

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

591. Heinzerling, Chr. Abriss der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Cassel und Berlin 1888.
592. Weyl, Th. Die Theerfarben mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit und Gesetzgebung hygienisch und forensisch-hygienisch untersucht. 1 Lfg. Berlin 1888.
593. Вагнера, Е. **Къ Реакціи Окисленія Неопредѣльныхъ Углеродистыхъ Соединеній.** Варшава 1888.
594. Clarko, Fr. W. The constants of nature. Part I. A table of specific gravity for solids and liquids. Washington 1888.
421. Emmons, Samuel Franklin. Geology and mining industry of Leadville, Colorado. With atlas. (Monographs of United States Geological Survey, Vol. XII.) Washington 1886.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

602. K. Fragner: Ein neues Alkaloïd »Imperialin«.

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Kaiserkrone, *Frittilaria* oder *Corronaria imperialis*, ist eine der vielen Pflanzen, die einst in der Medicin gebraucht wurden, und deren Inhalt chemisch noch nicht untersucht worden ist.

Schon in den alten botanischen Werken wird angegeben, dass alle Theile und besonders die Zwiebeln dieser Pflanze heftig giftig sind und dass ihre Wirkung der der *Scilla maritima* ähnlich ist.

Bis jetzt war nur die Stärke theilweise studirt und findet man die diesbezügliche Abhandlung in der Zeitschrift *Lotos* V Jahrg. 1855.

Basset empfahl der Pariser Academie (*Comptes Rendus* T. 37 1853) die Verwendung der Stärke der Kaiserkronezwiebel als Ersatz der Kartoffelstärke.

Der scharfe bittere Geschmack, die bekannte Giftigkeit der Zwiebel und die Thatsache, dass die Pflanzen der Familie *Liliaceae* Alkaloïde enthalten, bewogen mich das Studium des Zwiebelinhaltes eben in dieser Richtung zu beginnen.

Es wurden 2350 Zwiebeln verarbeitet. Die zerstoßenen Zwiebeln wurden mit 60 procentigem heissem Alkohol wiederholt ausgezogen und ausgepresst. Die gesammelten Flüssigkeiten wurden filtrirt und bis zur Syrupconsistenz abgedampft. Der Syrup wurde dann mit starkem Alkohol behandelt, wobei viele Substanzen (Eiweissstoffe u. s. w.) gefällt wurden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und mit kohlenurem Natron neutralisirt. Hierbei entstand ein voluminöser, flockiger, gelblicher Niederschlag, der in Chloroform vollständig löslich war.

Zur Entfernung der den Niederschlag stark verfärbenden Stoffe versuchte man die Behandlung der Lösungen mit Spodium, jedoch ohne besonderen Erfolg und mit grossem Verluste an Alkaloid, das durch das Spodium in grossen Mengen zurückgehalten wurde.

Hierauf wurde der Farbstoff durch mehrmaliges Ausschütteln mit durch Weinsäure angesäuertem Wasser, Fällen des Alkaloids durch kohlenurem Natron und Ausschütteln mit Chloroform, endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol entfernt.

Da diese Methode etwas lang ist, versuchte man eine andere, die sich zur Erzeugung grösserer Quantitäten besser eignet.

Die zerstoßenen Zwiebeln wurden mit Kalk zerrieben und das Gemenge am Wasserbade vollständig ausgetrocknet; hierauf mit heissem Chloroform wiederholt ausgezogen. Die Lösungen wurden mit durch Weinsäure angesäuertem Wasser durchgeschüttelt, das Alkaloid aus den concentrirten Lösungen mit kohlenurem Natron gefällt, der Niederschlag mittelst Wasserluftpumpe von der Flüssigkeit befreit und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhält man ein vollständig farbloses Präparat.

Die Ausbeute beträgt 0.08—0.12 pCt.

Das Alkaloid krystallisirt in kurzen, farblosen Nadeln, ist in Wasser nur sehr wenig löslich, in Alkohol, besonders im heissen, löslich, weniger in Aether, Benzol, Petroläther und Amylalkohol, sehr leicht löslich in Chloroform. Die Lösungen schmecken bitter.

Bei 240° wird es gelb, bei 248° braun und bei 254° schmilzt es vollkommen.

Die Elementaranalysen (mittelst Bleichromat und vorgelegtem Bleisuperoxyd durchgeführt) ergaben:

	Gefunden					Theorie
	I.	II.	III.	IV.	V.	für C ₃₅ H ₆₀ NO ₄
C	74.5	75.3	75.6	—	—	75.28 pCt.
H	10.8	11.11	11.14	—	—	10.75 >
N	—	—	—	2.6	2.3	2.50 >
O	—	—	—	—	—	11.47 >
						100.00 pCt.

Nach diesen Resultaten gebührt dem Alkaloïd die Formel $C_{35}H_{60}NO_4$ und ist es nach der Zusammensetzung sowie auch nach den weiter unten angeführten Reactionen ein neues Alkaloïd.

Nach dem Namen der Pflanze *Frittilaria imperialis* wäre die Benennung »Imperialin« angezeigt.

Das Imperialin dreht die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes nach links. Eine Lösung in Chloroform, die in 100 g (mit allen Correcturen berechnet) 5.262 g der activen Substanz enthält, dreht in einer 200 mm langen Röhre des Lippich'schen Apparates bei Natriumlicht um $\alpha = -5.45^\circ$, woraus für $[\alpha]_D = -35.40^\circ$ resultirt.

Wird das Imperialin in einer alkoholischen Lösung von Salzsäure aufgelöst und stehen gelassen, so krystallisiren grosse, harte, milchige Krystalle aus, die nach der Analyse $C_{35}H_{60}NO_4HCl$ sind.

	Gefunden		Theorie
	I.	II.	
Cl	6.4	6.4	5.97 pCt.

Das Chlorhydrat ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und schmeckt sehr bitter.

Bei Zusatz von Aether zu einem Gemenge alkoholischer Lösungen vom Chlorhydrat des Imperialins und Platin- oder Goldchlorid entstehen gelbe ölige Tropfen, die beim Auswaschen mit Aether auf kurze Zeit erstarren, bald aber wieder schmierig werden. Werden diese schmierigen Massen in mit Salzsäure angesäuertem heissen Wasser gelöst und dann stehen gelassen, so scheidet sich ein gelbrothes Platinsalz oder gelbes Goldsalz aus, die bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $2 C_{35}H_{60}NO_4HCl + PtCl_4$
Pt	12.56	12.95 pCt.
	Gefunden	Berechnet für $C_{35}H_{60}NO_4HCl + AuCl_3$
Au	21.51	21.85 pCt.

Das Sulfat ist sehr hygroskopisch und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Das Oxalat krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen.

Die Lösungen der Salze geben mit den Reagentien für Alkaloïde folgende Niederschläge:

Mit einer Tanninlösung einen gelbgrauen, flockigen Niederschlag; mit Jodjodkaliumlösung einen amorphen, dunkelgelben; mit Kaliumquecksilberjodid einen flockigen, rothgelben; mit Kaliumwismuthjodid einen orangerothern; mit Kaliumkadmiumjodid einen weissen, flockigen; mit Kaliumbichromat einen gelben, krystallinischen; mit Pikrinsäure einen gelben, flockigen Niederschlag.

Charakteristische Reactionen.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das Imperialin schwach gelb. Mit Zucker verrieben und mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, färbt es sich zuerst gelbgrün, dann blassbraun, fleischfarben, kirschroth und nach längerem Stehen schmutzig dunkelviolett.

Mit Fröhde's Reagens färbt es sich schwach grüngelb. Mit Mandelin's Reagens olivengrün, dann rothbraun, — endlich dunkelbraun.

Mit Schwefelsäure zerrieben färbt es sich nach Zusatz eines Stückchens Salpeter oder chloresäuren Kalis orange-gelb, wenn früher erwärmt wurde, dunkelrothgelb.

Mit Salpetersäure erwärmt wird es gelb.

Mit Salzsäure entsteht eine starke Fluorescenz, beim Erwärmen eine braungrüne Färbung, die nach längerer Zeit in eine braunrothe übergeht. — Beim Erhitzen des Imperialins mit Salzsäure in verschlossenen Röhren wurde kein Druck wahrgenommen, es ist also die Abwesenheit der leicht abtrennbaren Methylgruppe erwiesen.

An den weiteren Versuchen betreffs der Zersetzungen des Imperialins mit anderen Substanzen wird gearbeitet, und wird über diese das nächstmal, zugleich mit den Resultaten der Analysen anderer — in der Zwiebel vorkommender Stoffe, wie Stärke, Harz, ätherisches Oel, Säuren u. s. w. — berichtet werden.

Die physiologische Wirkung des Imperialins äussert sich — soweit durch vorgenommene Versuche bewiesen wurde — am Herzen.

Zum Schlusse sage ich dem Hrn. Docenten Dr. Rayman für das freundliche Entgegenkommen und für die Unterstützung, die er mir während meines Aufenthaltes in seinem Laboratorium gewährt hat, meinen aufrichtigen Dank.
