

flüssig sich erhaltende Anhydrit isolirt in einem, seine Erhaltung sichernden Einschlusse.

An einem solchen Präparate lässt sich hübsch das krystallinische Erstarren (15°), sowie das wasserklare Wiederaufthauen beobachten.

Bei der Wirkung des Phosphorsäureanhydrid auf Schwefelsäureanhydrid entsteht eine beim Erkalten des Schwefelsäureanhydrid sich abscheidende, gut krystallisirte Verbindung, welche darin schwerer als meine früheren Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids löslich, dabei so zersetzbar ist, dass sie schon beim Siedepunkte des Schwefelsäureanhydrids zerfällt. Sie ist nach der Formel $P_2O_5 + 3SO_3$ zusammengesetzt. Specielle Angaben später.

667. O. Hesse: Zur Kenntniss der Alkaloïde der Berberideen.

(Eingegangen am 18. December.)

Die Mittheilung, welche E. Schmidt in einer der Sitzungen der pharmaceutischen Section der Naturforscherversammlung in Berlin über Oxyacanthin machte, veranlasst mich, einen Bericht über meine Untersuchung des Oxyacanthins und eines Begleiters desselben in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, den ich Berbamin genannt habe, nachstehend zu geben.

Das Berberin wird in der Berberiswurzel mindestens von vier Alkaloïden begleitet; wird die Mutterlauge vom salzsauren Berberin mit Soda niedergeschlagen, so fällt ein dunkelgefärbter Niederschlag aus, der, wie schon Wacker¹⁾ zeigte, an Aether Oxyacanthin abgiebt. Letzteres ist jedoch nicht das einzige Alkaloid, welches gelöst wird, sondern es sind deren mindestens drei, während ein braungefärbtes, amorphes Alkaloïd ungelöst bleibt. Die im Aether gelöste Partie habe ich zunächst in Essigsäure gelöst und diese Lösung mit Glaubersalz vermischt, wodurch das Oxyacanthin als Sulfat in seiner Hauptmenge zur Abscheidung gelangte. Aus der Mutterlauge des Sulfats wurden die in derselben noch enthaltenen Alkaloïde in ähnlicher Weise, wie vorhin angegeben, dargestellt, an Essigsäure gebunden und die jetzt an Volumen bedeutend geringere Lösung ebenfalls mit Glaubersalz ausgefällt, wodurch noch eine kleine Menge Oxyacanthinsulfat erhalten wurde. Aus der jetzt resultirenden Mutterlauge wurde nun durch Zusatz von salpetersaurem Natrium des Berbaminnitrat gefällt, in dessen Mutterlauge noch eine basische Partie ge-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1861 S. 321.

$p = 4$, $t = 15^\circ$ (α)_D = + 131.6°. In Alkalien löst es sich sehr wenig; diesen Lösungen lässt es sich durch Aether vollständig entziehen. Concentrirte Salpetersäure löst es bräunlichgelb, concentrirte reine oder Molybdänsäure haltige Schwefelsäure farblos; jedoch werden letztere Lösungen später gelblich und beim Erhitzen braungelb. Aus Jodsäure scheidet es Jod ab und gleicht somit in diesem Punkte dem Morphin. Kaliumpermanganat giebt bei Anwendung des Chlorhydrats unter sofortiger Abscheidung eines braunen Manganniederschlags schliesslich viel Kohlensäure; beim Verdunsten der vom Niederschlag abfiltrirten Lösung hinterbleibt ein brauner, zäher Rückstand, der weder für sich, noch nach dem Zufügen von Säure oder Alkali, an Aether etwas abgiebt.

Das Oxyacanthin giebt mit den Säuren meist recht gut krystallisirende Salze, die, soweit bis jetzt untersucht, bei 100° wasserfrei werden.

Das salzsaure Oxyacanthin, $C_{18}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, welche bei $p = 2$, $t = 15^\circ$ in wässriger Lösung (α)_D = + 163.6° zeigen. Seine concentrirte, heisse, wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid grün, sie entfärbt sich aber wieder in dem Maasse als das Salz auskrystallisirt. Mit jodsaurem Kalium giebt diese Lösung sofort dichte Abscheidung von Jod. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

	Berechnet		Gefunden		
für $C_{18}H_{19}NO_3 \cdot HCl$	für $C_{18}H_{19}NO_3 \cdot HCl$	für $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl$			
C	64.76	65.55	64.54	64.58	64.48 pCt.
H	5.99	6.38	6.37	6.45	6.43 »

Das lufttrockne Salz gab ferner bei 100° 9.43 pCt. H₂O und dann 9.29 pCt. Cl entsprechend der Formel $C_{18}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$, welche 9.74 pCt H₂O und 9.36 pCt Cl verlangt.

Das Chloroplatinat, ein flockiger, gelber Niederschlag, ist nach $(C_{18}H_{19}NO_3)_2 \cdot PtCl_6 \cdot H_2 + 5H_2O$ zusammengesetzt (ber. 17.80 Pt und 8.21 H₂O; gef. 7.70—7.75—8.09 H₂O und 17.61—17.57 Pt).

Das salpetersaure Oxyacanthin, $C_{18}H_{19}NO_3 \cdot NO_3H + 2H_2O$, krystallisirt in farblosen Nadeln, das neutrale Sulfat theils in kleinen Prismen $(C_{18}H_{19}NO_3)_2 \cdot SO_4H_2 + 6H_2O$, theils in mikroskopischen Blättchen, welche nur 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Wird Oxyacanthin mit Kalihydrat und etwas Wasser erhitzt, so schmilzt es bald zu einer braunen Masse, die auf der Kalischmelze schwimmt. Diese Masse löst sich nun sehr leicht in Wasser; sie ist die Kaliumverbindung des β -Oxyacanthins. In letzteres geht das Alkaloïd schon über, wenn dessen alkoholische Lösung mit Alkali oder Barythydrat erwärmt wird; in gleicher Weise erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen der Benzollösung mit Alkalilösung, wobei

sämmtliches Alkaloïd in die letztere Lösung übergeht. Diese Umwandlung erfolgt selbst bei gewöhnlicher Temperatur; man hat nur nöthig, das Alkaloïd mit etwas Alkohol zu übergiessen und dazu etwas Kali- oder Natronlauge zu bringen, welche alsbald das Alkaloïd lösen. Diesen basischen Lösungen lässt sich nun mit Aether kein Oxyacanthin, kein Alkaloïd, entziehen; Natronlauge erzeugt in der Natronlösung einen harzigen Niederschlag der Natriumverbindung, die sich auf Zusatz von Wasser wieder löst. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen voluminösen, flockigen Niederschlag, der sich sowohl in Natronlauge wie in überschüssiger Säure löst; Salmiak einen ähnlichen Niederschlag, der sich ebenfalls in Natronlauge wie in Salzsäure löst. Diese Fällung mit Salzsäure und Lösung mit Natronlauge kann man beliebig oft wiederholen, ohne ein anderes Resultat dabei zu erhalten; demnach ist die neue Form des Oxyacanthins, also das β -Oxyacanthin, wie ich dieselbe genannt habe, beständig. Diese Beständigkeit war für mich die Ursache, dass ich das β -Oxyacanthin l. c. als ein besonderes Alkaloïd ansprach; diese Annahme hat sich indess in der Folge nicht als richtig erwiesen. Wird nämlich die alkalische nicht zu verdünnte Lösung des β -Oxyacanthins mit Salzsäure übersättigt, so bilden sich alsbald Krystalle, allein diese Krystalle sind nicht salzsaures β -Oxyacanthin, wie man nach allem annehmen könnte, sondern salzsaures Oxyacanthin. Wahrscheinlich nimmt das Oxyacanthin bei seinem Uebergang in β -Oxyacanthin 1 Molekül Wasser auf, das es, wenn dieses an Salzsäure gebunden wird, bei der Krystallisation des Salzes wieder verliert. Auch wenn die Lösung der Natriumverbindung mit Salmiak vermischt wird, so ist der hierbei sich bildende Niederschlag noch β -Oxyacanthin; allein wenn dieser Niederschlag an der Luft getrocknet wird, so verwandelt sich die Substanz allmählich in Oxyacanthin.

Das Oxyacanthin ähnelt in dieser Beziehung dem Narcotin; der Unterschied ist nur der, dass bei der alkalischen Narcotinlösung auf Zusatz von Säuren sofort die Base ausfällt.

Was das zweite ätherlösliche Berberisalkaloïd, das Berbamin betrifft, so wird dasselbe aus der Lösung des Nitrates durch Ammoniak als ein flockig werdender, krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen Blättchen, welche nach $C_{18}H_{19}NO_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind:

	Berechnet	Gefunden		
H_2O	10.81	10.91	10.57	10.59 pCt.
für $C_{18}H_{19}NO_3$ (bei 100%)				
C	72.72	72.04	72.60	›
H	6.39	6.38	6.63	›

Das Berbamin löst sich ziemlich leicht in Aether und scheidet sich daraus in weissen, warzenförmigen Gebilden aus. Wasserfrei

schmilzt es bei 156°. Seine Auflösung in Säuren giebt auf Zusatz von Ammoniak oder Soda weisse, flockige, bald krystallinisch werdende Niederschläge. Seine Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und sind krystallisirbar. Das salzsaure Salz bildet beispielsweise kleine Blättchen, das Nitrat Nadeln etc. Das Chloroplatinat ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher sich wenig in kaltem Wasser löst und nach $(C_{18}H_{19}NO_3)_2$, $PtCl_6H_2$ (bei 100°) zusammengesetzt ist:

	Berechnet	Gefunden	
C	43.04	43.01	— pCt.
H	3.98	4.30	— »
Pt	19.39	19.15	19.08 »

Das Platinsalz enthält Krystallwasser, dessen Menge zwischen 5 bis 6 Mol. beträgt. Die Entscheidung dieses Punktes muss ich wegen anderweitiger Untersuchungen auf später verschieben. Ebenso gedenke ich die Untersuchung des Oxyacanthins weiter zu führen und dann später über beide Alkaloïde an einem andern Orte ausführlich zu berichten.

668. C. Loring Jackson und Arthur M. Comey: Ueber die Einwirkung des Fluorsiliciums auf organische Basen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. December.)

Die Einwirkung des Fluorsiliciums auf organische Substanzen ist bis jetzt sehr wenig studirt worden. Ueber diesen Gegenstand liegen keine Mittheilungen vor, mit Ausnahme derer von Laurent und Delbos¹⁾, W. Knop²⁾ und Klippert³⁾. In der Hoffnung, interessante Resultate durch Arbeit in diesem Gebiete zu erzielen, haben wir diese Untersuchung angefangen und zunächst die Producte der Einwirkung des Fluorsiliciums auf Anilin studirt. Diese Substanz ist schon von Laurent und Delbos dargestellt worden, aber ihre Analysen haben keine zufriedenstellenden Zahlen gegeben. Sie ist

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 22, 101.

²⁾ Jahresb. 1858, 146; 1862, 585. Auch A. Vogel jr., N. Rep. Pharm. IX, 291 und A. Wuth, Jahresb. 1858, 146.

³⁾ Diese Berichte VIII, 713.