

getrockneten Aloësaft vor. Dieses scheint durch Brom nicht aus der Wasserlösung niedergeschlagen zu werden.

§ 170. Einige Substanzen, welche durch gelbe Färbung ausgezeichnet und welche in Alkohol leichter wie in Aether löslich sind, wurden bereits im Anschlusse an das Quercitrin in § 152 erwähnt (Rutin, Robinin, Luteolin etc.), indem ich hier an sie erinnere, will ich auch noch des Carthamins, des Farbstoffes der Safforblüthen gedenken ¹⁾. Dasselbe stellt ein amorphes orangegrünschillerndes Pulver dar, ist in Wasser schwer, in wässrigen Alkalien und Alkohol leichtlöslich, aus der Alkalilösung durch Salzsäure fällbar. In Aether ist es unlöslich. Carthamin färbt Seide rosa- bis kirschroth.

Alkaloide.

§ 171. Als Reagentien, mit welchen Farbenreactionen der Alkaloide erhalten werden können, empfehle ich namentlich reine und mit etwas Salpetersäure versetzte Schwefelsäure (1:200), Schwefelsäure, der pro CC. 1 cg Natrium-molybdat zugesetzt wurde (Fröhde's Reagens), Schwefelsäure und Zucker, Schwefelsäure und Kaliumbichromat, Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., conc. Salzsäure, Eisenchlorid. Mit den wichtigeren Alkaloiden beobachtet man hier folgende Reactionen, die man meistens am Besten derart anstellt, dass das durch Verdunsten seiner (Alkohol-, Aether-, Chloroform-) Solutionen auf dem Schälchen hinterbleibende, dort fest anliegende Alkaloid direct mit einigen Tropfen des betr. Reagens zusammengebracht wird. Nur wenn man Schwefelsäure und Zucker gemeinschaftlich anwenden soll, ist es in der Regel besser, das Alkaloid zunächst möglichst innig mit ca. 5 Gewth. Zucker zu zerreiben und dann die Mischung mit ganz wenig conc. Schwefelsäure zusammenzubringen. Beim Delphinoidin wendet man eine möglichst dicke wässrige Zuckerpulverlösung an, mengt das Alkaloid mit dieser und bringt dann Schwefelsäure hinzu. Wo Kaliumbichromat mit Schwefelsäure combinirt wirken sollen, da löst man zuerst in ersterer allein und bringt dann ein Krystall des Bichromates in die Solution. Statt der Mischung aus Schwefel- und Salpetersäure kann man gleichfalls auf die Schwefelsäurelösung des Alkaloides etwas gepulverten Salpeter einwirken lassen. Eisenchlorid lässt man in wässriger Lösung, die möglichst säurefrei ist, reagiren ²⁾.

Ein Theil dieser Reactionen würde sich auch bei der mikrochemischen Untersuchung auf einzelne Alkaloide benutzen lassen. Einige Reactionen der wichtigeren Alkaloide habe in umstehender Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Vergl. Schlieper in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 58 p. 357 (1846).

²⁾ Vergl. über alle diese Reactionen die ausführlicheren Mittheilungen in meiner „Ermittel. d. Gifte.“

§ 172. Ueber die Prüfung von Alkaloiden auf optischem Wege siehe Buignet ¹⁾, über Polarisation (§ 185) derselben namentlich auch Hesse ²⁾. Ueber die Absorptionsspectra, welche bei Farbenreactionen der Alkaloide beobachtet werden, siehe Meyer ³⁾ und Poehl ⁴⁾.

Die Sublimationstemperatur der Alkaloide ermittelt Armstrong in einem ähnlichen Apparate, wie er in § 17 für die Schmelzpunktsbestimmung der Fette etc. beschrieben wurde. Er lässt das zu untersuchende Alkaloid auf ein Deckgläschen bringen, auf welches ein ca. $\frac{1}{8}$ — $\frac{2}{3}$ Zoll hoher Glasring gekittet wurde, der nach oben selbst wieder ein Deckgläschen trägt. Letzteres wird später, sobald sich ein Anflug an demselben beobachten lässt und nachdem die dazu erforderliche Temperatur notirt worden, mikroskopisch untersucht, um festzustellen, ob das Alkaloid amorph oder krystallinisch erhalten worden. Zum Erhitzen des Alkaloides können wie bei den Schmelzpunktsbestimmungen Quecksilber oder für höhere Temperaturen Schnelloth oder andere leichtschmelzbare Legierungen benutzt werden.

Ueber die bei der Mikrosublimation der Alkaloide zu beobachtenden Erscheinungen siehe Helwig, Guy, Waddington u. A. ⁵⁾

Ueber die Krystallisation der Alkaloide liegen endlich sehr eingehende Untersuchungen von Erhard ⁶⁾ vor.

§ 173. Für einige bekannte Alkaloide will ich hier den Platin- und Goldgehalt ihrer auf Zusatz von den betreffenden Chloriden entstehenden Doppelsalze (§§ 63 und 65) angeben. Es enthalten (bei 100° getrocknet) 100 Theile

Doppelchlorid des	Gold	Platin
Atropins . . .	31,37 Th.	— Th.
Aconitins . . .	22,06 „	— „
Amanitins . . .	44,23 „	— „
Berberins . . .	29,16 „	18,11 „

¹⁾ Journ. de. Pharm. et de Chim. 3 Sér. T. 40 p. 252 (1862).

²⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. B. 176 p. 89 (1875) u. B. 192 p. 161 (1878), siehe ferner Oudemans ib. B. 182 p. 33 (1877), desgl. Arch. Néerland. des sc. exactes et naturelles, T. 10 p. 193 (1875) und von älteren Arbeiten namentlich diejenige Bouchardat's in den Annal. d. Chim. et de Phys. T. 9 (3 Sér.) p. 213. Siehe auch die weiter unten erwähnte Arbeit von Poehl.

³⁾ Arch. f. Pharm. B. 13 p. 413 (1878).

⁴⁾ Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1876 p. 353.

⁵⁾ Vergl. Hellwig, „Das Mikroskop in der Toxicologie“, Mainz, Guy im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8 p. 718, Vol. 9 p. 10, p. 58, p. 106, p. 195 u. p. 370, Waddington ib. V. 9 p. 266 u. p. 409, Stoddart ib. p. 173, Brady ib. p. 234, Ellwood ib. V. 10 p. 152, Ledgewick Brit. Rev. V. 81 p. 262.

⁶⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 25 p. 129, p. 193, p. 283, B. 26 p. 9 u. p. 129 (1866). Aeltere Arbeiten haben wir von Hühnefeld „Chemie der Rechtspflege“, Berlin 1823, Anderson im Chem. Ctrbl. Jg. 1848 p. 591, Taylor „On Poisons“ (die neueste Aufl. erschien in London 1875), Guy „Princip. of forens. med.“, Briand et Chaudé „Médecine légale“. Paris 1858.

Doppelchlorid des	Gold	Platin
	Th.	Th.
Brucins	—	16,52
Caffeïns	37,02	24,58
Chinins	40,0	26,26
Cinchonins	—	27,36
Cinchonidins	—	27,87
Conchinins	40,04	27,38
Coniins	—	29,38
Curarins	—	32,65
Delphinins	26,7	—
Delphinoïdins	29,0	15,8
Emetins	—	29,7
Hyoscyamins	34,6	—
Kodeïns	—	19,11
Morphins	—	19,52
Muscarins	43,01	—
Narcotins	—	15,7—15,9
Narceïns	—	14,52
Nicotins	—	34,25
Papaverins	—	17,82
Pilocarpins	35,5	23,6—25,2
Piperins	—	12,7
Strychnins	29,15	18,16
Thebains	—	18,71
Theobromins	—	25,55
Veratrins	21,01	—

§ 174. Will man nach § 65 mit Hülfe von Kaliumquecksilberjodid titriren, so wird man in Fällen, wo Blätter oder leicht pulverisirbare Stengel vorliegen, auch häufig mit Alkohol extrahiren, nach Verdunsten des letzteren, den Rückstand in säurehaltigem Wasser aufnehmen und dann mit dem Reagens behandeln können. Sollte man aber stärkemehltreiche, schwer pulverisirbare Substanzen haben (z. B. Aconitknollen), so würde bei diesen nicht selten dadurch ein Fehler entstehen, dass der Weingeist etwas gröbere Bruchstücke der Substanz nicht gleichmässig durchdringt und unvollständig extrahirt. Besser ist es hier, zunächst die Substanz mit etwa dem doppelten Gewichte verdünnter wässriger Schwefelsäure (1:30) durchweichen zu lassen und dann die Alkohol-extraction vorzunehmen.

Bei der Bestimmung des Atropins, wo Tüpfelproben nicht gemacht werden können, wird man zweckmässig so verfahren, dass man auf einmal soviel Reagens zu Lösung bringt, als voraussichtlich zur Fällung des grösseren Alkaloidantheiles nothwendig ist. Dann lässt man einige Stunden stehen, bis die Flüssigkeit völlig klar geworden, giebt aufs neue Reagens hinzu, lässt wieder stehen bis Klärung eingetreten ist und fährt so fort, bis der letzte

Tropfen keine weitere Trübung mehr bewirkt. Je näher man dem Sättigungspunkte ist, um so schneller wird die Flüssigkeit klar. Zuletzt kann man alle 5—10 Minuten Reagens zuffiessen lassen.

Uebrigens kann man hier auch den Niederschlag, welcher durch überschüssiges Kaliumquecksilberjodid gefällt wurde, abfiltriren, in Alkohol von 90—95% Tr. lösen, die filtrirte Lösung verdunsten und den Rückstand $(C^{17}H^{24}NO^3J)^2 + HgJ^2 = 40,9\%$ Atropin wägen.

Für Hyoscyamin gelten dieselben Regeln wie für Atropin¹⁾.

Beim Coniin ergaben mir die Versuche, das Alkaloid mit Hülfe von Kaliumquecksilberjodid gewichtsanalytisch zu bestimmen, stets viel zu geringe Mengen, weil die betreffende Verbindung sehr leichtlöslich. Siehe weiter §§ 175 und 180.

Will man durch Titriren mit Kaliumquecksilberjodid den Werth der Semina Strychni und Ignatii bestimmen, so hat man den Umstand zu berücksichtigen, dass diese zwei, auf Thiere wenigstens quantitativ verschieden wirkende Alkaloide, das Strychnin und Brucin enthalten. Ich habe deshalb in meiner „Werthbestimmung“²⁾ folgenden Weg der indirecten Ermittlung beider Alkaloide in Vorschlag gebracht:

Die feingeraspelten Samen (15—30 g) werden dreimal mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1:50) ausgekocht, jedesmal scharf ausgepresst. Die vereinigten Decocte (ca. 700 CC.) werden mit Magnesia versetzt, bis die grössere Menge (nicht alle) freier Säure neutralisirt worden, dann wird im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet und auf je 1 Vol. des Rückstandes 2,4 Vol. Alkohol von 90% zugesetzt. Nach einigem Stehen wird filtrirt, der Schleim gut mit Weingeist von 65% nachgewaschen, das alkoholische Filtrat nebst Waschflüssigkeit auf ca. 30—50 CC. abdestilirt. Die rückständige Flüssigkeit wird (sauer) mit Chloroform ausgeschüttelt, um fremde Stoffe fortzuschaffen, vollständig wieder vom Chloroform befreit, durch Ammoniak übersättigt, mit Chloroform so lange ausgeschüttelt, als dieses Alkaloid aufnimmt. Das bei Verdunstung dieser Chloroformausschüttelungen hinterbleibende Alkaloidgemenge wird gewogen, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, nach dem Abdunsten des Säureüberschusses mit Kaliumquecksilberjodid titirt. Es berechnet sich dann die Menge des Strychnins nach Formel $x = 5,566 [(0,0197 \cdot c) - m]$, die des Brucins nach $y = 6,566 [m - (0,0167 \cdot c)]$, wobei c die Anzahl verbrauchter CC. des Reagens und m das Gewicht der Alkaloide bezeichnet. Noch besser ist es, wenn man statt der Alkaloide die Menge der Chlor-

¹⁾ Vergl. meine „Werthbestimmung“ p. 32 u. Thorey „Ueber die Vertheil. des Stickstoffs im schwarzen und weissen Bilsenkraute“. Diss. Dorpat 1869, desgl. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1869 p. 265 u. 333.

²⁾ p. 64, vergl. auch Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1866 p. 233.

hydrüre derselben wägt und dann berechnet Strychninchlorhydrür $x = 6,1733 [(0,02152 \cdot c) - m]$ und Brucinchlorhydrür $y = 7,1733 [m - (0,01852 \cdot c)]$, in welchen c dieselbe Bedeutung wie oben hat und m das Gewicht der Chlorhydrüre bezeichnet.

Für die quantitative Bestimmung von Morphin und Narcotin habe ich gezeigt, dass hier ein Titiren mit Kaliumquecksilberjodid nur dann angebracht ist, wenn man diese Alkaloide schon isolirt vor sich hat (§§ 182 und 187) und das Resultat der Wägung controliren will. Im Opium selbst kann mit dem genannten Reagens eine summarische Alkaloidtitrirung nicht ausgeführt werden.

Ueber die Untersuchung des Chelidoniums vergl. § 65 und meine „Chemische Werthbestimmung“ p. 98.

In Bezug auf die Werthbestimmung der Sabadill-samen mittelst Kaliumquecksilberjodid ist es höchst unbequem, dass die drei vorhandenen Alkaloide auf das Reagens wirken¹⁾. Ein Titiren der Auszüge des Samens kann demnach höchstens verworthen werden, um zwei verschiedene Sorten der Samen mit einander zu vergleichen. Wollte man die drei Alkaloide annähernd von einander trennen, so müsste man bedenken, dass man nach den Untersuchungen Weigelins²⁾ die drei Alkaloide mit Chloroform gemeinschaftlich ausschütteln kann, dass Sabadillin in Aether fast unlöslich ist, während es bei gew. Temperatur von ca. 150 Th. Wasser aufgenommen wird, dass Sabatrin in Aether sehr leicht und auch in 40 Th. kalten Wassers löslich ist und dass endlich Veratrin sich in 10 Th. Aether und 1000 Th. kalten Wassers lösen soll.

Auch für die Calabarbohnen ist durch die Versuche von Harnack und Witkowski jetzt bewiesen worden³⁾, dass sie zwei verschieden wirkende Alkaloide, das Calabarin und Physostigmin, enthalten. Auch für diese hat deshalb eine summarische titrimetrische Alkaloidbestimmung durch Kaliumquecksilberjodid nur bedingungsweise Werth. Möglich, dass aber durch das erwähnte Reagens eine gewichtsanalytische Bestimmung erreicht werden könnte, da, wie in § 171 angegeben wurde, die Niederschläge des Calabarins und Physostigmins sich dadurch unterscheiden, dass erstere in Alkohol unlöslich, letztere löslich sind.

§ 175. Für Coniin hat Zinoffsky⁴⁾ nachgewiesen, dass da, wo es in ammoniakalzfreien Auszügen vorhanden ist, ein Titiren

¹⁾ Vergl. E. Masing im Arch. f. Pharm. B. 9 p. 310 (1876).

²⁾ Vergl. Weigelin, „Unters. über die Alkaloide der Sabadillsamen“, Diss. Dorpat 1871. Siehe auch P. G. A. Masing, „Beitr. z. gerichtl. chem. Nachw. des Strychnins u. Veratrins“, Diss. Dorpat 1868.

³⁾ Vergl. Arch. f. exper. Pathol. und Pharmacol. Jg. 5 p. 401 (1876).

⁴⁾ „Die quantitat. Best. des Emetins, Aconitins und Nicotins“, Diss. Dorpat 1872.

mit Phosphormolybdänsäure recht befriedigende Resultate ergibt. Die letztere war so eingestellt, dass dieselbe $\frac{1}{10000}$ Aeq. Strychnin und $\frac{4}{10000}$ Coniin entsprach, also 1 CC. = 0,05 g Coniin waren. Z. verbrauchte auf

0,125 g Coniin	2,5 CC.	= 0,125 g
0,30 " "	6,3 " "	= 0,315 "
0,20 " "	4,1 " "	= 0,205 "
0,15 " "	3,1 " "	= 0,155 "
0,43 " "	8,7 " "	= 0,435 "
0,150 " "	3,0 " "	= 0,150 "

Poehl ¹⁾ hat dasselbe Reagens zur gewichtsanalytischen Bestimmung des *Pilocarpins* verwendet, giebt aber zu, dass durch dasselbe nur annähernd richtige Resultate erlangt werden. 10 g der Jaborandiblätter werden mit Wasser, welchem 1 % Salzsäure zugesetzt war, extrahirt, das Infus mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrate der Bleiüberschuss durch Salzsäure niedergeschlagen. Nach erneuerter Filtration wird alles durch Phosphormolybdänsäure Fällbare präcipitirt, der Niederschlag abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 100 Theilen des Niederschlages sollen 45,66 Th. *Pilocarpin* entsprechen.

Das Bedenkliche bei dieser Art der Bestimmung, welche in reinen Alkaloidlösungen wohl in manchen Fällen bessere Resultate, wie die mit Kaliumquecksilberjodid ergeben würde, ist, dass man bei Pflanzenauszügen häufig nicht dafür garantiren kann, dass nicht mit dem Alkaloid zugleich Ammoniak und andere amidische Substanzen niedergeschlagen werden, die man dann für Alkaloid berechnen würde. Speciell für *Pilocarpin* muss noch bemerkt werden, dass die von Poehl angenommene Zusammensetzung seines Niederschlages nach Christensen einer Revision bedarf.

Chininphosphormolybdat (dasselbe muss unter 70° getrocknet werden) enthält nach Prescott (a. a. O.) 27,3 % Chinin.

Ueber Anwendung der Phosphorwolframsäure siehe § 177.

Auch Gerbsäure hat man ²⁾ bei der quantitativen Bestimmung der Alkaloide derart zu verwerthen gesucht, dass man den durch sie erzeugten Niederschlag wog oder das Alkaloid, nachdem man es durch Bleioxyd oder andere Basen wieder in Freiheit gebracht hatte, austrocknete und wog. Gegen erstere Art der Bestimmung habe ich einzuwenden, dass die Tannate der Alkaloide fast nie von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Besser

¹⁾ „Unters. der Blätter des *Pilocarpus officin.*“ St. Petersburg 1879. Siehe aber auch Harnack u. Meyer in den *Annal. d. Chem. und Pharm.* B. 204 p. 67 (1880) u. Christensen in der *Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg.* 1881.

²⁾ Vergl. z. B. Lefort im *Journ. de Pharm. et de Chim.* T. 9 p. 117 und 241 (1869), desgl. in meiner „*Werthbestimmung*“ p. 40.

liesse sich in einzelnen Fällen wohl der letztere Weg der Analyse verwenden, vorausgesetzt, dass die Gerbsäureverbindung des betr. Alkaloides schwerlöslich genug ist und dass nicht das Alkaloid, wie es z. B. beim Curarin geschieht, durch die bei der Zersetzung verwendeten Oxyde zersetzt wird (§ 64).

Ueber Versuche einzelne Alkaloide mit Hilfe von Pikrinsäure für die quantitative Bestimmung zu fällen siehe Hager¹⁾ und Hilbig²⁾. Ich zweifle nicht daran, dass man durch Combination dieser Fällung mit dem Ausschüttelverfahren in manchen Fällen recht befriedigende Resultate gewinnen könnte.

§ 176. Für die in § 66 angegebene Bestimmung des Caffeïns (Theïns, Guarannins) bemerke ich noch, dass sie bei Anwendung von Aether³⁾ noch reineres Caffeïn und dementsprechend ein besseres Resultat ergiebt, wie bei Anwendung von Chloroform, dass man aber mehrmals mit Aether die höchst fein gepulverte Masse extrahiren muss, wenn man sicher sein will, alles Alkaloid in Lösung zu bringen. Auch ein Gemenge von 1 Th. Chloroform und 3 Th. Aether habe ich hiebei mit Erfolg benutzt.

Will man den Alkaloidgehalt der Guaranna ermitteln, so nehme man zur Extraction kein säurehaltiges Wasser, das auch zur quantitativen Bestimmung des Theïns im Thee nicht angewendet zu werden braucht.

Bei directer Extraction des gepulverten Thees mit Chloroform, wie sie Lieventhal bei der quantitativen Bestimmung des Alkaloides verwendet hat⁴⁾, erhält man lange nicht alles Theïn in Lösung. Einen gleichen Einwand glaube ich auch gegen die Methode von Claus⁵⁾ erheben zu müssen, bei welcher der Thee mit Aether extrahirt, der Aetherauszug mit verd. Schwefelsäure geschüttelt, das wieder abgetrennte Wasser mit Magnesia neutralisirt, dann verdunstet und der Rückstand mit Aether erschöpft werden soll. Ich habe hier noch hinzuzufügen, dass schwerlich der vollständige Uebergang des Caffeïns aus Aether in säurehaltiges Wasser zu erreichen sein wird⁶⁾.

¹⁾ Pharm. Ctrbl. Jg. 10 p. 137 u. p. 145 (1871). Vergl. auch Medin und Almén im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1871.

²⁾ a. a. O. p. 28.

³⁾ Vergl. Würthner's Untersuchungen in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1872 p. 711 u. Weyrich, „Ein Beitr. z. Chemie des Thees u. Kaffees“, Dissert. Dorpat 1872.

⁴⁾ Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1872 p. 369.

⁵⁾ ibid. Jg. 1862 p. 357 u. 565.

⁶⁾ Ueber ältere Methoden von Peligot u. Zöllner siehe in meiner „Chem. Werthbestimmung“ p. 59. Sonstige Methoden der quantitat. Caffeïnbest. von Comaille siehe Ztschr. f. anal. Chem. B. 15 p. 474 (1876), von Markownikoff ib. B. 16 p. 127 (1877), Cazeneuve u. Caillol ib. B. 17 p. 221 (1878). Letztere ersetzen bei dem oben angegebenen Verfahren die Magnesia durch Kalk, den Aether durch Chloroform. Auch Markownikoff wendet Chloroform an. — Will

§ 177. Zur quantitativen Bestimmung des Theobromins in den Cacaosamen fand Trojanowsky folgendes Verfahren brauchbar¹⁾. Ca. 5 g der zerriebenen Samen wurden, mit Petroläther entfettet, mit Glaspulver und etwas Wasser so fein wie möglich zerkleinert, zuletzt mit Wasser zum dünnen Brei gebracht, mit dem gleichen Gew. gebrannter Magnesia gemischt und im Wasserbade bei 60—70 ausgetrocknet. Der Rückstand wurde wiederum auf das feinste gepulvert und mit 80procentigem Weingeist unter Rückflusskühlung kochend extrahirt. Die Abkochungen wurden kochend filtrirt, in einem Becherglase verdunstet, aus dem Rückstande ein Rest von Fett mit Petroläther fortgenommen, endlich, nach erneuertem Trocknen, wurde die Masse mit kaltem Weingeist auf ein tarirtes Filter gebracht, mit Weingeist nachgewaschen, bis das Theobromin fast farblos war. Letzteres wurde endlich getrocknet und gewogen, seinem Gewichte aber für je 1 CC. des zum Waschen benutzten Weingeistes 0,0007 g Theobromin zuaddirt²⁾.

Wolfram bestimmt das Theobromin in den Cacaosamen³⁾ durch Fällen mit Phosphorwolframsäure (§ 64) und Wieder-

man in Kaffeebohnen das Alkaloid ermitteln, so macht die feine Zerkleinerung derselben, welche zu einem Gelingen des Versuches durchaus erforderlich ist, viel Mühe. Am besten gelingt sie, wenn man die Samen vor dem Pulvern recht vollständig bei 110° entwässert. Uebrigens hat die Arbeit von Weyrich gezeigt, dass der Caffeingehalt der Samen allein nicht ausreicht, um den Werth einer Kaffeesorte zu beurtheilen. Auch wenn man noch den Gehalt an Aschenbestandtheilen, Kali, Phosphorsäure hinzunimmt, bleiben hier gewisse Bedenken. Gleiches gilt nach den Untersuchungen, welche ich von Levesie ausführen liess (Arch. f. Pharm. B. 8 p. 294 1876), von der Bestimmung des Fettes, des Schleimes, der Gerbsäure und des Zellstoffs. Auch bei den Theeblättern gestatten die Mengen des Theïns, der in Wasser löslichen Bestandtheile, der Asche, des Kalis, der Phosphorsäure, des Schleimes, der Gerbsäure und des Gesamtstickstoffs, die ich durch Weyrich bestimmen liess, nur die Verfälschung des Thees mit fremden Substanzen oder schon erschöpften Blättern festzustellen, nicht eine gute Theesorte von einer schlechten zu unterscheiden.

¹⁾ „Ein Beitr. zur pharmacogn. u. chem. Kenntniss des Cacaos.“ Dissert. Dorpat 1875. Auch in dieser Arbeit finden sich quantitative Bestimmungen der sonstigen wichtigeren Bestandtheile verschiedener Cacaosorten (Fett, Amylum, Stickstoff, Asche).

²⁾ Nach den Bestimmungen, welche ich von Treumann ausführen liess, verlangt 1 Th. Theobromin bei 100° 148,5 Th. Wasser, bei 17° aber 1600 Th. desselben um gelöst zu werden. Von siedendem abs. Alkohol bedarf T. 422,5 Th. von abs. Alkohol bei 17° 4284 Th., von siedendem Chloroform 105 Th. In seinen Löslichkeitsverhältnissen weicht es bedeutend von Caffeïn ab, mit dem es sonst in der Chlor-Ammoniakprobe übereinstimmt. Theobromin lässt sich aus Wasserlösungen durch Benzin nicht ausschütteln. (§ 55.) Siehe Arch. f. Pharm. B. 12 p. 1 (1878). Theobromin wird durch bas. Bleiacetat aus Wasserlösung nicht gefällt.

³⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 346 (1879). Das von ihm benutzte Reagens wurde durch Lösen von 100 g wolframsauren Natrons und 60—80 g phosphorsauren Natrons in 500 CC. mit Salpetersäure angesäuerten Wassers bereitet. Ueber die Anwendung der Phosphorwolframsäure als Reagens für Alkaloide siehe auch Scheibler im Journ. f. pr. Chem. B. 80 p. 211 (1866).

abscheidung aus diesem Niederschlage. Er kocht ca. 10 g der zu feinem Brei zerriebenen Substanz mit Wasser aus, wäscht nach dem Filtriren mit siedendem Wasser (700—800 CC.) so lange nach, bis in der Waschflüssigkeit kein Alkaloid mehr nachgewiesen werden kann, fällt aus den Auszügen und Waschwässern alles fremde, durch ammoniakal. Bleiacetatlösung Präcipitirbare, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Natronlauge, dampft auf ca. 50 CC. ein, macht durch Schwefelsäure sauer, filtrirt das Bleisulfat ab und fällt aus dem Filtrate, welches ca. 6 % freie Schwefelsäure enthalten muss, mit überschüssiger Phosphormolybdänsäure unter Erwärmen das Theobromin. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, weiter mit Aetzbaryt bis zur alkalischen Reaction versetzt, erwärmt, der Barytüberschuss durch Schwefelsäure, der Ueberschuss letzterer durch Baryuncarbonat fortgenommen, heiss filtrirt, das Filtrat eingedampft, sein Rückstand getrocknet, gewogen. Vom Gewichte dieser Masse wird die bei späterem Wägen hinterbleibende Asche abgezogen, der Rest als Theobromin angesetzt.

§ 178. Die quantitative Bestimmung des Piperins führten Cazeneuve und Caillol¹⁾ so aus, dass sie ca. 10 g des feingemahlten Pfeffers mit dem doppelten Gewichte gelöschten Kalks und soviel Wasser, dass ein dünner Brei entstand, $\frac{1}{4}$ Stunde kochten, dann im Wasserbade austrockneten und den feingepulverten Rückstand mit Aether erschöpften. Das bei Verdunstung des Aetherauszuges hinterbleibende Piperin soll aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dann gewogen werden. Wie mir scheint, wäre es zweckmässig, zuvor das Pfefferpulver mit kaltem Petroläther zu entfetten, und erst dann obiges Verfahren in Anwendung zu bringen. Möglicherweise könnte dann das spätere Umkrystallisiren vermieden werden und an seine Stelle ein Auswaschen des Alkaloidrückstandes mit Petroläther und zuletzt mit etwas kaltem Wasser treten. (Vergl. auch § 64.)

§ 179. Die acidimetrische Bestimmung des Nicotins, von welcher in § 68 die Rede war, führt Schloessing so aus, dass er durch die zerkleinerten Tabakblätter Aether- und Ammoniakdampf treibt, den Aether in Gemeinschaft mit Nicotin und Ammoniak condensirt, später Aether und Ammoniak abdunsten lässt und zuletzt das Nicotin mit verd. Schwefelsäure titirt. Hierbei bleibt Ammoniak beim Nicotin und die Menge des letzteren wird zu hoch gefunden (vergl. Kosutány und meine „Werthbestimmung“).

Wittstein, Brandl und auch Liecke extrahiren den Tabak mit schwefelsäurehaltigem Wasser, letzterer dampft den Auszug bis zur Syrupconsistenz ab, schüttelt mit doppeltem Vol. Alkohol gut durch, filtrirt, wäscht mit Weingeist nach, verdunstet die alkoholischen

¹⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 379 (1878).

Filtrate, destillirt (zuletzt bei 260°) unter Zusatz überschüssiger Kalilauge, indem er in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure auffängt, und titirt den Ueberschuss letzterer mit Natronlösung zurück. Die beiden erstgenannten Autoren destilliren direct den sauren Auszug mit Kalihydrat, sättigen das Destillat mit titrirter Schwefelsäure, deren Menge sie sich genau merken, dampfen die Lösung der Sulfate zur Trockne ein, extrahiren dann durch Alkohol das Nicotinsulfat und ermitteln in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande die Schwefelsäure, um diese von der früher verbrauchten Säuremenge abzuziehen. Aus dem Rest berechnen sie das Nicotin.

Kosutány behandelt die im Wasser aufgeweichten Blätter mit Kalkmilch, bis das Ammoniak entfernt worden, extrahirt mit Wasser, schüttelt den filtrirten Auszug mit Petroläther aus und entzieht letzterem, nachdem er völlig vom Auszuge getrennt worden, das Alkaloid, durch Schütteln mit einer bekannten Menge titrirter Schwefelsäure, deren Ueberschuss er schliesslich mit titrirtem Barytwasser zurückmisst. Vergl. hierüber meine „Werthbestimmung“ pag. 55.

§ 180. Auch zur quantitativen Bestimmung des Coniins hat man ähnliche Methoden benutzt, über welche ich mich bereits in meiner „Werthbestimmung“ p. 42 ausgesprochen habe.

Ebendort habe ich auch bereits hervorgehoben, dass gewichtsanalytische Bestimmungen, bei denen das Coniin der Aether- oder Petrolätherausschüttelungen mit Salzsäure gebunden, nach dem Verdunsten aus der Chlormenge des Rückstandes das Coniin berechnet werden soll¹⁾, wegen der Leichtflüchtigkeit des salzsauren Coniins ihre Bedenken haben. (§§ 174 und 65.)

§ 181. Auf Fälle, wo zwei Alkaloide aus einem Pflanzentheile isolirt werden, ist bereits in § 69 aufmerksam gemacht worden. Hier kommt es jetzt darauf an, für das dort Gesagte einige Beispiele aus der Praxis vorzuführen und diese so auszuwählen, dass besonders häufig vorkommende Fälle erörtert und für die Werthbestimmung häufiger benutzter Drogen Winke ertheilt werden. Auf einige derartige Fälle habe ich schon in § 174 die Aufmerksamkeit gelenkt. Ich will im Anschlusse an sie noch einige Methoden besprechen, bei denen es sich gleichfalls um Trennung von nur zwei Alkaloiden handelt.

Im ersten dieser Fälle wollen wir die Möglichkeit ins Auge fassen, dass die zu trennenden Alkaloide ein ungleiches Verhalten gegen Säuren zeigen. Es möge hiezu die Trennung der beiden im *Veratrum album*, *Lobelianum* und *viride* vorkommen-

¹⁾ Vergl. Hager „Untersuchungen“ B. 2 p. 150.

den Alkaloide, des Jervins und Veratroïdins¹⁾ Anlass geben. Denken wir uns den Fall, dieselben wären durch Ausschütteln mit Chloroform gemeinschaftlich isolirt und es wären die Alkaloide durch essigsäurehaltiges Wasser (1:50) wieder in Lösung gebracht worden. Setzt man dann zu solchen Lösungen verd. Schwefelsäure (1:5), so fällt das Jervin zum grössten Theile als saures Sulfat (vegetabilischer Baryt nach Simon) krystallinisch aus der Lösung aus. 1 Th. dieses Salzes bedarf nach Bullock 427 Th. kalten Wassers und der Schwefelsäuregehalt des Niederschlages entspricht 15,5 % ($\text{SO}^4 \text{H}^2$). Weniger schwerlöslich ist der Salzsäureniederschlag des Jervins (6,55 % ClH), am besten aber eignet sich zu diesem Zwecke das Nitrat, welches man aus der essigsäuren Lösung direct durch Kaliumnitrat präcipitiren kann und welches erst in 1200 Th. Wasser sich löst. Veratroïdin wird unter diesen Umständen in Lösung bleiben, aus welcher man es wieder ausschütteln kann. Auch das Paricin lässt sich durch sein schwerlösliches Nitrat von anderen China-Alkaloiden trennen.

Häufiger wird man von dem ungleichen Verhalten zweier Alkaloide gegen Basen Gebrauch machen, wobei wir die beiden Fälle zu unterscheiden haben, dass a. ein Alkaloid aus seinen wässrigen Salzlösungen durch eine Basis gefällt, das zweite begleitende aber nicht gefällt wird und b., dass beide Alkaloide eine Präcipitation erfahren, eines derselben aber von einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgenommen wird. Ersteres wäre z. B. beim Narceïn der Fall, welches, wenn es mit Narcotin zusammen in saurer wässriger Lösung vorliegt, durch Ammoniak nicht gefällt wird, während Narcotin eine fast vollständige Präcipitation erfährt. Letzteres können wir häufiger beobachten; wir werden z. B., wenn wir Morphin und Kodeïn in Lösung haben, ersteres durch überschüssiges Ammoniak ziemlich vollständig niederschlagen, während letzteres in Lösung bleibt und durch Benzin ausgeschüttelt werden kann. Dagegen wird wiederum Morphin durch überschüssiges Kalkwasser nicht gefällt, während dieses Narcotin zur Abscheidung bringt. Aus der Kalklösung des Morphins scheidet sich dieses oft ziemlich vollständig wieder aus, wenn man Chlorammonium hinzufügt (§ 187).

Der Weg zur Trennung durch Präcipitation mit überschüssigen Basen ist übrigens in einigen Fällen, wo man a priori von demselben gute Resultate erwartet hatte, nicht völlig zuverlässig. Strychnin kann, wenn es allein in saurer Lösung vorliegt, durch überschüssiges Ammoniak recht befriedigend ausgeschieden werden, Brucin bleibt unter analogen Umständen solange ungefällt, bis

¹⁾ Siehe Tobien, „Beitr. z. Kenntniss der Veratrum-Alkaloide“. Diss. Dorpat 1877; ferner Bullock im *Americ. Journ. of Pharm.* Vol. 47 p. 451 u. Vol. 49 p. 453 (1875—77), desgl. Wormley *ibid.* Vol. 48 p. 4.

der grössere Theil des Ammoniaks abgedunstet ist. Als ich aber versuchte, aus Gemischen beider Alkaloide das Strychnin durch einen Ammoniaküberschuss zu fällen, Brucin aber in Lösung zu behalten und später für die quantitative Bestimmung aus dem Filtrate auszuschütteln, war das Resultat unbefriedigend, weil das Brucin schon z. Th. mit dem Strychnin niederfiel ¹⁾.

Statt der caustischen Basen können bei solchen Trennungen mitunter auch die Carbonate der Alkalien benutzt werden. Auch die Bicarbonate hat man zur Abtrennung einzelner Alkaloide empfohlen, weil man die Beobachtung machte, dass unter Umständen hier zunächst ein in Wasser lösliches Carbonat der einen Pflanzenbase entstehen kann, während eine zweite der Fähigkeit zur Bildung des Carbonates entbehrt und deshalb auch durch Bicarbonat gleich als freie Basis abgeschieden wird. So scheidet man z. B. das Paricin aus verdünnter wässriger Lösung der aus *Cinchona succirubra* abgetrennten Alkaloide mit Natriumbicarbonat, wobei die übrigen Chinabasen un gefällt bleiben.

§ 182. Was das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel angeht, so ist hier nochmals daran zu erinnern, dass dieses sowohl in der Weise verwendet werden kann, dass man die trocken vorliegenden Alkaloide mit der geeigneten Flüssigkeit behandelt und das eine derselben durch diese aufnimmt, als auch, dass man aus der ungleichen Disposition der in Wasser vorhandenen Basen, in zum Ausschütteln dienende Flüssigkeiten überzugehen, Nutzen zieht.

Beispiele für den ersten Fall haben wir u. A. in der von mir empfohlenen Trennung von Strychnin und Brucin, bei welcher die trocken, durch Ammoniak pulverförmig gefällten Alkaloide mit abs. Alkohol behandelt werden. Letzterer nimmt das Brucin ziemlich leicht auf, aber nur sehr schwer das Strychnin ²⁾. Ebenso gehört hierher eine früher von mir benutzte Trennung der beiden erwähnten Alkaloide, bei welcher ich ihre Benzinlösung verdunstete, bis der grössere Theil des Strychnins abgeschieden war, dann abkühlte, die Mutterlauge abgoss, mit Benzin rasch nachspülte und endlich durch Verdunsten der Mutterlauge und des Waschbenzins das Brucin fand, welches mit geringen Mengen Strychnin (pro CC. 0,0683 g) in Lösung geblieben war. Ich habe nach diesen Methoden mitunter eine ziemlich vollständige quantitative Trennung beider Alkaloide möglich machen können, war allerdings auch wieder stellenweise so wenig von den Resultaten befriedigt, dass ich namentlich die zweite Methode nicht weiter empfehlen kann.

¹⁾ Siehe meine „Ermittelung von Giften“, 2. Aufl. p. 259.

²⁾ Vergl. meine „Chem. Werthbestimmung“ p. 66. Da die Fällung des Brucin durch Ammoniak, auch wenn man den Ueberschuss desselben grösstentheils abdunsten lässt, nicht leicht vollständig wird, so muss der Rest dieses Alkaloides noch ausgeschüttelt werden.

Wasser lässt sich z. B. zur Trennung von Colchicin und Colchiceïn, welches letztere in Zeitlosenknollen mitunter neben ersterem vorkommt, benutzen. Man darf aber nicht zu wenig Wasser anwenden, weil in concentrirteren wässrigen Lösungen von Colchicin Colchiceïn leichter wie in reinem Wasser aufgenommen wird. Colchiceïn ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich ¹⁾.

Weingeist von 40 % haben Moens²⁾, Stoeder³⁾ und Hilbig⁴⁾ zur Trennung von Cinchonin und der in Chinarinde vorkommenden „amorphen Base“ geeignet gefunden. Letzterer fand Cinchonin in 1100 Th. solchen Weingeistes löslich, da aber bei der Trennung keine gesättigte Cinchoninlösung entsteht, rath er pro CC. angewandten Weingeistes 0,0002 g Cinchonin in Correctur zu bringen. Hilbig fand zu demselben Zweck wasser- und alkoholfreien Aether sehr geeignet, in welchen Cinchonin so wenig löslich ist, dass kaum eine Correctur angebracht zu werden braucht. Die Mischung der beiden Alkaloide muss auf dem Wasserbade völlig ausgetrocknet und dann auf das sorgfältigste gepulvert sein.

Eine Trennung von Alkaloiden durch Aether kann auch mitunter derart ausgeführt werden, dass man zunächst die Aetherlösung, welche beide enthält, langsam verdunstet und, vorausgesetzt, dass das eine sich krystallinisch abschied, den amorph bleibenden Antheil durch langsames Auswaschen mit Aether, welcher in Dampfform hinzutritt, entfernt. So hatten wir z. B. mit Marquis⁵⁾ die Trennung von Delphinin und Delphinoïdin derart erreicht, dass ersteres in völlig farblosen Krystallisationen zurückblieb.

Das Gemenge der Alkaloide befand sich in der Kochflasche *a*, welche, wie es Fig. 8 A. anzeigt, umgekehrt in das weitmündige Glas *b* gesteckt war, auf dessen Boden ca. 10 CC. alkoholfreien Aethers sich befanden. Der ganze Apparat wurde mehrere Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt, wobei ein Theil der aus *b* abdunstenden Aetherdämpfe sich in *a* wieder verflüssigten, so dass von Zeit zu Zeit ein dickflüssiger Tropfen mit Delphinoïdin gesättigten Aethers in das untere Gefäss fiel.

Will man den ganzen Process etwas mehr reguliren, so kann man sich statt des ersteren der Fig. 8 abgebildeten Apparates *A* des unter *B* dargestellten bedienen, bei welchem der mit einer Glasplatte bedeckte Trichter *a*, in welchem das Kölbchen liegt, mittelst eines bei *K* steckenden Korkes hoch und niedrig gestellt werden kann.

¹⁾ Siehe Hertell, Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1881 No. 13—18.

²⁾ Nieuw Tijdschrift voor de Pharm. in Nederl. Jg. 1869 p. 322, Jg. 1870 p. 7 u. Jg. 1875 p. 161.

³⁾ Arch. f. Pharm. B. 13 (1878) p. 243.

⁴⁾ „Kritische Beurth. der Method. zur Trennung u. quant. Best. der China-Alkaloide.“ Diss. Dorpat 1880.

⁵⁾ Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. B. 7 p. 55 (1877).

Ueber Trennung von Morphin und Narcotin mittelst Aether siehe in § 187. Auch zur Trennung des ersterwähnten Alkaloides von Kodein und Thebain können (alkoholfreier) Aether und Chloroform Verwendung finden.

Auf dem Wege der Ausschüttelungen können wir gleichfalls Morphin von Thebain, Codein, Narcotin trennen, da die drei letzterwähnten Alkaloide aus ammoniakalisch gemachten wässrigen Auszügen durch Benzin fortgenommen werden, in welches Morphin kaum spurweise übergeht.

Wir können ferner nach demselben Princip, wie schon gesagt, Delphinin und Delphinoidin, welche in Aether übergehen, von Staphisagrין¹⁾, welches von diesem nicht gelöst und erst durch Chloroform aufgenommen wird, trennen.

§ 183. Um nun endlich auch einige Beispiele für die Benutzung von Salzen und anderen Combinationen der Alkaloide,

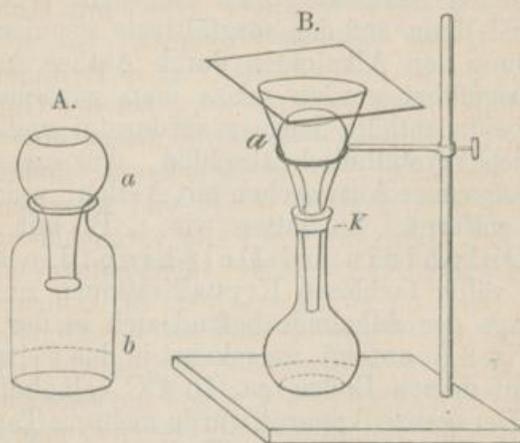


Fig. 8.

mittelst derer man Trennungen bewerkstelligen kann, vorzuführen, mache ich auf die Anwendung von Tartraten zur Abscheidung von Chinin und Cinchonidin²⁾ und zur quantitativen Trennung dieser beiden Alkaloide von Conchinin und Cinchonin aufmerksam (Conf. § 184, I).

Ich verweise ferner auf die Benutzung von Jodkalium oder Jodnatrium zur Trennung des Conchinins von Cinchonin und „amorphem China-Alkaloid“ (conf. § 184, IV), die von Wittstein empfohlene Trennung des Strychnins und Brucins mittelst der in alkoholischer Lösung hergestellten Oxalate³⁾,

¹⁾ Siehe die ebencitirte Abhandlung von Marquis und mir.

²⁾ Vergl. Moens a. a. O. Johanson im Arch. f. Pharm. B. 10 p. 418 (1877) und Hilbig a. a. O.

³⁾ Vierteljsch. f. prakt. Pharm. B. 8 p. 409 (1859).

die Trennung von Chinin und Cinchonidin durch Ueberführung des ersteren in die Herapathitverbindung¹⁾ (conf. § 184, II).

Von der Trennung des Calabarins und Physostigmins durch Kaliumquecksilberjodid war schon in § 174 die Rede. Auch Chelidonin und Sanguinarin liessen sich vielleicht in ähnlicher Weise von einander trennen²⁾. Goldchlorid lässt sich z. B. bei der Trennung von Muscarin und Amanitin verwenden, da die Doppelverbindung des ersteren leichter in Wasser löslich ist, wie die des letzteren³⁾.

Platinchlorid wurde zur Scheidung des Paytins⁴⁾ von anderen China-Alkaloiden gebraucht, da sein Doppelsalz sehr schwerlöslich in Wasser ist. Auch bei der Trennung des Ammoniaks von solchen Alkaloiden und Amidin, deren Platinverbindungen leichter löslich als die des ersteren sind, kann das Platinchlorid Nutzen gewähren (§ 98). Uebrigens achte man darauf, dass einzelne Alkaloide in ihren Niederschlägen mit Gold- und Platinchlorid sich sehr leicht zersetzen (Curarin).

§ 184. Die Trennung und quantitative Bestimmung von mehr als 2 und 3 Alkaloiden haben wir z. B. bei der Untersuchung von Chinarinden auszuführen. Dass in diesen eine grosse Anzahl Pflanzenbasen vorkommen können, ist bekannt; finden sich nun auch einzelne derselben in so kleiner Menge und so selten vor, dass wir sie zunächst in der Mehrzahl der Fälle vernachlässigen können, so bleiben doch an wichtigeren Alkaloiden immer noch mindestens 5 übrig, deren An- oder Abwesenheit zu kennen, deren Menge festzustellen, für die Werthbestimmung der Cinchonrinden Bedeutung hat. Diese 5 Alkaloide sind das Chinin, Cinchonidin, Conchinin, Cinchonin und die sogenannte amorphe Base. Zu ihrer Mengenbestimmung benutzt man das nach § 67 isolirte Alkaloidgemenge. Für die Trennung und Einzelbestimmung bringe ich das Verfahren in Vorschlag, welches von Moens und zuletzt von Hilbig⁵⁾ auf Grundlage zahlreicher Controleveruche als zweckmässig erkannt wurde.

I. Es soll zunächst das ebenerwähnte Alkaloidgemenge in Essigsäure⁶⁾ ohne Anwendung von Wärme gelöst, die

¹⁾ Vergl. de Vry im Pharm. Journ. and Trans. 1. Ser. Vol. 11 p. 448 u. Vol. 12 p. 6, 3 Ser. Vol. 6 p. 461 N. Tijds. voor de Pharm. Jg. 1881 u. Hilbig a. a. O.

²⁾ Siehe meine „Chem. Werthbestimmung“ p. 102.

³⁾ Vergl. Harnack im Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. B. 4 p. 82 (1875).

⁴⁾ Vergl. Hesse in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 10 p. 2152 (1877).

⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ Hilbig hat auch mit Salz- und Weinsäure experimentirt, aber bei der Essigsäure die besten Resultate erhalten. Namentlich bei der Salzsäure veranlassen die später bei der Tartratfällung entstehenden Chloride Fehler. Mag übrigens die eine oder andere Säure genommen werden, stets muss der Ueberschuss derselben unschädlich gemacht werden.

Lösung zur Trockne gebracht werden, jedoch so, dass es dabei nicht braun wird. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst und filtrirt, darf aber nicht eingedampft werden. Aus dieser Lösung werden Chinin und Cinchonidin gemeinschaftlich mit Hilfe von (ca. 0,5 g) weinsaurem Ammoniak-Natron, welches hier dem früher angewandtem gewöhnlichen Seignettesalz vorzuziehen ist, als Tartrate gefällt, nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. (Auf ca. 1,6 g Basengemisch würde man ca. 30 CC. Filtrat und etwa ebensoviel Waschwasser erhalten.) Für jeden CC. des Filtrates und des zum Auswaschen angewandten Wassers ist als gelöst geblieben 0,000746 g Chinin und 0,000441 g Cinchonidin in Anrechnung zu bringen, falls beide Alkaloide zusammen vorkommen. Bei einer Drogue, welche nur Chinin enthielte, wären als in Lösung bleibend pro CC. Filtrat und Waschwasser 0,001002 g Chinin zu berechnen, bei einer solchen, die nur Cinchonidin führt, 0,000543 g Cinchonidin. Es decken sich demnach diese Correcturen nicht vollständig, weil Chinin- und Cinchonidintartrat bei gemeinschaftlichem Vorkommen gegenseitig sich in Bezug auf Löslichkeit beeinflussen. Wäre Chinin allein vorhanden, so würden 100 Th. des Tartratniederschlags = 79,41 Th. wasserfreiem Chinin, wäre allein Cinchonidin anwesend, so entsprächen 100 Th. Tartrat 76,8 Th. Alkaloid.

II. Der Tartratniederschlag wird zur Trennung von Chinin und Cinchonidin in Weingeist von 90—92% Tr., dem 1,6% Schwefelsäure zugefügt worden, gelöst, nachdem das zum Sammeln des Niederschlags benutzte Filter gleichfalls mit dieser Mischung ausgezogen worden. Man richtet sich so ein, dass aus einem Gewichtsth. Niederschlag 20 Gewth. Lösung erhalten werden. Aus dieser Solution soll nun das Chinin als Herapathit gefällt werden, wozu man am besten nach de Vry¹⁾ folgende Lösung anwendet: 2 Th. Chinoïdinsulfat werden in 8 Th. 5 procentiger wässriger Schwefelsäure gelöst und langsam unter starkem Umrühren mit einer Solution von 1 Th. Jod, 2 Th. Jodkalium und 100 Th. Wasser versetzt. Der flockige Niederschlag wird schwach erwärmt, bis er harzig zusammenballt, mit warmem Wasser abgewaschen, getrocknet und unter Erwärmen in seinem 6fachen Gewichte Alkohol von 92—94% gelöst, der beim Erkalten entstehende Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingedampft. Endlich wird der Rückstand wieder im 5fachen Gewicht Alkohol gelöst, nochmals filtrirt und diese Flüssigkeit als Reagens verwendet.

Die Fällung des Herapathit muss unter starkem Umrühren erfolgen, damit nicht ein Theil des Cinchonidin als orange flockiger Niederschlag gefällt werde. Ist bei unvorsichtigem Manipuliren letzteres der Fall gewesen, so muss erwärmt werden, bis das Präci-

¹⁾ a. a. O.

pitat wieder verschwunden ist. Dass man genug Reagens verwendet hat, erkennt man nach de Vry daran, dass anstatt der Fällung des grünschillernden Herapathits eine intensiv gelbe Färbung eintritt. Nachdem genügend Reagens hinzugefügt worden, wird bis zum beginnenden Sieden erwärmt, wieder abgekühlt, die im Becherglase vorhandene Flüssigkeitsmenge für die später anzubringende Correctur ermittelt, endlich der Niederschlag auf dem schon früher für die Tartrate benutzten Filter abfiltrirt und mit gesättigter alkoholischer Lösung von Chininherapathit ausgewaschen. Nach dem Abfließen der Waschflüssigkeit kann man das Filter mit dem Trichter zusammen wägen, beide nach dem Trocknen nochmals wägen, um die Menge festgehaltener Herapathitlösung zu ermitteln. Für je 1 g derselben sind 0,00125 g Chinin in Abrechnung zu bringen, für je 1 g der Flüssigkeit, aus welcher sich der Herapathit abgeschieden hatte, aber wiederum ebensoviel dem Resultate der späteren Rechnung hinzuzuaddiren. 100 Th. des bei 100° getrockneten Herapathitniederschlags entspricht 58,22 Th. wasserfreien Chinins. Für das Gelingen des Versuches ist es unumgänglich, dass der Niederschlag die erwähnten grünschillernden Krystalle zeige. Nur unter dieser Bedingung besitzt er die eben angegebene Löslichkeit in Alkohol. Amorpher Herapathit, desgl. einige der von Jörgensen dargestellten jodreicheren Chininverbindungen sind bei Weitem leichter löslich. Leider ist bei Verarbeitung des aus Chinarinden abgeschiedenen Alkaloidgemisches selbst in 3—4 Tagen nicht immer die Krystallinität zu erreichen. Bleibt sie aus, so wird man bei Berechnung der Resultate statt der oben angegebenen Correctur, welche die Löslichkeit des Herapathites zu 1:600 angenommen hat, einer anderen Correctur bedürfen, bei welcher man die Löslichkeit nach Hilbig zu 1:465 ansetzt. Besser ist es wohl zunächst durch Aether Chinin von der Hauptmenge des Cinchonidins zu trennen, dann erst den Herapathit kalt zu fällen und sogleich abzufiltriren¹⁾.

III. Nachdem das so gefundene Chinin auf Tartrat übergerechnet und dieses vom Resultate der oben erwähnten Chinin-Cinchonidin-fällung abgezogen, dadurch das Gewicht des Cinchonidintartrates ermittelt worden, berechnet man das Cinchonidin aus letzterem auf Grundlage der schon oben angegebenen Verhältnisszahlen.

IV. Filtrat und Waschwasser vom oben erwähnten Tartratniederschlage werden zur Fällung des Conchinins mit Jodnatrium versetzt (auf je 1 g Alkaloidgemenge ca. 0,5 g NaJ), das Gemisch auf 20 CC. verdunstet, dann abgekühlt und stark mit dem Glasstabe umgerührt. Nach 24 stündiger Ruhe wird das ausgeschiedene jodwasserstoffsäure Conchinin etc. auf einem kleinen tarirten Filter abfiltrirt, der Rückstand im Becherglase mit 10 CC. Alkohol von

¹⁾ Vergl. Christenson in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1881.

95 % Tr. zusammengerieben und Alles auf dasselbe Filter gebracht, nochmals mit ebensoviel Alkohol behandelt, der auf dem Filter bleibende Niederschlag auch nochmals mit 20 CC. Wasser¹⁾ ausgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen. 100 Th. des Conchininsalzes entsprechen 71,68 Th. wasserfreiem Conchinin. Der hiernach berechneten Menge des Alkaloides sind aber pro CC. Flüssigkeit und Waschflüssigkeit (60 CC.) 0,002481 g Conchinin als Correctur hinzuzurechnen.

V. Das Filtrat vom jodwasserstoffsäuren Conchinin nebst Waschflüssigkeiten werden solange mit Salzsäure versetzt, bis Alles klar geworden, darauf wird ein grösserer Ueberschuss von Natriumcarbonat hinzugegeben (2—3 g) und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird auf das feinste gepulvert in ein trockenes Fläschchen gebracht, mehrmals mit je 10—20 CC. wasser- und alkoholfreien Aethers ausgezogen, bis der letzte Auszug farblos blieb. Alle klar abgegossenen Aetherlösungen werden filtrirt und verdunstet. Der Rückstand derselben ist, nachdem das bei der Tartratfällung in Lösung gebliebene Chinin abgezogen worden, als amorphe Base in Rechnung zu bringen.

VI. Der in Aether unlösliche Antheil wird durch Erwärmen von anhängendem Aether befreit, mit Wasser behandelt, damit sich die Soda etc. löse; das abfiltrirte, abgewaschene und bei 110° getrocknete Cinchonin wird gewogen. Ein kleiner Rest des Cinchonins, welcher sich auf dem Filter, durch welches die erst erwähnte Aetherlösung filtrirt worden, befindet, desgleichen das, was an den Wandungen der Kochflasche hängen blieb, wird in verd. Salzsäure gelöst, mit der früher abfiltrirten wässrigen Sodaauslösung gemengt und die Mischung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die dadurch noch gefundene Alkaloidmenge ist dem erstgewogenen Cinchonin zuzurechnen; um ganz richtige Resultate zu haben, muss man aber schliesslich von dieser Summe noch das in Lösung gebliebene Cinchonidin und Conchinin subtrahiren.

Für die Bestimmung des Conchinins, Cinchonins und der amorphen Base giebt Hilbig noch ein zweites Verfahren.

VII. Filtrat und Waschwasser vom Tartratniederschlage werden auf 20 CC. eingemengt, dann auf je 1 g Alkaloidgemenge 0,5 g Jodnatrium in 5 CC. Wasser und 15 CC. Weingeist von 90 % zugefügt und 24 Stunden kalt gestellt. Das jodwasserstoffsäure Conchinin wird dann auf tarirtem Filter abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. (Für Filtrat und Waschwasser wird hier keine Correctur vorgenommen.)

¹⁾ Die Behandlung mit Alkohol hat den Zweck, das z. Th. ausgeschiedene jodwasserstoffsäure Cinchonin und die amorphe Base wieder in Lösung zu bringen. Es ist wesentlich, dass diese Mengenverhältnisse zwischen wässriger Flüssigkeit, Waschkohol und Waschwasser eingehalten werden.

VIII. Mit dem Filtrate wird wie in V. verfahren, aber nach Zusatz der Soda der entstehende Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Chloroform ausgeschüttelt, das so gewonnene Alkaloid mit dem noch feuchten Niederschlage in ein Becherglas gebracht und mit Weingeist von 40% Tr. macerirt, um die amorphe Base zu lösen. Am besten wird unter Abkühlung mit dem Weingeist agitirt und die Extraction so oft wiederholt, als der Weingeist noch gefärbt abläuft. Zu dem Gewichte des wieder abfiltrirten Cinchonins wird pro CC. Weingeist 0,000202 g hinzugerechnet.

IX. Die Weingeistlösungen werden endlich verdunstet und die Rückstände bei 110° getrocknet. Vom Gewichte derselben ist das als Correctur verrechnete Chinin, Cinchonidin und Cinchonin abzuziehen, der Rest als amorphe Base anzusehen.

Ist in einer Chinarinde so wenig Chinin und Cinchonidin, dass durch Seignettesalz nur an den mit dem Glasstabe geriebenen Stellen des Becherglases einzelne Krystalle abgeschieden werden, deren Wägung unthunlich, so kann man wenigstens annehmen, dass die Flüssigkeit die Alkaloide in den als Correctur angegebenen Mengen enthält. Dass wirklich Chinin vorhanden, lehrt die in § 171 angegebene Chlorammoniakreaction, tritt sie ein, so kann natürlich das Vorhandensein von Cinchonidin nur vermuthet werden, bleibt sie aus, so kann man Cinchonidin aus der für dieses angegebenen Correctur berechnen.

Aehnlich ist es, wenn beim Versuche, Conchinin zu fällen, eine solche spurweise Abscheidung erfolgt.

§ 185. Man hat auch für die Zwecke der Chinarindenuntersuchung das ungleiche Verhalten der erwähnten Alkaloide gegen polarisirtes Licht zu verwenden gesucht¹⁾, scheint aber doch auf diesem Wege bisher die erforderliche Genauigkeit nicht völlig erreicht zu haben. So lange man mit Gemischen der reinen Alkaloide arbeitet, sind allerdings die Resultate recht befriedigend; sobald man aber an die optische Untersuchung der aus Rinden abgeschiedenen Alkaloidgemenge geht, werden die Fehler grösser, weil schon kleine Quantitäten beigemengter Verunreinigungen bedeutenden Einfluss auf die Lichtreaction ausüben können.

Am ersten liess sich das von Oudemans empfohlene Verfahren nach der Bestimmung von Chinin und Cinchonidin verwerthen. Nachdem man beide als Tartrate gefällt, wird der Niederschlag wieder in Salzsäure aufgenommen (auf 0,4 g Niederschlag etwa 3 CC. Normalsalzsäure und Wasser, bis 20 CC. Lösung vorliegen). Da Chinin in solcher Lösung für $[a]_D$ eine Drehung von $-215,8^\circ$,

¹⁾ Vergl. die in § 172 citirten Arbeiten von Oudemans, desgl. Hesse (ibid.) u. Hilbig. Ueber Anwendung der Fluorescenz siehe Kerner in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 135 (1870).

Cinchonidin — 131,3° beobachten liess, so würde das Resultat der Polarisation nach Formel

$$215,8x + 131,3(100 - x) = 100(a)^m,$$

in welcher x Procente des Chinintartrates und $(a)^m$ das spec. Drehungsvermögen des Gemisches angiebt, berechnet werden können.

§ 186. Von seltener vorkommenden China-Alkaloiden will ich hier noch erwähnen:

Aricin¹⁾ giebt ein Sulfat, welches beim Uebergiessen mit Chloroform gallertartig aufquillt.

Cusconin²⁾. Das neutrale Sulfat gelatinirt in Wasserlösung und löst sich in mehr Schwefelsäure nicht auf, auch das Acetat ist gelatinös.

Chinamin³⁾. Dieses namentlich in der Cinchona succirubra vorkommende Alkaloid bleibt bei den Rindenanalysen in der Regel bei der „amorphen Base“, von der man nach dem Lösen in verd. Essigsäure in folgender Art trennt. Man versetzt mit verd. Lösung von Rhodankalium, bis die Flüssigkeit nur noch blassgelb gefärbt ist, filtrirt nach vollständiger Klärung, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt nach dem Verdunsten des Aethers den Rückstand aus Alkohol um. Chinamin ist in 32 Th. Aether löslich, auch in siedendem Petroläther löst es sich. Der Goldchloridniederschlag zersetzt sich schnell unter Rothfärbung.

Paricin siehe § 181, Paytin §§ 183 und 189. Letzteres färbt sich nach Hesse mit Goldchlorid purpurroth, mit Chlorkalk roth, dann blau.

Ueber andere Alkaloide der Cinchonon siehe Hesse in der soeben citirten Abhandlung⁴⁾.

§ 187. Zur Bestimmung der wichtigeren Opiumalkaloide liegen eine grössere Anzahl von Methoden vor, über welche ich mich bereits eingehender in meiner „chemischen Werthbestimmung“ ausgesprochen habe. Ich beschränke mich darauf, hier die Modification des Guibourt-Schacht'schen Verfahrens kurz zu recapituliren, welche ich dort empfohlen habe und daran einige Bemerkungen über die seit Erscheinen letzterer Schrift veröffentlichten Methoden der Opiumuntersuchung zu knüpfen.

I. 5—10 g Opiumpulver werden mit destillirtem Wasser zu sehr dünnem Brei angerührt und 24 Stunden mit demselben

¹⁾ Vergl. Hesse in den Annal d. Chem. u. Pharm. B. 181 p. 58 (1876).

²⁾ Siehe denselben in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 9 p. 742 (1876).

³⁾ Vergl. Hesse ib. Jg. 10 p. 2152 (1877) u. in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 199 p. 333 (1880), de Vry in der Nieuw Tijdschr. voor de Pharm. in Nederl. Jg. 1877 p. 69, desgl. Oudemans in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 197 p. 135 (1879).

⁴⁾ Vergl. ferner Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 11 p. 1983 (1878) u. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 205 p. 194 u. p. 211 (1880).

macerirt, dann filtrirt. Mit dem unlöslichen Rückstande wird in gleicher Weise nochmals verfahren und endlich auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, bis dieses farblos abläuft. Der getrocknete Rückstand darf nicht über 40 % vom Opium betragen. Das noch in ihm vorhandene Narcotin kann nach VI ermittelt werden.

II. Die wässrigen Auszüge und die Waschwasser werden im Wasserbade eingedampft bis ihr Gewicht das 5fache des angewandten Opiums ausmacht, dann abgekühlt, wenn nöthig, nochmals filtrirt und mit Ammoniak im möglichst geringen¹⁾ Ueberschuss versetzt. Man rührt stark um und lässt unter häufiger Wiederholung des Umrührens an der Luft stehen, bis der Ueberschuss des Ammoniaks abgedunstet ist (nicht länger), filtrirt dann das ausgeschiedene Gemenge von Morphin, Narcotin und Calciummeconat ab, welches bei gutem Opium mindestens 14 % vom Gewichte desselben ausmachen soll. Das Filtrat und Waschwasser werden nach V. weiter untersucht.

III. Der eben erwähnte Niederschlag wird vom Filter abgekratzt, auf das Feinste gepulvert und in einer trockenen Kochflasche mit alkohol- und wasserfreiem Aether macerirt, so lange dieser Narcotin aufnimmt. Man filtrirt durch dasselbe Filter wie früher. Der nach Verdunstung dieser Aetherauszüge bleibende Rückstand wird bei 110° getrocknet, gewogen und als Antheil des Narkotins, welchen das Opium in wasserlöslichem Zustande enthielt, in Rechnung gebracht. Anstatt zu wägen kann man auch das Narcotin in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und nach § 64 mit Kaliumquecksilberjodid titiren.

IV. Das in Aether unlösliche Morphin trennt man vom beigemengten Calciummeconat, nachdem der anhängende Aether verdunstet worden, durch Extraction mit siedendem Weingeist von 0,81 spec. Gew., in welchem das Morphin löslich ist. Auch hier wird durch das schon früher gebrauchte Filter filtrirt. Das Gewicht des Morphins erfährt man entweder, indem man den nach Verdunstung der Weingeistlösung bleibenden Rückstand nochmals in säurehaltigem Wasser aufnimmt, nochmals durch Ammoniak fällt und wägt, oder indem man ihn wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser löst und nach § 64 titirt. Gutes Opium hat mindestens 8 % Morphin.

V. Hat man eine wiederholte Fällung des Opiums zum Zweck der gewichtsanalytischen Bestimmung vorgenommen, so kann man die abfiltrirte Flüssigkeit mit den in II. bezeichneten Filtraten mengen und nach Zusatz von etwas Ammoniak mit Amylakohol

¹⁾ Siehe hierüber auch Cleaver im Amerik. Journ. of Pharm. Vol. 48 p. 359 (1876) und meine Bemerkungen im „Jahresberichte für Pharmacie“ Jg. 1876 p. 175. Cleaver, der das Morphin auch nach einer Modification des Mohr'schen Verfahrens bestimmt, rät zunächst dem Opium durch Schwefelkohlenstoff fremde störende Beimengungen zu entziehen.

ausschütteln. Letzteres nimmt die gelöst gebliebenen Reste des Morphins, die namentlich bei der ersten Ammoniakfällung (II) oft grosse Fehler bedingen, auf. Der Rückstand, welcher nach Verdunstung der Amylalkoholauszüge bleibt, wird wieder in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, aufs Neue durch möglichst geringen Ueberschuss von Ammoniak gefällt, abfiltrirt, gewogen und dem Morphin zugerechnet. Will man auch die kleine Menge Morphin, welche hier ungefällt bleibt, berücksichtigen, so kann man für jeden CC. der bei der Fällung vorhandenen Flüssigkeit 0,001 g ansetzen.

VI. Die in I. erwähnten Opiumrückstände enthalten, falls die Droge gut war, kein Morphin, wohl aber noch Narcotin. Um dieses zu finden, extrahirt man mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt das Filtrat mit Ammoniak, filtrirt und wäscht den Niederschlag, löst ihn wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser und titirt mit Kaliumquecksilberjodid (§ 64).

§ 188. Statt der Extractionen des Opiums mit Wasser hat man in früherer Zeit auch wohl solche mit verd. Weingeist empfohlen. Neuerdings hat Procter¹⁾ wiederum in Vorschlag gebracht, das Opium (13 g) in einem warmen Mörser mit Wasser (15,5 g) zu einem Brei zu zerreiben, nach und nach Methylalkohol (46 g) zuzusetzen und durch Deplaciren mit Methylalkohol zu erschöpfen. Der Auszug soll zur Syrupconsistenz verdunstet, sein Rückstand mit Wasser (63 g) gemengt, filtrirt, das Filtrat wieder (auf 6 CC.) verdunstet, mit gleichem Volum Methylalkohol und geringem Ueberschuss von Ammoniak gemengt, nach 12—18 Stunden filtrirt und mit einer Mischung von gleichem Volum Wasser und Holzgeist, endlich mit reinem Wasser ausgewaschen werden (ca. 31 g). Zur Beseitigung des Narcotins wendet Procter Benzin an.

Später hat Procter dieses Verfahren derart modificirt, dass er bei Extraction des Opiums den Holzgeist wieder durch Weingeist ersetzte.

Prollius empfiehlt zu (annähernder) Bestimmung des Morphins das Opium mit 10 Th. 34 procentigen Weingeistes auszuziehen, den Auszug mit 5 Th. Aether und 0,2 Th. Aetzammonflüssigkeit zu mischen, 12—24 Stunden stehen zu lassen, damit sich an der Grenze von Aether und Weingeist das Morphin abscheide. Letzteres wird später gesammelt und gewogen; Narcotin soll hierbei im Aether gelöst bleiben.

Flückiger lässt²⁾ 8 g Opiumpulver mit 80 g Wasser 12 Stunden unter Umschütteln extrahiren und den Auszug auf einem 125 mm

¹⁾ Pharm. Journ. and. Trans. Vol. 7 p. 244 (1876) u. Vol. 8 p. 211 (1877).

²⁾ Pharm. Ztg. Jg. 1879 No. 57 und 59. Siehe dazu auch van der Burg im Pharm. Weekbl. Jg. 1879 No. 26 und Mylius im Arch. f. Pharm. B. 12 p. 310 (1879). Siehe auch Prescott u. Geisler in New Remedies Vol. 9 p. 356.

weitem Filter filtriren. Vom Filtrate werden 42,5 g mit 12 g Alkohol von 0,812 spec. Gew. 10 g Aether und 1,5 g Aetzammoniakflüssigkeit in einer tarirten Flasche gut gemengt, dann 1—2 Tage bei Seite gestellt. Die dann abgeschiedenen Morphinkrystalle werden auf doppeltem Filter von 4 Zoll Durchmesser gesammelt, Flasche und Filtrerrückstand werden mit einer Mischung von 6 g Alkohol, 5 g Aether und zuletzt mit 10 g Aether abgespült. Endlich werden die Morphinkrystalle im Filter leicht abgepresst, in die erstgebrauchte Flasche zurückgeschüttet, getrocknet und gewogen. Der gefundenen Morphinmenge rechnet Mylius 0,088 g hinzu (Flüchtiger 0,1 g) für die in den Fällungs- und Auswaschflüssigkeiten gelöst bleibenden Antheile des Alkaloides.

Ueber die Rotation der Opiumalkaloide vergl. Hesse¹⁾.

§ 189. In Bezug auf die wichtigeren Alkaloide habe ich hier nur diejenigen Eigenschaften berücksichtigt, welche für den uns vorliegenden Zweck Beachtung verdienen, da sie in allen besseren Lehr- und Handbüchern der Chemie zur Genüge beschrieben wurden, so kann ich diejenigen, welche sie eingehender studiren wollen, auf diese verweisen. In Bezug auf einige weniger bekannte Alkaloide, die bisher nicht von mir erwähnt wurden und die in Lehr- und Handbüchern nicht oder nur kurz behandelt werden, will ich für den Fall, dass sie bei Pflanzenanalysen zum Vergleich herbeigezogen werden sollen, noch einige Bemerkungen oder literarische Nachweise anschließen.

Ueber Ergotin und Pikrosclerotin vergl. Tanret²⁾ und Blumberg³⁾. Ersteres wird in Wasserlösung durch 2 Vol. Schwefelsäure roth und dann blauviolett, letzteres violett. Mit dem gl. Vol. Frohde's Reagens färben sich beide violett und später blau. Beide Alkaloide lassen sich durch Aether ausschütteln. Letzteres, welches harzig und sehr schwerlöslich in Wasser ist, stellt möglicherweise ein Zersetzungsproduct des ersteren dar.

Ueber das in Wasser leichtlösliche Curarin vergl. Preyer⁴⁾ und Sachs⁵⁾. Curarin lässt sich nicht durch Aether etc. ausschütteln. Ueber seine Reactionen siehe in § 171. Aus dem feinvertheilten Rückstande seiner Wasserlösungen kann Curarin in geringer

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 189 (1875). Siehe auch Yvon im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 29 p. 372 u. p. 445 (1879). Ueber seltene Opiumalkaloide schrieb ersterer Verf. ib. B. 153 p. 47 (1870).

²⁾ Repert. de Pharm. N. Ser. T. 3 p. 308 (1875), T. 5 p. 226 (1877).

³⁾ „Ein Beitrag z. Kenntniss der Mutterkornalkaloide“. Diss. Dorpat. 1878. ibid. über Ecbolin und Ergotin.

⁴⁾ Zeitschr. f. Chem. B. 6 p. 382 u. Compt. rend. T. 50 p. 1828 (1865). Siehe auch Koch „Versuche über die Nachweisbarkeit des Curarins in thierisch. Flüssigk. u. Geweben“. Diss. Dorpat 1870 u. meine „Beitr. z. gerichtl. Chem.“ St. Petersburg 1871 p. 170.

⁵⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 191 p. 254 (1878). Siehe auch meine Bemerkungen in demselben Jahrg. des Jahresber. f. Pharm.

Menge durch Chloroform aufgenommen werden, so dass man seine Reactionen, auch physiologische Versuche, damit ausführen kann. (Vergl. auch §§ 64, 68 und 182).

Ueber Erythrophloein siehe Gallois und Hardy¹⁾. Das Alkaloid ist in Wasser löslich, lässt sich durch Essigäther ausschütteln und wird durch Schwefelsäure und Kaliumhypermanganat violett.

Lobeliin siehe Lewis und Richardson²⁾. Vergl. auch § 56.

Conessin oder Wrightin siehe Haines und Stenhouse³⁾. Das Alkaloid ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwerlöslich.

Harmalin und Harmin vergl. Fritsche⁴⁾. Ersteres bildet mit Säuren gelbe, letzteres farblose Salze. Beide Alkaloide sind ziemlich schwerlöslich in Alkohol. Ebenso

Surinamin, vergl. Hüttenschmid und Winkler⁵⁾.

Aribin siehe Rieth⁶⁾. Das Alkaloid ist schwerlöslich in Aether, desgl.

Atherospermin, vergl. Zeyer⁷⁾, und

Rhoeadin, vergl. Hesse⁸⁾. Das Alkaloid ist farblos, wird aber durch verdünnte Säuren in das intensiv rothe Rhoegenin umgewandelt.

Violin, vergl. Boullay⁹⁾. Ueber Bebeerin siehe MacLagan¹⁰⁾. (Vergl. auch § 181.) Ueber Belladonnin siehe Hübschmann¹¹⁾ und

Ueber Cocain und Hygrin vergl. Niemann, Wöhler und Lossen¹²⁾. Ersteres wird durch conc. Salzsäure zu Benzoësäure und dem alkaloidischen Ecgonin zerlegt.

Chlorogenin und Porphyrin siehe Hesse¹³⁾. Chlorogenin fluorescirt in saurer Lösung stark in Blau.

¹⁾ Union pharm. Vol. 17 p. 202 (1876) u. Vol. 19 p. 359 (1878).

²⁾ Amerik. Journ. f. Pharm. Jg. 1872 p. 293. Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8 p. 561 (1878). Siehe auch meine Beitr. z. ger. Chem. p. 18.

³⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1865 p. 172 u. p. 174.

⁴⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1847 p. 449 u. p. 769, Jg. 1848 p. 49 u. p. 561, Jg. 1849 p. 833, Jg. 1853 p. 937, Jg. 1854 p. 2 u. p. 340. Siehe auch Goebel in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 38 p. 363 (1841).

⁵⁾ Kraut „Handb. der org. Chem.“ B. 4 p. 1736.

⁶⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 903.

⁷⁾ Vierteljahrsh. f. prakt. Pharm. B. 10 p. 513 (1861).

⁸⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 4 p. 50, B. 140 p. 145 (1866) B. 149 p. 35 (1869).

⁹⁾ Repert. f. Pharm. B. 31 p. 37.

¹⁰⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 48 p. 106 u. B. 55 p. 105 (1843—45).

¹¹⁾ Vierteljahrsh. f. prakt. Pharm. B. 8 p. 126 (1859).

¹²⁾ Vierteljahrsh. f. prakt. Pharm. B. 9 p. 489 (1860) u. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 121 p. 372 (1862).

¹³⁾ ib. Suppl. 4 p. 40. Ein Gemenge dieser beiden Alkaloide dürfte in Müllers Alstonin aus *Alstonia constricta* vorliegen (Hesse).

Corydalin vergl. Wackenroder, Müller und Leube, Boedecker und Wicke¹⁾. Das Alkaloid löst sich in conc. Schwefelsäure dunkelroth.

Cytisin, vergl. Husemann und Marmé²⁾.

Ditamin (Echitamin) siehe Gorup-Besanez und Hesse³⁾, über Ditain Harnack⁴⁾. Letzteres Alkaloid gehört ebenso wie Solanin zu den glycosidischen. Es färbt sich mit conc. Schwefelsäure fleischroth, während Ditamin prachtvoll purpurroth damit wird.

Geissospermin und Aspidospermin vergl. Fraude⁵⁾. Das letztere Alkaloid färbt beim Erwärmen mit überschüssigem Platinchlorid die Flüssigkeit tief violett. Mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Kaliumchlorat oder Ueberchlorsäure von 1,13 spec. Gew. erhitzt, wird es tief roth, mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd wird es braun und dann kirschroth. Sollte es nicht ganz rein sein, so tritt unter den letzterwähnten Umständen Violett-färbung ein. Aspidospermin löst sich bei 14° in 6000 Th. Wasser, 48 Th. Alkohol von 98% und 106 Th. Aether.

¹⁾ Arch. f. Pharm. B. 49 p. 153 (1847), Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 8 p. 536 (1859) u. B. 9 p. 524 (1860), Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 137 p. 274 (1866).

²⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1865 p. 781 u. N. Jahrb. f. Pharm. B. 31 p. 193 (1869).

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 88 u. p. 326 B. 178 p. 49 (1875) u. Ber. d. d. Chem. Ges. Jg. 13 p. 1841 (1880).

⁴⁾ Arch. f. exper. Pharmacol. u. Pathol. B. 7 p. 128 (1877), Ber. d. d. chem. Ges. B. p. 2004 (1878), B. 13 p. 1645 (1880). Sehr nahe scheint dem Ditamin das Alstonin Scharlées (Alstonamin Hesse's) aus *Alstonia spectabilis* zu sein, welches aber leicht krystallisirt.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 11 p. 2189 (1878), Jg. 12 p. 1558 u. p. 1560 (1879), ferner auch meine Bemerkung im Jahresber. f. Pharm. Jg. 1878 p. 120 u. Hesse *ibid.* Jg. 1877 p. 115. Mit dem Namen Geissospermin sind, wie es scheint, zwei verschiedene Alkaloide bezeichnet worden. Von letzteren sind die Eigenschaften des von Hesse entdeckten allerdings denen des Aspidospermins sehr ähnlich (Rothfärbung mit Salpetersäure etc.). Von dem Geissospermin Hesse's will ich noch bemerken, dass es mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat prachtvoll roth, mit Schwefelsäure und Eisenoxydsalz blau, mit Fröhde's Reagens intensiv blau wird und dass es in Goldchloridlösung tiefrothe Färbung hervorruft. Es kann durch Benzin und Chloroform ausgeschüttelt werden. Ein dasselbe begleitendes Alkaloid, welches in Aether leichtlöslich ist, färbt sich mit Schwefelsäure violettroth. Von der Identität des Aspidospermins und Paytins ist gesprochen worden (vergl. § 186), dieselbe wird aber von Hesse bestritten. Neuerdings hat Hesse in der Quebracho ein zweites Alkaloid Quebrachin entdeckt, welches mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd schön blau wird (Ber. d. d. chem. Ges. B. 13 p. 2308). Ich beobachtete bei der Untersuchung der Quebrachorinde, dass schon durch Chloroform aus sauren Auszügen (§ 55) etwas Alkaloid mit den Reactionen des Aspidospermins isolirt wurde. Aus ammoniakalisch gemachten Auszügen entzog Petroläther und Benzin ein Gemenge, welches gegen Schwefel-Chlorsäure wie Aspidospermin reagirte, aber durch Fröhde's Reagens prachtvoll violett gefärbt wurde und welches sich gegen Schwefelsäure und Kaliumbichromat wie Strychnin verhielt. Vergl. endlich auch Arata in den Actas de la Acad. nac. in Buenos-Aires 1881.

Dulcamarin siehe Wittstein¹⁾, Alkaloid der Eschholtzia siehe Walz²⁾, Glaucin siehe Probst³⁾, Fumarin siehe Pommier, Hannon und Preuss⁴⁾, Gelsemin siehe Robbins⁵⁾. (Vergl. auch §§ 55 und 171.) Hydrastin siehe Perrins⁶⁾, Jurubebin siehe Greene⁷⁾, Loturin siehe § 168, Menispermmin und Paramenispermmin vergl. Szteyner⁸⁾, Oleanthin vergl. Leukowsky⁹⁾, Oxyacanthin vergl. Poley¹⁰⁾, Pelletierin (Punicin) siehe Tanret¹¹⁾.

Pereirin siehe Goos¹²⁾. Das Alkaloid ist in Salpetersäure mit Purpurfarbe löslich.

Sparteïn siehe Mills¹³⁾ (vergl. § 55). Taxin siehe Marmé¹⁴⁾ (vergl. auch §§ 55 und 171).

§ 190. Ich lasse hier ferner die Besprechung einiger einfacher constituirter amidischer Substanzen folgen, welche in einzelnen Pflanzen angetroffen werden.

Amanitin, dasselbe unterscheidet sich vom Muscarin durch die in § 183 angegebene Eigenthümlichkeit des Goldsalzes und dadurch, dass es sich bei Thierversuchen als unwirksam erweist¹⁵⁾. Es ist isomer, aber nicht identisch mit dem Cholin (Neurin, Sinkalin). Durch Einwirkung von Salpetersäure wird es in Muscarin umgewandelt, während

Cholin unter gleichen Umständen Betaïn (= Butylalanin und Oxyneurin) liefert. Muscarin unterscheidet sich vom Betaïn durch seine stärkere Alkaleszenz¹⁶⁾. Cholin und Amanitin sind

¹⁾ Pharm. Vierteljschr. Jg. 1 p. 371 u. p. 495 (1850). Vergl. auch § 167.

²⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 8 p. 223 (1857). Vergl. auch meine „Ermittel. d. Gifte“.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 29 p. 120 u. B. 31 p. 250 (1838).

⁴⁾ N. Repert. f. Pharm. B. 2 p. 469 (1853) u. Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 3 p. 68 (1852), Zeitschr. f. Chem. B. 2 p. 414 (1866).

⁵⁾ Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876 p. 152. Die sog. Gelseminsäure wurde von Robbins als identisch mit Aesculin erkannt.

⁶⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 3 p. 546 (1862). Siehe auch Mahla im Journ. f. prakt. Chem. B. 91 p. 248, Prescott, Americ. Journ. of Pharm. Vol. 47 p. 481 (1875) u. Hale ib. p. 247.

⁷⁾ Americ. Journ. of Pharm. Vol. 49 p. 506 (1877).

⁸⁾ Jahresb. f. Pharm. Jg. 1878 p. 141.

⁹⁾ Jahrb. f. Pharm. B. 46 p. 397.

¹⁰⁾ Arch. f. Pharm. B. 6 p. 271 (1824).

¹¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 28 p. 168 (1878).

¹²⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1839 p. 610. Vergl. auch Peretti im Journ. de Chim. méd. T. 26 p. 162.

¹³⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. B. 125 p. 71 (1862).

¹⁴⁾ Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876 p. 93. Vergl. auch ib. Jg. 1878 p. 636.

¹⁵⁾ Vergl. Schmiedeberg in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 4 p. 693 (1871) u. Harnack a. a. O.

¹⁶⁾ Ueber Betaïn siehe Scheibler in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 2 p. 292 u. p. 296 (1869), über die Identität desselben mit Oxyneurin ib. B. 3 p. 155, mit dem Lycin siehe Huseman in der Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1875. Vergl. auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. B. 2 p. 383 u. B. 3 p. 245 (1864).

gleichfalls von bedeutender Alkaleszenz. Das Platindoppelchlorid des Cholins ist durch Weingeist aus Wasserlösung fällbar (31,75—33,27 % Pt.), das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichtlöslich (44,25—44,9 % Au). Beim Betaïn sind die Platin- und Golddoppelchloride in Wasser und namentlich in Alkohol leicht, schwerer in Aether löslich.

§ 191. Asparagin bedarf 40 Th. kalten und 4 Th. warmen Wassers und ist in abs. Alkohol und Aether unlöslich. Es krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen; durch Kochen mit Salzsäure wird es zu Asparaginsäure und Ammoniak zerlegt und darauf basirt Sachsse¹⁾ folgende Methode der quantitativen Bestimmung. Es werden ca. 10 g des gepulverten Pflanzentheiles mit 200 CC. einer Mischung aus gleichen Raumth. Wasser und Alkohol $\frac{1}{4}$ Stunde unter Rückflusskühlung gekocht, noch heiss mit 5 CC kaltgesättigter alkoholischer Quecksilberchloridlösung, welche mit ebensoviel Wasser verdünnt worden, gemengt und filtrirt. Das Filter wird mit heissem 50 proc. Weingeist, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser verdunstet. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser (nicht über 50 CC.), fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht das Schwefelquecksilber mit heissem Wasser aus, so dass Filtrat und Waschwasser 110—120 CC. betragen. Diese Flüssigkeit wird unter Zusatz von 10 CC. Salzsäure eine Stunde unter Rückflusskühlung gekocht, wobei Asparagin zu Ammoniak und Asparaginsäure zerfällt, dann in ammoniakfreier Atmosphäre abgekühlt mit reiner Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Das entstandene Ammoniak wird endlich auf gasvolumetrischem Wege nach Knop mit Bromkali bestimmt, wobei 14 Gewth. Stickstoff 132 Gewth. wasserfr. Asparagins entsprechen. Ueber Asparagin siehe auch §§ 97 und 210.

Zur mikroskopischen Nachweisung des Asparagins benutzt man dessen Unlöslichkeit in abs. Alkohol. Frische Schnitte aus Pflanzen werden, wenn sie asparaginhaltig sind, beim Einlegen in abs. Alkohol in der Regel krystallinische Abscheidungen erkennen lassen, welche nach dem Trocknen in kaltgesättigter wässriger Asparaginlösung unlöslich sind und bei 100° zu einem homogenen, in Wasser leichtlöslichen Tropfen sich umwandeln. Borodin empfiehlt, falls auf Zusatz von Alkohol die Krystalle nicht gleich auftreten, das mit dem Deckglas bedeckte Object einige Stunden liegen zu lassen, bis der Weingeist wieder abdunstete und dann die Krystalle aufzusuchen.

Glutamin haben Schulze und Ulrich im Rübensaft nachgewiesen, indem sie diesen mit Bleiessig im geringen Ueberschuss ausfällten, wobei das Amid in Lösung bleibt. Das Filtrat wurde 2 Stunden unter Zusatz von Salzsäure gekocht (25 CC. pro Lit.),

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. B. 6 p. 118 (1873).

wodurch Glutamin ebenso wie Asparagin zu Ammoniak und zugehörige Aminsäure (Glutaminsäure) zerlegt wird. Der grössere Theil der Salzsäure wurde nun durch conc. Bleizuckerlösung gefällt, dann wurde das Filtrat vom Chlorblei solange mit überschüssigem Bleiessig versetzt, bis der anfänglich gefällte Niederschlag sich bis auf die Reste des Chlorbleies wieder gelöst hatte. Auch dieses wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Alkohol gefällt, durch welchen das Bleisalz der Glutaminsäure niedergeschlagen wird. Letzteres wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt; nach dem Filtriren und der Beseitigung des Schwefelwasserstoffüberschusses wurde ein Rest vorhandener Salzsäure durch Silberoxyd, gelöstes Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt, eingedampft und die Glutaminsäure krystallisirt. Weitere Reinigung dieser erfolgte durch Ueberführung in das Kupfersalz und Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff. Eine Bestätigung dafür, dass Glutaminsäure vorhanden sei, wurde durch die Ueberführung in die zugehörige Oxysäure mittelst salpetriger Säure und durch Herstellung von Brenzweinsäure mittelst Jodwasserstoffs aus der Oxysäure geliefert.

Asparaginsäure befand sich in den letzten Antheilen der Krystallisation der rohen Glutaminsäure. (Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 104 — 1878.)

Die quantitative Bestimmung des Glutamins kann ähnlich wie die des Asparagins bewerkstelligt werden.

Ueber quantitative Bestimmung des Asparagins, Leucins, Tyrosins etc. siehe auch § 241.

§ 192. Auch das Leucin hat man in einigen Pflanzen nachweisen können¹⁾. Dasselbe lässt sich durch Dialyse leicht von begleitenden Eiweisssubstanzen trennen, bei gleichzeitiger Anwesenheit mit Asparagin krystallisirt dieses zuerst aus und das Leucin ist in der Mutterlauge zu suchen. Durch die Sphärokrystallisationen, in denen es sich ausscheidet, sein Verhalten gegen Wasser (es löst sich in 27,7 Th. kaltem und leicht in warmem Wasser) und Alkohol (löslich in 1040 Th. kalten Weingeistes von 96 % und in 800 Th. siedenden von 98 %), sein Vermögen Kupferoxyd zu lösen und bei Einwirkung von salpetriger Säure Leucinsäure zu geben, ist das Leucin charakterisirt.

Auf die Identität des aus faulender Hefe erhaltenen „Chenopodins“ mit Leucin habe ich schon 1868 hingewiesen²⁾, für das aus *Chenopodium album* abgeschiedene Chenopodin ist sie von Gorup-Besanez a. a. O. behauptet worden.

Neben dem Leucin ist neuerdings auch Tyrosin, namentlich

¹⁾ Vergl. z. B. von Gorup-Besanez in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 7 p. 146 u. p. 569 (1874).

²⁾ Vergl. Bergmann „Das putride Gift“. Dorpat. Glaeser. Siehe ferner Reinsch im N. Jahrb. f. Pharm. B. 27 p. 123 (1867).

in keimenden Pflanzen nachgewiesen worden¹⁾. Es krystallisirt, nachdem man durch Eindampfen und Fällen mit Weingeist das Eiweiss entfernt, auch den Alkohol wieder abgedunstet hat, aus den zur Syrupconsistenz eingeengten Auszügen in warzenförmigen Krystallaggregaten, welche, aus ammoniakhaltigem Weingeist umkrystallisirt, in büschelförmig gruppirte Nadeln übergehen. Letztere geben beim Erwärmen mit Quecksilberoxydnitrat und wenig salpetriger Säure rosa Lösungen. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 50° ($\frac{1}{2}$ Stunde) und Sättigen mit Baryumcarbonat geben sie eine Masse, welche mit Eisenchlorid schön violett wird.

In den meisten, namentlich den beiden letzterwähnten Reactionen kommt endlich mit dem Tyrosin das Ratanhin überein, welches fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in siedendem Wasser ist, leicht von Ammoniakflüssigkeit aufgenommen wird. Zum Unterschied vom Tyrosin kann der Umstand benutzt werden, dass Ratanhin, in kaltem Wasser suspendirt und mit wenig Salpetersäure erwärmt, anfangs rosa, dann rubinroth, blau, endlich grün mit rother Fluorescenz sich löst²⁾.

Pflanzenschleim.

§ 193. Für den Analytiker sind die sog. Gummisubstanzen und Pflanzenschleime incl. der als Pectinkörper bezeichneten Substanzen äusserst unbequem. Die Ursache hierfür ist in dem Umstande zu suchen, dass diese Körper in verschiedenen Modificationen vorkommen können, welche durch sehr ungleiche Löslichkeitsverhältnisse etc. von einander differiren. Wenn sich die Mehrzahl dieser Schleimschubstanzen durch eine gewisse Neigung, Verbindungen mit Kalk, Kali etc. einzugehen, auszeichnen, so dass man sie wohl den schwachen organischen Säuren zugerechnet hat (Arabinsäure etc.), so machen sie uns mitunter geradeswegs den Eindruck, als seien einzelne der an ihnen in Bezug auf Löslichkeit etc. beobachteten Verschiedenheiten direct von Quantität und Qualität der mit ihnen vorkommenden Basen abhängig³⁾.

¹⁾ Vergl. Schulze u. Barbieri in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 199 u. B. 11 p. 710.

²⁾ Dass Ratanhin nicht in Ratanhiawurzeln vorkommt, sondern durch eine Verfälschung in einige Sorten käufl. Ratanhia-Extractes gebracht wird, ist bekannt. Vergl. auch Kreitmair im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874 p. 136. Ginte hält das R. für identisch mit dem Angelin aus *Ferreira spectabilis* (Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1869 p. 32).

³⁾ Ein Fall, aus dem dies sehr klar hervorging, lag mir z. B. bei der Untersuchung der Paeoniasamen vor (Arch. f. Pharm. B. 14 p. 426 1879). Im Auszuge mit reinem Wasser fand sich wenig Arabinsäure. Als aber eine Portion der Samen, welche zuvor mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt waren, später mit Wasser in Berührung kam, ging viel Arabinsäure in Lösung. Sie war durch Weinsäure aus einer in Wasser unlöslichen Verbindung freigemacht.