsulfat	= 0,107	= 26,7 %	Berberin,
II.	0,115	"	= 0,089	= 22,24 %	"
III.	0,126	"	= 0,0975	= 24,37 %	"

Was die quantitative Bestimmung des Hydrastins anbelangt,
so wurden weitere 20 ccm obiger Lösung im Dampfbade bis zu Sirup-
dicke eingengt, mit Hilfe von ein wenig Wasser in einen Schüttel-
zylinder (100 ccm Inhalt) gespült, damit zu 10 ccm ergänzt und weiter
nach dem für Extr. fluid. Hydrastis in Pharm. Zentralhalle 1895, pag. 353
angegebenen Verfahren behandelt. Gefunden wurde bei:

I.	0,018	= 4,5 %	Hydrastin,
II.	0,0885	= 22,1 %	"
III.	0,150	= 37,5 %	"

Um vorhandenes Phytosterin zu isolieren, mischte ich 5,0 des
Musters I mit 30,0 Seesand, feuchtete das Gemisch mit konz. Salz-
säure an, trocknete und zog es im Soxhletschen Extraktionsapparat
6 Stunden mit Aether aus; der Auszug wurde vom Aether befreit,
mit alkoholischer Natronlauge im Wasserbade verseift, mit 10,0 See-
sand eingetrocknet und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Ab-
destillieren des Chloroforms hinterblieb 0,063 Rohphytosterin, welches
noch Spuren Seife und Hydrastin enthielt. Die erhaltene Menge Roh-
phytosterin, 1,26%, erschien mir zu gering, weshalb ich den Versuch
mit 10,0 desselben Niederschlags wiederholte, indem ich an Stelle des
Seesandes grobes Bimsteinpulver und zum Extrahieren der verseiften
Substanz statt Chloroform Aether verwendete. Hierbei wurden nur
0,091 = 0,91% Phytosterin erhalten, welches zwar noch nicht chemisch
rein war, jedoch die charakteristischen Reaktionen gab, nämlich:

a) nach Liebermann: Eine kalt gehaltene Lösung des Körpers
in Essigsäureanhydrid wurde bei vorsichtigem Zusatz von konz. Schwefel-
säure zuerst rot, dann blau, dann grün;

b) nach Hesse: Wurden einige cgr der Substanz in 2 ccm
Chloroform gelöst und mit 2 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76
geschüttelt, so färbte sich die Chloroformschicht rot.

Von den Mustern II und III stand mir nicht mehr soviel zu Gebote, dass es lohnend erschienen hätte, das Phytosterin daraus zu isolieren.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, sind die Niederschläge im Hydrastisfluidextrakt verschieden zusammengesetzt. Hauptsächlich bestehen sie aus Berberin und Hydrastin, während Phytosterin nur in geringer Menge darin enthalten ist. Auffällig erscheint die Thatsache, dass sich Hydrastin aus dem Fluidextrakt abscheidet. Die Salze dieses Alkaloids sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, während das reine Alkaloid zur Lösung etwa 120 Teile Alkohol von 96% und 220 Teile Spir. dilut. braucht. Jedenfalls ist das Hydrastin, mindestens teilweise, in freiem Zustande in dem Fluidextrakt vorhanden, sonst könnte eine Abscheidung desselben wohl kaum stattfinden.

Laboratorium für angewandte Chemie der Universität
Erlangen.

Ueber die Löslichkeit des Coniins in Schwefelkohlenstoff.

Von H. Melzer.

(Eingegangen den 17. XII. 1898.)

Hinsichtlich der Löslichkeit des Coniins in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln hat sich bei Beschreibung der Eigenschaften dieses Alkaloides in den Lehrbüchern — speziell in denen, die das forensisch-chemische Gebiet behandeln — eine Angabe geltend gemacht, welche durchaus nicht den Thatsachen entspricht.

Es heisst darin, dass Coniin „wenig“ in Schwefelkohlenstoff löslich sei.

Diese Angabe rührt von Blyth¹⁾ her, welcher in einer Arbeit „über die Zusammensetzung und Zersetzungsprodukte des Coniins“ über Darstellung und die näheren Eigenschaften dieses Alkaloides berichtet und in Bezug auf seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff bemerkt, dass es sich nur „wenig“ darin löse.

¹⁾ Annalen d. Chem. 70, 77.