

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1864. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1864.

In Commission bei G. Franz.

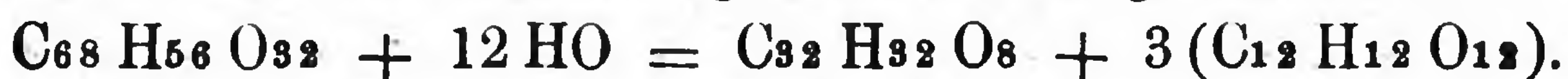
Kohlenstoff	53,60
Wasserstoff	8,75
Sauerstoff	16,02
Baryt	21,63
	100,00.

Die Formel $C_{32}H_{31}O_7$, BaO verlangt

Kohlenstoff	53,99
Wasserstoff	8,72
Sauerstoff	15,75
Baryt	21,54
	100,00.

Die bisher erhaltenen Resultate dieser Untersuchung dürften hienach auf folgende Thatsachen deuten:

Das Turpethin gehört, wie das Convolvulin, Jalapin und Scammonin zu den gepaarten Zuckerverbindungen, ist aber, obwohl es eine dem Jalapin und Scammonin gleiche Zusammensetzung besitzt, mit diesen Harzen nicht identisch, sondern denselben nur isomer, da es sich von ihnen, abgesehen von minder erheblichen Eigenthümlichkeiten, sowohl durch seine Unlöslichkeit in Aether, wie auch durch die abweichende Zusammensetzung seiner Derivate unterscheidet. Der Spaltungsprocess des Turpethins in Turpetholsäure und in Zucker lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Fernere Versuche, mit deren Anstellung ich zur Zeit beschäftigt bin, werden entscheiden, ob diese Anschauungsweise die richtige ist.

Derselbe gab

2) Beiträge zur Geschichte des Berberins.

Herr J. Dyson Perrins hat in einer im Journal of the Chemical Society, XV, 339, veröffentlichten Abhandlung über das Berberin auch die chemische Untersuchung dieses

wegen seines Vorkommens in verschiedenen Pflanzenfamilien besonders interessant gewordenen Körpers zu geben versucht. Aber ich bedauere, sagen zu müssen, dass sich hierin eine Unrichtigkeit eingeschlichen hat, welche in Berzelius' Jahresbericht ihren Ursprung hat, und welche ich mir schon darum zu berichtigen erlaube, weil sie auch von deutschen Journalen, welche Perrins' Abhandlung aufgenommen haben, unverändert wiedergegeben wurde. Es wird nämlich behauptet, dass das Berberin im Jahre 1835 von Buchner und Herberger in *Berberis vulgaris* entdeckt worden sei. Es ist allerdings wahr, dass Buchner (mein Vater) und Herberger, und zwar schon im Jahre 1830, in einer von ihnen publicirten Abhandlung ¹⁾ über die Berberizenwurzel den gelben Bitterstoff dieser Wurzel, welchen sie Berberin nannten, beschrieben, allein aus dieser Beschreibung ersieht man deutlich, dass ihnen die Darstellung des Berberins im reinen Zustande nicht viel besser gelungen war, als Brandes', welcher im Jahre 1825 eine Analyse derselben Wurzel unternommen hatte. ²⁾ Buchner und Herberger beschrieben das von ihnen dargestellte Berberin als eine extraktartige, hygroskopische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus der ganzen Beschreibung ist ersichtlich, dass sie das Berberin noch nicht im reinen Zustande erhalten hatten; dieser Stoff von damals war kaum mehr als ein gereinigtes weingeistiges Extrakt, welches sich zum jetzigen Berberin ungefähr verhält, wie ein gereinigtes Belladonnaextrakt zum krystallisirten Atropin.

Die Darstellung des Berberins im krystallisirten Zustande gelang erst drei Jahre später meinem Vater allein,

1) Chemische Abhandlung über die Berberizenwurzel; von Dr. J. A. Buchner und J. E. Herberger. Repertorium für die Pharmacie, XXXVI, 1.

2) Archiv der Pharmacie, XI, 29.

als er eine grössere Menge der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* mit kochendem Wasser auszog und das wässrige Extrakt mit heissem Alkohol behandelte.³⁾ Das auf diese Weise erhaltene und gehörig gereinigte Berberin wurde hierauf von meinem Vater und mir näher studirt und in einer im Jahre 1835 veröffentlichten Abhandlung beschrieben.⁴⁾ Diese Abhandlung ist mehr oder minder vollständig auch in mehrere andere Zeitschriften übergegangen, namentlich in Liebig's Annalen der Pharmacie, XXIV, 228. Berzelius berichtet von dieser Arbeit in seinem Jahresbericht von 1836 (XVI. Jahrgang) ebenfalls, indem er daselbst (S. 288 der deutschen Ausgabe) sonderbarer Weise sagt: „Buchner und Herberger haben das von ihnen entdeckte Berberin (Jahresb. 1833, p. 275) einer neuen und vollständigeren Untersuchung unterworfen, wobei es ihnen glückte, dasselbe rein zu erhalten.“ Dieser Irrthum ist denn auch von Herrn Perrins in seine sonst ausgezeichnete Abhandlung aufgenommen worden; er ist dadurch in denselben Fehler verfallen, wie mehrere andere Chemiker, welche die Geschichte ihrer Wissenschaft nicht aus den Quellen, sondern aus Jahresberichten oder anderen mehr oder minder mageren, das Wesen der Sache nicht selten entstellenden Auszügen zu schöpfen pflegen.

Aber ich muss mich hier selbst wegen eines Irrthumes anklagen, welchen ich bei meinem Studium des Berberins begangen habe, nämlich wegen des Irrthumes, damals die basische Natur des Berberins verkannt zu haben. Der Umstand, dass das Berberin ein Farbstoff ist, wegen dessen das

3) S. Repertorium für die Pharmacie, 2. Reihe, II, 3.

4) Ueber das Berberin in chemischer, medicinischer und technischer Beziehung; von A. Buchner, Vater und Sohn. Vorgelesen in der Sitzung der k. Akademie der Wissenschaften zu München am 9. Mai 1835. Repertorium für die Pharmacie, 2. Reihe, II, 1.

Wurzelholz des Berberizenstrauches sogar zum Gelbfärben des Leders benützt wird, liess in mir nicht den Gedanken aufkommen, dass dieser schöne Farbstoff, obgleich stickstoffhaltig, zu den Alkaloiden gehöre, weil zu jener Zeit ein farbiges, zum Färben der Gewebe dienliches Alkaloid etwas ungewöhnliches war. Auch die Eigenschaft des Berberins, ähnlich einigen anderen gelben Farbstoffen, durch Alkalien dunkler gefärbt zu werden, und dann beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeiten seine ursprüngliche reingelbe Farbe wieder anzunehmen, ferner seine Eigenschaft, durch einige Säuren, anstatt in einen löslicheren Zustand überzugehen, aus seiner Auflösung gefällt zu werden und auch mit mehreren Metallsalzen Niederschläge zu bilden — alles dieses lenkte mich leider von der Idee ab, dass das Berberin ein Alkaloid sein könnte.

Es wird allgemein behauptet, dass der basische Charakter des Berberins zuerst von Fleitmann erkannt worden sei, welcher im Jahre 1846 eine ausführliche Arbeit über das Berberin und seine Salze bekannt gemacht hat.⁵⁾ Ohne das Verdienst Fleitmann's, die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Berberins und seiner salzigen Verbindungen genauer kennen gelernt zu haben, als diess früher geschehen war, nur im Geringsten schmälern zu wollen, muss ich doch erwähnen, dass Herr Dr. G. Kemp aus Cambridge der Erste war, welcher die Eigenschaft des Berberins, mit Säuren Verbindungen einzugehen, wahrgenommen hat. Herr Kemp hat seine Beobachtungen hierüber im Jahre 1841 gemacht und über einige dieser krystallisirten Verbindungen eine kurze Notiz im Repertorium für die Pharmacie, 2. Reihe, XXIII, 118 veröffentlicht. Später wurden von diesem Chemiker das Platindoppelsalz und andere

5) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* LIX, 160.

Berberinsalze analysirt; diese Analysen stehen, wenn ich nicht irre, in der *Chemical Gazette* V. 5, S. 209.

Meine erste Analyse des Berberins, welche ich in der gemeinschaftlich mit meinem Vater veröffentlichten Abhandlung mitgetheilt habe, weicht bedeutend von den Analysen Fleitmann's und anderer Chemiker ab. Die Ursache dieser Differenz liegt zum Theil darin, dass, wie Fleitmann nachgewiesen hat, das früher für rein gehaltene Berberin kein freies, sondern salzsaures Berberin war. Ich habe mich seitdem auf das Bestimmteste überzeugt, dass das aus der Berberizenwurzelrinde durch kochendes Wasser ausgezogene und durch Auflösen in kochendem Alkohol gereinigte Berberin, auch wenn zu seiner Reinigung gar keine Salzsäure angewendet wurde, dennoch eine bedeutende Menge Salzsäure enthält. Allerdings kam bei der Darstellung einer grösseren Menge Berberins im Laboratorium meines Vaters, aus welchem auch das Untersuchungsmaterial Fleitmann's stammte, Salzsäure in so fern in das Spiel, als man damit das Berberin aus den letzten Mutterlaugen ausfällte, allein da ich das von mir auf Salzsäure untersuchte Berberin selbst dargestellt hatte, so konnte ich sicher sein, dass hierzu keine Salzsäure genommen worden war. Gleichwohl gab es, als es mit reinem Kalk geglüht und die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure aufgelöst worden war, mit Silberlösung einen bedeutenden Niederschlag von Chlorsilber. Es ist also erwiesen, dass das Berberin unmittelbar aus der Berberizenwurzelrinde mit alleiniger Anwendung von Wasser und Alkohol wenigstens theilweise als salzsaure Verbindung erhalten wird; entweder ist diese Verbindung in der Berberize schon gebildet vorhanden, oder sie bildet sich, wie Fleitmann vermuthet, durch wechselseitige Zersetzung von Chlorkalium ⁶⁾ oder Chlornatrium und organisch-saurem Berberin.

6) In der Asche eines kalt bereiteten wässrigen Auszuges der
[1864. I. 1.]

Ich habe indessen Ursache zu vermuthen, dass die aus der Berberizenwurzelrinde erhaltenen gelben Krystalle nicht, oder wenigstens nicht immer vollkommen salzsaures Berberin seien. Ich habe vor 21 Jahren, als ich mich in Liebig's Laboratorium in Giessen mit chemischen Untersuchungen beschäftigte, ein durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol scheinbar vollkommen gereinigtes Berberin mehrmals analysirt und immer mehr Kohlenstoff, als das reine salzsaure Berberin verlangt, aber weniger, als im freien Berberin enthalten ist, erhalten. Eine Chlorbestimmung wurde nicht vorgenommen, weil ich damals einen Salzsäuregehalt im Präparat nicht ahnte. Aber selbst die verschiedenen Krystallisationen eines und desselben Präparates waren nicht gleich zusammengesetzt; eine Krystallisation gab mir 63,11, eine zweite 64,29 und 64,33 und eine dritte sogar 65,55 und 65,68 pr. C. Kohlenstoff. Das salzsaure Berberin verlangt gegen 63 und das freie Berberin ein wenig über 67 Proc. Kohlenstoff. Die von mir beobachteten Schwankungen mögen zum Theil daher rühren, dass das salzsaure Berberin, wie Herr Perrins gefunden hat, bei längerem Erwärmen auf ungefähr 100° C. etwas zersetzt wird, wesshalb das salzsaure Salz zur Elementaranalyse nicht geeignet ist, und auch daher, dass das Reinigen der Berberinsalze durch Umkrystallisiren sehr schwierig ist. Allein die gefundenen Zahlen lassen mich auch vermuthen, dass ich es mit einem Gemenge von salzsaurem und freiem Berberin zu thun hatte.

Herr Perrins giebt an, dass die Herren Chevallier und Pelletan das Berberin zuerst beobachtet, dass sie es schon im Jahre 1826 aus *Xanthoxylum clava Herculis* erhalten und unter der Benennung *Xanthopikrit* sehr genau(?)

Berberizenwurzelrinde fand ich eine ziemlich bedeutende Menge von Chlorkalium.

beschrieben haben.⁷⁾ Diess ist richtig, allein dessenungeachtet wusste Niemand etwas von dem Vorkommen des Berberins in der genannten Pflanze, so lange nicht die Identität des Xanthopikrits und des Berberins nachgewiesen war, was erst in neuester Zeit von Herrn Perrins geschehen ist. Die Entdeckung, dass *Xanthoxylum* Berberin enthält, ist also eigentlich von Herrn Perrins und nicht von den Herren Chevallier und Pelletan gemacht worden. Wie dem auch sei, so viel ist gewiss, dass das Berberin aus der Pflanze, von welcher es seinen Namen hat, im krystallisirten Zustande zuerst von meinem verstorbenen Vater dargestellt worden ist; die Ehre der Entdeckung dieses schönen Stoffes wird also auch fernerhin diesem zuerkannt werden müssen.

7) Journ. de Chimie médicale. II, 314. Im Originale steht *Zanthoxylum* und *Zanthopicrite* anstatt *Xanthoxylum* und *Xanthopicrite*, welche offenbar die richtigeren Namen sind.

3) Ueber das ätherische Oel aus den Früchten von *Abies Reginae Amaliae*.

Der Güte des Herrn Leibarztes Dr. Lindermayer in Athen verdanke ich eine Sendung von Samen oder vielmehr Früchten jener Tanne, welche man vor einigen Jahren in den Wäldern Arkadiens auffand und, weil man sie für eine neue Art hielt, der Königin von Griechenland zu Ehren *Abies Reginae Amaliae* benannte. Es kommt mir nicht zu, darüber zu entscheiden, ob diese Tanne wirklich eine besondere neue Species, oder ob sie, wie Einige glauben, nur eine Varietät einer der schon bekannten Abiesarten sei; ihre Früchte erregten mein Interesse besonders wegen des sehr angenehm riechenden ätherischen Oeles, welches in der Fruchtwand in so reichlicher Menge enthalten ist, dass es