

salz von etwas Salmiaklösung wieder auf, was der traubensaure Kalk nicht thut. Citronensäure und Aepfelsäure geben in der Kälte keinen Niederschlag, erstere aber, wenn man erhitzt; letztere auch dann nicht. Weinsäure fällt schwefelsauren Kalk nicht, aber Traubensäure. Weinsäure reducirt Chromsäure zu Chromoxyd.

Von Kalkwasser nicht gefällt werden auch Equisetsäure und Fumarsäure; erstere aber durch Barytwasser, beide durch Bleizucker krystallinisch — aber das fumarsaure Bleioxyd löst sich beim Erhitzen wieder auf.

Zuckersäure wird durch Kalk- und Barytwasser nicht gefällt, aber durch Bleizucker flockig.

Die Gerbsäure erkennt man durch ihr Verhalten zu Eisenoxydsalzen, Leimlösung und Brechweinstein.

Gallussäure ist von ihnen dadurch bestimmt unterschieden, dass sie Leimlösung nicht fällt, so wie auch die Lösungen der Alkaloide.

Mekonsäure und ihre Brenzsäuren, so wie Brenzgallussäure färben Eisenoxydsalze roth. Ihre gegenseitige Unterscheidung ist nur durch vollständige Prüfung der Eigenschaften möglich.

3) Die fetten Säuren sind durch ihre Leichtschmelzbarkeit und ihre Eigenschaft mit Alkalien schäumende Auflösungen zu geben, im Allgemeinen leicht zu erkennen; sehr schwer ist aber die Unterscheidung der einzelnen.

In Bezug auf die seltener vorkommenden organischen Säuren müssen wir auf die Beschreibung einer jeden verweisen.

## Zweite Classe.

### Pflanzenalkaloide.

[Die wichtige Classe der Pflanzenbasen d. h. derjenigen Pflanzenstoffe, welche sich in ihren Eigenschaften unzweifelhaft den Alkalien anschliessen, besteht überhaupt erst seit 1816, wo SERTURNER zuerst die alkalische Natur des von ihm im Opium aufgefundenen Morphins nachwies. Man hat zwar seit dieser Zeit eine nicht unbedeutliche Anzahl unzweifelhafter und eine noch grössere Menge zweifelhafter Alkaloide aufgefunden, wahrscheinlich aber kennen wir nur den geringsten Theil der wirklich existirenden Pflanzenbasen, so wie wir auch noch keinesweges über die wahre Natur derselben ins Reine sind. Diess letztere ist in so fern unangenehm, als es unter den Pflanzenstoffen nicht wenige giebt, welche einer Verbindung mit Säuren fähig sind,

ohne dass man sie doch hieher rechnen könnte; wie z. B. den Aether. Es wäre deshalb nöthig, bestimmte Charactere für die Alkaloide festzustellen. Glücklicherweise zeigen die bis jetzt bekannten Alkaloide in gewissen Eigenschaften eine so grosse Uebereinstimmung, dass sich daraus wenigstens etwas abstrahiren lässt. Die meisten Alkaloide reagiren im freien Zustande alkalisch; sie verbinden sich alle in bestimmten Verhältnissen mit Säuren zu grösstentheils krystallisirbaren, vollkommen neutralen Salzen, haben aber meist eine gewisse Neigung zu Bildung zweifach saurer Salze; sie fällen die meisten Metalloxydsalze und werden ohne Ausnahme von Gerbstofflösung als zweifach gerbsaure Salze niedergeschlagen\*). Sie sind fast alle in Wasser schwer, in kochendem absolutem Alkohol am leichtesten löslich. Mit Wasserstoffsäuren vereinigen sie sich, selbst im wasserfreien Zustande, direct ohne Wasserabscheidung zu erzeugen. Zum Theil auch mit Jod; das Chlor aber wirkt auf mehrere characteristisch zersetzend ein. Salpetersäure erzeugt mit allen Alkaloiden Oxalsäure, oft auch Pikrinsalpetersäure. Alle bis jetzt entdeckte wahre Alkaloide enthalten Stickstoff und zwar nach LIEBIG's Untersuchungen in einer solchen Menge, dass ihre Sättigungscapacität als von einem fertig vorhandenen Ammoniakatom abhängig gedacht werden kann; die mit einem Atom Säure verbundene Base enthält nämlich durchgängig (wovon jedoch Strychnin und Brucin eine Ausnahme zu machen scheinen) 2 Atome Stickstoff. Das erwähnte Verhalten der Basen zu Wasserstoffsäuren spricht für diese Ansicht — dagegen vielleicht, dass man ein vollkommen wasserfreies schwefelsaures Strychnin herstellen kann, dass die cyansauren Salze der Alkaloide durch Auflösen in Wasser und Verdunsten keinen Harnstoff liefern, dass man endlich im Aether schon eine stickstofffreie Pflanzenbasis kennt — wodurch die basische Eigenschaft als nicht abhängig vom Stickstoffe erwiesen wird. Letzterer Grund kommt freilich nicht sehr in Betracht, da wir auch Vieles nicht Säure nennen, was sich unzweifelhaft mit Basen verbindet — es kommt hier darauf an, ob ein Stoff an sich als sauer oder alkalisch erkennbar ist. Das ist beim Aether nicht der Fall, wohl aber bei den bestimmt characterisirten Alkaloiden. Nehmen wir also immerhin Stickstoffgehalt als wesentlich für den Begriff eines wahren Alkaloides an, ohne die theoretische Frage über die Rolle dieses Stickstoffes entscheiden zu können. Die Entscheidung über die wahre Zusammensetzung der Alkaloide wird auch durch den Umstand sehr erschwert, dass bei dem grossen Atomgewichte der Alkaloide und der grossen Anzahl einfacher Atome, welche sie enthalten — eine ganz genaue Formel zu geben da fast unmöglich wird, wo uns nicht andere Relationen unterstützen. Unter diesen Relationen ver-

\*) Man vergleiche die Anmerkung zur Eichengerbsäure.

stehen wir eine gewisse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung verschiedener hinsichtlich des Ursprungs übereinkommender Alkaloide z. B. des Chinins, Cinchonins und Aricins, des Codeins und Morphins. — Im Allgemeinen giebt man den Namen der Alkaloide die Endung *in* (*ine*, *ina*), im Lateinischen *um* (vielleicht besser *ina*), und bezeichnet sie durch ein über die Anfangsbuchstaben gesetztes Kreuz. Bei dem grossen Ueberhandnehmen der Endung *in* in der Pflanzenchemie, wäre es wohl nicht unzweckmässig, nach dem Vorschlage von WIGGERS dadurch die Alkaloide erkennbar zu machen, dass man ihnen allein diese Endung liesse, alle anderen nicht basischen, bisher auf *in* endigenden Pflanzenstoffe auf *it* endigte. Für die Radikale grösserer Verbindungsreihen ist die von BERZELIUS und vielen deutschen Chemikern angenommene *yl* sehr zweckmässig, während andere sich auch hier der Endung *in*, die Franzosen des wenig ausgezeichneten *éne* häufig bedienen.

So wenig es bei den in ihren Eigenschaften so sehr verschiedenen organischen Säuren möglich war, irgend etwas Allgemeines über die Darstellung zu sagen, so gut geht diess hier an. Da die Alkaloide in den Pflanzen nie frei, sondern stets in Verbindung mit einer Säure — meist Aepfelsäure und Gallussäure, zuweilen auch einer eigenthümlichen Säure — vorkommen, so erhält man sie im Allgemeinen am leichtesten, wenn man die Pflanzentheile mit Wasser (oder Alkohol) unter Zusatz kleiner Mengen einer Säure (meist Salzsäure) auszieht, den Auszug etwas eindampft und dann mit Alkali fällt, oder mit Magnesiahydrat kocht. Der von Farbstoff auf passende Weise gereinigte Niederschlag wird dann mit kochendem absolute Alkohol ausgezogen, welcher das Alkaloid aufnimmt. — Bereits bei der Eichengerbsäure ist erwähnt worden, dass sich auch Gerbstofflösung als allgemeines Fällungsmittel für die Alkaloide benutzen lässt, auch haben wir dort die allgemeinen Eigenschaften der auf diese Weise entstehenden Niederschläge angegeben. — Diejenigen Alkaloide, welche flüchtig sind, werden durch Destillation ihrer Salze mit Aetzkali erhalten. — Man muss solche allgemeine Methoden kennen, da es jetzt erwiesen ist, dass nicht bloss gewisse Classen von Pflanzen Alkaloide enthalten, sondern dass man überall danach suchen darf und muss.

Die Wichtigkeit der Alkaloide in medicinischer Hinsicht ist aus der einzigen Bemerkung klar, dass sie in der Regel die Hauptträger der medicinischen Wirkungen der sie enthaltenden Vegetabilien sind.

Wir theilen die Alkaloide zunächst in unzweifelhafte und zweifelhafte, d. h. noch sehr unvollständig gekannte. Jene zerfallen wieder in fixe und flüchtige; unter den fixen bilden die Chinaalkaloide, Chinin, Cinchonin, und Aricin, die Opiumalkaloide Morphin, Codein, Narcotin und Thebain, die Strychnosalkaloide Strychnin und Brucin, die Niesswurzalkaloide Veratrin, Sabadillin, Jervin, zusammengehörige Gruppen.

## C a p i t e l I.

## Unzweifelhafte Pflanzenalkaloide.

1) Chinin (*Chinium, Quinium, Quinine, Chinina*) <sup>†</sup>Ch.

[Die officinellen ächten Chinarinden enthalten fast alle diese Pflanzenbasis, wohl stets in Begleitung der folgenden, an Chinasäure gebunden. In manchen Rinden waltet das Chinin vor, in anderen das Cinchonin — beide sind einander sehr verwandt und äusserst schwer zu trennen, daher auch die Darstellungsmethoden für beide, bis auf die letzte Trennung, dieselben sind. Im Allgemeinen kann hier nur bemerkt werden, dass die ächte Königschinarinde (*Calisaya*) die geeignetste zu Darstellung des Chinins ist (da sie gar kein Cinchonin enthalten soll), während die graue oder braune und auch die geringeren gelben Rinden mehr Cinchonin liefern. Besondere Alkaloide enthalten einige Rinden; so die *China Cusco* das Aricin oder Cusconin, die *China pitaya* das Pitayin; nach GRUNER auch die *China nova* (vielleicht von keiner *Cinchona*), und nach MILL die Rinde von *Cinchona macrocarpa* (Blanquinin). Die falschen Chinarinden von *Exostemma*arten und *Portlandien*, z. B. die *China de Carthagera* von *Portlandia hexandra* und die *China de Sta. Lucia* von *Exostemma floribundum* enthalten kein Chinin oder Cinchonin — obgleich PELLETIER und CAVENTOU in letzterer ein eigenthümliches Alkaloid, MONTANIN, gefunden haben wollen und GRUNER in ersterer ein anderes, welches Andere für Chinin ausgeben, nur mit dem Unterschiede, dass es nicht fiebertreibend wirke. Mehr hierüber unter den Chinarinden im letzten Abschnitte.]

Der üblichen Darstellungsmethoden sind ziemlich viele. Um die Alkaloide rein darzustellen, scheidet man sie am besten aus ihren gereinigten sauren schwefels. Salzen durch ein Alkali ab; die schwefels. Salze aber erhält man durch Auflösung der nach irgend einer Methode erhaltenen unreinen Alkaloide in Schwefelsäure und Krystallisation. Das blosse Wasser vermag die Alkaloide nicht aus den Rinden auszuziehen, indem sich schwerlösliche basische und wohl auch chinagerbsaure Salze unter dem Einflusse des Wassers bilden. Besser ist schon Alkohol und die Methode von PELLETIER und CAVENTOU beruht darauf, ein alkoholisches Chinaextract mit sehr verdünnter warmer Salzsäure auszuziehen, den Auszug mit Magnesiaüberschuss zu kochen und aus dem abgeschiedenen Niederschlage durch kochenden Alkohol die Alkaloide aufzulösen. — Die Methoden, deren Grundtypus die HENRY'sche ist, wenden zum Ausziehen der Alkaloide saures Wasser an. HENRY nimmt 20fach verdünnte Schwefelsäure, behandelt mit 8 Theilen derselben 1 Theil Chinarinde 2 mal, filtrirt, presst aus, setzt zu der Flüssigkeit  $\frac{1}{4}$  Theil ge-

löschten Kalk, filtrirt und kocht die abgewaschene und getrocknete Kalkmasse 3 mal mit Alkohol von 0,836 auf, welcher die Basen aufnimmt. Die von der *Ph. Bor.* (und nach ihr auch der *Saxon.*) adoptirte Methode zieht einen Theil der Rinde 2—3 mal mit 6 Theilen Wasser aus, welches 1 p. C. Salzsäure enthält, sättigt die erhaltenen Flüssigkeiten nicht ganz mit Aetzkali, dampft ein, lässt erkalten, filtrirt, rührt Kalkmilch hinzu, lässt unter Umrühren 24 Stunden stehen, filtrirt ab und behandelt die Kalkmasse wie vorher durch Auskochen mit Alkohol. — Die Methoden von CASSOLA, BADOLLIER und STOLTZE, nach welchen man die Chinarinde erst mit kalihaltigem (CASSOLA und BADOLLIER) oder kalkhaltigem (STOLTZE) Wasser kocht, um Säuren, Farbstoff u. s. w. zu entfernen, und den ausgewaschenen Rindenrückstand dann mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auszieht — worauf der saure Auszug entweder wie vorhin behandelt, oder geradezu durch Kali gefällt wird — sind wenig gebräuchlich. — Noch weniger die von PELLETIER vorgeschlagene Anwendung des Terpentins als Extractionsmittel der nach HENRY'S Methode erhaltenen Kalkmasse, wodurch der Alkohol zwar erspart, aber die Ausbeute beträchtlich verringert wird. — Nach O. HENRY würde man etwa wie nach der *Pharm. Bor.* verfahren, aber die mit Alkali fast gesättigte Flüssigkeit dann durch reine Gerbstofflösung oder Galläpfelaufguss fällen, den ausgewaschenen Niederschlag mit Kalihydrat mengen und nach einiger Zeit die getrocknete Masse mit Alkohol auskochen. Alle diese Methoden sind darauf gerichtet, die Alkaloide nicht allein von der mit ihnen verbundenen Säure zu trennen, sondern sie auch von den ihnen oft sehr hartnäckig anhängenden, färbenden und extractiven Stoffen zu trennen. Sie thun diess aber in der Regel nicht vollständig was den Farbstoff betrifft. — Zweckmässig ist es daher, aus den nach einer dieser Methoden erhaltenen sauren wässerigen Flüssigkeiten — in denen das Alkaloid noch sehr mit Farbstoff verunreinigt ist, den Farbstoff, nach gehöriger Concentration der Flüssigkeit durch Bleizucker (GEIGER) oder Zinnchlorür (HERRMANN, WITTSTOCK) auszufällen, das Metall durch Schwefelwassertoff zu entfernen und die Basen durch Aetzkali aus der Flüssigkeit zu fällen. — Das Endresultat aller dieser Methoden ist, wie man sieht, entweder ein hydratischer Niederschlag, oder eine alkoholische Lösung. Bei Anwendung ächter *China Calisaya* enthalten beide nur Chinin; man würde daher ersteren nur in Schwefelsäure auflösen und das schwefelsaure Salz mehrmals umzukrystallisiren — die letztere mit Schwefelsäure zu versetzen, abzudestilliren und das erhaltene Salz ebenfalls durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser zu reinigen haben. — Bei Anwendung einer anderen Rinde hat man aber ein Gemenge von Chinin und Cinchonin vor sich. In diesem Falle würde man aus dem hydratischen Niederschlage ersteres durch Aether ausziehen, oder auch beide durch öftere Auflösung in heissem Alkohol und Erkaltenlassen (wobei das Cinchonin anschießt) scheiden können; es ist

aber besser, Alles mit Schwefelsäure in Ueberschuss zu versetzen, aufzulösen und die etwas abgedampfte Auflösung erkalten zu lassen, wobei das schwerlösliche saure schwefelsaure Chinin rein anschießt, während das Cinchoninsalz in der Auflösung etwas Chinin zurückhält. Hat man, wie nach der *Ph. Bor.*, eine alkoholische Lösung beider Alkaloide, so destillirt man, bis das Cinchonin in Krystallen anschießt, welche man dann von der Flüssigkeit trennt, mit Schwefelsäure neutralisirt und das durch Abdampfung pulverförmig erhaltene Salz durch nochmaliges Umkrystallisiren reinigt. In der Flüssigkeit bleibt das Chinin, mit etwas Cinchonin verunreinigt zurück und kann so schwer ganz rein dargestellt werden. Aus dem auf irgend eine dieser Weisen erhaltenen reinen krystallisirten sauren schwefelsauren Salze scheidet man durch Auflösung in Wasser und Zusatz von Aetzkali das reine Chinin aus.]

Das Chinin bildet so einen weisslichen, flockigen, hydratischen Niederschlag. Es krystallisirt nur äusserst schwierig, nämlich nach PELLETIER nur dann, wenn man Alkohol von 0,815 damit sättigt und die Lösung bei niedriger Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die Krystallform weicht von der des Cinchonins ab.

Sowohl das nadelförmig krystallisirte, als das amorphe Chinin ist hydratisch. In der Wärme giebt es  $4\frac{1}{2}$  p. C. Wasser ab, schmilzt und erstarrt beim Erkalten harzähnlich (im *Vacuo* krystallinisch). Das geschmolzene Chinin, welches durch Reiben elektrisch wird, quillt in Wasser auf und wird wieder zu Hydrat. Das Chinin schmeckt intensiv bitter, bitterer als Cinchonin. Es reagirt alkalisch. In Wasser ist es verhältnissmässig gut auflöslich (in 200 Theilen kochendem Wasser). In kochendem Alkohol ist es sehr leicht löslich und scheidet sich beim Abdampfen als klebrige, beim Erkalten an der Luft harzartig werdende Masse aus. In Aether löst es sich leichter, als Cinchonin. Durch trockene Destillation giebt Chinin, wie alle Alkaloide, neben den gewöhnlichen Produkten auch etwas kohlen-saures Ammoniak. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst und giebt damit krystallisirbare Verbindungen. Reibt man es mit Jod zusammen, löst das Gemenge in Alkohol auf und lässt verdunsten, so erhält man theils eine safrangelbe, leicht bittere, schmelzbare, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether gut lösliche, durch Alkalien und Säuren zersetzbare Verbindung von Jod und Chinin (gleiche Atome) theils zu Ende warzenförmig gruppirte Krystalle von jodwasserstoffsäurem Chinin, welche sich in Wasser etwas auflösen. [Mit Chlor verbindet es sich nicht so, sondern erleidet eigenthümliche Zersetzungen. Leitet man nach PELLETIER Chlorgas durch Wasser, in welchem Chinin suspendirt ist, so wird letzteres aufgelöst und die Flüssigkeit färbt sich roth. Bei Fortsetzung des Processes scheidet sich eine röthliche, zähe Masse aus; dabei ist die Flüssigkeit sauer und lässt durch Ammoniakzusatz gelbe Flocken fallen —

die Flüssigkeit giebt dann beim Abdampfen ein Gemenge von Salmiak und der rothen Substanz. Diese letztere erscheint nach dem Kochen mit Wasser braun, weniger bitter als Chinin, in Wasser kaum, gut in Alkohol, auch in heissen Säuren löslich — aus Alkohol in Körnern krystallisirbar. — Trockenes Chinin absorhirt Chlorgas und wird grünlich; heisses Wasser zieht dann Salzsäure aus und lässt ein braunes Harz zurück. — Leitet man Chlorgas durch schwefelsaures Chinin in Wasser suspendirt, so entsteht eine durch Gelb und Roth in Grün übergehende Lösung, welche endlich Flocken abscheidet — bricht man aber den Process durch Ammoniakzusatz ab, wenn die Flüssigkeit roth ist, so fällt jener rothe harzige Körper nieder. Letztere Reaction ist neuerdings genauer studirt worden. ROPER, ANDRE, SOUBEIRAN und HENRY, MANSON und SCHWEITZER hatten als charakteristische Reaction des Chinins angegeben, dass eine saure Lösung desselben, mit Chlorgas behandelt oder mit Chlorwasser vermischt und dann mit Ammoniak versetzt, eine smaragdgrüne Färbung annehme. Schon ANDRE und SCHWEITZER bemerkten, dass das Auftreten dieser Reaction von gewissen Bedingungen abhängt. BRANDES fand später, dass die Einwirkung des Chlors auf Chinin verschiedene Grade durchlaufe, welchen verschiedene Färbungen und Produkte entsprechen. Je nach der Menge des einwirkenden Chlorwassers und der Dauer der Einwirkung erhält man einen grünlichen Niederschlag, eine grüne Färbung oder eine gelbliche Färbung — ist der gehörige Punkt überschritten, so bewirkt Ammoniak die smaragdgrüne Färbung nicht mehr. Am besten ist es, eine Auflösung von 1 Gr. schwefelsaurem Chinin in 1000 Gr. Wasser mit 200 Tropfen frisch bereitetem Chlorwasser und gleich darauf mit 10—20 Tropfen Ammoniak zu versetzen. Ein anderes Alkali ruft die Färbung nicht hervor, sondern fällt unverändertes Chinin. Durch Schwefelsäure verschwindet sie (wird nach ANDRE, SOUBEIRAN und HENRY je nach der Menge der Säure blau, violett oder roth), kommt aber bei Ammoniakzusatz wieder. Das Ammoniak spielt also hierbei eine Hauptrolle. Die Produkte dieser Einwirkung anlangend, so hat BRANDES zuerst den durch einen gewissen Grad der Einwirkung entstehenden grünen Niederschlag untersucht; er nennt ihn *Dal-leiochin*. Dieser Körper bildet ein grünes, körniges, in Wasser wenig, in Aether gar nicht, in Alkohol und in verdünnten Säuren lösliches Pulver. Die Lösung in Säuren ist nicht grün, sondern intensiv rothbraun; lässt aber durch Zusatz irgend eines Alkali die Substanz unverändert fallen. Der geruchlose, bitter schmeckende Körper enthält kein Chlor, sondern besteht aus 59,6 C, 6,7 H, 9,2 N, 24,5 O. — Der Farbstoff der smaragdgrünen Lösung wird an Aether nicht abgegeben, lässt sich auch nicht abscheiden, denn die Lösung giebt beim Abdampfen einen braunen, mit viel Salmiak gemengten Rückstand. Aus diesem zieht Wasser Salmiak und eine dunkelrothe, bittere, auch in Weingeist lösliche Substanz aus, welche BRANDES *Rusiochin*

nennt. Ihre Lösung wird von Bleiessig und Zinchlorür, nach Vermischung mit Ammoniak auch von Baryt- und Kalksalzen gefällt. Sie besteht aus 44,1 C, 9,5 H, 6,4 N, 40,0 O. Der von Wasser ungelöste dunkelbraune, geruch- und geschmacklose, auch in Alkohol und Aether unlösliche, aber in Alkalien mit brauner Farbe lösliche Rückstand wird von Br. Melanochin genannt und besteht aus 54,5 C, 5,9 H, 7,4 N, 32,2 O. — Mit Schwefelcyankalium giebt eine concentrirte alkalische Chininlösung nach ARTUS nur einen unbedeutenden pulvrigen, in der Wärme nicht verschwindenden Niederschlag.

Die Zusammensetzung des Chinins ist schon vielfach untersucht worden. Nach übereinstimmenden neueren Untersuchungen von LIEBIG und REGNAULT (da letzterer seine geringen Abweichungen selbst in einem Cinchoningehalte seines Chinins begründet gefunden hat) besteht es aus 74,39 C, 7,25 H, 9,74 O, 8,62 N. Ob es nun aber =  $C_{20}H_{24}O_2N_2$  (nach BERZELIUS  $C_{20}H_{18}O_2 + N_2H_6$ ) oder =  $C_{40}H_{48}O_4N_4$  d. h. Ob sein Atomgew. = 2150 oder = 4300 sei, hängt davon ab, welche Ansicht man über die Salze hat. Nach der Verbindung, welche man erhält, wenn man salzsaures Gas von Chinin absorbiren lässt\*), so wie nach der Verbindung des Platinchlorids mit salzsaurem Chinin\*\*) (in welcher offenbar 1 Atom Platinchlorid und 1 Atom neutrales salzsaures Chinin angenommen werden muss) ist ersteres Atomgewicht das richtigere, daher das gewöhnlich sauer genannte schwefelsaure Salz das neutrale und das bisherige neutrale basisch. REGNAULT hält das aus einer Auflösung von Chinin in verdünnter Salzsäure krystallisirte Salz für das neutrale und erklärt sich daher für die entgegengesetzte Ansicht. Diese glaubt er auch dadurch gestützt, dass der Niederschlag, welcher bei Vermischung alkalischer Lösungen von Chinin und salpetersaurem Silber entsteht, dieselbe Zusammensetzung habe, wie die analoge Stoychninverbindung, welche aus gleichen Atomen Salpetersäure, Silberoxyd und Strychnin bestehe.]

\*) Diese sehr häufig zu Bestimmung des Atomgewichts organischer Stoffe befolgte Methode hält REGNAULT für ungenau, da dabei viel salzsaures Gas aufgenommen, aber nachher in einem trockenen Luftströme nicht blos der Ueberschuss, sondern fortwährend Salzsäure wieder abgegeben werde, so dass die Gränze der bestimmten Verbindung nicht ermittelt werden könne, man auch bei Auflösung in Wasser stets eine saure Flüssigkeit erhalte.

Anm. d. Uebers.

\*\*) Diese Verbindungen, welche viel Alkaloide geben, wenn man die mit Salzsäureüberschuss versetzte Lösung des schwefelsauren oder salzsauren Salzes durch Platinchlorid fällt, hält LIEBIG für vorzüglich geeignet zu Entscheidung der Atomgewichtsfrage. Sie sind meist gelb, krystallinisch, neutral.

Anm. des Uebers.

Das Chinin verbindet sich nicht bloß mit den Sauerstoffsäuren, sondern auch ohne Wasserabscheidung mit den Wasserstoffsäuren, selbst mit Jod — daher man merkwürdig genug, sowohl ein Jodchinin, als ein jodwasserstoffsaures und jodsaures Chinin kennt. Sie sind sämmtlich bitter, meist krystallisirbar in perlmutterglänzenden Nadeln, meist in Wasser, zuweilen auch in Alkohol und Aether löslich, durch Oxalsäure, Weinsäure, Gerbsäure und Gallussäure fällbar. Die merkwürdigsten dieser Salze sind folgende: das krystallisirbare salzsaure Chinin, in Wasser etwas löslich, [dessen Lösung mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid Niederschläge giebt, welche aus Doppelsalzen bestehen. Das Platindoppelsalz (s. oben), ist pomeranzen-gelb, krystallinisch und besteht aus 44,6 Chinin, 25,8 Platin, 28,4 Chlor. Es ist in Wasser äussert wenig (in 1500 Theilen kaltem, 120 kochendem), in Alkohol fast gar nicht löslich: bei der Einäscherung giebt es wie der Platinsalmiak — dem es überhaupt correspondirt — Platinschwamm.] Mit der Schwefelsäure verbindet sich das Chinin in 2 Verhältnissen: das basische (neutrale) schwefelsaure Chinin ist in perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirbar, in kaltem Wasser (740 Theilen) wenig, in kochendem Wasser und (30 Th.) Alkohol leicht löslich. Schmilzt in der Wärme, wird in grösserer Hitze roth und verbrennt unter widerlichem Geruche. Durch Trocknen bei 120° verliert es nach BAUFF 15,25 p. C. oder 8 Atome, nach REGNAULT 13,99 p. C. oder 7 Atome Wasser. LIEBIG fand dann noch 2 At. Wasser darin, REGNAULT<sub>1</sub> nur eines. Das trockene Salz ist also nach LIEBIG =  $\text{Ch}^+ \text{SO}_3 + 2\text{Aq}$ , nach REGNAULT  $\text{Ch}^+ \text{SO}_3 + \text{Aq}$ . Das neutrale (saure) schwefelsaure Chinin krystallisirt in durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen von zweiflächiger Zuspitzung, röthet Lakmus, löst sich in 11 Th. kaltem, viel weniger heissem Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt zerfällt es an der Luft und verliert 24,6 p. C. Wasser. Bei 100° schmilzt es im Krystallwasser. Es wird durch Erwärmung phosphorescirend. Versetzt man die Auflösung des Salzes mit etwas Schwefelsäure, so wird sie bläulich opalescirend (was von SCHWEITZER für eine ziemlich empfindliche Reaction ausgegeben wird). Salpetersaures Chinin hat die Eigenheit, beim Abdampfen seiner Lösung ölige Tropfen abzusetzen, welche bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit allmählig krystallisiren. Oxalsaures Chinin ist ein in kaltem Wasser schwer löslicher, weisser Niederschlag, kann aber aus heissem Wasser und aus Alkohol krystallisiren. Es enthält nach REGNAULT 1 Atom wesentliches Wasser. Auch weinsaures und essigsäures Chinin sind krystallisirbar. Das chinasäure Chinin ist in Wasser sehr leicht auflöslich, reagirt alkalisch und krystallisirt, namentlich bei Säure überschuss, in kleinen, warzenförmig angehäuften Nadeln. [Das gerbsäure Chinin hat die allgemeinen Eigenschaften der gerbsäuren

Alkaloide (s. Gerbsäure); das chinagerbsaure Salz ist in Wasser löslicher, als das eichengerbsaure; verändert sich die Chinagerbsäure an der Luft in Chinarothe, so bleibt das Chinin zum Theil damit zu einem braunen unlöslichen Pulver verbunden. Dieses Pulver löst sich in Alkohol und durch Digestion mit Magnesiahydrat kann man dann das Chinarothe entfernen. Auch in Säuren löst es sich und aus diesen Lösungen fällen Alkalien erst Chinin und Chinarothe, dann reines Chinin. Diese Thatfachen sind für die Darstellung des Chinins interessant.] Neuerdings ist auch durch BERTAZZI das Cyaneisenchinin (eisenblausaure Chinin) bekannt geworden, als ein grünlichgelbes, bitterschmeckendes, in Wasser nicht, aber in Alkohol lösliches Pulver\*).

\*) Das Chinin wird bekanntlich als der Hauptträger der fiebertreibenden Wirksamkeit der Chinarinden angesehen und ist daher seit seinem Bekanntwerden, aus hier nicht zu erörternden praktischen Gründen, in grosse Anwendung gekommen, besonders in der Form seines schwefelsauren Salzes. Die wässerigen Extracte der Chinarinde enthalten, da die zwar an sich löslichen Chinasalze durch Harz und Farbstoff sehr fest gehalten werden, nur wenig Chinin, namentlich des *Extr. Chin. frigide paratum* nur Spuren. Mehr schon die Tinctur und der Wein. Ueber diese Präparate sehe man den letzten Abschnitt. Zu Darstellung des schwefelsauren Chinins schreiben die Pharmakopöen die Königschinarinde, *yellow bark* der Engländer, oder ächte *Catisaya* vor, welche nur Chinin enthalten soll. Die Darstellungsmethode ist oben angegeben worden. Die mannichfachen Verbesserungsvorschläge zu derselben können wir hier nicht alle erwähnen. Beachtenswerth erscheint der zu vollständiger Entfernung des Farbstoffs gemachte Vorschlag von DUFLOS, die vereinigten salzsauren Auszüge auf  $\frac{1}{2}$  einzukochen, erkalten zu lassen, den gebildeten rothen harzigen Absatz abzufiltriren, hierauf die Behandlung mit Kalkmilch und Ausziehung der Kalkmasse mit kochendem Alkohol folgen zu lassen. Die alkalischen Tincturen werden mit Schwefelsäure neutralisirt, wobei sie oft schon krystallinisch erstarren. Die Salzwasse wird durch Ausdrücken und mehrmalige Behandlung mit kaltem Wasser von der gefärbten Mutterlauge befreit — oder auch nach DUFLOS schon vorher die alkoholische Lösung mit Thierkohle behandelt. Man lässt dann noch einmal aus heissem, allenfalls durch ein paar Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Wasser krystallisiren. Die Ausbeute ist sehr verschieden; im günstigen Falle 3—4 Drachmen reines schwefelsaures Chinin aus einem Pf. Chinarinde. Oft ist es fast unmöglich, das Salz aus der stark gefärbten Lauge krystallisirt zu erhalten; überhaupt ist in den Mutterlaugen das Chinin mit Chinarothe verbunden, von dem es nur durch Fällung mit Zinnchlorür oder Bleizucker oder nochmalige Behandlung mit Kalkmilch getrennt werden kann. Die Hartnäckigkeit, mit welcher die Chinaalkaloide das Chinarothe und vielleicht noch andere Substanzen zurückhalten, hat auch Veranlassung zu einer Täu-

2) Cinchonin (*Cinchonium*, *Cinchonine*, *Cinchonina*)  $\overset{+}{\text{Ci}}$ .

Ueber die Darstellung des Cinchonins und seine Scheidung vom Chinin ist bereits oben die Rede gewesen. *Pelletier* und *Caventou* stellten es ursprünglich aus der grauen Chinarinde (*grey bark*) so dar, dass sie die

schung *SERTÜNER*'s gegeben, welcher aus Chinarinden einen mit Harz verunreinigten Niederschlag von Chinin und Cinchonin erhielt und weil er selbst harzig war und mit Basen klebrige schmelzbare Salze gab, für ein besonderes Alkaloid nahm, das er *Chinoidin* nannte. Dieses Gemenge kommt hier und da noch als eine schwarzbraune, glänzende, harzartige, bitter schmeckende, in der Regel nicht riechende, in Alkohol lösliche Masse vor. Eine Verfälschung derselben mit Pech oder Colophonium lässt sich leicht dadurch erkennen, dass man das Pulver des Präparats in Wasser suspendirt und mit Essigsäure versetzt; reines Chinoidin löst sich klar auf. Eine von *JONAS* bemerkte Verunreinigung mit Bleiglätte oder schwefelsaurem Blei wird sich durch unvollständige Löslichkeit in Schwefelsäure zu erkennen geben. — Da das schwefelsaure Chinin (*Chinium sulphuricum*) fabrikmässig dargestellt wird, kommt es auch oft verfälscht und verunreinigt vor. Zucker und ähnliche Stoffe lassen sich durch Behandlung mit kaltem Wasser leicht erkennen; Gyps und Aehnliches durch unvollständige Löslichkeit in Alkohol; Borsäure (von *STRÖMEYER* beobachtet) durch die grüne Flamme beim Anzünden der alkoholischen Lösung; Stearin (von *CHEVREUL* beobachtet) durch ranzigen Geruch und Geschmack und Untlöslichkeit in sehr verdünnter Schwefelsäure. Salicin giebt sich leicht durch die rothe Färbung beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure zu erkennen. Die Anwesenheit von schwefelsaurem Cinchonin erkennt man selbst bei geringen Mengen noch daran, dass man 1—2 Gran des Salzes mit 1 Drachme Aether und 1 Drachme Aetzammoniak schüttelt und dann ruhig hinstellt. Anwesendes Cinchonin wird sich an der Scheidegrenze des Aethers und Ammoniaks ausscheiden. — Das reine Chinin (*Chinium purum*) wird wenig angewendet; über seine Verfälschungen gilt das oben erwähnte. Von anderen Chininsalzen, welche man am Besten durch Auflösung reinen Chinins in den entsprechenden Säuren darstellt, sind noch angewendet worden: dass schon oben beschriebene salzsaure Chinin, (*Chinium muriaticum*); ferner in Italien das citronensaure Chinin, welches nach *GALVANI* durch Versetzung einer Lösung von schwefelsaurem Chinin mit saurem citronensaurem Natron, heiss Filtriren, Krystallisiren lassen, Auswaschen, Auspressen der Krystalle dargestellt wird. Eine Verunreinigung oder Verfälschung dieses Salzes mit schwefelsaurem Chinin erkennt man nach *BORSARELLI* leicht durch die rothe Färbung beim Erhitzen, welche reines citronensaures Chinin nicht zeigt. *LANDERER* hat in Griechenland das gerbsaure Chinin, durch Fällung

Rinde mehrmals mit Alkohol auszugen, von den vereinigten Flüssigkeiten den Alkohol abdestillirten, den ausgeschiedenen röthlichen, harzigen Körper abfiltrirten und mit verdünnter Kalilauge bis zum Farbloswerden auswaschen, das so erhaltene unreine Cinchonin in verdünnter Salzsäure lösen, die filtrirte Lösung mit Magnesiahydrat digerirten und aus dem mit kaltem Wasser ausgewaschenen und getrockneten Niederschlage das Cinchonin durch Alko-

schwefelsauren Chinins mit Galläpfelinfusion, Auflösen des Niederschlages in kochendem Alkohol und Erkaltenlassen krystallinisch dargestellt, besonders wirksam gefunden. Endlich ist noch das eisenblausaure Chinin angewendet worden und es haben BERTAZZI, DUCLOU, del BUE, PESSINA, FERRARI und GEISELER Methoden zur Darstellung angegeben. BERTAZZI mischte 1 Theil pulverisirtes schwefelsaures Chinin mit einer Auflösung von  $1\frac{1}{2}$  Theil Blutlaugensalz in 6–7 Theilen Wasser, schüttelte um und erwärmte unter Umrühren bis zum Sieden; das harzartig ausgeschiedene Salz wurde in Alkohol gelöst und durch Abdampfen krystallinisch erhalten. Del BUE, welcher 10 Chininsalz, 3 Blutlaugensalz und 80 Wasser nahm und nur auf 60–70° erwärmte, hat sich bemüht, zu zeigen, dass die so erhaltene Verbindung ein Gemenge mehrerer sei. DUCLOU reibt 2 Theile Berlinerblau und ein Theil reines Chinin innig zusammen, rührt es in 100 Theilen Wasser, lässt 15–20 Minuten kochen, decantirt, filtrirt, kocht den Rückstand wieder mit 50 Theilen Wasser und dampft die vereinigten Filtrate zur Krystallisation ab. Das Salz wird so in glänzenden grünlichgelben Nadeln erhalten, welche sich wenig in Wasser, aber gut in Alkohol lösen, durch Säuren blau gefällt werden. FERRARI verfährt ähnlich, nimmt aber nur 1 Theil Berlinerblau und heissen Alkohol statt Wasser. PESSINA vermischt eine Auflösung von 1 Theile schwefelsauren Chinin in 12 Theilen kochendem Alkohol mit  $\frac{1}{2}$  Theilen pulv. Blutlaugensalz, digerirt einige Stunden unter Umrühren bei 30–40° Reaum., lässt erkalten, filtrirt und dampft ab. GEISELER endlich löst 1 Theil schwefelsaures Chinin in 24 Theilen angesäuertem Wasser, fällt durch Blutlaugensalzlösung, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn in Alkohol, wobei ein grünlicher, später blau werdender Rückstand bleibt, und lässt durch langsames Verdunsten krystallisiren. Die Ausbeute beträgt so 85–90, nach DUCLOU 100, nach BERTAZZI 75–80 p. C. des angewendeten schwefelsauren Chinins. — Das Chinin und seine Salze dürfen nicht mit Metallsalzen, Alkalien, gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten verbunden werden. Eine hier und da vorkommende Verbindung von schwefelsauren Chinin mit dem Decocte der *Alkorno*-Rinde schmeckt kaum bitter, weil sich gerbsaures Chinin niederschlägt — dennoch rühmt man sie. Am besten giebt man sie für sich oder in Verbindung mit indifferenten Stoffen in Pulverform. Diess gilt namentlich auch von dem eisenblausauren Salze, welches auch den Zersetzungen der eisenblausauren Salze unterworfen ist.

Ann. des Uebers.

hol auszogen. Das Cinchonin unterscheidet sich vom Chinin schon durch seine leichte Krystallisirbarkeit aus der alkoholischen Lösung — worauf namentlich seine Darstellung nach der Pharm. Bor. gegründet ist. Es bildet farblose, zarte, geschobene vierseitige Prismen, welche meist nadel-, selbst haarförmig verlängert sind. Sein bitterer Geschmack entwickelt sich erst allmählig; in den Salzen tritt er deutlicher hervor. An der Luft verändert es sich nicht; bei 165° schmilzt es und bei stärkerer Hitze scheint es sich zum Theil in Nadeln unverändert zu sublimiren. Es reagirt alkalisch. Es löst sich in 2500 Theilen kochenden Wassers und die Lösung wird beim Erkalten opalisirend. In Alkohol, namentlich heissem, löst es sich sehr gut auf — weniger in Aether, fetten und ätherischen Oelen; in letzteren, wenigstens in Terpentinöl, etwas besser, als in den fetten Oelen. [Von verdünnten Säuren und nach DUFLOS auch von ätzenden und kohleensauren Alkalien wird es aufgelöst. Darans, dass sich Kalium in einer Auflösung von Cinchonin in Steinöl nicht oxydirt, wollte BRANDES schliessen, dass es keinen Sauerstoff enthalte. Chlor wirkt nach PELLETIER auf Cinchonin weniger energisch, als auf Chinin; die erzeugte rothe Färbensubstanz ist dunkler. Nach SOUBEIRAN und HENRY wird die mit Chlorwasser versetzte Cinchoninlösung durch Ammoniakzusatz gelblichroth gefärbt und nach 12 Stunden bräunlich gefällt. Wahrscheinlich findet hier Aehnliches Statt, wie beim Chinin. Jod verhält sich nach PELLETIER ganz gleich zum Cinchonin, wie zum Chinin. Das Jodcinchonin besteht ebenfalls aus gleichen Atomen (bei Annahme des LIEBIG'schen Atomgewichts) und ist äusserlich nicht vom Jodchinin zu unterscheiden. Ueber die Zusammensetzung des Cinchonins, welche ebenfalls durch die neueren Untersuchungen von LIEBIG und REGNAULT festgestellt zu sein scheint; nämlich = 78,2 C, 7,6 H, 9,1 N, 5,1 O, gilt Aehnliches, wie beim Chinin; LIEBIG hält es für  $C_{20}H_{24}N_2O$  (früher für  $C_{20}H_{22}N_2O$ , welche Formel er jedoch, in Folge der neueren Wasserstoffbestimmungen von ihm selbst und REGNAULT und weil dann Chinin und Cinchonin beide Oxyde desselben Radikals und nur um ein Sauerstoffatom verschieden sind, mit der angegebenen vertauscht) und das Atomgewicht = 1943,1. REGNAULT verdoppelt die Formel und das Atomgewicht. Die beiderseitigen Gründe sind ziemlich dieselben. Namentlich spricht hier wieder das Platinsalz, welches nach DUFLOS 29,3 p. C. Chlor enthält, für LIEBIG's Ansicht. BERZELIUS schreibt das Cinchonin  $C_{20}H_{18}O + N_2H_6$ ]

Die ebenfalls bitter schmeckenden Cinchoninsalze kommen in ihren allgemeinen Charakteren mit den Chininsalzen überein. Auch hier hat man mit Salzsäure und Schwefelsäure zwei Salze, welche nach LIEBIG basisch und neutral, nach REGNAULT neutral und sauer heissen müssen. — Das salzsaure Cinchonin ist in dendritisch verzweigten Nadeln krystallisirbar, leicht schmelzbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es giebt mit

Quecksilberchlorid und Platinchlorid ebenfalls Doppelsalze. Das letztere ist etwas heller, als das correspondirende Chininsalz. Von den schwefelsauren Salzen ist das basische (neutrale) in rhombischen Prismen krystallisirbar, in 54 Theilen kaltem Wasser, besser in Alkohol, gar nicht in Aether löslich, über 100° schmelzbar, wobei 4,86 p. C. Krystallwasser (nach REGNAULT 2 Atome) abgegeben werden — weiterhin ebenfalls unter rother Färbung zersetzbar. Das neutrale (saure) Salz ist in octaëdrischen Krystallen darstellbar und äusserst leicht in Wasser und Alkohol auflöslich. An der Luft verwittert es und verliert 15,5 p. C. Wasser. In der Hitze wird es phosphorescirend. Das basische schwefelsaure Salz hält nach REGNAULT 1 At. Wasser zurück; ein gleiches soll bei den meisten Salzen Statt finden. Das chinasaure Cinchonin bildet leichtlösliche seidenglänzende Prismen; aus der gesättigten alkoholischen Lösung desselben schießt ein basisches Salz an. Die übrigen Cinchoninsalze sind von keiner Wichtigkeit\*).

### 3) Aricin (Cuscoin; *Aricium*, *Aricine*, *Aricina*) <sup>†</sup> Ar.

PELLETIER UND CORRIOL fanden diese, von ihnen zuerst *Cuscoin* genannte Base in einer statt der ächten Königsrinde in den Handel gebrachten Rinde (*China de Cusco*, *Aricarinde*), welche auch von einer *Cinchona* herzuführen scheint. Man erhält sie ganz auf dieselbe Weise aus dieser Rinde, wie das Chinin und Cinchonin aus den anderen. Reines Aricin krystallisirt in weissen, glänzenden, dem Cinchonin sehr ähnlichen Nadeln; entwickelt seinen bitteren Geschmack auch nur allmählig; schmilzt in der Wärme, aber ist durchaus nicht sublimirbar. In Wasser ist es ganz unlöslich, in Alkohol und Aether besser löslich, als Cinchonin. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst und bildet Salze. Etwas concentrirte Salpetersäure färbt jedoch das Aricin grün.

Nach PELLETIER besteht das Aricin aus 71 C, 7 H, 8 N, 14 O; was der Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_3$  entspricht und das Aricin zum dritten Oxyde

\*) In der Medicin ist nur das basische (neutrale) schwefelsaure Cinchonin, auf die beim Chinin erwähnte Weise dargestellt, in Anwendung gekommen. Es soll dem Chininsalze an Wirksamkeit sehr nachstehen. Bei dem viel häufigeren Vorkommen des Cinchonins steht das schwefelsaure Cinchonin nicht so hoch im Preise, als das schwefelsaure Chinin, wird daher auch selten verfälscht — dagegen selbst zur Verfälschung des letzteren gebraucht, wie schon erwähnt wurde.

desselben Radikals macht, welches auch in den anderen Chinabasen enthalten ist\*). Atomgewicht 2155,5.

Die bitter schmeckenden Aricinsalze sind in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Die Schwefelsäure giebt ebenfalls 2 Salze. Das basische krystallisirt aus der wässerigen Lösung nicht, sondern wird nur als gallertartige, beim Trocknen hornartig werdende Masse erhalten. Aus Alkohol krystallisirt es aber. Das neutrale (saure) Salz krystallisirt leicht in Nadeln.

#### 4) Morphin (*Morphium, Morphine, Morphina*) Mo.

[Das Opium enthält ausser der Mekonsäure noch 6—8 krystallisirbare Stoffe, von denen 4 basisch sind, nämlich Morphin, Codein, Narkotin und Thebain, die anderen dagegen (Narcein, Mekonin, Pseudomorphin, Prophyroxin) nicht basisch. Die meisten dieser Stoffe sind jedoch viel später bekannt geworden, als das zuerst 1804 von SERTÜRNER entdeckte Morphin; wenigstens wurde das schon ein Jahr früher von DEROSNE entdeckte Narkotin erst später wieder genau beschrieben. Daher kommt es denn auch, dass die meisten von den zahlreichen älteren Methoden zu Darstellung des Morphins dasselbe nicht gehörig frei von den anderen Stoffen liefern. Im letzten Abschnitte, unter Opium, sollen zwei Methoden angegeben werden, nach welchen man in gehöriger Reihenfolge alle Substanzen des Opiums ausziehen kann. Hier nur eine kurze Uebersicht der besonders für Morphin angegebenen Methoden. SERTÜRNER fällte den mit verdünnter Essigsäure bereiteten Opiumauszug durch Ammoniak, wodurch man ein mit Narkotin und Farbstoff verunreinigtes graues Morphin erhält. Concentrirte oder verdünnte Essigsäure zum Ausziehen des Opiums wendeten WINKLER, LANGE, CHOULANT, PETTENKOFER, BUCHHOLZ, BRANDES und PFENDLER an und fällten die Auszüge ebenfalls durch Ammoniak. STAPLES arbeitete ebenfalls mit einer ziemlich concentrirten Essigsäure, fällte aber durch eine alkoholische Ammoniaklösung. Verdünnte Essigsäure wendete später wieder DUFLOS an, filtrirte den zur Hälfte eingekochten Auszug, schlug die Mekonsäure und die indifferenten Stoffe durch Bleiessig nieder und fällte dann erst das Morphin durch Ammoniak. Auch MERCK behandelte das zerschnittene Opium mit verdünntem Essig, verdunstete aber die Flüssigkeit zur Trockne, löste in kaltem Wasser wieder auf, verdunstete wieder und so dreimal, bis Extractivstoff und Narkotin ausgeschieden war, worauf die letzte schwach

\*) Nämlich: Cinchonin  $C_{20}H_{24}N_2O$  oder  $C_{20}H_{18}O + N_2H_6$

Chinin  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  -  $C_{20}H_{18}O_2 + N_2H_6$

Aricin  $C_{20}H_{24}N_2O_3$  -  $C_{20}H_{18}O_3 + N_2H_6$

Anm. des Uebers.

saure Lösung durch Ammoniak gefällt wurde. Del Bue macerirt das Opium erst mit Wasser und dann noch mit verdünnter Essigsäure, die vereinigten Flüssigkeiten werden zur Hälfte verdunstet, nach dem Erkalten filtrirt, durch alkoholische Ammoniakflüssigkeit gefällt; das nach 24 Stunden abgesetzte Morphin wird sehr umständlich durch Bindung an Salzsäure, Behandlung mit Thierkohle, Zersetzung durch Ammoniak, Behandlung mit Essigsäure gereinigt. Salzsäure zur Ausziehung ist von HENRY und PLISSON angewendet worden. Später, sehr verdünnt, auch von WITTSTOCK; dieser fällt die durch wiederholte Behandlung des Opiums mit 32fach verdünnter Salzsäure erhaltenen Flüssigkeiten durch Kochsalz. Der Niederschlag enthält das Narkotin. Die weingelbe Flüssigkeit fällt man durch Ammoniak im Ueberschuss und zieht aus dem abgewaschenen Niederschlag das Morphin durch Alkohol aus. Eine frühere, als diese von der Ph. Bor. recipirte Methode W's fällt den salzsäuerlichen Auszug erst durch Zinnchlorür und dann durch Ammoniak das Morphin, welches auf unten anzugebende Weise durch Essigsäure gereinigt wird. — Alkohol hat nur GUILLERMOND zur Ausziehung des Morphins angewendet. Auch er schlug es durch Ammoniak nieder. — MERCK hat auf eine beim Codein näher anzugebende Weise durch mehrmalige Behandlung mit Aether und kohlensaurem Kali erst Meconin, Narkotin, Thebain und Codein entfernt und aus dem Opiumrückstande dann durch kochenden Alkohol das Morphin ausgezogen — das Extract in Essigsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Obgleich BERZELIUS behauptet, der durch Wasser erschöpfte Opiumrückstand enthalte noch Morphin und Narkotin, welche man durch Essigsäure ausziehen könne so haben sich doch die neueren Erfahrungen übereinstimmend dahin erklärt, dass Wasser vollkommen hinreiche, das Morphin aufzulösen und dass Säurezusatz eher schädlich als nützlich sei. Alkohol nach GUILLERMOND's Methode soll schnell ein reines Morphin liefern, aber nur  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen. Salzlösungen (z. B. schwefelsaures Natron) nach ROBINET's Vorschläge, geben ungünstige Resultate, in Bezug auf die Ausbeute, wenn auch ein ziemlich reines Morphin. Alle besseren neuen Methoden wenden daher Wasser als Extractionsmittel an. Heisses Wasser hat nur SCHINDLER vorgeschlagen; er kocht das Opium unter Kneten mit dem Pistill mit 5 Theilen Wasser, verdünnt den erhaltenen Brei, presst ab, und wäscht noch einigemal mit heissem Wasser nach. Die auf 3 Theile eingekochten Auszüge fällt er kochend mit Ammoniak in nicht ganz zureichender Menge so dass die Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Der Niederschlag enthält Harz, Narkotin und meconsauren Kalk oder Magnesia, aber kein Morphin. Man giesst ab und versetzt das Filtrat kochend mit Ammoniaküberschuss, wodurch das Morphin niederfällt. Man wäscht es aus bis zum farblosen Durchgehen des Waschwassers (welches viel Codein auflöst), trocknet es bei 60–80° und reinigt es weiter durch Auflösung in Salzsäure

oder Schwefelsäure und nochmalige Anwendung der eben beschriebenen doppelten Fällung durch Ammoniak in der Siedhitze. Das Morphin wird dann noch den weiterhin anzugebenden allgemeinen Reinigungsmethoden unterworfen \*). — Kaltes Wasser zur Maceration des Opiums und Auflösung des Morphins wenden folgende Methoden an: BERZELIUS rührt 3 Theile des mit kaltem Wasser bereiteten Opiumextracts mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Wasser an, setzt 20 Theile Aether zu und destillirt 5 Theile des Aethers über. Er giesst dann den heißen Aether, welcher das Narkotin enthält, ab, verdünnt das übrige Extract mit Wasser, lässt absetzen, filtrirt, verdünnt noch mehr und fällt mit Ammoniak. FAURÉ sucht denselben Zweck dadurch zu erreichen, dass er das wässrige Opiumextract 4—5 mal in Wasser auflöst und wieder abdampft und erst dann mit Ammoniak fällt, wenn kein Rückstand mehr beim Wiederauflösen bleibt. — Eben so unpraktisch und verlassen ist das BLONDEAU'sche Verfahren, das Opium mit Wasser, Honig und Hefe gähren zu lassen und die so erhaltenen Flüssigkeiten durch Ammoniak zu fällen u. s. w. — ROBIQUET kocht den etwas concentrirten wässrigen Opiumaufguss mit Magnesia und zieht das Morphin, aber noch sehr mit Narkotin verunreinigt, durch Alkohol aus. — PELLETIER löst das durch kalte Maceration bereitete Opiumextract in destillirtem Wasser auf wobei Narkotin zurückbleibt, und fällt die Lösung kochend mit Ammoniak; wobei sich leicht die Verbesserung von HOTTOT und SCHINDLER anbringen lässt. Der Niederschlag muss durch wiederholte Behandlung mit Alkohol gereinigt werden. Die abfiltrirten Flüssigkeiten setzen aber beim Erkalten schon ziemlich reine Morphiukrystalle ab. GIRARDIN fällt ebenfalls den kalten Auszug durch Ammoniak, behandelte den Niederschlag mit schwachem Alkohol und Aether, löste ihn in Schwefelsäure und fällte nochmals durch Ammoniak. — TRIBOURMÉRY fällt aus dem Opiumauszuge durch Kalkhydrat die anderen Basen und fällt das Morphin aus der filtrirten Lösung durch genaue Neutralisation mit Salzsäure und Aufbewahrung an einem kühlen Orte — DUFLOS (dessen Verfahren in der Ph. Saxon. recipirt ist) löst in der filtrirten, durch wiederholte Maceration des Opiums mit kaltem Wasser gewonnenen Flüssigkeit  $\frac{1}{5}$  vom Gewicht des Opiums doppelt kohensaures Kali auf, filtrirt den Narkotin-Niederschlag ab, kocht die klare Flüssigkeit, bis alles Kalisalz neutral geworden ist, lässt 24 Stunden stehen wäscht das auskrystallisirte unreine Morphin mit Wasser, löst es in verdünnter Schwefelsäure, vermischt die Lösung mit Alkohol und fällt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss. — Die neuer-

\*) Diese Anwendungsart des Ammoniaks, nämlich durch genaue Neutralisation des sauren wässrigen Opiumauszuges erst Narkotin u. s. w., und dann erst durch Ueberschuss das Morphin zu fällen, ist eigentlich von HORROR vorgeschlagen.

Ann. d. Uebers.

dings am meisten gerühmt — nach SCHENDLER'S Meinung jedoch nur für die Arbeit im Grossen, wobei eine Nachbehandlung der Mutterlaugen leicht sei, geeignete — Methode ROBERTSON'S, später von GREGORY und ROBIQUET verbessert, besteht darinn, dass man den kalten, filtrirten Opiumauszug so viel als möglich concentrirt, die freie Säure durch etwas kohlensauren Kalk abstumpft, mit Chlorcalciumlösung ( $\frac{1}{6}$  vom Gewichte des Opiums) versetzt, zum Kochen erhitzt, den sich bald ausscheidenden Niederschlag von Harz, mekonsaurem Kalk und Farbstoff abscheidet, weiter abdampft und erkalten lässt. Das Ganze erstarrt zu einer Masse. Die Krystalle werden ausgepresst; sie bestehen aus salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein. Die Mutterlaugen sind schwarz und syrupsdick. Um die beiden Salze zu trennen, löst man in Wasser von 15° auf, filtrirt die Lösung, versetzt sie mit etwas Chlorcalcium, concentrirt sie durch Abdampfen, lässt sie wieder erstarren, presst die erstarrte Masse aus, löst sie abermals auf, versetzt mit etwas Salzsäure, concentrirt und lässt noch einmal erkalten; diessmal enthalten die abgepresst-n Mutterlaugen etwas Morphin. Man löst das bräunliche Salz nochmals in heissem Wasser, sättigt die freie Säure durch kohlensauren Kalk, behandelt die Lösung mit Thierkohle und verdünnt sie so, dass beim Erkalten Nichts anschießt. Aus der entfärbten Lösung fällt man durch Ammoniak das Morphin, während das Codein in Auflösung bleibt. Früher hielten ROBERTSON und GREGORY das nach dieser Methode durch Krystallisation der letzten entfärbten Lösung erhaltene Salz für reines salzsaures Morphin, bis ROBIQUET nachwies, dass es etwa  $\frac{1}{10}$  salzsaures Codein enthalte. — Um das nach einer der besseren Methoden erhaltene Morphin ganz zu entfärben und von den letzten Resten der öligen Opiumsäure zu befreien, löst man es entweder in Alkohol auf und behandelt die Lösung bei 40° R. mit Thierkohle, oder man löst es in Salzsäure auf, behandelt ebenfalls mit Thierkohle und fällt die Lösung mit Ammoniak. — Von Narkotin, welches dem Morphin am festesten anhängt, kann man ersteres durch Auflösung in Salzsäure, öfteres Umkrystallisiren des salzsauren Morphins und Fällung der Auflösung des gereinigten Salzes durch Ammoniak, entweder sogleich, oder nachdem man vorher durch Kochsalz das Narkotin niedergeschlagen hat, reinigen; zweitens durch Aether, welcher nur das Narkotin auflöst; drittens durch Aetzkali, welches nur Narkotin ungelöst lässt. ROBIQUET, BERTHEMOT und THIBOUMÉRY empfehlen Zusammenreiben mit Aetzkalilauge als das empfindlichste oder wenigstens gleichzeitig auch am Besten zu quantitativer Bestimmung geeignete Erkennungsmittel des Narkotins. Viertens, nach der früheren WITTSTOCK'Schen Methode durch Auflösung in concentrirter Essigsäure und Ausfällen des essigsäuren Narkotins durch Wasser. Fünftens nach HENRY und PLISSON durch sehr verdünnte Salzsäure, welche nur das Morphin auflöst. Die Ph. Bor. reinigt ihr nach WITTSTOCK erhaltenes Morphin durch

Auflösen in warmer verdünnter Salzsäure, Krystallisirenlassen, Abpressen, Auflösen in destillirtem Wasser, Füllen mit Ammoniak und Krystallisirenlassen des gefällten Morphins aus Alkohol. Sechstens nach DUFLOS durch Auflösung in sehr verdünnter Säure, Verdünnung mit Wasser und Behandlung mit doppelkohlensaurem Kali wie oben. Siebentens nach PELLETIER durch verdünnte Essigsäure, welche nur das Morphin auflöst. Nach del BUE löst wohl die kalte Essigsäure auch das Narkotin auf, aber beim Erwärmen und Abdampfen schießt das essigsäure Narkotin allein an; was sich gut benutzen lässt. Achtens nach PELLETIER und BISCHOF durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Krystallisiren, Auflösen der schwefelsauren Morphinkristalle und Zersetzen durch Magnesia. Die irrige, auch von der Ph. Bor. angenommene Meinung, als werde reines Morphin durch Galläpfelinctur nicht gefällt, ist widerlegt; nur eine alte oder schon einmal abgedunstete Infusion von Galläpfeln thut diess nicht. Uebrigens wird Narkotin von Salpetersäure nicht, dagegen von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure stark geröthet, während Morphin von ersterer geröthet, von letzterer nur grün gefärbt wird.]

Das reine Morphin bildet theils, beim Krystallisiren aus seinen Lösungen, kleine, weisse, vierseitige, oft zugespitzte Prismen, theils durch Ammoniak gefällt, käsige Flocken, welche bisweilen beim Stehen krystallinisch werden. Durch Erwärmung auf 120° werden die Krystalle unter Verlust von 6,3—6,6 p. C. Wasser undurchsichtig, weiterhin schmelzen sie zu einer gelben Flüssigkeit und entzünden sich endlich unter Harzgeruch. Es ist geruchlos, von intensiv bitterem Geschmack. Im reinen Zustande ist es äusserst wenig in Wasser löslich (nach THOMSON sogar unlöslich), die warme Lösung reagirt bestimmt alkalisch. Es löst sich in 40 Theilen kaltem, 30 Th. kochendem Alkohol, kaum in Aether. In fetten und flüchtigen Oelen löst es sich ebenfal. und lässt sich mit Kampher zusammenschmelzen. Aetzkali und Natron lösen das Morphin auf; lassen es aber durch Anziehung von Kohlensäure an der Luft allmählig auskrystallisiren. Auch Aetzammoniak wirkt etwas auflösend, daher man einen zu grossen Ueberschuss davon bei Fällung des Morphins vermeiden muss. [Doppeltkohlensaures Kali, welches Morphin nicht aus dem Opiumauszuge fällt, schlägt es dennoch aus seinen reinen Salzlösungen nieder; jener Umstand hängt also wohl von der freien Säure ab. Mit Kalkhydrat giebt Morphin eine lösliche, durch Kohlensäure trennbare Verbindung. — Mit Chlorwasser und dann mit Ammoniak versetzt, wird Morphin nach SOUBEIRAN und HENRY orange gelb und nach dem Ammoniakzusatze dunkler — unter Bildung eines bräunlichen Niederschlags nach MANSON. Behandelt man mit Wasser angerührtes Morphin mit Chlorgas, so wird es nach PELLETIER orange gelb, endlich hellroth, löst sich vollkommen auf; die Lösung wird später wieder gelb und setzt Flocken ab, aus denen Alkohol eine braunrothe, bittere Masse auszieht und eine schwarze, ge-

schmacklose Substanz ungelöst läst. Gegen Jod und dessen Verbindungen verhält sich Morphin nach PELLETIER eigenthümlich. Mit Jodwasserstoff giebt es direct ein weisses Salz. Mit Jodsäure verbindet es sich nicht, sondern wird unter Bildung einer rosenrothen Substanz und Ausscheidung von Jod zersetzt — was SERULLAS schon als eine selbst bei grosser Verdünnung noch statt findende charakteristische Reaction des Morphins bezeichnet. Mit Jod zusammengerieben geht Morphin keine Verbindung ein, sondern wird zersetzt unter Bildung einer rothbraunen Masse, welche viel jodwasserstoffsäures Morphin bei Uebergiessung mit Wasser giebt. Diese Masse enthält Jod, ist aber offenbar eine Verbindung desselben mit einem Zersetzungsprodukte. Dieselbe Substanz bildet sich neben jodwasserstoffsäurem Morphin, wenn man Jod und Morphin zusammen in Alkohol löst. Desgleichen bei Erwärmung einer Lösung von schwefelsäurem Morphin mit Jod. Dagegen erhält man durch Behandlung einer Auflösung des jodwasserstoffsäuren Morphins mit Chlorgas einen röthlichgelben Niederschlag, welcher Jodmorphin zu sein scheint, aber sich schnell unter Abscheidung von Jod zersetzt. Joddämpfe über Morphin geleitet, sollen dasselbe nach DONNÉ bräunlichgelb färben; Bromdämpfe orangegelb. Durch reine Salpetersäure wird Morphin, sowohl frei, als in seinen Salzen intensiv geröthet, was später in Gelb übergeht; durch salpetersäurehaltige Schwefelsäure grün gefärbt. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Morphin, je nach der Dauer der Einwirkung mit grüner, brauner bis weinrother Farbe auf. Chlorsäure fällt nach HÜNEFELD Morphinlösung nicht; setzt man aber Schwefelwasserstoffammoniak zu, so entsteht ein dunkelrother, braun werdender Niederschlag. Gold- und Silberlösungen werden von Morphin und dessen Salzen reducirt. Mischt man Morphin oder dessen Salze mit der Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes, so entsteht nach ROBINET eine blaue, durch Säure verschwindende, durch Alkali wiederkehrende, durch Erhitzung, Alkohol und Essigäther, nicht aber durch Aether zerstörbare Färbung. Eine Fällung von Eisenoxyd findet nach PELLETIER dabei Anfangs nicht Statt, aber allmählig durch Einfluss der Luft. So lange die blaue Lösung noch salzsaures Morphin beim Abdampfen giebt, kann man aus der Mutterlauge durch Abdampfen, Ausziehen mit Alkohol, Abdampfen und Ausziehen mit Aether eine grüne krystallisirbare Substanz erhalten, welche Wasser blau färbt. PELLETIER hält diese wenig constante Verbindung für eine Verbindung von Eisenoxydul mit einem Oxydationsprodukte des Morphins (*morphite de fer*). DUFLOS behauptet, reines Morphin zeige dieses Verhalten zu Eisenoxydsalzen nicht, sondern scheidet ohne Blaufärbung Eisenoxyd aus. — Dass gute Gallustinctur das Morphin aus seinen Lösungen fällt und zwar als doppeltgerbsäures Salz wie die anderen Alkaloide, ist oben erwähnt; die Fällung tritt jedoch bei einer etwas alten Gallustinctur nicht ein, selbst wenn andere Alkaloide noch gefällt werden.

Daher die fälschliche Meinung der Nichtfällbarkeit des Morphins durch Gall-  
äpfelinfusion.]

[Ueber die Zusammensetzung des Morphins herrscht einige Ungewissheit, abhängig von der Schwierigkeit, dasselbe vollkommen rein darzustellen, und von der grossen Zahl der einfachen Atome. LIEBIG nahm früher an, es enthalte 72,20 C, 6,24 H, 4,92 N, 16,66 O =  $C_{32}H_{36}N_2O_6$ ; Atomgewicht 3600. Neuere Untersuchungen von REGNAULT, so wie die Analyse des Morphiplatinsalzes durch LIEBIG machen es jedoch wahrscheinlicher, dass das Morphin ein Atomgewicht = 3702 habe, also aus 72,28 C, 6,74 H, 4,80 N, 16,18 O =  $C_{35}H_{40}N_2O_6$  bestehe. Diess wird noch wahrscheinlicher durch die dann Statt findende Relation zum Codein.] Das krystallisirte Morphin enthält 2 At. Wasser.

Das Morphin bedarf wegen seines grossen Atomgew. nur wenig Säure zu Bildung eines neutralen Salzes. Man stellt die Salze des Morphins am Besten durch Auflösung desselben in der verdünnten Säure dar. Sie schmecken sämmtlich bitter. Ihre Lösung wird von kohlensauren Alkalien gefällt. Ammoniak in grossem Ueberschuss fällt verdünnte Lösungen der Morphinsalze nicht, oder der Niederschlag wird wieder aufgelöst. Die wichtigeren Salze sind: Salzsäures Morphin. Man kann dieses Salz nach der ROBERTSON-GREGORY'schen Methode direct aus dem Opium darstellen; auch wenn man den nach WITTSTOCK durch Kochsalz gefällten Opiumauszug filtrirt, abdampft und die Masse mit kochendem Alkohol auszieht. Von der Reinigung ist oben die Rede gewesen. Das Salz bildet feine, prismatische, federige, in 16—20 Theilen Wasser auflösliche Krystalle, welche nach REGNAULT 6 Atome Wasser enthalten. Platinchlorid fällt aus der Lösung ein Doppelsalz in käsigen, gelben Flocken, welches sich in Wasser erweicht, etwas auflöst und dann krystallisirt erhalten werden kann. Auch mit Quecksilberchlorid entsteht ein käsiger Niederschlag. Neutrales schwefelsaures Morphin krystallisirt in leichtlöslichen, büschelförmig angehäuften Nadeln. Bei 120° verlieren die Krystalle nach LIEBIG 9,63 p. C. = 4 Atom Wasser; bei 130° nach REGNAULT 11,59 p. C. = 5 Atom; nach letzterem halten sie dann noch 1 Atom fest gebundenes Wasser zurück.

+

Das Salz ist also  $Mo SO_3 + H_2O + 5Aq$ , und enthält 75 p. C. Morphin. Auch ein salpetersaures Morphin lässt sich in leichtlöslichen Nadeln durch Anwendung verdünnter Säure erhalten. Ob ein kohlensaures Morphin existirt, ist noch nicht ausgemacht. Essigsäures Morphin bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche, büschelförmig vereinigte Nadeln, welche beim Abdampfen leicht einen Theil ihrer Essigsäure

abgeben. Das im Opium vorkommende mekonsaure Morphin ist nicht krystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich \*)].

\*) In den neueren Pharmakopöen ist meist das reine Morphin (*Morphium purum*) und das essigsäure Salz (*Morphium aceticum*) officinell. Die neue Ph. Saxon. enthält auch das *Morphium sulphuricum*. In Frankreich ist auch das *Morphium muriaticum* angewendet worden. Wirksamkeit besitzt das reine Morphin nicht wegen seiner Schwerlöslichkeit, es wird nur zu Darstellung der Salze gebraucht, unter denen man, wohl ohne besonderen Grund, das essigsäure für das wirksamste hält. Ueber die eigentliche Wirkung der Morphinsalze ist man wohl noch nicht ganz im Reinen. Hier finde nur die Bemerkung Platz, dass die grossen Widersprüche der Beobachtungen sich wohl aus der Unreinheit des angewendeten Morphins und aus der, oben erwähnten, Zersetzbarkeit des essigsäuren Salzes, wodurch es zum Theil unlöslich wird, erklären lassen. Dass das Morphin anders wirkt, als das rohe Opium, ist gewiss. — Die Darstellungsweisen des Morphins sind oben angegeben; die Ph. Bor. bedient sich der späteren WITTSTOCK'schen, die Ph. Sax. der Methode von DUFLOS. Die Salze bereiten beide durch Auflösung des reinen Morphins in der verdünnten Säure und Krystallisation. Die vorgeschriebene Prüfungsmethode des Morphins auf Narkotingehalt, d. h. zu sehen, ob es ordentlich krystallisire und durch Galläpfelinfusion nicht gefällt werde, ist jedenfalls unzureichend. Gerade hier dürfte es aber mehr als irgendwo auf grösste Reinheit ankommen. Beim essigsäuren Salze ist darauf zu sehen, dass es keine Essigsäure verloren hat, was man daran sieht, dass es sich nur durch Zusatz von etwas Essig in Wasser vollständig auflöst. — Ueber den praktischen Werth der vielen vorgeschlagenen Methoden und die Ausbeute ist darum schwer ein allgemeines Urtheil zu fällen, weil das rohe Opium so ausserordentlich verschieden ist. Für Arbeiten in grösserem Maassstabe ist unbedingt das Verfahren von ROBERTSON und GREGORY am Besten; unter den übrigen sind wohl die Methoden von DUFLOS, WITTSTOCK und SCHINDLER die vorzüglichsten. Letztere empfiehlt sich durch Einfachheit und würde bei Opiumprüfungen (s. d.) an ihrem Platze sein. Als schärfstes Trennungsmittel vom Narkotin ist wohl das Kali anzuerkennen. — Das Morphin hat auch gerichtlich medicinische Wichtigkeit, insofern nicht nur Vergiftungen mit essigsäurem Morphin vorgefallen sind, sondern auch das Morphin und die Mekonsäure, als die am besten charakterisirten Opiumstoffe, bei Opiumvergiftungen zu Nachweisung des Opiums dienen müssen. Es ist stets sehr schwierig, diesen Nachweis zu geben. Vermuthet man essigsäures Morphin, so werden die Contenta des Darmkanals u. s. w. mit Essigsäure angesäuert, filtrirt, abgedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, das durch Verdampfung des Alkohols erhaltene Extract in Wasser aufgelöst, die Lösung durch Bleiessig gefällt, vom Bleiüberschuss befreit, filtrirt und eingedampft. Auch das

5) Codein (*Codeinum*, *Codéine*, *Codeina*)  $\overset{+}{\text{Co}}$ .

[Das Codein wurde von ROBIQUET dadurch entdeckt, dass er bei Zersetzung des nach ROBERTSON und GRÉGORY dargestellten salzsauren Morphins mittels Ammoniak  $\frac{2}{175}$  so viel Morphin erhielt, als eigentlich erwartet werden konnte. Er fand in der Lösung das Codein. Die Darstellung dieses letzteren beruht auch darauf, dass man die nach jener Methode erhaltenen Krystalle von salzsaurem Codein und Morphin auflöst, das Morphin durch Ammoniak ausfällt, abfiltrirt, das Filtrat durch Erwärmung von Ammoniak befreit, das ausgeschiedene Morphin abermals abscheidet und das zur Krystallisation abgedampfte Filtrat mit Aetzkali vermischt, wodurch sich unter Ammoniakentwicklung des Codein als zähe, allmählig durch Wasseraufnahme krystallinisch werdende Masse absetzt. Man wäscht es mit Wasser, trocknet und pulverisirt es und behandelt es mit kochendem Aether, aus welchem sich bei Verdunstung das Codein als dickliche Masse ausscheidet. Setzt man Wasser zur Aetherlösung, so krystallisirt das Codein in Nadeln. — [Nach WINCKLER soll man aus einem durch Ammoniak gefällten wässerigen Opiumauszuge die Mekonsäure durch Chlorcalcium, dann den Farbstoff durch Bleiessig fällen, filtriren, den Bleiüberschuss entfernen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali versetzen, abdampfen und den Rückstand mit Aether ausziehen. — Aus den Mutterlaugen des nach der Ph. Bor. dargestellten Morphins erhält man nach GEIGER und MARTENS das Codein dadurch, dass man durch Abdampfen das salzsaure Codein-Ammoniak anschiessen lässt und dann mit Aetzkali nach ROBIQUET'scher Weise behandelt. — Bei Anwendung des Ammoniaks zu Fällung unreinen Morphins aus dem wässerigen Opiumauszuge ist sowohl in den ammoniakalischen Mutterlaugen als in dem zu Reinigung des Morphins verwendeten Alkohol Codein enthalten. Aus letzterem erhält man es nach MERCK durch Sättigen mit Schwefelsäure, Ab-

doppeltkohlensaure Kali ist geeignet, das Morphin in Auflösungen nachzuweisen, welche organische Stoffe enthalten. Man fällt durch doppeltkohlensaures Kali, filtrirt, dampft die Flüssigkeit ab und reinigt das ausgeschiedene Morphin durch Wiederauflösen. War eine Opiumvergiftung vorhanden, so muss der Niederschlag Narkotin enthalten und die Mutterlaugen Mekonsäure, was man durch Ansäuerung mit Schwefelsäure, Digestion mit Thierkohle und Prüfung mittels Eisenchlorid erkennt. Ist es einmal auf irgend eine Weise gelungen, einen krystallinischen Stoff herzustellen, so bedient man sich theils der mikroskopischen Untersuchung der Krystalle, theils der oben angegebenen charakteristischen Reactionen, um das Morphin von anderen Alkaloiden zu unterscheiden.

Ann. d. Ueberr.

destilliren des Weingeistes, Verdünnen des Rückstandes mit Wasser bis zu entstehender Trübung, Filtriren, Verdunsten zur Syrupconsistenz und Ausziehen mit Aether. Das aus letzterem krystallisirte Codein wird durch Abwaschen mit Alkohol von einem anhängenden öligen Körper gereinigt. — Die ammoniakalischen Mutterlaugen säuert man dagegen nach PELLETIER mit Salzsäure an, verdampft zur Honigdicke, trennt die krystallinischen Theile durch Abfließen und Auspressen von der Flüssigkeit, löst sie in Alkohol, wobei Caoutchouc u. s. w. zurückbleibt, lässt wieder krystallisiren und entfärbt die Krystalle, welche aus Narcein, Mekonin, salzsaurem Morphin, Codein und Ammoniak bestehen, durch Behandlung mit Thierkohle und Wasser. Das Narcein wird durch Auflösen in Wasser von 50° abgeschieden, darauf aus der abgedampften Lösung durch Aether, (welcher salzsaures Codein kaum auflöst) das Mekonin. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, das Morphin durch Ammoniak gefällt und weiter verfahren wie nach ROBIGNET. Eigenthümlich ist der von MEACK bei Darstellung des später zu erwähnenden Porphyroxins befolgte Weg. Er zog erst durch Aether aus dem Opium das Narkotin und Mekonin, digerirte den Opiumrückstand mit verdünnter warmer Lösung von kohlenstoffsaurem Kali, um die Salze des Codeins und Thebains zu zersetzen, zog dann durch kochenden Aether das Codein, Thebain und Porphyroxin aus, löste das Extract in verdünnter Salzsäure, fällte aus der Lösung Thebain und Porphyroxin durch Ammoniak und dann das Codein durch Aetzkali.]

Das reine Codein krystallisirt aus Aether durch Wasserzusatz, nach MARTENS auch bei freiwilliger Verdunstung in farblosen (büschelförmig gruppirten) Nadeln, aus der heissen wässerigen Lösung in deutlichen vierseitigen, zugespitzten Prismen oder rhombischen Octaëdern; es riecht nicht, schmeckt fast gar nicht, reagirt stark alkalisch. In der Hitze schmilzt es bei 150° zu einem öligen Liquidum, ist auch entzündlich und mit Flamme verbrennlich. Es ist in Wasser (8 Theilen kaltem, nicht ganz 2 Theilen heissem\*) löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Kocht man es mit zu wenig Wasser, so schmilzt es zu einer ölartigen Schrift — weil nach COUVERBE dann das Hydrat zersetzt und wasserfreies, bei 100° schmelzbares Codein frei wird. In Alkalien, auch Ammoniak, ist es unlöslich. Es kann daher auch durch Kali gefällt werden; durch Ammoniak ist es aus der salzsauren Lösung deshalb nicht fällbar, weil sich ein auflösliches Doppelsalz bildet. Von verdünnten Säuren wird es gelöst; von Salpetersäure wird es nicht geröthet, aber von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure grün gefärbt. Mit Jod

\*) Nach MARTENS in 75 kaltem und 16 heissem.

verbindet sich Codein, welches in reinem Zustande weiss, aber von dem entsprechenden Morphinsalze dadurch unterschieden ist, dass es von Ammoniak nicht zersetzt wird. Auch mit Jodsäure verbindet es sich ohne Zersetzung. Die Einwirkung des Chlors ist nicht untersucht. Von Eisenchlorid werden die Codeinlösungen nicht gebläut, aber von Galläpfelinfusion stets reichlich gefällt.

Nach den früheren Analysen ROBIQUET's und COUERBE's nahm man an, das Codein bestehe aus 72,66 C, 7,23 H, 5,26 N, 14,85 O und sei =  $C_{32}H_{39}N_2O_5$ . REGNAULT, GREGORY und WILL haben jedoch nachgewiesen, dass dasselbe mit 74,27 C, 6,93 H, 4,92 N, 13,88 O besteht, also =  $C_{35}H_{40}N_2O_5$  ist und das Atomgewicht 3601,9 hat. Die Analyse der Platinverbindung. Auch LIEBIG bestätigte diess, eben so wie das durch Salzsäure absorbirtes dargestellte Salz. Das Codein — nämlich das wasserfreie, denn die Krystalle sind ein Hydrat mit  $6\frac{1}{2}$  p. C. = 2 Atom Wasser — ist also = Morphin minus ein Atom Sauerstoff\*).

Die noch wenig bekannten Codeinsalze sind neutral, bitter und von den Morphinsalzen durch ihr Verhalten zu Salpetersäure, Eisenoxyd, Galläpfelinfusion verschieden. Sie sind in Aether unlöslich. Das salzsaure Salz krystallisirt sehr leicht in Nadeln, es verbindet sich mit Salmiak zu einem Doppelsalze, wird daher von Ammoniak nicht gefällt. Platinchlorid fällt aus der Lösung ein Doppelsalz in dunkelgelben, harten, sternförmig gruppirten Nadeln.

Ob das Codein, wie COUERBE meint, erst in Folge der Einwirkung der Alkalien entstanden oder ursprünglich im Opium vorhanden sei, ist noch nicht bestimmt entschieden. Bei aufmerksamem Durchgehen der Darstellungsmethoden und Eigenschaften wird man jedoch letzteres wahrscheinlicher finden\*\*).

\*) Hier ist zu bemerken, dass MULDER einem nach seiner Ansicht völlig reinen Morphin die Formel  $C_{32}H_{39}N_2O_6$  zuschreibt, welche sich vom Codein nach ROBIQUET's Annahme auch nur durch 1 Atom Sauerstoff unterscheidet.

Ann. des Uebers.

\*\*\*) Das Codein, dessen Wirkung auf den Organismus sich von der des Morphins wesentlich unterscheiden soll, ist Gegenstand therapeutischer Prüfungen in Frankreich und England geworden und zwar hat man theils das reine, theils das salzsaure und salpetersaure Codein angewendet. Doch soll nach KUNKE das reine, wegen seiner Löslichkeit in Wasser für die Anwendung sehr bequeme Codein wirksamer sein, als die Salze. Officinell ist es bei uns noch nicht. Das Codein beträgt allerhöchstens 5 p. C. vom Gewicht des Opiums. Ann. des Uebers.

6) Narkotin (Opian, DEROSNE's krystallisirender Stoff,  
*Narcotinum*, *Narcotine*, *Narcotina*) Na.

ROBIQUET wies zuerst die Eigenthümlichkeit dieses früher für mekonsaures Morphin gehaltenen Stoffes nach. [Das Narkotin bleibt bei Behandlung des Opiums mit kaltem Wasser zu einem grossen Theile in Marke zurück (da es für sich in Wasser unlöslich ist) und kann daraus durch siedenden Alkohol ausgezogen und durch nochmaliges Abdampfen und Krystallisiren lassen erhalten werden, wobei freilich die letzten Portionen noch unrein sind. Man kann es aber auch durch Salzsäure aus dem Opiummarke ausziehen, durch kohlensaures Kali fällen, den Niederschlag durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigen. — Der in dem wässerigen Opiumauszug mit übergegangenen Antheil des Narkotins fällt bei unmittelbarer Behandlung mit Ammoniak mit dem Morphin nieder und kann dann vermöge seiner Auflöslichkeit in Aether und Unlöslichkeit in Alkalien (oder durch Auflösen in Salzsäure und öfteres Krystallisiren, wobei das Narkotin in der Mutterlauge bleibt) von demselben getrennt werden. Man kann aber auch das Narkotin von dem Opium entweder durch unvollständige Sättigung mit Ammoniak (SCHINDLER) oder durch Kochsalz (WITTSTOCK) oder durch doppeltkohlensaures Kali (DUFLOS) ausfällen. Man kann ferner das Narkotin direct aus dem Opium (MERCK) durch Aether ausziehen, aus dem Rückstande der verdunsteten Lösung durch Wasser das Mekonin ausziehen und das ungelöste Narkotin durch Auflösung in Alkohol reinigen — oder auch nach BERZELIUS das wässerige Opiumextract durch Aether erschöpfen, in welchem Falle man ein unreines Narkotinsalz mit unbekannter Säure erhält, welches durch mehrmalige Auflösung in Salzsäure, Behandlung mit Thierkohle und Fällung mit Ammoniak gereinigt wird. — Auch bei Auflösung des wässerigen Opiumextracts in Wasser bleibt (wie schon PELLETIER bemerkte) das Narkotin theils zurück, theils scheidet es sich bei Verdünnung allmählig aus und kann dann durch Maceration mit Kali (nach WIGGERS) gereinigt werden. — Da das Thebain in den meisten Eigenschaften mit dem Narkotin übereinkommt, so ist das auf viele der erwähnten Arten dargestellte Narkotin damit verunreinigt. Da indessen das Thebain im Opium als Salz vorhanden ist, welches sich in Aether gar nicht, in Wasser aber vollständig löst, so ist man sicher, reines Narkotin zu bekommen, wenn man es entweder aus dem mit Wasser erschöpften Opiummarke darstellt, oder mittels Aether aus dem Opium auszieht. Nach BERZELIUS und BRANDES erhält man das Narkotin im letzteren Falle nicht unmittelbar rein, sondern an eine nicht

genau untersuchte\*) Säure gebunden. Beide nahmen an, dass das Narkotin im Opium in dieser Verbindung, — welche sich aber bei Behandlung mit Wasser zersetze — vorhanden sei. ROBIQUET und PELLETIER aber behaupten, dass das Narkotin frei im Opium (trotz des darin vorhandenen Säureüberschusses) vorkomme und die Aetherbehandlung also unmittelbar reines Narkotin liefere; die Mutterlauge enthalte zuweilen etwas Essigsäure. — BRANDES giebt an, dass das säurehaltige Narkotin sich durch geringere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln, längere und dünnere Krystalle und dadurch vom reinen Narkotin unterscheidet, dass es bei Destillation mit Phosphorsäure ein saures Destillat giebt.] Reines Narkotin erhält man entweder in weissen Flocken oder durch Krystallisation aus der heissen alkoholischen oder ätherischen Lösung in stern- und büschelförmig gruppirten, platten, vierseitigen Prismen, welche nicht merklich alkalisch reagiren, geruch- und geschmacklos sind, bei 170° schmelzen und 3—4 p. C. Wasser verlieren (nach REGNAULT sind sie wasserfrei), übrigens sich in der Hitze wie Morphin zersetzen. Die Löslichkeit wird sehr verschieden angegeben; in kaltem Wasser ist sie fast Null, von kochendem sind 400—600 Theile nöthig. Alkohol von 85 p. C. sind in der Kälte 100, in der Wärme 20 (nach anderen nur 5) erforderlich. In Aether ist das Narkotin noch besser löslich. Alkalien lösen das Narkotin nicht auf und Kalkhydrat giebt keine lösliche Verbindung damit. Leitet man durch in Wasser suspendirtes Narkotin Chlorgas, so wird es nach PELLETIER mit fleischrother-dunkelrothbrauner Farbe gelöst, dann scheiden sich braune Flocken aus und die Lösung wird grünlich. Die Flocken werden durch Waschen mit Wasser grün und endlich schwarz, dabei wird das Wasser sauer und lässt durch Ammoniakzusatz grüne harzige Flocken fallen. Auch trockenes Narkotin absorhirt Chlorgas und giebt eine röthlichbraune Masse, welche an Wasser einen grünen Stoff abgiebt. Weder Salpetersäure noch Schwefelsäure färbt Narkotin, ein Gemenge beider ertheilt aber demselben noch bei grosser Verdünnung eine blutrothe Farbe. Dasselbe erreicht man nach COVERBE, wenn man das mit Schwefelsäure übergossene

\*) BRANDES stellte diese Säure durch Destillation des Narkotins mit Phosphorsäure und Wasser, auch durch Destillation des aus dem ätherischen Opiumauszuge vor Ausscheidung des Narkotins gebildeten braunen Absatzes mit Wasser dar. Sie ist flüchtig, reagirt sauer, giebt mit Ammoniak ein in feinen Prismen krystallisirbares Salz. Sie fällt Bleizucker, Quecksilberoxydul- und Silber-Salze, so wie Zinchlorür weiss, Eisenoxyd- und Kupferoxyd-Salze gar nicht. Auch BILTZ und MEACK haben diese Säure, welche offenbar von der öligen Säure PELLETIER'S verschieden ist, bemerkt — Erledigt ist die Sache noch nicht.

Narkotin mit Stickstoffoxyd oder Sauerstoff in Berührung bringt. Von MÜLLER wird angegeben, dass Narkotin in Berührung mit rauchender Salpetersäure carminroth wird, rothe Dämpfe entwickelt, sich erhitzt, entzündet und mit weisser Flamme verbrennt unter Hinterlassung eines Gemenges von Kohle und Pikrinsalpetersäure. Die Narkotinlösungen werden mit Eisenchlorid nicht blau, aber durch Galläpfelinfusion gelb gefällt. [Das Narkotin besteht aus 65,0 C, 5,5 H, 3,4 N, 26,1 O. LIEBIG giebt die Formel  $C_{48}H_{45}N_2O_{13}$  und das Atomgewicht 5645, was dem Platinsalze auch am besten entspricht. REGNAULT hält sich an die mit dem salzsauren Salze gemachten Bestimmungen und schreibt  $C_{44}H_{46}N_2O_{13}$ , Atomgew. 5127\*]. Die Entscheidung ist kaum möglich.]

Die durch Auflösung des Narkotins in Säuren und Abdampfen darstellbaren Salze krystallisiren zuweilen, schmecken bitterer als die Morphinsalze und reagiren sauer. Sie sind meist in Aether löslich. Die Salze mit schwächeren Säuren werden von Wasser zersetzt. Das salzsaure Narkotin krystallisirt schwierig in Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man es in grünlichen Krystallen. Es enthält 91,7 p. C. Narkotin. Das schwefelsaure Narkotin krystallisirt nicht; seine Lösung wird von Platinchlorid hellgelb, käsig gefällt. Das essigsäure Narkotin kann im *Vacuo* zur Krystallisation gebracht werden. Beim Abdampfen an der Luft zersetzt es sich und man erhält fast reines Narkotin\*\*).

7) Thebain (Paramorphin, *Thebainum*, *Thébaïne*,  
*Thebaina*). Th.

Das Thebain entdeckten THIBOUERY und PELLETIER durch Behandlung des bei Fällung einer Opiumlösung mit Kalkmilch erhaltenen und durch Wasser vollkommen ausgewaschenen Niederschlags mit kochendem Alkohol. Die Waschwässer nehmen dabei Morphin auf. Die alkoholische Lösung dampft man ab, löst den Rückstand in Salzsäure, fällt durch Ammoniak und lässt aus Alkohol krystallisiren. — [Wenn man nach MERCK durch Aether aus Opium Meconin und Narkotin ausgezogen hat, so erhält man dann durch Behandlung mit kohlen-saurem Kali und nochmaliges Ausziehen mit Aether das Codein, Thebain (und Prophyroxin); letztere beide werden aus der Auflösung des ätherischen Extractes in Salzsäure durch Ammoniak gefällt,

\*) LIEBIG fand im Platinsalze 15,508 — 14,64 Platin, REGNAULT dagegen 15,81 — 15,97. Anm. des Uebers.

\*\*) Das Narkotin hat weder rein, noch in Salzen bemerkbare therapeutische Wirkungen. Anm. des Uebers.

der Niederschlag getrocknet, zerrieben, in kochendem Aether gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Thebain und wird durch Abwaschen mit Weingeist gereinigt. — Aus den schwarzen Mutterlaugen der GREGORY'schen Methode zu Darstellung des Morphins erhält man das Thebain, wenn man eindampft, in salzsäurehaltigem Wasser auflöst, die geklärte Flüssigkeit mit Ammoniak fällt und den getrockneten Niederschlag (welcher aus Morphin und Thebain besteht) mit Aether auszieht — worauf man die nöthige Reinigung durch Behandlung mit Thierkohle und Krystallisationen folgen lässt.]

Das reine Thebain krystallisirt aus Aether in weissen, glänzenden, prismatischen, über den Rand der Schale steigenden Nadeln, aus Alkohol in warzigen Massen, reagirt stark alkalisch, schmeckt scharf und styptisch, ist in Wasser kaum, aber in Alkohol und Aether leicht löslich, namentlich in ersterem leichter, als Narkotin. Es wird durch Reibung elektrisch. Bei 150° schmilzt es und verliert dabei nach COUERBE 4 p. C. = 2 Atome Wasser. Es ist nicht flüchtig, sondern wird durch stärkere Erhitzung zersetzt. Es löst sich nicht in Alkalien, aber in schwachen Säuren. Concentrirte Mineralsäuren wirken zerstörend. Von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure wird es geröthet. Die Lösungen in Säuren werden durch Alkalien gefällt.

Es besteht nach PELLETIER und COUERBE aus 71,9 C, 6,4 H, 6,6 N, 15,1 O =  $C_{23}H_{27}N_2O_4$ , Atomgewicht 2656,5. KANE dagegen hat 74,3 C, 6,9 H, 6,9 N, 11,9 O =  $C_{23}H_{28}N_2O_3$  gefunden, wodurch das Atomgewicht auf 2550 sinkt. Durch die Analyse des salzsauren Salzes wurde letzteres Resultat bestätigt. Das Thebain ist also dem Morphin keineswegs isomerisch, daher der Name Paramorphin falsch. Krystallisirbare Salze giebt Thebain nach PELLETIER nicht; COUERBE dagegen bejaht es. Keines ist untersucht, als das durch Absorption von Salzsäuregas entstehende salzsaure Salz, welches aber auch nicht zu existiren scheint, indem nach LIEBIG das Thebain durch trockenes Salzsäuregas in Salmiak und einen indifferenten harzigen Körper zerfällt.

### 8) Strychnin (*Strychnium*, *Strychnine*, *Strychnina*) St. <sup>+</sup>

Dieses von PELLETIER und CAYENTOU entdeckte Alkaloid ist in mehreren Strychnosarten und deren officinellen Theilen (*fabae St. Ignatii*, *nucis vomicae*, *lignum colubrinum*), so wie in dem amerikanischen Pfeilgifte (s. den Abschnitt Pfeilgifte in der letzten Abtheilung) enthalten und zwar stets gebunden an Milchsäure, welche man früher für eine eigenthümliche Säure

\*) Nach MACGENDIE'S Versuchen ist die Wirkung des Thebains auf die thierische Oekonomie eine sehr energische und tödtliche.

Ann. des Uebers.

hielt und Igasursäure oder Strychnossäure (s. d.) nannte — so wie begleitet von einem zweiten verwandten Alkaloide, dem nachher abzuhandelnden Brucin. Bei weiten am reichsten an Strychnin ist die Ignazbohne — aber ihrer Seltenheit wegen selten zu Darstellung desselben angewendet; man erhält es aus dem durch Raspeln gewonnenen Pulver derselben durch Digestion mit Aether, welcher Fett auszieht, Auskochen des Rückstandes mit Alkohol, Behandlung des alkoholischen Extractes mit Wasser und Magnesia und Extraction des getrockneten Niederschlages mit Alkohol. Das so bereitete Strychnin enthält nur wenig Brucin. GEISELER stellte das Strychnin aus Ignazbohnen folgendermassen dar: Er liess sie durch mehrtägige Digestion mit Weingeist aufschwellen, filtrirte den Weingeist ab, zerquetschte die Bohnen, erschöpfte sie mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, fällte die Auszüge durch basisch essigsaures Blei, entfernte den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure, filtrirte, concentrirte, wusch die erhaltene Masse mit Alkohol, setze Wasser zu, destillirte den Alkohol ab, fällte den Rückstand durch Ammoniak, löste den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, fällte ihn wieder durch Ammoniak, wiederholte diess dreimal und liess das Strychnin aus Alkohol krystallisiren. Er erhielt  $1\frac{1}{2}$  p. C. vom Gewichte der Ignazbohne — aber kein Brucin. — Gewöhnlich stellt man das Strychnin aus den häufiger vorkommenden, aber weniger Strychnin (in 1 Pfund 17—20 Gran) enthaltenden Krähenaugen dar. [Diese sind schwierig und nur im scharf getrockneten Zustande (oder nach DUFLOS gar nach vorgängiger Röstung) zu pulverisiren. Doch kann man sich nach WITTSTOCK das Geschäft erleichtern, wenn man die ganzen Krähenaugen mit ihrem doppelten Gewichte Kornbranntwein kocht und dann trocknet — worauf sie sich leicht pulverisiren lassen. Aehnliche Wirkung hat es, wenn man die Krähenaugen nach HENRY einige Zeit den Dämpfen des siedenden Wassers aussetzt. Aus dem Krähenaugenpulver zieht man nun das Strychnin entweder durch Wasser, oder verdünnte Säuren, oder Weingeist aus. — Mit kaltem Wasser macerirt man nach CORRIOL 8 Tage lang, raucht den Auszug zur Syrupsconsistenz ab, fällt mit Alkohol, filtrirt, dampft ab, löst das Extract in kaltem Wasser, fällt es durch Kalk und zieht das Strychnin aus dem Niederschlage durch Alkohol aus.] — Durch Kochen mit Wasser erschöpft HENRY das Pulver der gedämpften Krähenaugen, raucht die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz ab, mengt sie mit Kalkpulver, digerirt das Gemenge einige Stunden, zieht es dann mit Alkohol von 90 p. C. aus, lässt den alkoholischen Auszug krystallisiren und reinigt dann die Krystalle weiter. — [Mit verdünnter Salzsäure zieht FERRARI das Strychnin aus und fällt es durch Kalk. — Schwefelsäurehaltiges Wasser wendete DUFLOS früher an. Er verdampft die Abkochung zur Syrupsdicke, versetzt sie mit Alkohol, filtrirt, zieht den Alkohol ab, fällt den Rückstand durch Aetzkali, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus und trocknet ihn. — Alkohol oder Weingeist

wird am häufigsten angewendet und zwar theils rein, theils ebenfalls mit Säure versetzt. Schwefelsäurehaltigen Alkohols bedient sich neuerdings DUFLOS; derselbe zieht die geraspelten Krähenaugen wiederholt mit der 4—5fachen Menge Weingeist von 65 p. C., welche auf 1 Pfund Krähenaugen  $\frac{1}{2}$  Drachme Schwefelsäure enthält, aus, digerirt die filtrirten Auszüge mit Thierkohle, destillirt den Weingeist ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und setzt eine Auflösung von doppeltkohlensaurem Kali bis zu schwach alkalischer Reaction zu. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit eben so viel vorher verdünnter Aetzkalkilauge von 1,33 sp. Gew., als man vorher doppeltkohlensaures Kali angewendet hat und lässt ruhig stehen. Das Strychnin, wie bei allen andern Methoden mit dem Brucin zusammen, scheidet sich aus.] — Auch HENRY jun. zieht die Krähenaugen mit schwefelsäurehaltigem Weingeiste aus (auf jedes Kilogr. Krähenaugen 4—5 Litres Alkohol und 40—50 Grammen Schwefelsäure) und zwar zweimal hintereinander; der Rückstand wird abgepresst, die vereinigten Flüssigkeiten mit Kalkpulyer in Ueberschuss versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, von den Flüssigkeiten der Alkohol abdestillirt, die grünlichbraune, alkalische, rückständige Flüssigkeit mit einer verdünnten Säure gesättigt, etwas concentrirt und durch Ammoniak Strychnin und Brucin gefällt. — PELLETIER und CAVENTOU bereiteten sich ein alkoholisches Extract aus dem Krähenaugenpulver (oder den nach BERZELIUS in Wasser und Essig aufgeweichten und zerrührten Krähenaugen), lösten dieses Extract in Wasser, fällten die Lösung durch basisch essigsaures Blei (was nach BERZELIUS weggelassen werden kann) und kochten dann das vom Bleiüberschusse befreite Filtrat mit Magnesia. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und durch kochenden Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten des Alkohols erhält man ein allmählig körnig werdendes Magma, welches man mit kaltem Alkohol abwäscht und dann aus kochendem Alkohol krystallisiren lässt. Fällt man nach BERZELIUS die wässerige Lösung des alkoholischen Extractes durch Kali oder Ammoniak, so erhält man einen zähen, klebrigen, an der Luft aufschwellenden und zu Pulver zerfallenden Niederschlag — was von dem wasserfrei gefällten, aber Wasser aufnehmenden Brucin herrührt. — Endlich wendet auch WITTSOCK (dessen Methode von der *Pharm. Bor., Sax. und Hanov.* adoptirt ist) Weingeist an, jedoch in der Form des Kornbranntweins. Er kocht die Krähenaugen mit ihrem doppelten Gewichte Branntwein von 0,94 auf, giesst die Flüssigkeiten ab, trocknet die Krähenaugen im Ofen, pulvert sie, zieht das Pulver 2—3 mal mit Branntwein aus, destillirt von den vereinigten Flüssigkeiten den Weingeist ab, so dass die Flüssigkeit noch  $1\frac{1}{2}$  mal das Gewicht der Krähenaugen beträgt, fällt den Rückstand mit Bleizuckerlösung, filtrirt, wäscht aus, verdampft das Filtrat zur Hälfte, setzt auf jedes Pfund Krähenaugen 2 Drachmen Magnesia zu, lässt einige Tage stehen, colirt, presst aus, rührt den Niederschlag wieder

mit Wasser an, presst wieder aus und so einigemal. Dann wird der Niederschlag getrocknet, gepulvert, mit Alkohol von 0,835 ausgezogen und durch Abdestilliren des Alkohols das Strychnin ziemlich rein erhalten. — Die allgemeine Darstellungsmethode von HENRY mittelst Gerbstoff wiederholen wir hier nicht. — Nach allen diesen Methoden wird das Strychnin mehr oder weniger mit Brucin verunreinigt erhalten. Um beide zu trennen, giebt es zwei verschiedene Verfahrensarten, wobei zu bemerken ist, dass man das Strychnin leichter vom Brucin befreien kann, als letzteres von ersterem. Schon durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das Brucin viel löslicher ist und aus welchem es daher später krystallisirt, kann man beide trennen; noch besser durch Behandlung des Gemenges mit Alkohol von 0,90 — 0,83, welcher fast nur das Brucin löst, worauf man das Strychnin in verdünnterem Alkohol aufnimmt. Die andere Methode besteht darin, das Gemenge in verdünnter Salpetersäure aufzulösen und die Lösung krystallisiren zu lassen, dabei erscheint das Strychninsalz zuerst in freien federigen Krystallen und später erst das Brucin in harten Körnern und als zähe Masse. [Nach REGNAULT krystallisirt das salpetersaure Strychnin selbst aus einer Salpetersäure, welche so concentrirt ist, dass sie das Brucin zerstört.] Die Reactionen, wodurch die Gegenwart von Brucin im Strychnin nachgewiesen werden kann, werden weiterhin erwähnt.

Das reine Strychnin wird aus seinen Lösungen in Säuren durch Alkalien in weissen Flocken gefällt. Aus der durch etwas Wasser verdünnten alkoholischen Lösung krystallisirt es bei freiwilliger Verdampfung in kleinen, weissen, vierseitigen, zugespitzten Prismen — bei schnellem Abdampfen als körniges Pulver. Es riecht nicht, schmeckt unerträglich bitter, reagirt alkalisch, verändert sich nicht an der Luft, schmilzt weder in der Hitze, noch verliert es Wasser, und zersetzt sich sehr bald wie die andern Alkaloide. In Wasser löst es sich fast gar nicht, aber selbst bei 600000 facher Verdünnung schmeckt das Wasser bitter. Es löst sich nicht in absolutem Alkohol, aber nach DUFLOS in circa 20 Theilen Alkohol von 0,889. Aether wirkt wenig auflösend — etwas mehr flüchtige Oele. [Durch Zusammenschmelzen mit Schwefel wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Leitet man Chlorgas in Wasser, in welchem Strychnin suspendirt ist, so bildet sich nach PELLETIER eine weisse Substanz und gleichzeitig eine Auflösung von salzsaurem Strychnin, welche aber weiterhin wieder zersetzt wird und dann durch Ammoniak weisse Flocken fallen lässt. In Auflösungen der Strychninsalze erzeugt Chlor augenblicklich Ausscheidung eines weissen Schaumes und weisser Wolken und die Flüssigkeit lässt durch Ammoniakzusatz noch mehr von dieser weissen Substanz fallen, welche in Aether und Alkohol löslich und in feinen Nadeln krystallisirbar ist, Chlor enthält, aber nicht als Chlorstrychnin betrachtet werden kann. Diese Bildung weisser Wolken in einer noch ziem-

lich verdünnten Strychninlösung durch Chlor ist ein gutes Reagens auf Strychnin, selbst in eiweisshaltigen Flüssigkeiten, da die Trübung durch ihre Auflöslichkeit in Aether und Alkohol sich von andern unterscheidet. Ist Brucin vorhanden, so tritt gleichzeitig eine rothe Färbung ein. — Jod verbindet sich nach PELLETIER direct mit Strychnin; reibt man beide zusammen unter Zusatz von etwas Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser aus — so hat man einerseits einen Rückstand von orange gelbem Jodstrychnin, welches aus Alkohol in Blättchen krystallisirt, wobei in der Lösung jodwasserstoffsäures Strychnin, in weissen Nadeln krystallisirbar, zurückbleibt — andererseits eine wässerige Lösung beider Verbindungen. Das Jodstrychnin (welches nach PELLETIER 2, nach REGNAULT 3 Atome Jod enthält), schmeckt wenig, ist schmelzbar, in der Hitze zersetzbar, in kaltem Wasser und Aether gar nicht, in kochendem Wasser und kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol gut löslich, wird von concentrirten Säuren zersetzt, von Alkalien nur unvollständig; salpetersaures Silber fällt das Jod aus. — Brom scheint sich nach älteren Beobachtungen von BLENGINI ähnlich zu verhalten. Nach HUENEFELD färbt Brom die Strychninlösungen braun. Nach DUFLOS bewirkt Brom in Strychninlösung eine vorübergehende Trübung und nur bei Anwesenheit von Brucin eine schwach rosenrothe Färbung. — Chlorsäure färbt nach HUENEFELD Strychnin sogleich gelbroth (was bei Morphin nicht geschieht), in der Lösung erzeugt dann Schwefelwasserstoffammoniak einen bräunlichrothen Niederschlag — Verdünnte Jodsäure giebt mit Strychnin nach PELLETIER ein ungefärbtes in Nadeln krystallisirbares Salz; beim Erhitzen tritt nach HUENEFELD eine rothe Färbung ein — wie sie Morphin schon in der Kälte zeigt. — Verdünnte Salpetersäure löst Strychnin ohne Farbe auf und giebt damit ein krystallisirbares Salz. Durch concentrirte Salpetersäure wird sowohl dieses Salz, als das freie Strychnin roth, dann gelb, endlich mit grünlichgelber Farbe aufgelöst — die entstandene Lösung wird von Zinnchlorür (auch von schwefliger Säure und Eisenoxydulsalzen) nach DUFLOS entfärbt so lange sie noch roth ist, von Schwefelwasserstoffammoniak nach HUENEFELD violett gefärbt. Auch eine weniger concentrirte Salpetersäure zeigt mit Hülfe der Wärme diese Reactionen; so lange die Lösung noch roth ist, fällen sie die Alkalien rothgelb — ist sie einmal gelb geworden, nicht mehr. Ist Brucin vorhanden, so wird die rothe oder gelbe Lösung durch Zinnchlorür violett gefärbt und gefällt. — Concentrirte Schwefelsäure giebt in der Wärme eine schwach grünlichgelbe Lösung. — In Alkalien löst sich das Strychnin nicht auf, wird daher durch dieselben aus seinen Lösungen gefällt. Der Niederschlag durch Ammoniak muss eigentlich locker und pulvrig sein, je zäher er ist und je mehr er sich an die Wände des Gefässes hängt, desto mehr Brucin ist anwesend. — Die wässerige Lösung des reinen Strychnins wird von Jodkalium, Sublimat, Zinnchlorür nicht verändert, von Gallustinctur weiss gefällt;

Platinlösung giebt nach einiger Zeit gelbe Krystalle; Gold- und Silberlösung werden im Lichte allmählig reducirt und dabei jene schwach blau, diese bräunlichroth gefärbt.

Die Zusammensetzung des Strychnins ist mehrfach untersucht worden. Nach den übereinstimmendsten Analysen des von Allen als wasserfrei erkannten Strychnins besteht dasselbe im Mittel aus 76,2 C, 6,6 H, 8,2 N, 9,0 O (oder 6,0 N, 11,2 O); nur die Stickstoffbestimmungen und Atomgewichtsbestimmungen weichen ab. RECHAULT setzt das Strychnin =  $C_{43}H_{46}N_4O_4$  — neuerdings in Folge der von ihm für beweisend angesehenen Analyse des jodwasserstoffsäuren Salzes =  $C_{42}H_{44}N_4O_4$ . LIEBIG dagegen ist der Ansicht, dass nach seiner Analyse des Platindoppelsalzes das Atomgewicht 4415,7 und die Formel =  $C_{44}H_{46}N_4O_4$ , nach RECHAULT'S Analysen des schwefelsäuren und salpetersäuren Salzes das Atomgewicht 4404,25 und die Formel =  $C_{44}H_{46}N_4O_4$  sein müsse. — Die Entscheidung ist sehr schwer, da man hier durch keine ähnliche Relation zwischen Strychnin und Brucin unterstützt wird, wie beim Chinin und Cinchonin, Morphin und Codein. — Es wird sogar noch von genauerer Untersuchung der sauren Salze die Bestimmung abhängen, ob Strychnin und Brucin in der That, wie es jetzt scheint, hinsichtlich des Stickstoffgehaltes eine besondere Gruppe unter den Alkaloiden bilden.

Die Salze des Strychnins sind verhältnissmässig genauer untersucht, als die der anderen Alkaloide, da das Strychnin eine sehr starke Base ist. Sie schmecken im Allgemeinen unangenehm bitter und ihre Lösungen verhalten sich zu Reagentien folgendermassen: Von Jodlösung werden sie bräunlich getrübt, von Brom gelblichweiss gefällt, von Jodkalium allmählig glänzend krystallinisch gefällt, von Bromkalium nicht verändert; auch Eisenoxydsalze und Zinnchlorür bewirken keine Veränderung. Chlor und Salpetersäure verhalten sich, wie beim reinen Strychnin, auch Chlorsäure und Jodsäure. Doppelkohlensaures Kali bewirkt in der Kälte keine Fällung. Sublimat erzeugt bald zarte, blendendweisse, sternförmige Krystallgruppen, jedoch nur bei Anwesenheit von Salzsäure. Platinlösung und Gallustinktur verhalten sich wie beim reinen Strychnin, nur sind die Niederschläge prompter und voluminöser. Eine Auflösung von Schwefelcyankalium giebt mit Strychninsalzen einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen aus glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen besteht, welche sich an der Luft nicht verändern, nicht riechen, bitter und stechend salzig schmecken und äusserst giftig wirken; sie sind in Aether und kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem Wasser gut, in Alkohol sehr gut löslich und entwickeln bei Erwärmung mit stärkeren Säuren Schwefelblausäure — Trockene Strychninsalze werden von Salpetersäure roth gefärbt; jedoch geschieht diess nicht mehr, wenn man sie mit Thierkohle lehindelt und umkrystallisirt. Diese Färbungen des Strych-

nins durch Salpetersäure hängen also von einem das Strychnin äusserst hartnäckig begleitenden Farbstoffe her. PELLETIER und CAYENTOU haben diesen sowohl, als einen andern, welcher durch Salpetersäure grün gefärbt wird, aus dem Upasgifte isolirt und wird dort mehr davon die Rede sein. — Sonst ist zu erwähnen, dass man mit Schwefelsäure und Salpetersäure neutrale und saure Salze kennt, dass mit Ausnahme des gerbsauren Salzes alle krystallisirbar sind und dass das schwefels. Strychnin eine gewisse Neigung zu Bildung von Doppelsalzen besitzt; so kennt man z. B. ein in grünen Nadeln krystallisirbares schwefelsaures Kupferoxyd-Strychnin\*)].

\*) Officinell ist nur das salpetersaure Strychnin (*Strychnium nitricum*); in der *Pharm. Sax.* auch das *Strychnium purum*. Recept ist die WITSTOCK'sche Methode, anstatt dass aber die *Ph. Sax.* das Strychnin rein darstellt, und dann erst in Salpetersäure auflösen lässt, schreibt die *Ph. Bor.* vor, das frisch ausgeschiedene und abgewaschene Strychnin sofort in Salpetersäure zu lösen. Von dem salpetersauren Salze wird nur verlangt, dass es in heissen Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich und in farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt sei, welche bei Erwärmung mit Salpetersäure nur gelb, nicht roth werden. Seit das Strychnin und seine Salze Handelsartikel sind, kommen auch Verfälschungen vor. Bestehen diese in Magnesia, phosphorsaurem Kalk und dergleichen, so sind sie leicht zu erkennen und auch durch Beimischung billigerer Alkaloide, wie z. B. Benutzung der Chininmutterlaugen, wird man nie ein dem Strychnin sehr ähnliches Produkt erzielen. — Das Strychnin ist bekanntlich ein sehr energisches Gift. Als chemische Antidota sind Galläpfelinfusion Jodtinktur (DONNE), Chlorbaryum und neuerdings von ARTUS nach Versuchen der Aetzbaryt (Barytwasser), welcher eine unlösliche Verbindung mit Strychnin giebt, empfohlen worden. Wo es sich um Nachweisung des Strychnins handelt, ist man wegen der genauen Bekanntschaft mit seinen Eigenschaften verhältnissmässig gut daran. Als empfindlichste Reagentien sind empfohlen worden: der Sublimat und das Schwefelcyankalium, letzteres scheint jedoch den Vorzug zu verdienen, da es mit keinem andern Alkaloide eine ähnliche Reaction giebt, auch die Anwesenheit von Salzsäure nicht erfordert. Bei Anwesenheit anderer organischen Stoffe würde nach PELLETIER Chlorgas das beste Mittel sein, indem dasselbe mit Strychnin jene weisse, in Alkohol und Aether lösliche Trübung erzeugt; erhält man also in der verdächtigen Flüssigkeit durch Chlor ein weisses Coagulum, so wird man dasselbe abzuschneiden und mit Aether zu behandeln haben, welcher dann im Falle der Anwesenheit von Strychnin beim Verdampfen einen weissen krystallinischen Rückstand geben muss. — Nach der Methode von WITSTOCK erhält man aus 1 Pfund Krähenaugen 40 Gran salpetersaures Strychnin.

Anm. des Uebers.

9) Brucin (Carinamin, *Brucinum*, *Brucine*, *Brucina*) Br. <sup>+</sup>

Das Brucin wurde von PELLETIER und CAVENTOU zuerst in der falschen Augusturarinde, welche man damals der *Brucina antilyserica* zuschrieb, entdeckt; jetzt weiss man, dass diese Rinde von *Strychnos nuxvomica* herrührt und dass das Brucin fast ein steter Begleiter des Strychnins ist — ebenfalls an Milchsäure oder Gallussäure gebunden. Aus jener Rinde erhält man das Brucin nach PELLETIER und CAVENTOU durch vorläufige Behandlung des Pulvers mit Aether, Extraction mit Alkohol, Auflösung des alkoholischen Extracts in Wasser, Fällung durch basisch essigsaures Blei und darauf, nach Entfernung des Bleiüberschusses, mit Magnesia. Das erhaltene sehr gefärbte Brucin wird mit Oxalsäure gesättigt, und das Salz bei fast 0° mit absolutem Alkohol (welchem nach MACENDIE Aether zugesetzt wird) macerirt, um die färbenden Stoffe zu entfernen. Man löst dann das oxalsäure Brucin in Wasser, zersetzt es durch Magnesia und lässt das Brucin aus Alkohol krystallisiren. — THENARD zieht die Rinde nur mit Wasser aus, sättigt die Auszüge mit Oxalsäure, dampft ab und digerirt das Extract bei 0° mit absolutem Alkohol, wobei oxalsaures Brucin ungelöst bleibt, welches man dann weiter wie oben behandelt. — Gewöhnlich stellt man das Brucin aus den Kräbenaugen dar. Man verfährt dabei ganz auf die beim Strychnin angegebene Weise. Bei den meisten Darstellungsmethoden bleibt das Brucin in den alkoholischen Mutterlaugen, nachdem das Strychnin auskrystallisirt ist. Man kann es aus diesen Mutterlaugen am besten so darstellen, dass man zur Syrupconsistenz abdampft, mit verdünnter Schwefelsäure etwas übersättigt, dann krystallisiren lässt, die Krystalle auspresst, mit kaltem Wasser abwäscht, darauf in heissem Wasser auflöst, mit Thierkohle behandelt und durch Ammoniak fällt. — [Wo man Strychnin und Brucin zusammenfällt, wie nach der Methode von DUFLOS, kann man das Gemenge vorläufig durch Schütteln mit absolutem Alkohol von dem meisten Brucin befreien, das Unaufgelöste mit Wasser mehrmals auskochen, die wässerigen und geistigen Brucinlösungen zusammen mit Schwefelsäure neutralisiren, concentriren, mit doppeltkohlensaurem Kali in geringem Ueberschuss versetzen, filtriren und dann durch Ammoniak im Ueberschuss das Brucin ausfällen. Hierbei ist zu bemerken, dass man schon bei Fällung einer Auflösung, welche gleichzeitig Strychnin und Brucin enthält, durch Ammoniak, das Brucin grösstentheils dadurch abtrennen kann, dass es sich bei Umrühren des Niederschlages mit einem Glasstabe als zähe Masse an diesem anhängt. — Bei Anwendung der WITTSTOCK'schen Methode zu Darstellung des Strychnins erhält man zuletzt Strychnin und Brucin gemengt, sie werden aber getrennt durch die Behandlung mit Salpetersäure, indem das salpetersaure Strychnin zuerst rein

aus der Auflösung krystallisirt, später erst das Brucinsalz, welches durch die anwesenden fremden Stoffe zum Theil an der Krystallisation gehindert wird und aus dem man durch Auflösen, Fällen mit Magnesia u. s. w. das Brucin rein darstellt. — Es ist sehr schwer, das Brucin ganz frei von Strychnin zu erhalten; und so leicht es ist, im Strychnin einen Brucingehalt nachzuweisen, so schwer ist es, im Brucin kleine Mengen von Strychnin zu entdecken.]

Durch Alkalien wird das Brucin aus seinen Auflösungen als zähe Masse gefällt, welche jedoch in Wasser aufschwillt und zerfällt, indem sich Brucinhydrat bildet. Aus der etwas verdünnten alkoholischen Lösung schießt das Brucin bei freiwilliger Verdampfung in farblosen vierseitigen Prismen, als Hydrat, an; bei schnellem Abdampfen in Blättchen und warzigen Massen. Etwas über 100° schmelzen die Krystalle und geben circa 19 p. C. Wasser ab; die geschmolzene Masse nimmt in Wasser das Hydratwasser wieder auf. Sonst verhält sich das Brucin in der Hitze wie Strychnin. Es schmeckt stark bitter, aber zugleich scharf, reagirt alkalisch, löst sich in 850 Theilen kalten und 500 Theilen kochenden Wassers, auch in Alkohol aller Stärken, dagegen nicht in Aether. Eine Brucinauflösung giebt, dem Einflusse einer starken galvanischen Säule unterworfen, am positiven Pole eine braune Färbung (was Morphin und Strychnin nicht thun). [Lässt man Chlorgas auf in Wasser zertheiltes Brucin einwirken, so entsteht nach PELLETIER erst eine klare und neutrale Auflösung von salzsaurem Brucin, bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors wird die Flüssigkeit sauer, gelb, blutroth, dann wieder gelb und endlich scheiden sich Flocken aus, welche sich durch Ammoniakzusatz vermehren, in Wasser nicht löslich, in Alkohol löslich, nicht krystallisirbar, nicht flüchtig, auch nicht giftig sind. — Jod verhält sich nach PELLETIER zu Brucin ähnlich wie zu Strychnin; das Jodbrucin ist braun. Nach PELLETIER und REGNAULT existiren 2 Verbindungen des Brucins mit 3 und mit 6 At. Jod. — Von concentrirter Schwefelsäure wird Brucin mit einer aus dem Rosenrothen durchs Orange gelbe ins Olivengrüne übergehende Färbung gelöst. — Von concentrirter Salpetersäure wird das Brucin unter Aufbrausen mit rother Farbe gelöst; die Farbe verschwindet Anfangs durch Zinnchlorür; in der Wärme wird sie jedoch röthlichgelb und dann bewirkt Zinnchlorür keine Entfärbung, sondern violette Färbung und Niederschlag. — Von Alkalien wird das Brucin nicht aufgelöst, sondern aus seinen Salzlösungen gefällt. — Ähnliches Verhalten zeigen die Brucinlösungen; sie werden von Platinlösung gelb, aber mehr locker und glänzend als Strychninlösungen, von Gallustinktur reichlich weisslich, von Sublimat und Zinnchlorür weiss gefällt, von Schwefelcyankalium gar nicht verändert. — Die Unterschiede zwischen Brucin und anderen Alkaloiden sind hieraus hinreichend klar.

Die Zusammensetzung des Brucins ist ebenfalls mehrfach untersucht. Das Krystallwasser des Hydrats beträgt nach LIEBIG 20,23 p. C., nach REG-

REGNAULT 18,41 p. C. Das entwässerte Brucin enthält nach den neuesten Bestimmungen von LIEBIG und REGNAULT im Mittel 70,6 C, 6,6 H, 7,0 N, 15,8 O. Diess würde wohl am besten der Formel  $C_{48}H_{54}N_4O_8$  (nach REGNAULT) und dem Atomgewichte 5160 entsprechen, womit auch die Untersuchungen des schwefelsauren Salzes (welches 7 Atome Krystallwasser und trocken 8,78 p. C. Schwefelsäure, nach LIEBIG 77 p. C. Brucin, enthält), des salzsauren und salpeters. Salzes (welches bei  $130^\circ$  4 Atome Krystallwasser verliert) und des Platindoppelsalzes (mit 16,16 p. C. Platin) so ziemlich übereinstimmen. Dann würde das Hydratwasser der Brucinkristalle 10 Atome betragen. LIEBIG hält auch die Formel  $C_{47}H_{53}N_3O_9$  für möglich und REGNAULT hat sich neuerdings in Folge einer Untersuchung der Jodverbindungen veranlasst gesehen, die Formel wieder etwas zu ändern. Eine völlige Gewissheit ist um so weniger leicht zu erreichen, da das Brucin schwer ganz von Strychnin zu befreien ist.

Die Salze des Brucins sind alle sehr bitter, im reinen Zustande farblos und zum Theil krystallisirbar; unter die nicht krystallisbaren gehört das neutrale salpetersaure, phosphorsaure und essigsäure Salz. Schwefelsaures Brucin bildet mit Kupferoxyd ein Doppelsalz. Das oxalsaure Salz ist wegen seiner Unlöslichkeit in Alkohol für die Darstellung wichtig. Salpetersaures Brucin wird beim Erhitzen roth. Die Lösungen der Brucinsalze verhalten sich gegen Reagentien, wie oben angegeben. Auch von Morphin- und Strychninlösungen wird das Brucin aus seinen Salzen niedergeschlagen. \*)]

#### 10) Veratrin (*Veratrium*, *Veratrine*, *Veritrina*) <sup>+</sup>Ve.

Das Veratrin kommt vor im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*), worin es von PELLETIER und CAVENTOU entdeckt wurde und nach COUERBE von einem zweiten Alkaloid, dem Sabadillin, begleitet ist — und in der weissen Niesswurz (von *Veratrum album*), in welcher es nach SIMON von dem Jervin, aber nicht von Sabadillin begleitet wird. Die Entdecker stellten es aus dem Sabadillsamen auf ähnliche Art dar, wie das Strychnin aus der Ignazbohne; sie behandelten nämlich die Samen zuerst mit Aether und zogen dadurch ein Fett aus, in welchem die unter den Fettsäuren beschriebene Sa-

\*) In seinen Wirkungen auf den Organismus soll das Brucin ganz dem Strychnin gleichen nur dem Grade nach etwas schwächer sein. Es ist nur in Frankreich officinell, auch unseres Wissens zu eigentlich therapeutischen Versuchen nicht benutzt. — Die Krähenaugen enthalten übrigens mehr Brucin, als Strychnin, während die WITTSTOCK'sche Methode aus jenen 40 Gr. salpetersaures Strychnin liefert, giebt sie 50 Gran salpetersaures Brucin. Ann. des Uebers.

badillsäure (*acide cévadique*) enthalten ist, dann wurde der Rückstand mit kochendem Alkohol erschöpft, das alkoholische Extract in Wasser gelöst, filtrirt, durch essigsäures Blei gefällt und die vom Bleiüberschusse befreite Flüssigkeit mit Magnesia gekocht. Aus dem getrockneten Niederschlage wurde das Veratrin durch Alkohol ausgezogen und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser niedergeschlagen. Das so erhaltene Veratrin ist noch ziemlich unrein. — [Blosses Wasser ist ein zu schlechtes Auszugsmittel für Veratrin, die neueren Methoden wenden daher entweder Alkohol oder sauren Alkohol oder saures (mit Schwefelsäure versetztes) Wasser an. — O. HENRY behandelt die Samen einigemal bei gelinder Wärme mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, fällt die Flüssigkeiten durch Kalkpulver im Ueberschuss, filtrirt das grünlichgelben Niederschlag ab, destillirt von der Flüssigkeit den Alkohol weg, wäscht den Rückstand mit Wasser, löst ihn dann in sehr verdünnter Schwefelsäure auf, fällt aus der filtrirten Lösung das Veratrin durch Ammoniak und reinigt es durch Wiederauflösen in Alkohol.] — COUVERBE zerstösst den Sabadillsamen zu Teig, erschöpft ihn mit kochendem Alkohol, löst den Extract in verdünnter Schwefelsäure auf, behandelt die Lösung mit Thierkohle und fällt das unreine Veratrin durch ein Alkali. Der Niederschlag wird wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Salpetersäure versetzt, der entstandene schwarze Niederschlag abfiltrirt, aus der Lösung das Veratrin durch Aetzkali gefällt, ausgewaschen, getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Die durch Verdunsten des Alkohols erhaltene Masse wird durch Wasser ausgezogen — wobei Sabadillin und eine noch unbekannte Basis (?) in Auflösung geht; das Veratrin aber, vermischt mit einer nicht basischen Substanz (dem sogenannten Veratrinharz\*) zurückbleibt. Man zieht das Veratrin durch Aether aus, in welchem das Veratrinharz unlöslich ist. Man erhält so aus 1 Pfund Sabadillsamen 72 Gran Veratrin. — [Aehnlich verfährt SIMON; er unterstützt die Behandlung des zerquetschten Samens mit Alkohol von 90° Tr. durch Erwärmung mittelst Wasserdampf, kocht das Extract 6—8 mal mit schwefelsaurem Wasser aus; fällt die durch Filtriren von ausgeschiedenem Sabadillöl getrennten Flüssigkeiten mit kohlensaurem Natron in ziemlichem Ueberschuss in einem zinnernen Kessel, erwärmt dann die Flüssigkeit, so dass das ausgefallte Veratrin in der alkalischen Mutterlauge

\*) COUVERBE nennt das Harz Veratrin, das Alkaloid selbst Veratrine. Dieses sogenannte Harz ist braun, fest, bei 185° schmelzbar, weiterhin unter Bildung stickstoffiger Produkte zersetzbar, in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich, desgleichen in Alkalien; in verdünnten Säuren löslich, ohne sie zu sättigen; es besteht aus 67,4 C, 7,2 H, 6,3 N, 19,1 O. DOEBEREINER jun. nennt das Veratrinharz Helonin.

zusammenfließt und wie Harz abgenommen werden kann — worauf es durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt wird. Er erhält so  $\frac{1}{4}$  mehr Veratrin, als COUREBE; nach des letzteren Ansicht würde aber dieses Veratrin noch Sabadillin und die anderen durch weitere Behandlung abzuscheidende Stoffe enthalten — VASMER kocht die Sabadillsamen einigemal mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser aus, sättigt die Auszüge mit kohlensaurem Kali, verdampft zur Extractdicke, verdünnt das Extract noch warm mit Alkohol, zieht es noch mehrmals damit aus, destillirt den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aus und fällt die Lösung durch kohlensaures Natron in bedeutendem Ueberschuss. Der Niederschlag wird durch öfteres Wiederauflösen, Füllen und Auswaschen gereinigt. Man erhält so aus 10 Pfund Sabadillsamen 3–4 Drachmen reines Veratrin. Bei der Auflöslichkeit des Veratrin in alkalischem Wasser ist das Abdampfen nach der Neutralisation sehr nöthig, da ein sofortiges Abfiltriren des Niederschlages die Ausbeute bedeutend vermindert. Auch geht dieser Niederschlag leicht in Gährung über, was neue Verluste verursacht. — Aus der weissen Niesswurz erhält man nach SIMON das Veratrin durch Auskochen des alkoholischen Extractes mit verdünnter Salzsäure, Füllen durch kohlensaures Natron, Auflösen des Niederschlages in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle, Abdampfen. Die krystallinische Masse wird mehrmals mit Spiritus angefeuchtet und ausgepresst, wobei alles Veratrin mit etwas Jervin in die ausgepresste Flüssigkeit übergeht, während fast reines Jervin zurückbleibt; die Flüssigkeiten verdampft man zur Trockne, zieht aus dem Rückstande das Veratrin durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure aus und zersetzt dann das ungelöste schwefelsaure Jervin durch Kochen mit kohlensaurem Natron.]

Es ist hiernach die Frage, ob man wirklich das vollkommen reine Veratrin kennt. Das nach VASMER und COUREBE erhaltene schmeckt scharf und brennend, riecht nicht, wirkt aber als Niessmittel, reagirt alkalisch, schmilzt bei  $115^{\circ}$  und kann (nach MERCK) unverändert sublimirt werden; nur als Hydrat ist es weiss und pulvrig, wird aber (nach MERCK) braun, so wie es durch Erwärmung Wasser verliert. Es löst sich kaum in Wasser, besser in Alkohol, nicht besonders in Aether. Unreines Veratrin schmilzt früher, lässt sich nicht sublimiren, zeigt auch wohl andere Löslichkeitsverhältnisse. Chlor wirkt nach COUREBE nicht bemerkenswerth auf Veratrin. Characteristisch und sehr empfindlich ist die intensiv rothe Färbung, welche das Veratrin und seine Salze durch rauchende Schwefelsäure (nicht durch gewöhnliche) annehmen. Salpetersäure färbt das Veratrin erst roth, dann gelb.

Früher haben PELLETIER und DUMAS ein unreines Veratrin analysirt. COUREBE'S viel reineres Veratrin bestand aus 71,5 C, 7,7 H, 5,4 N, 16,4 O =  $C_{3,4} H_{4,3} N_2 O_6$ , Atomgewicht 3644,48.

Die Veratrinsalze schmecken scharf und brennend, und können nur dann krystallisiren, wenn sie mit reinem Veratrin bereitet sind. In concentrirten Auflösungen kann man sie neutral erhalten, durch Verdünnung verlieren sie die Neutralität. Man kennt nur das salzsaure und schwefelsaure Salz, beide in Nadeln krystallisirbar, welche sich in Wasser auflösen. Das Veratrin wird von der verdünnten Schwefelsäure nur mit Hülfe der Wärme aufgelöst.\*).

11) Sabadillin (*Sabadillum*, *Sabadilline*, *Sabadillina*).  $\frac{+}{\text{Sa}}$ .

Es ist bereits vorhin erwähnt worden, dass man nach COUERBE aus dem gefällten rohen Veratrin des Sabadillsamens durch heisses Wasser Sabadillin in Verbindung mit einem anderen Körper auszieht. Beim Erkalten scheidet sich fast alles Sabadillin in schwach röthlich gefärbten, sternförmig gruppirten Krystallen ab, welche sehr scharf schmecken, bei 200° schmelzen, in grösserer Hitze sich zersetzen, in kochendem Wasser leicht, in kaltem weniger, in Alkohol äusserst leicht, in Aether gar nicht löslich sind. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es gar nicht, aus der wässerigen nur bei gewisser Concentration oder Gegenwart des anderen harzartigen Stoffes. Die Lösungen reagiren stark alkalisch (jedoch nach COUERBE nur schwach, wenn das Sabadillin vorher durch Wärme entwässert war. Von concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt, von Salpetersäure unter Oxalsäurebildung zersetzt, von Chlor unter Bildung von Salzsäure in einen weissen, zerreiblichen Körper verwandelt. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich und giebt ein krystallisirbares Salz, welches auf 100 Sabadillin 19 Schwefelsäure enthält. Das krystallinische Sabadillin enthält wahrscheinlich 2 At. Wasser; das trockene besteht aus 64,2 C, 6,9 H, 7,9 N, 24,0 O =  $\text{C}_{20} \text{H}_{26} \text{N}_2 \text{O}_4$ ; Atomgewicht 2368.

Aus der Mutterlauge des Sabadillins erhält man ölige Tropfen, welche zu einer rothbraunen, spröden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen, alkalisch reagirenden, mit Säuren unkrystallisirbare Salze bildende, aber weder beim Schmelzen noch im *Vacuo* Wasser verlierenden Körper eintrocknet. Diesen Körper, wahrscheinlich eines der beiden Alkaloide in unreiner Gestalt, hält der Verf. für eigenthümlich, nennt ihn Resinigomme oder *Monohy-*

\*) Das Veratrin ist der Hauptträger der medicinischen Wirkungen der Niesswurzel und der Sabadillsamen und ein äusserst energisches Gift. Es ist auch bereits Gegenstand von Versuchen geworden — aber noch nirgends officinell. — Bei etwaiger Anwendung sind dieselben Verbindungen zu vermeiden, wie bei den Alkaloiden überhaupt.

*drate de Sabadilline*, weil er nach einer Analyse, welche 61,0 C, 7,2 H, 7,2 N, 24,6 O ergab, die Formel  $C_{20}H_{28}N_2O_6$  berechnet, welche sich nur um  $H_2O$  von der Formel des Veratrin entfernt. Auch der Name Sabadillinharz passt nicht.

### 12) Jervin (Barytin, *Jervinum*, *Jervine*, *Jervina*) $\dagger$ Je.

ED. SIMON fand in der *rad. Veratri albi* neben dem Veratrin ein anderes Alkaloid, dessen Darstellung wir schon beim Veratrin mit angegeben haben. Dasselbe ist sehr ausgezeichnet durch die Eigenschaft, mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure sehr schwerlösliche Salze zu geben, welche auch bei Säureüberschuss nicht viel löslicher sind, daher der früher vorgeschlagene Name Barytin, während der gegenwärtige von dem spanischen Namen (*Jerva*) der Niesswurz abgeleitet ist. Das schwefelsaure Salz wird durch Kochen mit vielem Wasser gelöst, fällt aber beim Erkalten wieder nieder. Alkohol löst alle diese Salze auf. Von kohlensaurem Natron werden sie zersetzt. Das essigsäure und phosphorsaure Salze sind leicht löslich. Weiter ist diese Base noch nicht untersucht.

### 13) Delphinin (*Delphininum*, *Delphinine*, *Delphinina*) $\dagger$ De.

Dieses, nicht mit dem gleichbenannten Fette des Delphinfettes zu wechselnde Alkaloid wurde in den Strychnoskörnern (von *Delphinium staphisagria*) gleichzeitig von LASSAIGNE und FENEULLE und von BRANDES entdeckt, von letzterem auch in dem über Stephanskörner destillirten Wasser gefunden, obgleich es für sich nicht flüchtig ist. BRANDES zog die Samen mit Wasser aus, fällte den Auszug durch Ammoniak, löste den Niederschlag in heissem Alkohol und liess das Delphinin durch Erkalten niederfallen. Auch ein unmittelbar mit heissem Weingeist bereiteter Auszug der Samen lässt beim Erkalten Delphinin fallen, welches dann durch Auflösen in verdünnter Säure u. s. w. gereinigt wird. — LASSAIGNE und FENEULLE behandelten die zerstoßenen Samen theils mit kochendem Wasser, theils mit verdünnter Schwefelsäure; im ersteren Falle fällten sie durch Magnesia, im zweiten durch Kali oder Ammoniak. Aus dem Niederschlage zogen sie das Delphinin mit Alkohol aus. — O. HENRY stellt es ganz nach der beim Veratrin angegebenen Methode dar. — BERZELIUS zieht die Samen mit schwefelsaurem Wasser aus, fällt den Auszug durch Magnesia, zieht den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Alkohol aus, löst das so gewonnene Delphinin wieder in verdünnter Säure, behandelt die Lösung mit Thierkohle und fällt durch Ammoniak — COVERBE befolgt hier dasselbe Verfahren wie beim Veratrin; auch hier fällt Salpetersäure aus der schwefelsauren Lösung des alkoholischen

Extractes eine schwarze Masse, welche man 24 Stunden absetzen lässt und dann abfiltrirt. Aus der Lösung wird das Delphinin durch Kali gefällt, gewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und durch Abdampfen der filtrirten Lösung isolirt. Obgleich es so schon reiner ist, als das nach den früheren Methoden erhaltene, enthält es nach COUVERBE doch noch einen anderen, Säuren nicht neutralisirenden Stoff, das Staphisagrין oder Staphisain\*) welches in Aether unlöslich ist. Man löst daher das Delphinin in Aether auf.

Das nach den früheren Methoden erhaltene Delphinin bildet einen gelatinösen Niederschlag, welcher beim Trocknen zu einem weissen Pulver zerfällt, unangenehm bitter schmeckt, schwach alkalisch reagirt, in der Hitze leicht unter ähnlichem Geruche wie Chinin schmilzt. Auch das nach COUVERBE dargestellte Delphinin krystallisirt nicht und ist im Pulver weiss, in Masse gelblich und harzig; es schmeckt sehr brennend und schmilzt bei 120°; in stärkerer Hitze wird es zersetzt. Im Wasser löst sich das Delphinin kaum, aber gut in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Aus der alkoholischen Lösung wird es beim Verdampfen als krystallinisches Pulver erhalten. Das Delphinin wird von Chlor in der Hitze (bei 150°) unter Säureentwicklung grün und dunkelbraun gefärbt; es giebt dann mit Alkohol und Aether gelbe und rothe Lösungen und ist auf eine noch nicht gehörig ermittelte Weise zersetzt. Verdünnte Säuren lösen das Delphinin und sättigen sich damit, geben aber keine krystallisirbaren Salze; concentrirte Salpetersäure färbt nach HENRY das Delphinin rothgelb — nach COUVERBE wirkt sie zuerst auflösend und dann bildet sich wahrscheinlich Pikrinsalpetersäure oder ein ähnliches Produkt; concentrirte Schwefelsäure bewirkt allmählig Zersetzung und röthliche, bräunliche bis schwärzliche Färbung. Die Lösungen des Delphinins werden von Gallustinctur gefällt.

Das Delphinin besteht nach COUVERBE aus 76,7 C, 8,9 H, 5,9 N, 7,5 O =  $C_{27}H_{38}N_2O_2$ , Atomgewicht 2647,982. HENRY fand 77,5 C, 8,8 H, 5,6 N, 8,1 O. Die Salze des Delphinins sind bitter-scharf schmeckende, gummiartige, zum Theil, wie das salpetersaure und salzsaure Salz, deliquescirende Massen, welche noch nicht genau untersucht sind.

\*) Dieses Staphisagrין, welches vom Aether ungelöst zurückgelassen wird, und wahrscheinlich ein unreines Delphinin ist, hat schwach gelbe Farbe, krystallisirt nicht, schmilzt bei 200°, schmeckt sehr scharf, löst sich fast gar nicht in Wasser, gut in Alkohol, nicht in Aether, verhält sich gegen Chlor und Salpetersäure wie das Delphinin, wird von Säuren aufgelöst, aber ohne sie zu sättigen; es besteht aus 73,6 C, 8,7 H, 5,8 N, 11,9 O; woraus ohne alle Controle die Formel  $C_{16}H_{23}N_1O_2$  berechnet worden ist.

14) Colchicin (*Colchicinum*, *Colchicine*, *Colchicina*) Co.<sup>†</sup>

[PELLETIER und CAYENTOU kannten dieses in den Samen, frischen Blumen und Wurzeln von *Colchicum autumnale* enthaltene Alkaloid, hielten es aber für Veratrin. Schon BUCHNER machte auf die Verschiedenheit aufmerksam. Indessen wurde erst vor nicht langer Zeit von GEIGER und HESS die Eigenthümlichkeit des Alkaloids festgestellt. Man stellt es durch Digestion des zur Darstellung gewählten Pflanzentheils mit schwefelsäurehaltigem Alkohol dar, entfernt die überschüssige Säure durch Kalihydrat, filtrirt und destillirt den Alkohol ab. Den Rückstand mengt man mit kohlen saurem Kali im Ueberschuss, presst das entstandene Magma mehrma's zwischen Fliesspapier aus, trocknet es, zieht mit absolutem Alkohol aus, behandelt die Lösung mit Thierkohle und dampft bei gelinder Wärme ab. Durch Wiederauflösen in Alkohol und wiederholte Behandlung mit Kohle, oder durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Kalihydrat im Ueberschuss und Ausziehen des Niederschlages mit Aether reinigt man das Colchicin vollends. Wegen der ausserordentlichen Löslichkeit des Colchicins in Wasser hat man bei Fällung desselben aus wässerigen Lösungen leicht Verluste.

Das Colchicin ist vom Veratrin sehr bestimmt dadurch unterschieden, dass es aus seiner mit etwas Wasser versetzten alkoholischen Lösung in farblosen, prismatischen Nadeln krystallisirt, auch mit mehreren Säuren krystallisirbare Salze giebt. Es schmeckt bitter und kratzend, riecht nicht, reizt auch nicht zum Niesen. Es löst sich in Wasser und die Lösung reagirt schwach alkalisch — auch in Alkohol und Aether ist es löslich. In der Hitze schmilzt es, lässt sich aber durchaus nicht verflüchtigen. Von concentrirter Salpetersäure wird es dunkelviolett oder blau, später grün und endlich gelb; von concentrirter Schwefelsäure wird es nur gelbbraun gefällt. Die Lösung wird von Galläpfelinfusion weiss, von Platinchlorid gelb gefärbt, von Jodtinctur gebräunt. — Die Salze schmecken bitter und scharf, sind in Wasser und Alkohol löslich und ihre Lösung wird nicht von Platinchlorid, bei Verdünnung auch nicht von Alkalien gefällt. Das schwefelsaure Salz krystallisirt. — Die Zusammensetzung des Colchicins kennt man noch nicht\*]).

\*) Wahrscheinlich hat das Colchicin bedeutenden Antheil an den Wirkungen der Herbstzeitlose. Für sich wirkt es nach MERCK'S Versuchen purgirend, brechen erregend, überhaupt als ein ziemlich starkes scharfes Gift. Doch ist seine todbringende Wirkung weniger energisch, als die des Veratrin. In Vergiftungsfällen würde es schwer sein, das Colchicin nachzuweisen, da man nur in der Wirkung der Salpetersäure auf das trockene Colchicin ein bestimmtes Kennzeichen hat.

15) Emetin (*Emetinum*, *Emetine*, *Emetina*) Em. <sup>+</sup>

Dieses Alkaloid, zuerst von PELLETIER 1817 in der Wurzel von *Cephaelis ipecacuanha* entdeckt, kommt auch in den anderen, als Ipecacuanha gebräuchlichen emetischen Wurzeln der *Psychotria emetica*, mehrerer Richardsonien und Jonidien vor, wenn auch in geringerer Menge. Es scheint in diesen Pflanzen an Gallussäure gebunden zu sein<sup>\*)</sup>. PELLETIER stellte es zuerst so dar, dass er die durch Aether von dem nauseösen Bestandtheil befreite Wurzel durch Alkohol auszog, das alkoholische Extract in Wasser löste, von ausgeschiedenem Wachse abfiltrirte, die Lösung etwas verdunstete, die freie Säure des Rückstandes durch kohlensaure Magnesia sättigte, filtrirte und zur Trockne abdampfte. Die so erhaltene Substanz, noch jetzt als *Emetine colorée* in Frankreich officinell und vielfach als Heilmittel versucht, enthält das Emetin der Wurzel nicht vollständig und mit Farbstoff und Extractivstoff verunreinigt. — Rein erhält man nach DUMAS und PELLETIER das Emetin durch Kochen der wässerigen Auflösung des alkoholischen Extractes mit gebrannter Magnesia in Ueberschuss, Behandlung des mit kaltem Wasser ausgewaschenen Niederschlages mit Alkohol, Verdunsten, Wiederauflösen in verdünnter Säure, Behandeln mit Thierkohle, Fällen durch Magnesia u. s. w. — [BUCHHOLZ stellte ein unreines Emetin dar, indem er das alkoholische Extract der Wurzel mit Aether behandelte, den Rückstand in Wasser löste und zur Trockne abdampfte; eine ganz ähnliche Vorschrift giebt die frühere französische Pharmakopöe, nur dass sie die Wurzel vor Bereitung des alkoholischen Extractes mit Aether digeriren lässt. — COLMET zieht die Wurzel nur mit kochendem Wasser aus, sättigt die eingedampften Auszüge durch etwas kohlensaure Magnesia, raucht zur Trockne ab, pulverisirt den Rückstand, behandelt ihn mit Aether bis dieser nichts mehr auflöst und zieht dann das Emetin durch Alkohol aus. Auch so erhält man nur ein gefärbtes Produkt. Von FLASSHOFF und BUCHNER sind ähnliche Verfahrungsarten zu Darstellung unreinen Emetins angegeben worden. — BERZELIUS hat vorgeschlagen auch hier mit verdünnten Säuren zu operiren, welche neben dem Emetin auch Stärkmehl auflösen, und aus der Lösung das Emetin mit Magnesia zu fällen u. s. w. Er vermag aber nicht anzugeben, ob dieses Verfahren, welches an Aether und Alkohol viel erspart, in Rücksicht der Ausbente dem PELLETIER'schen gleichkomme.]

\*) Die von BRANDES und VON SANTEN in der Caincawurzel (*Chiococca racemosa*) aufgefundenene bittere, brechenerrigende Substanz wird von GERSON und JULIUS für Emetin, von BERZELIUS für Caincensäure gehalten. S. Chiococcin.

Anm. des Uebers.

Das Emetin ist selten ganz weiss und färbt sich an der Luft noch mehr; es riecht nicht, schmeckt schwach bitterlich, reagirt schwach alkalisch; schmilzt schon unter 50°, ist aber nicht flüchtig. Es löst sich kaum in kaltem, besser in heissem Wasser, gut in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Oelen. Von concentrirter Salpetersäure wird es in Oxalsäure und eine gelbe, bitter harzige Substanz zersetzt. Verdünnte Säuren werden durch Emetin vollständig neutralisirt, aber die Salze krystallisiren nicht. Reine Emetinlösungen werden von basisch essigsaurem Blei und Oxalsäure nicht gefällt, von Gall-äpfelinctur aber weiss niedergeschlagen, von Alkalien nur bei einiger Concentration zersetzt. Auch Chlorplatin und Chlorgoldnatrium bewirken Niederschläge. — Reines Emetin besteht aus 64,57 C, 7,77 H, 4,3 N, 22,95 O, was der Formel  $C_{27}H_{34}N_2O_{10}$  entsprechen würde, die aber noch durch Untersuchung von Salzen festzustellen ist.

Das unreine Emetin ist mehr oder minder braun, schmeckt bitterer und stärker als reines Emetin, löst sich leichter in Wasser, zerfliesst an feuchter Luft, bläht sich in der Hitze auf, ehe es sich zersetzt. Es wird von Salpetersäure mit rother Farbe aufgelöst. Seine wässrige Lösung wird von basisch essigsaurem Blei, wegen der begleitenden Stoffe, gefällt, auch von Jodinctur roth niedergeschlagen. \*)

#### 16) Corydalin (*Corydalinum*, *Corydaline*, *Corydalina*) Cr. <sup>+</sup>

Das Corydalin ist in der Wurzel von *Corydalis bulbosa* durch WACKENRÖDER entdeckt und später von demselben auch in der Wurzel der *Corydalis fabacea* (*rad. Aristolochiae fabaceae*) gefunden worden. Es sind zu Darstellung desselben 2 Methoden angegeben worden. Nach WACKENRÖDER mace-

\*) Das Emetin besitzt die brechenerrregende Eigenschaft der Ipecacuanha in hohem Grade, ist daher zwar bequemer, aber auch vorsichtiger anzuwenden. Schon nach  $\frac{1}{10}$  Gran reinen Emetins hat man Erbrechen folgen sehen, doch lässt sich darüber, wie bei allen Emeticis nichts Allgemeines feststellen. In Frankreich ist das Emetin officinell und zwar sowohl in reiner, als in unreiner Gestalt (*Emetine colorée*). Von dem unreinen Emetin ist durchschnittlich eine dreimal stärkere Gabe nöthig, als von dem reinen. Die von BERAL vorgeschlagenen *Trochisci emetici* enthalten ebenfal's unreines Emetin. Wie für alle Alkaloide, empfiehlt sich auch für das reine Emetin die trockene Form als die beste — das unreine Emetin ist aber wegen seiner Zerfliesslichkeit nicht wohl in Pulverform anwendbar. In aufgelöster Form darf man das Emetin natürlich nicht mit gerbstoffhaltigen Mitteln, Salzen u. s. w. verbinden.

Anm. des Uebers.

riert man das Pulver der Wurzel mit Wasser, vermischt den filtrirten, sauer reagirenden Auszug mit Kali in schwachem Ueberschuss und sammelt den grauen Niederschlag. Der Wurzelrückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und der Auszug ebenfalls durch Alkali gefällt — wobei man jedoch die ersten, unreinen Portionen des Niederschlags besonders sammelt. Die getrockneten Niederschläge werden mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und die Lösung durch ein Alkali gefällt, wobei man ebenfalls das zuerst niederfallende, sehr gefärbte Harz von dem später gefällten Corydalin sondert. Grosser Ueberschuss von Alkali vermindert die Ausbeute. — WINKLER fällt den frisch ausgepressten, durch Erhitzung geklärten und filtrirten Saft der Wurzel durch Bleizucker, filtrirt, entfernt den Bleiüberschuss und fällt die abermals filtrirte Flüssigkeit durch Ammoniak. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Thierkohle behandelt, heiss filtrirt und hingestellt. Das Corydalin scheidet sich theils beim Erkalten, theils bei Wasserzusatz als krystallinisches Pulver aus. Das Corydalin bildet auf diese Art erhalten graulich-weiße, abfärbende, amorphe Massen ohne Geruch und Geschmack, welche sich mit grünlichgelber Farbe in Alkohol lösen und aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in farblosen, prismatischen Kryställchen, beim Verdunsten in Schuppen anschiessen. Es reagirt deutlich alkalisch, färbt sich an der Luft ziemlich gelb, schmilzt schon unter  $100^{\circ}$  und färbt sich dabei grünlichgelb, zersetzt sich in grösserer Hitze wie andere Alkaloide. In Aether löst es sich leicht mit grünelber Farbe. In Wasser löst es sich wenig, damit gekocht schmilzt es zu Tropfen, welche in die Höhe steigen. Alkalien lösen das Corydalin leicht, daher man bei Fällung der Lösungen desselben keinen grossen Ueberschuss von Alkali anwenden darf. Sulfosinapisin wird vom Corydalin gelb gefärbt. Salpetersäure färbt das Corydalin, selbst in ziemlich verdünnten Lösungen, roth. Galläpfelinctur fällt die Corydalinlösungen vollständig.

[Nach einer Analyse von DÖBEREINER jun. besteht das Corydalin aus 63,0 C, 6,8 H, 4,3 N, 25,8 O]. Die Salze des Corydalins sind sehr bitter. Das salzsaure und essigsäure Salz krystallisiren, die Lösung des ersteren giebt mit Sublimat einen Niederschlag, welcher ein Doppelsalz ist. Durch Digestion mit überschüssiger Schwefelsäure erhält man ein krystallisirbares, schwerlösliches Salz; versetzt man aber alkoholische Corydalinlösung mit wenig Schwefelsäure und verdunstet, so erscheint nach dem Anschliessen des vorigen Salzes noch ein grünlichgelbes, gummiges, nicht krystallisirbares, in Wasser leicht lösliches.

16) Chelidonin (*Chelidonium*, *Chelidonine*,  
<sup>+</sup>  
*Chelidonina*) Che.

[Nachdem GODEFROY'S Angabe, dass das *Chelidonium majus* ein fixes Alkaloid enthalte, durch MEYER wiederlegt schien, fand neuerdings POLEX in der Wurzel dieser Pflanze zwei krystallisirbare, nicht flüchtige Substanzen, von denen die eine, das Chelidonin, ein wahres Alkaloid ist. Man erschöpft die im Frühjahre mit gehöriger Vorsicht (damit sie nicht verbluten), gesammelten Wurzeln durch Auskochen mit Weingeist, setzt den Auszügen Wasser zu, destillirt den Alkohol ab, filtrirt, um das ausgeschiedene Harz zu trennen, und fällt durch kohlensaures Natron. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird durch kochenden Weingeist von 84° erschöpft. Beim Erkalten der Lösung und weiterhin beim Verdunsten krystallisirt das Chelidonin, welches man durch Abwaschen mit Weingeist und öfteres Umkrystallisiren reinigt. Aus den Mutterlaugen krystallisirt beim Abdampfen neben etwas Chelidonin der andere, rothgefärbte Stoff (*Pyrrhopin*). Man trennt die Krystalle beider Stoffe durch Auslesen und reinigt sie durch Umkrystallisiren. Das reine Chelidonin bildet farblose, durchsichtige, tafelförmige oder cubische Krystalle, welche scharf, nicht bitter schmecken, in der Hitze leicht schmelzen und unter Entbindung ammoniakalischer Produkte sich zersetzen. Es löst sich schwer in Alkohol und Aether, krystallisirt daher beim Erkalten der alkoholischen Lösungen fast ganz heraus. Die Lösungen reagiren alkalisch. Auch von Oelen wird es in der Wärme gelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Schwärzung, von concentrirter Salpetersäure unter Gelbfärbung zersetzt. In verdünnten Säuren löst es sich auf, am leichtesten in Phosphorsäure, ziemlich schwer in Essigsäure. Die Salze sind farblos, krystallisirbar und schmecken bitter. Die neutralen Auflösungen der Chelidoninsalze werden von Alkalien weiss, von Gallustinctur und basisch essigsaurem Blei ebenfalls weiss, von Jodtinctur kermesfarbig, von chromsaurem Kali gelb, von Chlorgold dunkelrothgelb gefällt.

18) Curarin (*Curarinum*, *Courarine*, *Curarina*) <sup>+</sup>Cu.

Dieses Alkaloid wurde in einem südamerikanischen Pfeilgifte (*Curara* oder *Urari*, s. in der letzten Abtheilung) von BOUSSINGAULT und ROULIN entdeckt. Aus dem alkoholischen Extracte dieser Masse stellten die Entdecker das Alkaloid dadurch dar, dass sie die wässrige, mit Thierkohle behandelte Lösung dieses Extracts mit Galläpfelinfusion fällten, das erhaltene unreine gerbsaure Curarin auswuschen, mit etwas Wasser zum Kochen er-

hitzen und durch zugesetzte Oxalsäurekrystalle auflösen. Die Lösung wurde mit Magnesia behandelt, der Niederschlag abfiltrirt und aus dem Abdampfungsrückstande der Flüssigkeit das Curarin durch Alkohol ausgezogen. PELLETIER und PETROZ ziehen das alkoholische Extract erst mit Aether aus, lösen den Rückstand in Wasser, fällen die Lösung durch Bleiessig, filtriren, entfernen den Bleiüberschuss, behandeln die Flüssigkeit mit Thierkohle, versetzen sie mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, um die Essigsäure auszutreiben, verjagen den Alkohol, fällen dann durch Barythydrat, entfernen den Barytüberschuss durch Kohlensäure und verdunsten die filtrirte Flüssigkeit. Der Rückstand ist höchstwahrscheinlich durch schwefelweinsäuren Baryt (in Folge des beschriebenen Verfahrens gebildet) verunreinigt. Das Curarin bildet eine nicht krystallisirbare, hornartige, zerfliessliche, sehr bittere, deutlich alkalisch reagirende Masse, welche sich in der Hitze zersetzt, wahrscheinlich aber zum Theil verflüchtigt. In Wasser und Alkohol ist es äusserst leicht löslich, aber nicht in Aether und Terpentinöl. Mit Säuren giebt es neutrale, bitter schmeckende, unkrystallisirbare Salze, aus deren Lösungen es durch kein anderes Reagens, als durch Gerbsäure gefällt werden kann. — Es wirkt als heftiges Gift.

19) Menispermin (*Menispermium*, *Menispermine*,  
 $\dagger$   
*Menispermia*) Me.

Das Menispermin ist nebst einigen anderen Stoffen nur in den Schalen der Samen von *Menispermum cocculus* (Kokkelskörner), nicht in den Kernen enthalten. PELLETIER und COVERBE zogen das im Papinschen Digestor bereitete alkoholische Extract dieser Schalen mit kaltem Wasser aus (welches eine nicht weiter untersuchte freie Säure aufnimmt) und dann mit warmem, etwas angesäuertem Wasser. Die Lösung giebt mit Alkalien einen dunkelgefärbten Niederschlag, welcher in sehr verdünnter Essigsäure mit Zurücklassung einer schwarzen Substanz gelöst wird. Die essigsäure Lösung giebt mit Alkalien einen flockigen, körnig werdenden Niederschlag. Aus diesem zieht kalter Alkohol eine gelbe, basische Substanz aus\*); aus dem Rückstande nimmt Aether das Menispermin auf und lässt einen anderen Stoff, das Paramenispermin, in schleimiger Gestalt zurück. — Man kann diese Substanzen auch aus dem alkoholischen Extracte der ganzen Körner erhalten,

\*) Diese gelbe Substanz, welche sich weder entfärben, noch krystallisiren liess, ist vielleicht ein unreines Menispermin.

wenn man aus diesem erst durch reines kochendes Wasser das Pikrotoxin auszieht, ehe man die Behandlung mit saurem Wasser eintreten lässt.

Das Menispermin krystallisirt in weissen, undurchsichtigen, vierseitigen, zugespitzten Prismen ohne Geschmack und wahrscheinlich von alkalischer Reaction. Bei 120° schmilzt es, in höherer Temperatur wird es zersetzt, (d. h. es verschwindet unter Zurücklassung von etwas Kohle). Es löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether. Concentrirte Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure wirken in der Kälte wenig ein, in der Hitze wirken sie ohne besonders zu erwähnende Erscheinungen zersetzend. Verdünnte Säuren werden von dem Menispermin gesättigt und die Lösung wird von Alkalien gefällt. Das schwefelsaure Salz soll in feinen Prismen krystallisiren, alkalisch reagiren, bei 150° schmelzen, in höherer Temperatur sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzen. Das Menispermin besteht aus 71,8C, 8,0N, 9,6H, 10,6O =  $C_{18}H_{23}N_2O_2$ , Atomgewicht 1902,682. Aus der Analyse des schwefelsauren (nach Ansicht der Entdecker basischen) Salzes, welches 78 p. C. Menispermin, 15 Wasser, 7 Schwefelsäure enthält, folgt ein 3mal grösseres Atomgewicht.

Das oben erwähnte Paramenispermin handeln wir gleich hier mit ab, obgleich es Säuren nicht sättigt. Es bildet rhombische, 4seitige Prismen, schmilzt bei 250°, ist flüchtig und sublimirt in weissen Flocken, löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, am besten in absolutem Alkohol, auch in verdünnten Säuren, jedoch ohne sie zu sättigen. Es ist von gleicher Zusammensetzung mit dem Menispermin.

#### 20) Solanin (*Solaninum*, *Solanine*, *Solanina*) <sup>†</sup>So.

[Desfosses entdeckte das Solanin zuerst in den Beeren des *Solanum nigrum* und stellte es daraus dar durch einfache Fällung des ausgepressten Saftes mit Ammoniak und Ausziehen des gewaschenen und getrockneten Niederschlags mit Alkohol. Man erhält so das Solanin beim Abdampfen als weisses Pulver. Es ist noch nicht ganz rein; bei Anwendung unreifer Beeren fällt ein grüner Farbstoff mit nieder, der sich schwer abscheiden lässt. — Aus der Stengeln von *Solanum Dulcamara* (dessen Blätter und Beeren ebenfalls Solanin enthalten) stellte HENRY später das Solanin auf dieselbe Weise dar, wie er das Delphinin bereitete (s. d.). — OTTO hat das Solanin in den Knollen und Blättern der Kartoffeln nachgewiesen, wo es aber in äusserst geringer, kaum isolirbarer Menge vorkommt (daher sich denn auch erwies, dass SPAZIER'S Kartoffelsolanin, durch Fällung des ausgepressten Kartoffelsafts mit Ammoniak erhalten, fast nur aus phosphorsauren Salzen, anderen fremden Stoffen und etwa 1 p. C. Solanin bestand). Dagegen ist es reichlich in den Keimen (namentlich den kleineren) der Kar-

toffeln vorhanden — wenn auch nicht in immer gleicher Menge. Otto stellte es aus diesen Keimen folgendermassen dar: Er zerstampfte die frischen Keime zu einem Brei, behandelte sie in einem kupfernen Kessel mehrere Stunden lang bei fast  $100^{\circ}$  mit schwefelsäurehaltigem Wasser, presste die fast erkaltete Masse aus, liess die Flüssigkeit 12 Stunden absetzen, decantirte dann und seihete den Rest durch. Die Flüssigkeit wurde mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, die vom Bleiüberschusse durch etwas Schwefelsäure befreite Flüssigkeit erhitzt, mit Kalkmilch in Ueberschuss versetzt und ruhig hingestellt. Nach 12 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, gepulvert und mit dem 10fachen Gewichte kochenden Alkohols behandelt. Die Flüssigkeit wurde noch heiss filtrirt und erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln. Es war daher nöthig, durch eine Vorrichtung den Trichter während der Filtration zu erwärmen und durch Bedeckung die Verdampfung des Alkohols zu verhindern, damit die Ausscheidung nicht zu zeitig beginne. Dabei erhält man nur durch die letzten Auskochungen ganz reines Solanin, zuerst wird ein unreines, nicht krystallisirbares gewonnen. Es ist Otto sogar mehrmals begegnet, dass er aus Kartoffelkeimen nur ein solches unkrystallisirbares, beim Trocknen hornartig werdendes Solanin erhielt, welches auch durch Wiederauflösung in Schwefelsäure, Fällung mit essigsäurem Blei, Filtriren, Entfernen des Bleiüberschusses und Fällern mit Kali nicht in krystallisirbarer Gestalt erhalten werden konnte, obgleich es sonst alle Eigenschaften des reinen Solanins zeigte. Ob diess von einer fremden, vielleicht durch vorläufige Behandlung des Kalkniederschlags mit Aether zu beseitigenden Substanz abhängt, oder davon, dass in den Kartoffelkeimen zwei verschiedene, sich wie Chinin und Cinchonin verhaltende Alkaloide vorkommen, ist nicht entschieden. Das reine Solanin bildet feine und kurze Nadeln, welche etwas über  $100^{\circ}$  zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, weiterhin sich zersetzen, schwach alkalisch (nur auf geröthetes Lakmus) reagiren, sich in kaltem Wasser gar nicht, in heissem Wasser (5000—8000 Th.) und Aether (4000 Th.) sehr schwer, in kaltem Alkohol von 0,839 (500 Th.) und namentlich in kochendem Alkohol (125 Th.) besser lösen. Joddämpfe absorbirt es und giebt damit eine in Wasser lösliche braune Verbindung, daher es auch in seinen Lösungen selbst bei grosser Verdünnung durch Jodlösung, welche eine braune Färbung erzeugt, nachgewiesen werden kann. Von Säuren wird es aufgelöst.

Das Solanin besteht nach BLANCHET aus  $62,2\text{C}$ ,  $8,9\text{H}$ ,  $1,6\text{N}$ ,  $27,4\text{O}$ , ist also  $= \text{C}_{62}\text{H}_{89}\text{N}_2\text{O}_{28}$  und hat das, durch Sättigung mit Salzsäuregas bestätigte, grosse Atomgewicht = 10308,67.

Die widerlich kratzend schmeckenden Salze des Solanins bilden meist gummiartige Massen; das oxalsaure Salz bildet blätterige Krystalle, das phosphor-

saure Salz ist krystallinisch, sehr schwerlöslich; auch das schwefelsaure zeigt zuweilen Spuren von Krystallisation und scheint durch heisses Wasser in ein basisches und ein saures Salz zersetzt zu werden. Das salzsaure und essigsäure Salz sind aber gummiartig. — Die Lösungen der Solaninsalze werden von Jodtinctur gebräunt, von ätzenden und kohlensauren Alkalien weiss, krystallinisch gefällt, desgleichen von oxalsaurem Kali und von phosphorsaurem Natron. Galläpfelinfusion giebt selbst bei grosser Verdünnung einen weissen, flockigen, salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak einen bläulich-grünen Niederschlag. Silber- und Goldlösungen werden reducirt, aber Chlorplatin nicht verändert. Auch Sublimat, chromsaures Kali, Jodkalium, Blutlaugensalz geben, zum Theil erst nach einiger Zeit, Niederschläge\*)].

\*) Nach Versuchen an Thieren wirkt das Solanin giftig und zwar zunächst emetisch — ohne jedoch örtliche Entzündung zu veranlassen; später narkotisch. Doch hat sich letztere Wirkung nicht durchgängig bestätigt. Es ist kein Zweifel, dass die giftigen Theile der Solanumarten dem Solanin ihre Wirkung verdanken. Das Vorkommen des Solanins in den Kartoffelkeimen ist wichtig und OTTO hat namentlich nachgewiesen, dass bei Bereitung von Branntwein aus gekeimten Kartoffeln die Schlempe (nicht der Branntwein selbst, da das Solanin nicht flüchtig ist) giftige Eigenschaften erhält und dem Viehe, das damit gefüttert wird, schadet. Man muss daher durchaus die Keime entfernen, ehe man aus solchen Kartoffeln Branntwein bereitet. Die kürzeren Keime (von 1—2 Zoll Länge) enthalten das meiste Solanin — OTTO erhielt aus 50 Pf. ein Loth, WINKLER aus 2 Pf. 20 Gran — je länger die Keime werden, desto geringer wird der Solaningehalt. In den längsten fand WINKLER gar keins mehr. Die Kartoffeln selbst enthalten stets nur eine so unbedeutende Menge Solanin, dass sie sich nicht wohl isoliren — aber doch nach OTTO bei Befolgung des für die Keime angegebenen Verfahrens, wenigstens durch Reagentien nachweisen lässt. WINKLER fand keines, auch MICHAELIS vermochte in einer vermeintlich schädlichen rothen Kartoffelart kein Solanin zu entdecken, weder im reifen, noch im unreifen Zustande. Wenn er den Saft dieser Kartoffeln aufkochte, durch Eiweiss klärte, abdampfte, das Extract in Wasser löste, die filtrirte Lösung mit Kalkmilch schüttelte, den Niederschlag mit Alkohol auszog und den durch Verdampfung des Alkohols erhaltenen Rückstand in Schwefelsäure löste, erhielt er allerdings eine Flüssigkeit, welche von Jodtinctur gebräunt wurde. Diese Reaction schreibt er aber nicht dem Solanin, sondern einer durch die Verseifung mittels Kalk aus dem Fette, welches die Kartoffeln enthalten, entstandenen Fettsäure zu; wenn er nämlich aus dem beim Kochen des Kartoffelsaftes mit Eiweiss entstandenen Coagulum das Fett auszog, dieses in Ammoniak löste, durch Kalkmilch fällte, den Niederschlag darauf behandelte, wie vorhin, erhielt er dieselbe Reaction. Nun behandelte aber OTTO den Kartoffelsaft, in dem er das

21) Aconitin (*Aconitinum*, *Aconitine*, *Aconitina*) Ac. <sup>+</sup>

[Das Aconitin scheint in den Blättern der meisten blaublühenden Aconite vorzukommen. Bestimmt nachgewiesen wurde es zuerst von Hesse in *Acon. Napellus*. Man kann es aus dem frisch ausgepressten und aufgekochten Saft oder der wässerigen Lösung des frisch bereiteten Extracts dadurch gewinnen, dass man mit Kalkhydrat umschüttelt, dann kohlensaures Kali zusetzt und nun durch Schütteln des Gemenges mit Aether das Aconitin auszieht. Häufiger wird es aus dem trockenen Kraute bereitet. Hesse verfährt dabei folgendermassen: Man zieht das getrocknete und gepulverte Kraut mit Alkohol aus, wozu sich ein sogenannter Verdrängungsapparat (s. Extracte) eignet, reibt die Tincturen mit Kalkhydrat zusammen, filtrirt, setzt etwas Schwefelsäure zu, filtrirt wieder, destillirt den Alkohol ab, setzt etwas Wasser zu, lässt den Alkohol vollends verdunsten und nun die Flüssigkeit ruhig absetzen. Die klare decantirte Flüssigkeit wird durch kohlensaures Kali gefällt, der Niederschlag öfters zwischen Löschpapier ausgepresst, dann getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen; die Lösung wird mit Thierkohle behandelt, mit etwas Wasser versetzt und hingestellt. Ist das anschliessende Aconitin noch nicht weiss, so löst man es wieder in Schwefelsäure, fällt durch Kalkhydrat, zieht den Niederschlag mit Aether aus und lässt das durch Verdunstung des Aethers erhaltene Aconitin noch einmal aus Alkohol krystallisiren. — TURNBULL bereitet sich durch 7tägige Digestion des trockenen Krautes mit 2 Theilen Alkohol bei gelinder Wärme, Filtriren und Abdampfen bei mässiger Wärme ein Extract, welches er entweder mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt und dann mit kochendem Alkohol oder Aether das Aconitin auszieht (oder auch durch Behandlung mit Wasser das Aconitin allein ungelöst zurücklässt) — oder er erschöpft das Extract ohne Ammoniakzusatz mit kaltem Wasser, decantirt, filtrirt, fällt durch Ammoniak, wäscht das niedergefallene Aconitin mit Wasser und lässt es aus Alkohol krystalli-

Solanin nachwies, gerade ebenso, wie MICHAELIS, so dass hiernach entweder auch OTTO sich getäuscht hat, oder MICHAELIS am Ende doch Solaninspuren vor sich gehabt hat. Jedenfalls kommt das Solanin in keiner solchen Menge in den Kartoffelknollen selbst vor, dass etwaige schädliche Wirkungen von Kartoffeln (ohne Keime) demselben zugeschrieben werden können. — Zu Nachweisung des Solanins wird jedenfalls das Verfahren von OTTO und die Prüfung mit Jod dienen müssen, obgleich nach den Bemerkungen von MICHAELIS die Sicherheit dieser Reaction erst durch neue Versuche über allen Zweifel erhoben werden muss.

Anm. des Uebers.

siren. — BERTHEMOT kocht das getrocknete Kraut in einem passenden Apparate mit Aether (später wendete er Alkohol an) aus, bis dieser sich nicht mehr färbt, destillirt von den vereinigten Flüssigkeiten den Aether ab, rührt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt das ausgeschiedene Harz ab, versetzt die etwas concentrirte Flüssigkeit mit Kalkmilch im Ueberschuss, presst den Niederschlag ab, zieht ihn mit Alkohol aus, dampft die filtrirte Tinctur ab und reinigt das erhaltene Aconitin durch Auflösen in verdünnter Säure, Behandeln mit Thierkohle, Fällern mit Ammoniak und Abwaschen mit kaltem Wasser. Man erhält so ein nicht krystallisirtes Aconitinhydrat, welches beim Trocknen sein Wasser verliert.

Das Aconitin ist meist eine amorphe, durchscheinende, farblose Masse, selten krystallisirt es körnig. Es ist ohne Geruch und von einem scharfbitteren, stechenden Geschmack. Es ist leicht schmelzbar und zersetzbar, aber nicht flüchtig, reagirt alkalisch, löst sich in 50 Theilen kochendem, 150 Th. kaltem Wasser und sehr gut in Alkohol und Aether. Ins Auge gebracht, bewirkt es vorübergehende Pupillenerweiterung. Von Salpetersäure wird es gelöst, desgleichen von concentrirter Schwefelsäure, aber mit anfangs gelber, später amaranthrother Farbe. Die wässrige Lösung wird gefällt: durch Platinchlorid gar nicht, durch Goldchlorid gelb, krystallinisch werdend, durch Jodtinctur rothbraun, durch Galläpfelinfusion weiss.

Das Aconitin neutralisirt die Säuren und bildet nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche, schwach und bitter schmeckende Salze, welche aber nicht untersucht sind\*).

## 22) Atropin (*Atropinum*, *Atropine*, *Atropina*) At.<sup>+</sup>

[Als GEIGER und HESSE im Schierling das weiter unten zu beschreibende Coniin entdeckt hatten, glaubte BRANDES durch eine gleiche Behandlung (nämlich Destillation des wässrigen Decocts mit Kalkhydrat) auch in der *Belladonna* und dem *Hyoscyamus* ähnliche flüchtige und ölige Alkaloide entdeckt zu haben und BLEY trat bald darauf mit einer ähnlichen Entdeckung für *Datura Stramonium* auf. Sie beschrieben diese 3 neuen Alkaloide ziemlich genau. Inessen zeigte sich, dass Andere auf die angegebene Art nicht

\*) Dass das Aconitin die narkotischen Wirkungen des Aconits bedingt, ist ausser Zweifel; doch hängt die Schärfe des frischen Aconitsaftes nach GEIGER von einem anderen flüchtigen Scharfstoffe ab. Das Aconitin, namentlich nach der TURNBULL'schen ersten Methode dargestellt, also in einer nicht ganz reinen Form (etwa der *Emetine colorée* entsprechend) ist neuerdings der Gegenstand vieler Versuche und Anpreisungen geworden, namentlich von England aus. Ann. d. Uebers.

zu gleichen Resultaten kamen, und GEIGER und HESSE stellten endlich kry-  
 stallinische, keineswegs in dem von BRANDES und BLEY angegebenen Grade  
 flüchtige und mit ganz anderen Eigenschaften begabte Alkaloide aus der  
 Belladonna, dem Hyoscyamus und dem Stechapfel dar\*), indem sie nach-  
 wiesen, dass diese Alkaloide sich in Berührung mit Alkalien und alkalischen  
 Erden (selbst Bleioxyd) in der Wärme zersetzen, also durch Destillation der  
 Pflanzen mit Kalkhydrat gar nicht dargestellt werden können. BRANDES  
 nahm hierauf selbst die von ihm über Atropin und Hyoscyamin veröffent-  
 lichten Thatsachen zurück. BLEY that diess zwar in Bezug auf *Daturin* nicht  
 geradezu, doch gilt hier jedenfalls dasselbe. Wahrscheinlich hat das Ammo-  
 niak, welches sich bei Zersetzung dieser Alkaloide bildet, in Verbindung  
 mit anderen Zersetzungsproducten und Weinöl, welches entweder im ange-  
 wendeten Aether enthalten, oder im Laufe der Arbeit gebildet war — zu der  
 Täuschung Veranlassung gegeben. Die beobachtete giftige Wirkung auf kleine  
 Vögel kann sehr gut von Ammoniak herrühren und der salzige Geschmack  
 der Salze dieser sogenannten Alkaloide erweckt den Verdacht, dass dieselben,  
 trotz ihrer Löslichkeit in Aether nur durch andere Stoffe sehr verlarvte  
 Ammoniaksalze waren. Diese falschen öligen Alkaloide zeigen auch keine  
 erweiternde Wirkung auf die Pupille, während diese Wirkung für wahres  
 Aconitin, Atropin, Daturin und Hyoscyamin charakteristisch ist. — Das  
 erste dieser vier durch GEIGER und HESSE in ihrer wahren Gestalt erkannten  
 Alkaloide, das Aconitin, ist bereits oben beschrieben. Das Atropin, welches  
 hier folgt, war bereits einige Zeit früher von MEIN wirklich dargestellt  
 worden, ohne dass man diess sehr beachtet hätte. — Das Atropin kommt,  
 an Aepfelsäure (?) gebunden, vor in den Blättern und in der Wurzel der  
 Belladonna, und man kann es sowohl aus der Wurzel selbst, als aus dem  
 käuflichen Belladonnaextracte bereiten; für ersteren Zweck scheint die ur-  
 sprünglich von MEIN angegebene, aber von GEIGER und HESSE verbesserte  
 Methode die beste zu sein, für den zweiten die Methoden, welche GEIGER  
 und HESSE selbst angegeben haben. Bei der Darstellung des Atropins ist  
 zu berücksichtigen, dass dasselbe in der Hitze von allen Alkalien und Erden  
 (mit Ausnahme der Alaunerde und des Ammoniaks) zersetzt wird, dass diess  
 bei Anwendung fixer ätzender Alkalien selbst in der Kälte geschieht, dass  
 auch Thierkohle allmählig zersetzend einwirkt und dass sich concentrirte  
 wässrige Lösungen der Atropinsalze in der Wärme sehr bald verändern.

Aus dem Belladonnaextracte kann man das Atropin nach einer der  
 folgenden Methoden von GEIGER und HESSE darstellen. Man behandelt das  
 Extract mit Wasser, versetzt das Filtrat mit Aetznatron in Ueberschuss, schüttelt

\*) Bei welcher Gelegenheit auch das oben beschriebene Aconitin ent-  
 deckt wurde. Anm. d. Uebers.

sogleich mehrmals mit Aether, und lässt den abgesonderten Aether verdunsten — wobei Atropin zurück bleibt, dessen letztere Portionen noch sehr unrein sind. Die mit Aether behandelte Flüssigkeit vermischt man mit Aetherweingeist, zieht den Aether ab, versetzt mit Schwefelsäure, zieht dann den Weingeist ab und behandelt den Rückstand wieder mit Aetznatron und Aether; wodurch man eine zweite, aber an der Luft nicht völlig austrocknende Portion Atropin erhält. Sämmtliches Atropin (aus 2 Pf. Extract 125 Gran) wird durch verdünnte Schwefelsäure neutralisirt, mit einem kleinen Säureüberschusse versetzt, vorsichtig und kurze Zeit mit wenig Thierkohle behandelt, filtrirt, durch Aetznatron gefällt. Den Niederschlag wäscht man wiederholt mit wenig Wasser, bis er hart und pulvrig wird, bringt ihn dann sammt dem, was sich aus Mutterlauge und Waschwässern in der Ruhe absetzt, auf ein Filter, wo man ihn nochmals auswäscht, worauf man ihn gelinde presst und trocknet. Er beträgt nach circa 35 Gran auf 2 Pf. Extract. — Man kann auch das Extract mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzen, die Mischung wiederholt mit Aetherweingeist behandeln, die Auszüge mit etwas Schwefelsäure in Ueberschuss versetzen, das abgeschiedene Chlorophyll abfiltriren, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigen, filtriren, abdampfen, den Rückstand in wenig Wasser lösen, mit etwas nasser Thierkohle schüttelein und mit kohlensaurem Kali fällen. Das gefällte Atropin wird in Schwefelsäure gelöst, wieder mit etwas Kohle behandelt, durch kohlensaures Kali gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt und der sich nach oben begebende Absatz ebenfalls abgeschieden. Beide stellen ziemlich reines Atropin dar. — Man kann endlich das Extract in Wasser lösen, mit Kalkhydrat versetzen, mit Aetherweingeist behandeln und mit dem Anzuge weiter verfahren, wie vorhin. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist reinigt man das Atropin noch mehr. — BRANDES hat gezeigt, dass man Alaunerdehydrat auch zu Darstellung des Atropins benutzen könne, doch erhielt er auf diese Weise keine grosse Ausbeute; eben so wenig durch Fällung der wässerigen Extractlösung mit Schwefelsäure, Filtriren, Behandeln mit Thierkohle, Füllen die Flüssigkeit mit Kali, Behandeln des Niederschlags mit Alkohol u. s. w.]

Aus den Wurzeln erhält man das Atropin am besten nach der verbesserten MEIN'schen Methode: Man extrahirt das Pulver der Wurzel (im Verdrängungsapparate) mit Alkohol von 90 p. C., schüttelt den Auszug mit Kalkhydrat ( $\frac{1}{4}$  vom Gewichte der Wurzel), lässt 24 Stunden stehen, filtrirt dann die nun alkalisch reagirende Flüssigkeit ab, versetzt sie mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, filtrirt den Gyps ab, destillirt von der Flüssigkeit die Hälfte des Alkohols weg, versetzt den Rückstand mit Wasser ( $\frac{1}{4}$  vom Gewichte der Wurzel), destillirt weiter und verdunstet zuletzt den Weingeist in flachen Schalen bei möglichst gelinder Wärme, indem man das

etwa Abgesetzt durch Filtration absondert. Der wässerige Rückstand wird nun allmählig mit kohlensaurem Kali vermischt, bis ein graubrauner Niederschlag (ein harziger Stoff — Blauschillerstoff) niederfällt. Diesen lässt man ruhig absetzen, filtrirt dann und setzt wieder kohlensaures Kali zu, so lange noch Trübung entsteht. Nach 12—24 Stunden erstarrt die Masse von aus- geschiedenen, zum Theil krystallisirtem Atropin. Dieser zweite Zusatz von kohlensaurem Kali in so grossem Ueberschuss geschieht hauptsächlich, um dem Atropin das Auflösungswasser zu entziehen; der Zweck wird daher auch durch Kochsalz, Glaubersalz u. s. w. in gewissem Grade erreicht. Der Atropinniederschlag wird ausgepresst, getrocknet, gepulvert, mit Wasser an- gerührt, wieder gepresst und getrocknet und nun im 5fachen Gewichte Alkohol aufgelöst. Die Lösung wird mit etwas Kohle behandelt, filtrirt und nun entweder der Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser (oder Kochsalz- lösung) abdestillirt und der Rückstand langsam erkalten gelassen, oder die alkoholische Lösung sogleich in ihr 6—8faches Gewicht Wasser (oder Koch- salzlösung) gegossen, wobei eine milchige Trübung und nach mehreren Stun- den krystallinische Auscheidung des Atropins eintritt. Bei Anwendung von Wasser geht viel Atropin verloren, welches durch Ansäuern mit Schwefels. und Fällung durch kohlensaures Kali wieder gewonnen wird. Aus den Mut- terlaugen und Waschwässern kann man noch durch Schütteln mit Aether Atropin ausziehen, welches man dann auf dieselbe Art reinigt. GEIGER und HESSE erhielten so durchschnittlich aus 1 Unze Wurzel 1 Gran reines Atropin, BRANDES nur etwa die Hälfte. — [Nach RICHTER stellt man das Atropin folgendergestalt dar: Ein kalt bereiteter wässriger Auszug aus 8 Pf. Belladonawurzel wird durch Versetzung mit Bierhefe und gelinde Erwärmung in Gährung versetzt, nach 3 Tagen filtrirt, zum Kochen erhitzt, wieder filtrirt, abgedampft, das Extract darauf mit einer Mischung von 8 Un- zen Aetzammoniak und 4 Pf. Weingeist digerirt, wodurch neben Atropin auch Atropasäure, Blauschillerstoff, Pseudotoxin u. s. w. ausgezogen werden. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand verdampft, wieder mit 2 Unzen Aetzammoniak versetzt und mit 1 Pf. Alkohol geschüttelt, worauf man  $\frac{1}{2}$  Pf. Aether zugiesst und wieder durcheinanderschüttelt. Durch den Aether wird neben den Salzen auch das Pseudotoxin abgeschieden; man lässt absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit, zieht Aether und Weingeist ab und fällt aus dem Rückstande das Atropin mittels Ammoniak\*). Dieser Niederschlag wird

\*) Die ammoniakalische Mutterlauge giebt durch Erhitzung, Behand- lung mit Kali, Entfärbung durch Thierkohle u. s. w. atropasaures Kali, welches man durch Schwefelsäure zersetzt (s. Atropasäure); aus der zu Entfärbung des atropasauren Kalis benutzten Kohle zieht heisser Alkohol den Blauschillerstoff (vergl. Schillerstoff) aus. Anm. d. Uebers.

unter wenig Wasser im Wasserbade geschmolzen, dadurch von Ammoniak befreit, dann mit viel Wasser erwärmt, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, mit Thierkohle behandelt, zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt, zur Syrupsdike abgedampft, mit Ammoniak zersetzt und abermals durch Schmelzen unter wenig Wasser von anhängendem Ammoniak befreit.]

Unreines Atropin ist mehr oder minder gefärbt und unkrystallisirbar, oft hygroskopisch und unangenehm riechend. Reines Atropin dagegen bildet zwar, durch Ammoniak gefällt, oder aus der ätherischen Lösung durch Verdunstung erhalten, auch eine amorphe Masse, krystallisirt aber aus seinen warm gesättigten Lösungen beim Erkalten in angehäuft, weissen, seidenglänzenden Prismen, zuweilen in feinen Nadeln. Es riecht nicht, schmeckt sehr bitter mit scharfem Nachgeschmack, ist schwerer als Wasser, an der Luft unveränderlich, von stark alkalischer Reaction, bei 100° schmelzbar und bei stärkerer vorsichtiger Erhitzung zum Theil unverändert flüchtig; auch lässt es sich entzünden. Bei trockner Destillation giebt es ammoniakalische Produkte. Ins Auge gebracht bewirkt es eine beträchtliche und anhaltende Erweiterung der Pupille. In kaltem Wasser löst sich das Atropin ziemlich schwer auf (nach BERZELIUS in 200, nach BRANDES in 450, nach GEIGER in 500 Theilen), dagegen in 50—60 Th. kochenden Wassers und bei fortgesetztem Kochen in noch weniger. Die Lösung schmeckt bitter; bei langem Kochen mit den Wasserdämpfen ein Theil des Atropins über; alles Atropin wird aber durch lange Berührung mit Wasser, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, vorzüglich aber bei langsamem Abdampfen mit Beibehaltung seiner übrigen Eigenschaften, (namentlich einer starken alkalischen Reaction), gelb, widrig riechend, unkrystallisirbar und sehr leicht löslich in Wasser. Durch Bindung an eine Säure, Behandlung mit Kohle und Fällung durch ein Alkali wird es wieder krystallisirbar. Kalter absoluter Alkohol (nach BERZELIUS  $1\frac{1}{2}$ , nach BRANDES 5, nach GEIGER 8 Theile) löst das Atropin gut, kochender in jedem Verhältnisse. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt ein Theil des Atropins nicht, sondern bleibt mit etwas Alkohol verbunden gallertartig. Auch die alkoholische Lösung giebt bei langsamem Abdampfen nur ein gelbes, widrig riechendes, unkrystallisirbares Atropin; auch wenn man die Krystalle lange mit der Mutterlauge in Berührung lässt, verschwinden sie wieder. Aus einer solchen concentrirten Lösung scheidet kohlen-saures Kali theils krystallisirbares Atropin, theils ein nicht näher untersuchtes öliges, alkalisch reagirendes Zersetzungsprodukt aus. Das Atropin löst sich auch gut in Aether, namentlich heissem; die letztere Lösung erstarrt beim Erkalten in verschlossenen Gefässen zu einer durchsichtigen Gallerte. Eine Auflösung von kohlen-saurem Kali scheint nicht mehr als Wasser einzuwirken. Aetzammoniakflüssigkeit löst etwa  $\frac{1}{20}$  ihres Gewichts Atropin auf; beim Verdunsten erhält man aber (nach BRANDES) einen

harzigen Rückstand, welcher bei Auflösung in Wasser Flocken zurück lässt. GEIGER und HESSE bemerkten jedoch selbst in der Wärme keine Zersetzung, wenn sie Atropinlösung mit Ammoniak versetzten. Fixe Alkalien, zu einer Atropinlösung gesetzt, bewirken, in der Kälte langsam, in der Wärme schneller, Ammoniakentwicklung und Ausscheidung eines harzigen Stoffes, welcher in Alkohol löslich ist und balsamartig riecht. Aehnliches tritt ein, wenn man trocknes Atropin mit Kalilösung übergiesst. Kalkhydrat, Magnesia, Bleioxyd bewirken zwar nicht in der Kälte, aber doch in höherer Temperatur nach BRANDES ebenfalls Zersetzung des Atropins, dagegen nicht Alaunerdehydrat. — Durch Behandlung mit Thierkohle wird das Atropin allmählig vollkommen zerstört. Chlorgas giebt mit Atropin eine gelbe Flüssigkeit, welche in Wasser löslich und grösstentheils salzsaures Atropin ist. Concentrirte Salpetersäure giebt in der Kälte eine blassgelbe, beim Erhitzen orangegelb, dann aber farblos werdende Lösung, welche nur wenig unverändertes Atropin mehr enthält, indem sie kaum auf die Pupille wirkt, obgleich Jodtinctur und Gallusinfusion Niederschläge bewirken. Oxalsäure wird dabei nicht gebildet. Concentrirte Schwefelsäure giebt in der Kälte ebenfalls eine farblose Lösung, welche aber durch Erhitzung roth, dann schwarz wird und schweflige Säure entwickelt. Verdünnte Säuren lösen das Atropin leicht auf und werden dadurch gesättigt. Die wässrige Lösung des Atropins wird von Jodtinctur kermesbraun, von Goldchlorid weisslich, (nach Andern gelb, krystallinisch), von Galläpfelinfusion weiss, von Platinchlorid gar nicht (nach MEIN isabellfarbig) gefällt.

Das Atropin besteht nach einer früheren Analyse von LIEBIG aus 71,0 C, 8,1 H, 7,5 N, 13,4 O =  $C_{22}H_{30}N_2O_3$ , Atomgewicht 2345,4. GEIGER fand jedoch aus der Analyse des schwefelsauren Salzes das Atomgewicht 3633,4, was eine neue Untersuchung LIEBIG's veranlasst hat, von der aber nur so viel angegeben ist, dass sie zu der Formel  $C_{34}H_{46}N_2O_6$  und zu dem Atomgewicht 3662,95 führe. Diese Formel würde folgender Zusammensetzung entsprechen: 70,98 C, 7,83 H, 4,83 N, 16,36 O.

Die Salze des Atropins sind meist krystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether schwer löslich, an der Luft unveränderlich, geruchlos (in reiner Gestalt) und von dem Geschmacke des Atropins. Die Lösungen der Atropinsalze verändern sich in der Wärme, indem sie sich färben und ein Ammoniaksalz gebildet wird. Auch Thierkohle wirkt zerstörend ein, so wie Kochen mit überschüssiger fixer Säure. Alkalien fällen das Atropin nicht vollständig aus. Die Lösungen der Atropinsalze werden von Jodtinctur kermesbraun, von Goldchlorid citrongelb, krystallinisch, von Platinchlorid gelb, von Gallustinctur weiss gefällt. In feinen Nadeln krystallisiren das salzsaure und schwefelsaure Salz, in Prismen das essigsaure, welches beim

Verdunsten Essigsäure verliert. Unkrystallisirbar sind das salpetersaure und weinsaure Salz \*).

### 23) Daturin (*Daturinum*, *Daturine*, *Daturina*) Da.<sup>†</sup>

[Von diesem Alkaloide gilt in historischer Hinsicht so ziemlich dasselbe, wie vom Atropin, weder die früher, nach den bei Untersuchung der Belladonna (s. die letzte Anmerkung) angewendeten Methoden von BRANDES und PESCHIER dargestellten Stoffe, noch das nach Analogie des Coniins bereitete ölige Alkaloid BLEY's sind wahres Atropin, sondern offenbar ähnlicher Natur, wie die unter gleichen Umständen aus der Belladonna erhaltenen Produkte. Dasselbe gilt von RUNGE's Daturin (*Koromegyn*). Auch LINDBERGSON erhielt aus *Datura Tatula* nur ein Salzgemenge. Auch hier gebührt GEIGER und HESSE das Verdienst, zuerst das Wahre gefunden zu haben. Man erhält das Daturin am besten aus den Samen auf ähnliche Weise, wie das Aconitin aus dem Aconitkraute. Ein nach der Verdrängungsmethode heiss (mit oder ohne Säurezusatz) bereiteter alkoholischer Auszug wird von aufschwimmendem Oele getrennt, durch Behandlung mit

\*) Dass das Atropin der wirksame Bestandtheil der Belladonna sei, ist wohl ohne Zweifel; namentlich ist die erweiternde Wirkung auf die Pupille, welche es mit Aconitin, Daturin und Hyoscyamin theilt, merkwürdig. Ohne Zweifel ist es werth, therapeutischen Versuchen unterworfen zu werden. — Es ist übrigens noch zu bemerken, dass schon vor dem Erscheinen der GEIGER'schen Arbeit über das Coniin BRANDES und PESCHIER ein Atropin darstellten; ersterer, indem er den wässerigen Auszug des Belladonnakrautes mit Schwefelsäure versetzte und dann durch Kali fällte, oder indem er diesen Auszug mit Magnesia im Ueberschuss digerirte und den ausgewaschenen Niederschlag mit Alkohol auszog. — Letzterer, indem er den Auszug des Tollkrautes durch Bleizucker fällte, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzte und die filtrirte und gekochte Flüssigkeit mit Ammoniak fällte. Es ist klar, dass nach allen diesen Weisen ebenfalls kein reines Atropin erhalten werden konnte. Die krystallinische Structur der erhaltenen Substanzen rührte wahrscheinlich von Ammoniaksalzen — phosphorsaurer Ammoniak — Magnesia u. s. w. her. Hiernach wird es auch zweifelhaft, was BUCHNER in seiner Analyse der Belladonnablätter mit dem „sauren äpfelsauren Atropin“ meint, was er darin fand. RUNGE, welcher die Zersetzbarkeit dieser Alkaloide durch Alkalien erkannte, stellte mittels Magnesia aus der Belladonna, der *Datura* und dem *Hyoscyamus* einen Stoff dar, welchen er für ein und denselben hielt und *Koromegyn* nannte BRAULT und POGGIALE fanden, dass dieses *Koromegyn* ebenfalls nur ein Gemenge von Salzen sei. Ann. des Uebers.

Kalk, Schwefelsäure und Filtriren gereinigt, der Alkohol abdestillirt, der filtrirte Rückstand mit kohlen-saurem Kali oder Natron in Ueberschuss versetzt, der Niederschlag schnell zwischen oft erneuertem Fliesspapier gepresst, getrocknet, in Alkohol gelöst, mit den durch Schütte'n der Mutterlauge mit Aether erhaltenen ätherischen Flüssigkeiten vereinigt, abgedunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Behandlung mit Thierkohle entfärbt, abgedunstet und durch kohlen-saures Kali in Ueberschuss gefällt. Der Niederschlag wird gepresst, getrocknet, in der 4—5fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt und zur Krystallisation verdunstet. — BRANDES erhielt später Daturin, indem er das mit Alkohol und Bleiessig behandelte Extract des Stechapfelkrautes in Wasser löste, mit Thierkohle behandelte, durch Kali fällte, den Niederschlag mit Alkohol auszog, den Alkohol verdampfte, den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure löste u. s. w. — RICHINI stellte das Daturin aus dem nach seiner Weise mit Alkohol und Wasser bereiteten Stechapfelextracte dadurch dar, dass er dieses Extract mit sehr verdünnter Schwefelsäure digerirte, den filtrirten Auszug mit Kalkwasser fällte, den Niederschlag absonderte, das Filtrat mit Ammoniak niederschlug, beide Niederschläge mit Alkohol auskochte, die Auszüge noch heiss filtrirte und erkalten liess. Er erhielt so aus der Unze seines Extracts 4 Gran Daturin.

Durch Alkalien gefällt bildet das Daturin weisse, zähe Flocken und Klumpen, aber aus der verdünnten geistigen Lösung krystallisirt es in farblosen, glänzenden, verworrenen Prismen. Es riecht nur im unreinen Zustande, schmeckt bitter, scharf, tabakähnlich, ist an der Luft unveränderlich, bei 100° schmelzbar zu einem auf Wasser schwimmenden Oele, in stärkerer Hitze bei gehöriger Vorsicht fast ohne Rückstand sublimirbar, in zu hoher Temperatur aber zersetzbar. Es reagirt alkalisch, erweitert die Pupille anhaltend, löst sich in 280 Th. kalten, 72 Th. kochenden Wassers; die Lösung giebt beim Verdampfen anfangs eine gummige Masse, welche aber allmählig krystallinisch wird. Es löst sich in 3 Th. kaltem Alkohol, in 21 Th. Aether; beim Verdunsten dieser Lösungen zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Das Daturin ist in seinen Lösungen beständiger, als das Atropin, es wird auch von wässrigen fixen Alkalien nur in der Wärme zersetzt. Von verdünnten Säuren wird es gelöst, indem es dieselben sättigt. Concentrirte Säuren zeigen keine besonderen Erscheinungen. Die wässrige Daturinlösung verhält sich gegen Reagentien (Jodtinctur, Goldchlorid, Platinchlorid, Galläpfelinfusion) wie die Atropinlösung. — Die zum Theil schön krystallisirenden, scharf und bitter schmeckenden Daturinsalze sind in Wasser und Alkohol löslich, aber nicht weiter untersucht \*).

\*) In praktischer Beziehung gilt vom Daturin dasselbe, wie vom Atro-

24) Hyoscyamin (*Hyoscyaminum*, *Hyoscyamine*,  
*Hyoscyamina*)  $\overset{+}{\text{Hy}}$ .

[Auch das Hyoscyamin ist früher von BRANDES und PESCHIER, später von BRANDES, von RUNGE als *Koromegyn* vergeblich gesucht worden; über diese Versuche gilt dasselbe, wie beim Atropin \*). GEIGER und HESSE stellten es ebenfalls zuerst dar. Man befolgt dabei ganz dieselbe verbesserte MEIN'sche Methode, wie bei Darstellung des Atropins — mit welchem das Hyoscyamin in Hinsicht seiner Zersetzbarkeit übereinkommt. Wenn aber das Hyoscyamin durch den zweiten Zusatz von kohlensaurem Kali befreit, aber noch in der Flüssigkeit ist, zieht man es durch öfteres Schütteln mit Aether aus — weil es in Wasser zu auflöslich ist. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt, mit Aetherweingeist versetzt, (damit das Hyoscyamin nicht durch die Kohle gefällt wird), durch Thierkohle entfärbt, filtrirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand über Schwefelsäure im *Vacuo* getrocknet. Ist das Hyoscyamin noch nicht rein genug, so löst man es in verdünnter Schwefelsäure, vermischt die Lösung mit Alkohol, behandelt sie mit Kohle, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit kohlensaurem Kali in Ueberschuss und zieht das Hyoscyamin durch Aether aus. Man kann auch ganz nach dem für Daturin angegebenen Verfahren arbeiten. — Aus dem frischen Saft oder dem Extracte der Pflanze erhält man Hyoscyamin durch Neutralisation der filtrirten und geklärten Flüssigkeit mit Kalkhydrat, Versetzen mit kohlensaurem Kali und Behandeln mit Aether. — BRANDES behandelte das Kraut mit absolutem Alkohol, darauf den Auszug nach MEIN mit Kalk und Schwefelsäure und fällte nach Abdestillirung des Alkohols mit Aetzkali, löste den Niederschlag in Alkohol und liess krystallisiren. — Die Ausbeute ist oft sehr unbedeutend, namentlich aus dem Kraute.

pin; vielleicht würde es jedoch wegen seiner grössern Beständigkeit diesem noch vorzuziehen sein. WITTSTEIN versichert, nach GEIGER's Vorschritt aus 6 Pfund *sem. Stramon.* nur  $\frac{1}{2}$  Drachme eines Pulvers erhalten zu haben, welches aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk bestand.

Anm. des Uebers.

\*) Daher läugneten auch BRAULT und POGGIALE die Existenz des Hyoscyamins; und DESCHAMPS, über dessen Versuche beim Coniin mehr vorkommen wird, meinte, das Hyoscyamin verdanke seine alkalische Natur nur dem Ammoniak. Der von ihm durch Destillation des Bilsenkrauts mit Kali erhaltene Stoff enthielt freilich Ammoniak, aber kein Hyoscyamin.

Anm. des Uebers.

Das Hyoscyamin wird manchmal bloss als durchscheinende, zähe Masse erhalten, in der Regel krystallisirt es in feinen, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln. Es riecht ebenfalls nur im unreinen Zustande widerlich, schmeckt scharf, tabaksähnlich, reagirt in Verbindung mit Wasser alkalisch, erweitert die Pupille anhaltend, verändert sich nicht an der Luft, schmilzt leicht, lässt sich bei gehöriger Vorsicht sublimiren, zersetzt sich aber dabei weit leichter, als Daturin. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht es zum Theil mit über. Es ist ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen zersetzen sich an der Luft. Aetzende fixe Alkalien wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf gleiche Art zersetzend, wie beim Atropin. Die Salze des Hyoscyamins müssen im *Vacuo* abgedunstet werden, sie sind geruchlos, schmecken nach Hyoscyamin, lösen sich in Alkohol und Wasser, krystallisiren zum Theil und halten sich an der Luft unverändert. Uebrigens gilt hier dasselbe, wie vom Daturin \*).

25) Nicotin (*Nicotinum*, *Nicotine*, *Nicotina* \*\*) <sup>†</sup> Ni.

[Dieses flüchtige, ölige, in den Blättern und Samen \*\*\*) verschiedener Species von *Nicotiana* enthaltene Alkaloid kann, da es durch Alkalien nicht zersetzt wird, und in Wasser sehr leicht löslich ist, auf sehr verschiedene Arten dargestellt werden. Schon VAUQUELIN kannte es, wusste, dass es bei Destillation des Tabaks mit Wasser zum Theil mit übergehe und sich durch Weingeist aus dem Tabakssaft darstellen lasse — er hatte es aber nie in reiner Gestalt vor sich. UNVERDORFEN fand später in den Produkten der trocknen Destillation des Tabaks eine flüchtige Basis, welche vielleicht unreines Nicotin ist. POSSELT und REIMANN stellten es zuerst rein dar, und zwar mit Hilfe von Alkalien. — Die Darstellungsweisen aus den trocknen Tabaksblättern sind zweierlei Art, je nachdem man zuerst ein Alkali (oder alkalische Erde) oder eine Säure einwirken lässt. Es ist zwar durch verschiedene Versuche von HENRY und BOUTRON-CHARLARD erwiesen, dass das

\*) Auch in praktischer Beziehung ist hier nichts Anderes zu sagen, als über das Daturin. Anm. des Uebers.

\*\*) Nicht zu verwechseln mit dem Nicotianin, einem zweiten, von HERMSTÄEDT entdeckten, flüchtigen Stoffe des Tabaks, welcher jedoch nicht alkalisch und unter den Kampherarten zu suchen ist.

Anm. des Uebers.

\*\*\*) DAVY fand auch in den Tabakwurzeln Nicotin, und zwar in denen des irischen Tabaks sehr viel. HENRY und BOUTRON-CHARLARD konnten in den Wurzeln eines bei Paris cultivirten Tabaks keines finden.

Anm. des Uebers.

Nicotin auch schon durch blosse Destillation des Tabaks mit Wasser übergeht, so wie dass man aus dem wässerigen Auszuge des Tabaks oder dem Tabakssaft durch Gerbstoff ausfällen kann. Man erhält es aber so nicht vollständig. Wahrscheinlich ist nämlich das Nicotin im Tabak an eine Säure gebunden und zwar als saures Salz vorhanden — welches zwar durch die Destillationswärme einen Theil seiner Basis frei werden lässt, aber nicht die ganze. Die saure Reaction des Tabaksinfusums spricht dafür. Der Umstand, dass der Nicotingeruch im wässerigen Tabaksdestillate erst bei Zusatz von Kalk oder Alkali stark hervortritt, so wie einige von LANDERER an dem mit Tabak destillirten Wasser gemachte Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen, dass das Nicotin wenigstens zum Theil an eine flüchtige Säure im Ueberschuss gebunden sei. Jedenfalls erhält man es also vollständiger, wenn man bei der Darstellung ein Alkali oder eine stärkere Säure anwendet.

Auf der Anwendung von Alkali beruhen folgende Methoden: REIMANN destillirte den trocknen Tabak mit verdünnter Kalilauge, den Rückstand noch zweimal mit Wasser, sättigte die Auszüge durch Schwefelsäure, dampfte ab, zog den Rückstand mit Alkohol aus, wobei schwefelsaures Ammoniak zurückblieb, setzte Wasser zu, verdunstete und destillirte den Rückstand mit Kalilauge. Aus dem Destillate wird durch öfteres Schütteln mit Aether das Nicotin frei von Ammoniak ausgezogen und durch Abdampfung im Wasserbade gewonnen. — DAYY destillirte die Tabaksblätter ebenfalls mit einer Alkalilösung oder einer alkalischen Erde (Kalk, oder nach HENRY und BOUFRON-CHARLARD auch Magnesia), nachdem er die Mischung vorher einige Zeit hatte maceriren lassen. Das Destillat rectificirte er einigemal. Man erhält jedoch so kein ganz reines Nicotin, wenigstens ein sehr verdünntes. HENRY und BOUFRON-CHARLARD destilliren 500 Gram. Rauchtobak mit 6 Litres Wasser und 200 Gram. Aetznatron und schlagen in die Vorlage gleich 30 — 40 Gram. Schwefelsäure und dreimal so viel Wasser vor. Wenn circa die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, dampfen sie das Destillat (welches leicht sauer sein muss) ab, lassen es erkalten, filtriren und destilliren mit Aetznatron im Ueberschuss. Das Destillat wird im *Vacuo* abgedampft und gleichzeitig von Ammoniak befreit. — Säure wurde angewendet, zuerst von POSSELT und REIMANN, welche den Tabak mit verdünnter Schwefelsäure auskochten, den Auszug abdampften, den Rückstand mit Alkohol von 90 p. C. auszogen, die verdünnte Tinctur destillirten, den wässerigen Rückstand nach Zusatz von Magnesia- oder Kalkhydrat ebenfalls destillirten, das Destillat mit Aether schüttelten, welcher das Nicotin grösstentheils aufnahm, den wässerigen Rückstand nochmals über dem Retortenrückstand destillirten und wieder mit Aether schüttelten. Die ätherischen Lösungen liess man einige Zeit über Chlorcalcium stehen und zog den Aether im Wasserbade ab. — GAIL zieht den Tabak ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure aus,

dampft das Destillat ein, destillirt den Rückstand mit Aetzkali, treibt aus dem Destillate das Ammoniak dadurch aus, dass er es mit geschmolzenem Aetzkali sättigt, das sich in öligen Tropfen obenauf begebende Nicotin abnimmt, mit etwas Aether vermischt und durch gelindes Erwärmen den Aether und die letzten Ammoniakspuren entfernt. — Aus dem frisch ausgepressten und durch Erhitzung geklärten Saft blühender Tabakspflanzen kann zwar das Nicotin, wie gesagt, auch durch Gerbstoff gefällt werden, man erhält es aber vollständiger, wenn man den Saft kalt mit Kalk- oder Magnesiahydrat einige Zeit maceriren lässt, dann filtrirt, destillirt und das Destillat mit Aether behandelt. — Aus dem Tabaksamen macht BUCHNER eine Emulsion, lässt diese mit etwas Schwefelsäure kochen, verdunstet zur Syrupsdicke, filtrirt, destillirt mit Kalkhydrat, sättigt das Destillat genau mit Schwefelsäure, verdunstet zur Trockne, behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, welcher nur das schwefelsaure Nicotin auflöst, was dann durch Baryterdehydrat zersetzt, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Man erhält so ein gelbliches, zuweilen etwas körniges — also nicht ganz reines — Nicotin. — Durch Destillation bei einer nicht über 140° gehenden Temperatur kann man in jedem Falle das Nicotin noch mehr reinigen.

Vollkommen reines Nicotin bildet eine wasserklare, farblose (meistens jedoch etwas gelbliche) Flüssigkeit, welche selbst bei — 6° nicht erstarzt, aber im *Vacuo* nach HENRY und BOUTRON-CHARLARD in kleinen Krystallblättchen anschießt, welche jedoch ausserordentlich zerflüsslich sind. Spec. Gew. 1,048. Riecht scharf und piquant tabakartig (nach HENRY und BOUTRON-CHARLARD in der Kälte fast gar nicht), schmeckt scharf und brennend, reagirt stark alkalisch, färbt sich am Lichte gelblich und wird an der Luft mit der Zeit braun und dicklich, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger leicht in Terpentinöl. Schon bei 100° stösst es einen weissen Rauch aus, bei 146° aber kocht es und destillirt über; fast gleichzeitig zersetzt es sich zu einer braunen, harzigen, bitterschmeckenden Masse. Das Nicotin wirkt als ein äusserst energisches Gift, es dilatirt aber die Pupille nicht, sondern wirkt nach einigen Beobachtungen umgekehrt. Von Chlor wird Nicotin in der Kälte nicht verändert, in der Wärme nur gelb gefärbt. Lässt man jedoch ammoniakhaltiges Nicotin mit Chlorwasser unter einer Glaslocke 12 — 15 Stunden stehen, so entwickeln sich Stickstoffblasen. Jodtinctur färbt das Nicotin gelb, endlich rothbraun. Wässrige Nicotininlösung wird von concentrirter Salzsäure weisslich getrübt, ohne Gasentwicklung, welche nur bei einem Ammoniakgehalte eintritt. Concentrirte Salpetersäure zersetzt in der Hitze das Nicotin unter Bildung einer bitteren, gelben Masse, aber keiner Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt allmählig eine braunrothe Färbung, auch lässt sich das Nicotin durch Aetznatron unverän-

dert abscheiden. In der Hitze wird das Nicotin auch von ätzenden fixen Alkalien unter Ammoniakbildung etwas zersetzt. Wässrige Nicotininlösung wird gefällt durch Eisenvitriol grünlich-gelbroth, durch Kupfervitriol grünlich-weiss (in Nicotinüberschuss ohne blaue Färbung löslich), durch Eisenchlorid ziegelroth, durch essigsaures Blei, Zinkvitriol, Sublimat, schwefelsaures Manganoxydul weiss, durch Chlorgoldnatrium hellorange, durch Chlorplatin gelb, körnig, durch Galläpfelinfusion vollständig, weiss, durch salpetersaures Silber gar nicht. Die Platin- und Quecksilberniederschläge, welche auch in Nicotinsalzen entstehen, wie die meisten der erwähnten Niederschläge, sind Doppelsalze.

Die Zusammensetzung des Nicotins ist noch nicht untersucht, auch schwer zu bestimmen, da das Nicotin schwierig ganz zu entwässern ist und keine sehr bestimmt zusammengesetzten Salze besitzt. Nach einigen ungefähren Versuchen von HENRY und BOUTRON-CHARLARD scheint das Nicotin an Stickstoff reicher zu sein, wie andere Alkaloide, nämlich Stickstoff und Kohlenstoff scheint im Verhältnisse 1:3,7 zu stehen. Auch sättigt das Nicotin viel Säure, nämlich 100 Th. fast wasserfreies Nicotin 19 Th. wasserfreie Schwefelsäure.

In verdünnten Säuren löst sich das Nicotin leicht und giebt damit farblose, scharf und brennend schmeckende Salze, welche sich sämmtlich in Alkohol leicht (mit Ausnahme des jodsauren), meist auch in Wasser (das gerbsaure kaum), gar nicht in Aether auflösen, leicht einen Theil ihrer Basis abgeben und zum Theil gar nicht, zum Theil nur körnig, zum Theil aber in perlmutterglänzenden Blättchen und Nadeln krystallisiren. Unter letztere Kategorie gehören die zerfliesslichen Salze des Nicotins mit Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure; nur körnig krystallisiren das weinsaure, salpetersaure und essigsaure Salz, gar nicht z. B. das gerbsaure. Das dem Platinsalmiak entsprechende Nicotindoppelsalz, welches sich vielleicht am besten zu Bestimmung der Zusammensetzung des Nicotins eignen würde, lässt sich am besten erhalten, wenn man rohe ammoniakhaltige Nicotininlösung mit Platinchlorid versetzt, so lange noch Platinsalmiak niederfällt, dann filtrirt, und das Filtrat stehen lässt. Mit der Zeit schiesst das Doppelsalz in grossen, glänzenden, rothen Krystallen an, welche aber an der Luft matt werden, sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen und bei Erhitzung mit Wasser sich in Platinsalmiak verwandeln; durch Destillation mit Kali liefern sie reines Nicotin \*).]

\*) Das Nicotin ist bis jetzt für sich noch nicht Gegenstand therapeutischer Versuche gewesen, verdient aber, es zu werden. Allein scheint es indessen nicht die Wirkungen des Tabaks zu bedingen, welche vielmehr ziemlich zusammengesetzter Natur ist. Die piquantesten Tabake

26) Coniin (*Coninum*; *Conine*, *Conicine*; *Coniina*, *Coni-*  
*cina*)  $\overset{+}{\text{Cn}}$ .

[Wenn man das Kraut vom *Conium maculatum* mit blosem Wasser aufkocht, das Decoct mit Magnesia behandelt und den Niederschlag mit Alkohol auskocht, wie PESCHIER that und dabei ein Alkaloid zu finden glaubte, erhält man nach PFAFF, TROMMSDORFF und GISECKE nichts Wirksames. Dagegen fanden schon GISECKE und nach ihm BRANDES, dass man durch Destillation des Krautes oder Samens mit Magnesia und Kalkhydrat, Sättigen des ammoniakalischen Destillats mit Schwefelsäure, Abdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist — oder durch Behandlung eines alkoholischen Auszugs auf ähnliche Weise narkotische Produkte (schwefelsaures Coniin) erhalte. Dieses Coniin war indessen nicht rein; erst GEIGER stellte das reine Coniin dar, und nach ihm BOUTRON-CHARLARD und HENRY. Man weiss nun, dass das Coniin im Kraute und den Samen des *Conium maculatum*, namentlich in den letzteren, und zwar, wie das Nicotin, an eine Säure gebunden, vorkommt. Es wird jedoch durch diese Säure mehr fixirt, als das Nicotin, da es durch blosse Destillation des Schierlings mit Wasser gar nicht übergeht \*). Es zersetzt sich ziemlich leicht, selbst durch mässige Wärme und kann daher in getrocknetem Schierlingskraute, in manchen Extracten, namentlich lange aufbewahrten, nicht aufgefunden werden. Bei dieser Zersetzung, namentlich in der Wärme, wird Ammoniak frei, von dem das Coniin

enthalten nicht gerade das meiste Nicotin, auch enthalten fabricirte, der Gährung unterworfenen Tabake weniger Nicotin, als die frischen Blätter (welche 3 — 11 Tausendtheile enthalten). Dagegen tritt das Nicotin im fabricirten Tabake mehr hervor, weil das durch Zersetzung eines Theiles Nicotin beim Gähren entwickelte Ammoniak das Nicotin zum Theil frei macht, indem es die Säure sättigt, mit welcher das Nicotin verbunden ist. Daher kommt auch wohl die von ROBIQUET geäusserte Idee, dass sich das Nicotin erst bei der Gährung oder durch Einwirkung der Alkalien auf den Tabak bilde und seine alkalischen Eigenschaften nur dem Ammoniak, welches freilich das rohe Nicotin immer begleitet, verdanke. Diese Ansicht wird schon dadurch widerlegt, dass man das Nicotin aus dem Tabakssaft direct durch Gerbstoff fällen kann und dass es in dem über Tabak destillirten Wasser enthalten ist. Mehr über die Constitution des Tabaks s. unter Nicotianin (Kampherarten) und in der letzten Abtheilung unter Nicotiana.

Anm. des Uebers.

\*) Man erhält durch eine solche Destillation blos ätherisches Schierlingsöl; der Rückstand liefert bei Behandlung mit Kali das Coniin.

Anm. des Uebers.

ziemlich schwierig ganz getrennt werden kann. Diese Umstände sind jedenfalls die Ursache, dass DESCHAMPS, welcher stets ein sehr verdünntes und ammoniakhaltiges Coniin vor sich hatte, das Coniin nur für eine durch Einwirkung der Alkalien entstandene Verbindung eines an sich nicht alkalischen Radikals mit Ammoniak hielt. Diese Annahme wird vollkommen dadurch widerlegt, dass man aus einem neutralisirten Decocte frischen Schierlings durch Galläpfelinfusion einen Niederschlag erhält, aus dem sich durch Auswaschen, Behandlung mit essigsäurem Blei, Filtriren, Entfernen des Bleiüberschusses durch schwefelsaures Natron, Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Destilliren des alkoholischen Extracts mit Aetzkalk reines Coniin gewinnen lässt. — Aus dem frischen Kraute und den Samen stellt man nach GEIGER das Coniin folgendermassen dar: Man destillirt mit Wasser und Aetzkali, so lange noch ein riechendes Destillat übergeht, neutralisirt das alkalische, vom darauf schwimmenden Oele (welches kein Coniin enthält) gereinigte Destillat mit Schwefelsäure, verdampft die Flüssigkeit möglichst schnell bei gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz, wobei sich zuletzt schwefelsaures Ammoniak und eine dunkle harzige Substanz ausscheiden, zieht den Rückstand mit Aetherweingeist aus, verdampft die mit Wasser verdünnte Lösung und destillirt den Rückstand mit Aetzkalilauge im Chlorcalciumbade. Zuerst geht ein weingeisthaltiges Coniin, dann reines, öliges Coniin, zuletzt wässriges Coniin über. Letzteres wird wieder mit Aetzkali destillirt. Man trocknet es vollends über Chlorcalcium und reinigt es durch mehrmalige Rectification in ganz trocknen Glasgeräthschaften. Bei jeder Destillation bildet sich wieder etwas harziger Stoff und Ammoniak. Die grosse Schwierigkeit, das Wasser und Ammoniak völlig zu entfernen, liesse sich vielleicht dadurch beseitigen, dass man das Coniin wieder an Schwefelsäure bände, in Alkohol löste, wobei das schwefelsaure Ammoniak zurückbliebe, das schwefelsaure Coniin bei möglichst geringer Wärme durch Aetzkali zerlegte und im *Vacuo* abdampfte. — HENRY und BOUTRON-CHARLARD verfahren ganz auf die beim Nicotin angegebene Weise. Zu Trennung des Ammoniaks (welches sich weder durch phosphorsaure Magnesia, noch durch Salzsäure nachweisen lässt, da das Coniin mit Salzsäure weisse Dämpfe und mit jenem Salze einen Niederschlag giebt, wie Ammoniak) schüttelten sie das Coniin mehrmals mit destillirtem Wasser und liessen es sich jedesmal auf der Oberfläche absetzen, bis es, mit Chlorwasser gemischt und längere Zeit stehen gelassen, keine Gasblasen mehr entwickelte. — Das von CHRISTISON durch blosse Destillation eines alkoholischen Schierlingsextractes mit Kali und Wasser im Chlorcalciumbade erhaltene Coniin ist natürlich nicht ganz rein.

Das Coniin bildet eine ölige, farblose, meist jedoch etwas gelbliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, ganz eigenthümlich riecht (nach

Schierling, aber auch nach Mäusen), den Kopf einnimmt, zu Thränen reizt und sehr scharf und widerlich schmeckt. Es erweitert die Pupille nicht. Im wasserfreien Zustande reagirt es nicht alkalisch, im wasserhaltigen stark. Ins *Vacuum* neben Schwefelsäure gebracht, soll es sich zum Theil verflüchtigen und einen röthlichen Rückstand lassen, welchen HENRY und BOUTRON-CHARLARD für völlig wasserfreies Coniin halten. LIEBIG bemerkte unter gleichen Umständen, dass das Coniin erst unter Aufwallen alles etwa eingeschlossene Ammoniak abgab, dann sich völlig verflüchtigte, aber in der Schwefelsäure unzersetzt wiedergefunden wurde. Es besleckt Papier vorübergehend. Bei Ausschluss der Luft ist es bei 150° unverändert destillirbar. Mit Wasser geht es noch viel leichter über. Die Coniindämpfe sind entzündlich und geben in Berührung mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel, wie Ammoniak. An der Luft verändert sich das Coniin allmählig, was durch Wärme, aber nicht durch Alkalizusatz beschleunigt wird. (Es geht dabei unter Freiwerden von Ammoniak in eine harzartige, braune Masse über, welche bitter schmeckt, nach dem Auflösen in Alkohol, Abdampfen und Auswaschen mit Wasser immer noch etwas Coniin zurückhält und alkalisch reagirt. Dieses veränderte Coniin trocknet zu einer harten Masse ein, ist schwerer, als Wasser, leicht schmelzbar, entzündlich, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich; auch in Säuren, aber nicht in Alkalien. Die Auflösungen in Säuren sind roth oder braun gefärbt und verändern sich in der Wärme weiter.) Das Coniin verbindet sich mit gewissen Mengen Wasser, und zwar weit mehr in der Kälte; bei gelinder Wärme wird es daher von ausgeschiedenem Wasser trübe. Es löst sich aber auch umgekehrt in Wasser auf und zwar bei 15° in 100 Theilen. Die Lösungen trüben sich ebenfalls beim Erwärmen. In Alkohol ist es äusserst leicht, auch in Aether, fetten und flüchtigen Oelen gut löslich, dagegen nicht in Alkalien (wenigstens nicht mehr als in blossem Wasser). Chlorgas bildet mit Coniin zuerst dicke, weisse Nebel, dann entsteht unter Erhitzung eine dickliche, erst grüne, später braune Masse, welche zugleich nach Coniin und Chlor schmeckt, aber nur nach Chlor riecht, mit Aetznatron einen unreinen Chlorgeruch entwickelt und sich in Wasser mit Zurücklassung harzähnlicher Flocken löst, die ihrerseits mit Weingeist und verdünnter Schwefelsäure bittere Lösungen geben. Leitet man Chlor in wässrige Coniinlösung, so entsteht Trübung, Abscheidung von Flocken, Entwicklung des Geruchs nach Chlorstickstoff, und beim Uebergiessen mit Aetzkali tritt der stärkste Coniingeruch hervor. Jod verbindet sich unter ähnlichen Erscheinungen mit Coniin zu einer dicken, blutrothen, zuletzt in Masse dunkelolivengrünen Substanz, welche metallisch schimmert und in durchfallendem Lichte schwarzroth erscheint. Trocknes Salzsäuregas wird von Coniin absorbirt und es entsteht eine erst purpurrothe, dann indigblaue Masse. Concentrirte Salpetersäure färbt das Coniin

blutroth, bei Ueberschuss entwickeln sich unter Erhitzung rothe Dämpfe und die Masse wird orangefarben. Schwefelsäure giebt erst eine purpurrothe, dann eine olivengrüne Färbung. — Verdünnte Säuren lösen das Coniin auf und sättigen sich damit; die Lösungen werden während der Sättigung bläulichgrün, später braunroth. Beim Abdampfen geht ein Theil der Base weg, auch tritt in der Wärme leicht eine von Bildung eines Ammoniaksalzes und harziger Substanz begleitete Färbung ein, was bei freiwilliger Verdunstung nicht geschieht. Dagegen verändern sich die Lösungen des Coniins in organischen Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur. Alkalien wirken nicht auf das Coniin. — Die wässerige Lösung des Coniins, welche sich an der Luft ebenfalls färbt, giebt mit Gerbstoff einen starken, käsigen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Die alkoholische Lösung wird von Jodsäure weiss gefällt.

Das Coniin besteht nach LIEBIG aus 66,9 C, 12,0 H, 12,8 N, 8,3 O =  $C_{12}H_{24}N_2O_1$ . Atomgewicht 1369.

Das Coniin sättigt verhältnissmässig sehr viel Säure. Die Salze sind zum Theil, aber schwierig, krystallisirbar, hygroskopisch, in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist, aber nicht in reinem Aether löslich. Sie riechen nur in Auflösung nach Coniin, schmecken aber scharf und widrig. Ihre wässerigen Lösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft roth, violett, dunkelgrün, blau; durch Alkalizusatz verschwindet die Farbe; beim Abdampfen an der Luft wird Ammoniak frei und braune Harzflocken fallen nieder; Kali entwickelt dann neben Coniin auch Ammoniak. Die Lösungen der Coniinsalze entwickeln mit Alkalien Coniingeruch, werden von Jod vorübergehend gelb gefärbt, von Platinchlorid gelb, von Gallusinfusion weiss gefällt. Zu phosphorsaurer Magnesia verhalten sie sich, wie Ammoniaksalze. Am merkwürdigsten ist das salzsaure Salz. Wenn man ins *Vacuum* neben einander zwei Gläser mit rauchender Salzsäure und ammoniakfreiem Coniin stellt, so vereinigen sich beide und es bildet sich ein farbloses, grossblättriges Salz, welches an der Luft zerfliesst und beim Abdampfen an der Luft zwar wieder Krystalle giebt, aber nicht ohne sich roth und später blau zu färben \*).

\*) Das Coniin wirkt als ein sehr energisches Gift, wie GEIGER und CHRISTISON nachgewiesen haben. Ersterer glaubte, die Salze seien weniger giftig, CHRISTISON aber bewies das Gegentheil. Therapeutische Versuche sind noch nicht angestellt. Als Gegengift wird auch hier, wie gegen alle Alkaloide, Gerbstoff empfohlen. CHRISTISON fand nur künstliche Unterhaltung der Respiration wirksam. Was den Coniingehalt des Schierlings anlangt, so lässt er sich schon durch Uebergiessen des Samens und der Extracte mit Kali in der Kälte durch den Geruch nach-

Capitel II.

Zweifelhafte Alkaloide.

(1) Althäin. Schon beim Asparagin (s. unter Asparaginsäure) wurde erwähnt, dass REGIMBEAU und VERGNES unabhängig von einander wieder eine alkalische Substanz in der Althäwurzel aufgefunden haben wollen. REGIMBEAU liess die Althäwurzel mit Wasser gähren, unterbrach die Gährung gleich nach dem Anfange, goss das Wasser ab, liess den Rückstand wieder 24 Stunden mit Wasser maceriren, dampfte die vereinigten Colaturen auf die Hälfte ein, versetzte mit etwas Alkohol, filtrirte, wiederholte die Abdampfung, Verdünnung mit alkoholhaltigem Wasser noch einigemal und liess das letzte zur Syrupconsistenz verdampfte Filtrat krystallisiren. Die körnig krystallinische Masse wurde mit Wasser abgewaschen. VERGNES verfuhr ganz, wie PELOUZE und BOUTRON-CHARLARD bei Darstellung des Asparagins, nur dass er bei 18° arbeitete und die Macerate mehr verdünnte und öfter filtrirte; die auf dem eingedampften Filtrate an der Luft sich ausscheidenden krystallinischen Häute wurden abgenommen, 4mal mit Wasser ausgekocht, und das letzte direct zur Krystallisation gebracht. — Die so erhaltene Substanz ist nach REGIMBEAU körnig, weiss, nach VERGNES gelbbraun, blätterig; schmeckt nach beiden stark, verändert sich nicht an der Luft, reagirt alkalisch. Löst sich nach V. in Wasser, Alkohol und Aether, nach R. nur in ersterem, dagegen leicht in verdünnten Säuren. Beim Verbrennen riecht es wie Weinstein (scheint also keinen Stickstoff zu enthalten). Weitere Versuche darüber existiren nicht.

2) Aesculin. CANZONERI wollte durch Auskochen der Rosskastanien mit schwefelsaurem Wasser, Fällen der Lösung mit Kalk und Extraction des Niederschlags durch Alkohol ein nicht krystallisirbares, süsslich und stechend schmeckendes, in Alkohol und Aether lösliches Alkaloid erhalten haben, welches mit Schwefelsäure ein in Nadeln krystallisirendes Salz gebe. Weder GUIBOURT nach CHEREAU konnten dasselbe finden; es scheint daher auf einer Täuschung zu beruhen, bei der Kalk im Spiele ist.

3) Apyrin. Wenn man nach BIZIO die zerquetschten Kerne der *Cocos lapidea* mit Wasser und Salzsäure auskocht, das Decoct durch Ammoniak

weisen. 15 Pfund Samen lieferten GEIGER 1 Unze Coniin, 100 Pfund frisches Kraut nur 1 Drachme. Die Extracte enthalten meist wenig. In frisch bereitetem alkoholischen Extracte fand CHRISTISON circa 2 p. C. reines Coniin.

Anm. des Uebers.

fällt und den Niederschlag wäscht und trocknet, so erhält man eine geschmacklose, stärkmehlartige, nicht alkalisch reagirende, in der Hitze sich unter einem Geruch nach verbrennendem Hanf zersetzende Substanz, welche mit 600 Theilen Wasser eine Lösung giebt, die sich beim Erhitzen trübt, beim Erkalten wieder klar wird. In verdünnten Säuren löst es sich leicht, die gesättigten Lösungen trüben sich in der Wärme. Aus denselben lässt sich das Apyrin unverändert ausfällen. Die Lösung in Weinsäure soll tetredrische Krystalle absetzen und der bei Erwärmung der essigsauren Lösung sich bildende Niederschlag durch Auswaschen mit kochendem Wasser krystallinisch werden.

4) Azadirin. PIDDINGTON giebt an, dass in der *Melia Azadirachta* eine alkalisch reagirende Substanz enthalten sei, deren schwefelsaures Salz antifebrilisch wirke.

5) Bebeerin. Nach einer unvollständigen Notiz von RODIE soll in dem guyanischen Baume *Bebeer* ein Alkaloid vorkommen, welches in seinen Eigenschaften und Wirkungen mit dem Chinin übereinstimme, aber etwas andere Salze bilde.

6) Blanquinin: MILL will in der *China blanca* von MUTIS (von *Cinchona macrocarpa* oder *ovifolia*) ein eigenthümliches Alkaloid entdeckt haben, von dem aber nichts bekannt geworden ist.

7) Buxin. FAURÉ extrahirte Buchsbaumrinde mit Alkohol, löste das Extract in Wasser, kochte die Lösung mit Magnesia, zog den Niederschlag mit Alkohol aus und liess verdunsten. Er erhielt so eine unkrystallisirbare, selbst durch mehrmalige Behandlung mit Thierkohle schwer ganz zu entfärbende, bittere, niesenerregende Substanz von alkalischer Reaction, welche in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich war, Säuren sättigte und damit bittere Salze gab, deren Lösungen von Alkalien weiss gefällt wurden \*).

8) Capsicin. WITTING erhielt durch Fällung eines wässrigen Auszugs vom spanischen Pfeffer durch Ammoniak einen pulvrigen, luftbeständigen, in Alkohol gut, in Wasser sehr schwer, in Aether gar nicht löslichen Stoff, welcher zwar nicht alkalisch reagirte, aber doch mit den Säuren deutlich krystallisirbare Verbindungen gab. Ist dieser Stoff auch kein reines Alkaloid, so ist er doch mit Unrecht mit dem Capsicin BUCHNERS, welches ein

\*) Das Caffein oder Thein (denn beide Stoffe sind identisch) kann nicht zu den Alkaloiden gezählt werden, wenn es sich gleich mit Gerbsäure und, wie es scheint, auch mit Salzsäure, verbinden kann. Wir werden es unter den extractiven Stoffen auführen.

scharfes Harz ist, öfters verwechselt und wie es scheint, ganz darüber vergessen worden.

9) Carapin. Dieses Alkaloid wurde gleichzeitig von BOULLAY im Oele und von PETROZ und ROBINET in der Rinde der *Carapa Gujānensis Aubl.* entdeckt. Es kommt darin an eine, nicht näher untersuchte, Säure gebunden als saures Salz vor. Man zieht es mittels verdünnter Schwefelsäure aus, verdampft den Auszug, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, behandelt die Lösung mit Magnesia und den Rückstand mit Alkohol. Es krystallisirt nicht, ist metallweiss, perlglänzend, äusserst bitter, reagirt alkalisch, zersetzt sich in der Hitze unter sehr widerlichem Geruche, löst sich nicht in Aether, aber leicht in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren. Das essigsäure Salz krystallisirt nicht deutlich, sondern bildet nur seidenartige Fäden, eben so das salzsaure. Die Salze sind löslich, ihre Lösungen werden von Galläpfelinfusion und oxalsaurem Ammoniak gefällt. Das oxalsäure Carapin ist in Alkohol und Essigsäure löslich.

10) Castin. LANDERER erhielt aus den Samen von *Vitex agnus castus* durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak oder Magnesia, Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol, Behandlung der Lösung mit Thierkohle und Verdunstung eine noch etwas gefärbte krystallinische Masse, welche bei Zersetzung in der Hitze reizende Dämpfe ausstösst, sich in Aether und Weingeist, auch in Säuren mit grünlicher Farbe löst, nicht aber in Oelen und in Alkalien. Dagegen scheint die Substanz von Kali unter Ammoniakentwicklung zersetzt zu werden. Aus den Lösungen in Säuren wird das Castin durch Alkalien niedergeschlagen. Aus der salzsauren Lösung schiessen nadelförmige Kryställchen an.

11) Hier ist noch die Bemerkung einzuschalten, dass nach LEO MEIER das wässrige *Chelidonium extract* durch Ausziehen mit Alkohol, mehrmaliges Abdampfen und Wiederauflösen der Tinctur, Sättigen mit Schwefelsäure und Abdampfen ein betäubend riechendes, scharf und bitter schmeckendes, die Pupille erweiterndes Extract liefert, welches bei Destillation mit Wasser, ein ebenfalls narkotisches und die Pupille erweiterndes Destillat giebt. POLEX konnte kein flüchtiges Alkaloid im *Chelidonium* finden. —

12) Chinovin: Nach GRUNER enthält die *China nova* ein vom Chinin verschiedenes Alkaloid, wovon 100 Th. nur 12,3 Schwefelsäure sättigen. Auch die *China de Carthago* soll nach demselben ein besonderes Alkaloid enthalten, welches in feinen Nadeln krystallisirt, geschmacklos, in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich ist, 14,69 Schwefelsäure sättigt und damit ein sehr bitteres in 4seitigen Prismen krystallisiertes Salz giebt — welches Andere, bis auf den Mangel der fiebertreibenden Wirkung, identisch mit dem schwefelsauren Chinin gefunden haben.

13) Chioococcin. Die Wurzel der *Chiococca racemosa (rad. Caineae)* enthält nach BRANDES und v. SANTEN eine gelblichweisse, nicht krystallisir-

bare, luftbeständige, bitter und kratzend schmeckende, alkalisch reagirende, in der Hitze zersetzbare und brennbare, in Wasser und Weingeist lösliche Substanz, welche Schwefelsäure nicht sättigt, aber doch damit eine körnigkrystallinische saure Verbindung giebt, deren Lösung von Galläpfelfusion und Ammoniak gefällt wird. Schon beim Emetin wurde erwähnt, dass Mehrere das Chiococcin mit dem Emetin für identisch halten. Diess hat wenigstens mehr für sich, als BERZELIUS Ansicht, nach welcher diese alkalisch reagirende Substanz Caincasäure sein soll. Auch NEES von ESENBECK giebt in der Cainca einen eigenthümlichen gelben, scharfen Extractivstoff an.

14) Chyrayitin. In England hatte ein gewisser MOWBRAY vor einigen Jahren angekündigt, dass er aus der *Gentiana (Causarra) Chirayita* ein neues Alkaloid dargestellt habe, dessen schwefelsaures Salz er verkaufe. SCHWEITZER fand, dass dieses Salz nur schwefelsaures Chinin, aus dem Kraute der genannten Pflanze aber durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. überhaupt keine Spur eines Alkaloids zu erhalten sei.

15) Coriarin. PESCHIER wollte in den Blättern der *Coriaria myrtifolia* eine krystallinische, stickstofffreie, alkalisch reagirende, durch salpetrige Säure unzerstörbare Substanz aufgefunden haben. NEES von ESENBECK konnte nichts dergleichen finden.

16) Crotonin. Nach BRANDES erhält man durch Behandlung der Samen von *Croton tiglium* mit Alkohol, Magnesia u. s. w. beim Erkalten des letzten geistigen, betäubend riechenden Auszugs eine krystallinische, in der Wärme schmelzbar und zersetzbare, in Wasser fast unlösliche, in kochendem Alkohol lösliche, alkalisch reagirende, mit Phosphorsäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze gebende Substanz.

17) Cynapin. Nach FICINUS soll *Aethusa cynapium* ein in rhombischen Prismen krystallisirbares, in Wasser und Alkohol lösliches, mit Schwefelsäure sich zu einem krystallisirbaren Salze verbindendes Alkaloid enthalten.

18) Daphnin. VAUQUELIN erhielt durch Destillation eines Seidelbast-decoctes mit Kalk oder Magnesia ein alkalisch reagirendes, scharfes Destillat, welches Säuren sättigt und damit krystallisirbare Salze giebt. Auch wenn man den Seidelbast mit Alkohol auszieht, vom Auszuge den Alkohol abdestillirt, den filtrirten Rückstand mit Schwefelsäure sättigt und mit Magnesia destillirt, erhält man ein solches Destillat. GÖBEL hat auch in den Samen der *Daphne Gnidium* ein flüchtiges, an Coccogninsäure (s. d.) gebundenes Alkaloid gefunden. Die Sache bedarf noch näherer Untersuchung.

19) Digitalin. Es scheint allerdings, als ob die Digitalis einen eigenthümlichen, wirksamen Stoff nicht flüchtiger Natur enthalte, den man aber bis jetzt weder vollkommen isolirt, noch hinsichtlich seiner Natur genau erkannt hat. LE ROYER gab zuerst an, dass aus dem ätherischen Extracte der

Fingerhutblätter Wasser ein saures Salz ausziehe, dessen Lösung man mit Bleioxyd sättigen, zur Trockne verdampfen und mit Aether ausziehen müsse, um eine schwach alkalisch reagirende, scharf schmeckende, aus Alkohol in zerfliesslichen Krystallen anschliessende Substanz zu erhalten. Dieselbe Substanz ist es wohl, welche später PLANIWA dadurch erhielt, dass er das Wasserextract mit Aether auszog, den Auszug mit Wasser vermischte, destillirte, den filtrirten wässerigen Rückstand dann mit Bleioxyd sättigte und so fort wie oben. BRAULT und POGGIALE erklären diese Substanz bloss für ein Gemenge von Salzen, Harz u. s. w. — nach PAUQUY, welcher die Blätter mit schwefelsaurem Wasser auskocht, die erhaltene Flüssigkeit mit Magnesia behandelt, den Niederschlag mit Alkohol auszieht und so eine krystallisirbare Substanz erhalten will, bekamen sie gar nichts. RADIG hat später denselben Stoff wie LE ROYER gefunden und nachgewiesen, dass er nicht alkalisch sei; er nennt ihn Picrin (s. d.). Hieher gehört wohl auch die Substanz, welche DULONG erhielt, als er das alkoholische Fingerhutextract in Wasser löste, die Lösung mit Weinsäure mischte, den gebildeten Weinstein abfiltrirte, den Weinsäureüberschuss durch Bleizucker und darauf den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernte, filtrirte, den Alkohol abdestillirte und den Rückstand mit Essigsäure auszog. TROMMSDORFF erhielt einen ganz ähnlichen Stoff, als er das durch Behandlung des ausgepressten Fingerhutsaftes mit Alkohol erhaltene Extract mit Aether erschöpfte, den Auszug mit Wasser versetzte, den Aether abdestillirte und den wässerigen, filtrirten Rückstand im Wasserbade abrauchte. Ueber diese Substanzen, welche an der eigenthümlichen Wirkung der Digitalis wenig Antheil zu haben scheinen, sehe man das Nähere unter Pikrin. — HENRY, welcher diese Stoffe nur für Gemenge hielt, glaubt das wahre Digitalin dargestellt zu haben, indem er den filtrirten Saft der Blätter kochend mit Magnesia sättigte, filtrirte, die Flüssigkeit abdampfte, das Extract mit Alkohol von 33° R erschöpfte, die Lösungen abrauchte, mit Aether das Harz entfernte, dann in Wasser löste, kochend durch Bleiessig fällte, filtrirte, den Bleiüberschuss entfernte, den Kalk durch Oxalsäure abschied, dann die filtrirte Flüssigkeit abermals eindampfte, das Extract in Alkohol löste, mit Magnesia kochte, filtrirte und abrauchte. Die so erhaltene röthlichbraune, bittere, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Substanz soll nach H. die Wirkung der Digitalis repräsentiren; ein Alkaloid ist sie sicher nicht; vielleicht steht sie dem Skaptin RADIG's nahe (s. d.). — LANCELOT hat bereits vor längerer Zeit angegeben, dass man ein Digitalin erhalte, wenn man das wässerige Fingerhutextract mit Alkohol behandle, von der Lösung den Alkohol abdestillire, den Rückstand in Wasser löse, mit verdünnter Salzsäure fälle, den Niederschlag in Alkohol löse, mit Thierkohle behandle und die Lösung freiwillig verdunsten lasse. Durch gleiche Behandlung (nur mit dem Unterschied,

dass nach der Salzsäure noch kohlensaures Kali zugesetzt wurde) erhielt später RADIG denselben Stoff. Dieses Digitalin bildet nach gehöriger Behandlung mit Thierkohle eine wenig gefärbte körnig-krySTALLINISCHE Masse, von scharf bitterem Geschmack, alkalischer Reaction, welche sich an der Luft nicht verändert, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Säuren gut löslich ist, aus den letztern Lösungen durch Wasser ausgefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure färbt diese Substanz erst morgenroth, dann olivengrün. Indessen ist die Sache noch nicht über allen Zweifel erhoben. Dr. DAVID fand LANCELOT'S Digitalin bei Versuchen unwirksam. TROMMSDORFF erhielt durch Fällung einer wässrigen Auflösung des alkoholischen Extracts mit Salzsäure und dann mit kohlensauren Kali auch einen gelben, sehr leicht schmelzbaren, in der Hitze zersetzbaren Niederschlag, dessen Lösung in Alkohol aber sauer reagirte und der, mit Bleioxydhydrat gekocht, das letztere gelb färbte.

20) *Drupacin*. In dem Bittermandelwasser setzt sich, namentlich wenn bei der Bereitung die Mandeln etwas angebrannt sind, was sich schon durch den Geruch erkennen lässt, zuweilen eine gelbe Substanz ab, in welcher schon LANDERER eine weisse, krySTALLINISCHE, durch Aether ausziehbare Substanz und ein dickflüssiges Oel nachwies. Einige von L. beobachtete Eigenschaften deuteten schon darauf hin, dass jener krySTALLINISCHE Stoff wohl basisch sein möge. CREÜZBURG beobachtete später dasselbe, isolirte die krySTALLINISCHE Substanz durch Auflösen in heissem Alkohol und Erkaltenlassen, wobei sie krySTALLISIRTE. Nach übereinstimmenden Versuchen der drei Beobachter löst sich die gelbe Substanz (denn die Krystalle für sich hat man sonderbarer Weise nicht untersucht), welche nicht alkalisch reagirte, in Säuren unter Entwicklung von Blausäure auf, und in diesen Lösungen erzeugten ätzende und kohlensaure Alkalien Niederschläge, von denen die mit kohlensauren Alkali erhaltenen sich mit Aufbrausen wieder in Säuren lösten. Mit Kali wird kein Ammoniak entwickelt. Hieraus wird nun die Existenz eines neuen Alkaloids gefolgert. ZELLER hat wohl den gelben Absatz beobachtet, aber kein *Drupacin* darin. Er arbeitete mit nicht angebranntem Bittermandelwasser. Man vergleiche Bittermandelöl.

21) *Esenbeckin*. BUCHNER hat aus der Rinde der *Esenbeckia febrifuga* durch Behandlung mit saurem Wasser, Fällung mit Magnesia und Ausziehung des Niederschlags durch Alkohol eine Substanz erhalten, welche taubenhalsartig schillert, bitter schmeckt, Stickstoff enthält, sich in wenig Wasser löst und aus der Lösung durch oxalsaures Kali und Galläpfelinfusion gefällt wird, mit Essigsäure und Schwefelsäure leicht lösliche bittere Salze giebt. Das essigsäure Salz ist nach NEES VON ESENBECK etwas sauer, sehr bitter, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich; seine Lösung wird durch Ammoniak und Gallustinctur gefällt, von Chloreisen gebräunt,

von Chlorgold schwach getrübt, von kohlensaurem Kali, Jod, Chlortaryum, essigsauerm Blei nicht verändert.

22) Eupatorin. Wenn man nach RICHINI den sauren wässerigen Auszug der Blüten und Blätter von *Eupatorium cannabinum* mit Kalkhydrat fällt, den Niederschlag an der Luft Kohlensäure anziehen und dann 3—4 Tage lang bei 40—50° mit Alkohol digeriren lässt, erhält man nach Verdunstung der alkoholischen Tinctur ein weisses, eigenthümlich bitter und piquant schmeckendes Pulver, welches sich nicht in Wasser, aber in absolutem Alkohol und Aether löst, in der Hitze zersetzt wird und mit Schwefelsäure eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisirbare Verbindung liefert.

23) Fumarin. Nach PESCHIER und MENCK soll sich aus dem Kraute der *Fumaria officinalis* eine dem Corydalin ganz ähnliche, aber in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche und Leimlösung fällende Pflanzenbase darstellen lassen.

24) Guaranin. Aus den Früchten der *Paullinia sorbilis*, welche unter dem Namen Guarana in zusammengekneteten Massen als adstringirendes Mittel in den Handel kommen, hat MARTIUS einen eigenthümlichen Stoff dargestellt, indem er das Guarana pulverte, mit  $\frac{1}{2}$  Kalkhydrat mengte und mit Alkohol auszog. Diese Lösung wurde destillirt, das ausgeschiedene Oel entfernt, der wässerige Rückstand zur Trockne verdunstet und sublimirt. Dabei erhält man erst eine gelbliche, dann unter eigenthümlichem, durchdringendem Geruch eine weisse, federartige Substanz, des Guaranin. Dasselbe ist flüchtig, jedoch in glühenden Röhren unter Ammoniakentwicklung zersetzbar. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, die Lösung reagirt sehr schwach alkalisch (nach TROMMSDORFF gar nicht). Die heisse wässerige Lösung geseht beim Erkalten krystallinisch und aus der alkoholischen krystallisirt das Guaranin beim Verdunsten. Auch in Aether und Oelen ist es etwas löslich. Es lässt sich mit Phosphor, Schwefel und Jod ohne Zersetzung zusammenschmelzen. Mit Kampher und fetten Oelen giebt es nach M. krystallisirbare Verbindungen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt. Verdünnte Säuren lösen es auf, aber nach TROMMSDORFF wird es aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser, aus der essigsauen durch Verdunstung, aus der salzsauren durch Krystallisation wieder ganz rein erhalten. Die Lösung des Guaranins wird gefällt von Galläpfelinfusion, Goldchlorid, salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilber. Die basischen Eigenschaften dieses Stoffes lassen sich hiernach weder unbedingt bejahen, noch verneinen.

25) Hurin. Wenn man den Mitsaft der *Hura crepitans* abdampft, mit Weingeist auskocht, das Extract mit Wasser und Aether auszieht, so bleibt nach BOUSSINGAULT und RIVERO eine ölige Substanz ungelöst, welche nach Verjagung des Aethers krystallinisch wird, scharf und brennend

schmeckt, alkalisch reagirt, Papier vorübergehend besleckt, über 100° schmilzt, kocht und sich in Gestalt äusserst scharfer Dämpfe verflüchtigt, in Alkohol, Aether und Oelen leicht, in Wasser nicht löslich ist, von Salpetersäure zersetzt, von Alkalien nicht verändert wird.

26) Hyssopin. Die von HERBERGER und CHEVALLIER in *Hyssopus officinalis* in kleinen Mengen aufgefundene bittere, krystallinische Substanz scheint nach THOMSDORFF nur ein mit Extractivstoff verunreinigter schwefelsaurer Kalk gewesen zu sein.

27) Jamaicin (Cabagiin). HÜTTENSCHMIDT entdeckte diese Substanz in der Rinde der *Geoffraea jamaicensis* (*inermis - cabbage bark tree*), indem er diese Rinde durch öfteres Auskochen mit Weingeist erschöpfte, den Auszug destillirte, den filtrirten wässerigen Rückstand mit Bleiessig versetzte und sogleich mit Schwefelwasserstoff behandelte, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzte. Die niederfallenden Krystallkörner von schwefelsaurem Jamaicin wurden gewaschen, mit kohlen-saurem Baryt digerirt, kochend filtrirt und abgedampft. Man erhielt so das Jamaicin in pomeranzengelben, durchscheinenden, sehr bitteren, noch unter 100° schmelzenden, weiterhin unter Entwicklung ammoniakalischer Produkte sich zersetzenden Tafeln, welche sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Mit Säuren giebt das Jamaicin bittere, krystallisirbare, gelbe Salze, welche man unmittelbar aus dem Auszuge der Rinde darstellt, indem man der Schwefelsäure eine andere Säure substituirt. Die wässrige Lösung wird von Galläpfelinfusion gefällt. — Das Jamaicin soll purgirend wirken.

28) Montanin. In der Rinde der *Cinchona montana* (*Exostema floribundum*) will VAN MONS ein bitteres, weisses, krystallisirbares, mit Essigsäure ein neutrales Salz bildendes und in grösseren Gaben Brechen erregendes Alkaloid aufgefunden haben.

29) Oxyacanthin. Dieses Alkaloid ist neuerdings von POLEX in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* aufgefunden worden. Man erhält es folgendermassen: Man zieht die Wurzelrinde mehrmals mit starkem Weingeist aus, setzt zu den Auszügen Wasser, destillirt den Weingeist ab, lässt aus dem Rückstande durch ruhiges Erkalten sich das Weichharz abscheiden, seiht durch, dampft ein und lässt das Berberin auskrystallisiren. Die Waschwässer und Mutterlaugen, aus denen das Berberin möglichst entfernt ist, verdünnt man mit Wasser, fällt durch kohlen-saures Natron, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, zersetzt ihn durch verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, entfärbt die schwefelsaure Lösung durch Thierkohle, fällt das Oxyacanthin durch kohlen-saures Natron, wäscht es mit kaltem Wasser, trocknet es, löst es in Weingeist und verdunstet die Lösung oder fällt sie durch Wasser. Das Oxyacanthin ist sehr schwer zu entfärben, da das Berberin aus geistigen Lösungen nicht durch Thierkohle aufgenommen wird. — Das

Oxyacanthin ist ein weisses (gelbliches, bräunliches) sehr bitteres Pulver. Durch freiwillige Verdunstung der mit etwas Wasser versetzten alkoholischen Lösung kann man es in krystallinischen Rinden erhalten. Am Lichte bräunt es sich. In der Hitze giebt es erst Wasser, schmilzt und zersetzt sich dann unter Entwicklung ammoniakalischer Produkte. Es ist auch entzündlich und mit Flamme brennbar. In kaltem Wasser löst es sich fast gar nicht, etwas besser in kochendem, leicht in Alkohol, Aether und in warmen Oelen. Alle Lösungen reagiren deutlich alkalisch. Mit den Säuren verbindet es sich zu Salzen, von denen das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure leicht, die pflanzensauren dagegen schwer krystallisiren. Die wässerigen Lösungen der Salze werden von Alkalien, Gallustinctur, salpetersaurem Silber, Brechweinstein und Zinnchlorür weiss, von Goldchlorid gelblich, von Jod braunroth gefällt, von Eisensalzen, Bleisalzen und Kupfersalzen nicht verändert. — Concentrirte Schwefels. giebt mit Oxyacanthin eine braunrothe, in der Hitze schön roth, dann schwarzbraun werdende Lösung. Concentrirte Salpetersäure macht das O. harzig und rothbraun und löst es mit hochgelber, beim Erhitzen purpurroth werdenden Farbe auf. Kocht man einige Zeit mit etwas Salpetersäure, bis die rothe Farbe wieder gelb geworden ist, so entwickelt sich Salpetergas, es bildet sich Kleesäure und durch Verdünnung mit Wasser fallen gelbe Flocken nieder, welche in Ansehn, Geschmack und Verhalten in der Wärme dem Berberin gleichen und mit Essigsäure eine gelbe, durch Alkalien nicht fällbare Lösung geben.

30) Pfeilgiftalkaloid. In einem von PÖRRIG aus Peru mitgebrachten Pfeilgifte (sogenannten Lamagifte) hat REICHEL eine alkalisch reagirende Substanz gefunden. Als er das alkoholische Extract dieses Giftes in Wasser löste, die Lösung durch Kohle entfärbte, mit Galläpfelinfusion fällt, den Niederschlag mit krystallisirter Oxalsäure behandelte, die entstandene Flüssigkeit durch Magnesia zersetzte und filtrirte, erhielt er eine alkalisch reagirende Flüssigkeit; man verdampfte, löste den Rückstand in Alkohol, verdampfte die Lösung und gewann so eine hellgelbe, unkrystallisirbare, hygroskopische, geruchlose, bitter schmeckende, alkalisch reagirende, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Substanz, welche sich in der Hitze unter Horngeruch zersetzte, Säuren sättigte, aber keine krystallisirbaren Salze gab, und aus ihrer Lösung durch kein anderes Reagens als Galläpfelinfusion gefällt wurde. — Der Mangel mehrerer entscheidenden Prüfungen, z. B. mit Salpetersäure, Schwefelcyankalium u. s. w., so wie der Umstand, dass das untersuchte Gift mehrere Jahre alt war, machen es unmöglich zu entscheiden, ob dieses Alkaloid wirklich ein eigenthümliches ist.

31) Pitayin. PERETTI hat aus dem wässerigen Extracte der sogenannten *China Pitaya* durch Ausziehen mit Alkohol, Abdestilliren des Alkohols, Versetzen des wässerigen Rückstands mit Ammoniak, Behandlung des

Niederschlags mit Aether (welcher ein gerbsaures Salz auszieht) und des ungelösten Rückstandes mit kochendem Wasser, welches das Pitayin aufnimmt, dieses neue Alkaloid erhalten, welches nur in Verbindung mit Säuren bitter schmeckt über 100° schmilzt, zum Theil unverändert sublimirt, mit Schwefelsäure ein in farblosen Prismen krystallisirbares Salz giebt, welches 4 p. C. Schwefelsäure enthält.

32) Quassiin. Da dieser von WINCKLER und WIGGERS untersuchte Stoff der *Quassia Sulfosinapisin* gelb färbt, so scheint es allerdings noch zweifelhaft, ob ihm geradezu die basischen Eigenschaften abgesprochen werden können; wir werden ihn indessen seiner übrigen Analogien halber bei den bitteren Extractivstoffen abhandeln.

33) Sanguinarin. Aus der Wurzel der *Sanguinaria canadensis* erhielt DANA durch Extraction mit absolutem Alkohol, Vermischen der Lösung mit Wasser, und Ammoniak, Behandlung des ausgewaschenen rothen Niederschlags mit Thierkohle, Ausziehen des Gemenges mit Alkohol und Verdunsten der filtrirten alkoholischen Lösung eine weisse, oder perlgraue, bitter, deutlich alkalisch reagirende, in Wasser unlösliche, aber in Alkohol und Aether lösliche, mit den Säuren rothe Salze bildende Substanz.

34) Surinamin. Wenn man nach HÜTTEYNSCHMIDT das alkoholische Extract der Rinde von *Geoffraea surinamensis* mit Wasser auszieht, das Filtrat durch Bleiessig fällt, das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat abdampft, erhält man Surinamin. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch mehr durch Digeriren mit Magnesia, Filtriren und weiteres Abdampfen. Das Surinamin bildet feine, weisse Nadeln von fadem Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Es zersetzt sich in der Hitze unter Entwicklung schwach alkalischer Produkte. Es löst sich sehr wenig in Weingeist, wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser. Mit rauchender Salpetersäure giebt es eine violette, dann schön blaue Flüssigkeit, welche sich allmählich von selbst unter Absatz von violetten Flocken entfärbt, von Schwefelwasserstoff schneller entfärbt, von Chlor wieder violett, von Alkalien und Zinnchlorür gelb, von schwefeliger Säure und Eisenvitriol blaugrün gefärbt, beim Abdampfen blutroth wird und dann durch Verdünnung mit Wasser einen rothen Niederschlag giebt. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Surinamin leicht die blausrothe Lösung giebt beim Abdampfen Krystallblättchen und aus der Mutterlauge lässt sich durch kohlensauren Baryt das Surinamin unverändert abscheiden. Auch die salzsaure Lösung giebt beim Abdampfen Nadeln. Kalilauge löst das Surinamin leicht auf. Die wässerige Lösung des Surinamins wird von Jod, Ammoniak, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Gallustinctur nicht verändert, von salpetriger Säure in der Wärme violett, dann grün, endlich gelb, von Chlor gleich blaugelb gefärbt. — VAN DER BYLL hält diese schon von OVERDUIN bemerkte Substanz ohne hinreichenden

Grund nur für schwefelsaure Thonerde. — Eine Wirkung auf den Organismus scheint das Surinamin nicht zu haben.

35) *Violin*. BOULLAY will in der *Viola odorata* eine dem Emetin ähnliche Base gefunden haben, welche sich vielleicht als Emetin, welches bekanntlich in andern Arten von *Viola* vorkommt, erweisen wird. Er zog aus dem alkoholischen Veilchenextracte durch Aether Fett und Chlorophyll aus, kochte den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und fällte die Lösung durch Bleioxydhydrat. Aus dem getrockneten Niederschlage zog er das *Violin* durch Alkohol aus. Es bildet ein blassgelbes Pulver, welches sich leichter in Wasser und schwerer in Alkohol auflöst als Emetin, das geröthete Lakmuspapier nicht bläut, sondern grünt, übrigens aber auch emetisch wirkt und durch Galläpfelinfusion gefällt wird. [Die Zahl der Substanzen, welche hin und wieder für alkalischer Natur gehalten worden sind, ist noch sehr gross, doch hat man Alle entweder als Bitterstoffe nicht basischer Natur, oder als Harze oder als Farbstoffe erkannt; ja man ist bei einigen z. B. dem Pikrotoxin, dem Rhein u. s. w. so weit gegangen, sie sogleich in die Säuren zu verweisen, was wir indessen oben auch nicht gebilligt haben. Man wird alle diese Stoffe entweder unter den extractiven Stoffen oder unter den Harzen und Farbstoffen wiederfinden. THOMSON führt von solchen Stoffen selbst noch unter den Alkaloiden auf: Salicin, Narcein, Meconin, Parilin (identisch mit dem von THOMSON schon unter den Säuren aufgeführten Smilacin), Cathartin, Thein. — Dass wir im Aether und einigen analogen Körpern Substanzen haben, welche unzweifelhafte Salze mit Säuren bilden, haben wir schon angeführt. Die Gründe, warum diese Stoffe hier nicht Platz finden können, sind dieselben, aus denen Zucker, Stärkmehl u. s. w. nicht unter die Säuren gestellt werden konnte.]

#### A n h a n g. Von der Nachweisung und Unterscheidung der Alkaloide im Allgemeinen.

[Will man sich überzeugen, ob in irgend einer Substanz ein Alkaloid enthalten ist, so wird man, wenn die Substanz fest ist, am besten thun, dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure auszuziehen, den erhaltenen Auszug durch Magnesia zu zersetzen und zu sehen, ob sich durch kochenden Alkohol aus dem Niederschlage eine alkalische Substanz ausziehen lässt; sollte gegründete Vermuthung eines flüchtigen Alkaloids vorliegen, so würde man die schwefelsaure Lösung abdampfen und mit Alkali destilliren. Nach den so gewonnenen Anhaltspunkten kann man dann eine der besonderern früher beschriebenen Methoden wählen, welche man für geeigneter hält. — Eine zweite allgemeine Methode ist die von HENRY angegebene und bereits in der Einleitung zu den Alkaloiden und beim Gerbstoff beschriebene mittels Galläpfelaufschuss. — Diese Letztere würde auch namentlich gut anwendbar

sein, wo es sich in Vergiftungsfällen um Nachweisung eines Alkaloids in den Contentis des Darmkanales handelt. Für diesen Zweck passen auch ziemlich allgemein die beim Morphin erwähnten Verfahrensarten mit Essigsäure und mit doppeltkohlensaurem Kali. Im Allgemeinen ist indessen zu bemerken, dass die Nachweisung von Alkaloiden in solchen Fällen immer sehr schwierig und um so schwieriger ist, je länger das Gift im Körper verweilt, da das organische Gift verändert wird. Wo man gleichzeitig metallische Gifte vermuthet, würde man erst durch Alkohol oder Aether das Pflanzengift auszuziehen suchen müssen, da es durch die zu Nachweisung des metallischen Giftes nöthigen Operationen leicht zerstört werden könnte. — Für Unterscheidung der Alkaloide sind die allgemeinsten Kennzeichen, ausser Krystallisationsform, Geschmack, Löslichkeit u. s. w., aus dem Verhalten zu conc. Salpeters. conc. Schwefels, Chlor, Jods., Schwefelcyankalium zu entnehmen. Durch Anwendung dieser fünf Reagentien werden sich die Hauptalkaloide ziemlich sicher unterscheiden lassen. Die flüchtigen Alkaloide sind schon durch ihre Flüchtigkeit leicht erkennbar, eben so die Gruppe der pupillenerweiternden Alkaloide durch ihre charakteristische Einwirkung auf die Pupille. Schwieriger ist die Unterscheidung einzelner sehr nahe verwandter Pflanzenbasen und nur durch vollständige Vergleichung der Eigenschaften möglich. Da diese Eigenschaften von uns möglichst vollständig angegeben worden sind, auch die Zahl der öfter vorkommenden Alkaloide nicht bedeutend ist, verweisen wir, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die einzelnen Abschnitte. Gewöhnlich wird die Aufsuchung der Alkaloide sehr erschwert durch die geringe Menge, in welcher sie vorkommen.]

### **D r i t t e C l a s s e .**

#### **Indifferente Pflanzenstoffe \*).**

##### *C a p i t e l I.*

##### **E x t r a c t i v e S t o f f e .**

[In dieser, von THOMSON nicht aufgestellten, vielleicht auch in ihrem Bestande nicht sehr haltbaren Abtheilung vereinigen wir alle, weder saure, noch alkalische Stoffe, welche — ohne als Harz oder Farbstoff characterisirt

\*) Die Benennung „indifferente Pflanzenstoffe“ muss nicht so genau genommen werden, da die meisten Körper dieser Classe keineswegs