

Untersuchung auf Alkaloide und andere durch dasselbe Verfahren abscheidbare giftige Verbindungen.

Vergiftungen durch giftige Alkaloide kommen nicht häufig vor, theils weil diese Gifte dem grösseren Publicum wenig bekannt und schwierig zugänglich sind, theils weil Diejenigen, die ihre Wirkungen kennen und denen sie zu Gebote stehen, sie in der Regel nicht zur Selbstvergiftung benutzen. Diesen ist nämlich auch die Blausäure zur Hand, oder sie können sich dies Gift verschaffen, das den Tod schneller und unter geringeren Martern herbeiführt. In dem Falle, wo daran gelegen ist, den Verdacht einer Selbstvergiftung nicht aufkommen zu lassen oder es doch höchst schwierig, wenn nicht unmöglich zu machen, eine Selbstvergiftung zu constatiren (Lebensversicherung!), sind diejenigen Alkaloide ganz an ihrem Platze, deren sichere Nachweisung dem Chemiker kaum gelingt. Diese Alkaloide sind deshalb auch höchst gefährliche Waffen für das Verbrechen des Giftmordes und würden noch weit gefährlichere sein, wenn ihr Geschmack nicht oft die Anwendung erschwerte. Was vorstehend für die Alkaloide gesagt ist, gilt auch für diejenigen Pflanzenstoffe, welche, obgleich keine Alkaloide, doch hinsichtlich ihrer Wirkung den giftigen Alkaloiden gleichen, so für das Pikrotoxin und Digitalin, wie ebenfalls für das Cantharidin, den giftigen, blasenziehenden Bestandtheil der spanischen Fliegen.

Mit den Präparaten aus Pflanzensubstanzen, welche ihre giftige Wirkung Alkaloiden oder den genannten, ähnlich wirkenden Stoffen verdanken, verhält es sich im Allgemeinen nicht anders; sie sind zu wenig gekannt, zu schwierig zugänglich, und der Geschmack ist meistens noch auffallender.

Dass aber die Aufsuchung der fraglichen Gifte Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung werden kann, dafür giebt es hinreichende Beweise. Man erinnere sich, dass ein englischer Arzt (Palmer) Strychnin, ein französischer (de la Pommerais) Digitalin, ein deutscher (Jahn) Coniin zum Verbrechen des Giftmordes benutzte. In Berlin starben vier Personen an dem Genusse von *Tinctura Cholchici*,

die sie aus dem Hause eines Arztes gestohlen und für bitteren Branntwein gehalten hatten. Hier in Braunschweig mischte ein Dienstmädchen Krähenaugenpulver (*Pulvis seminis Strychni*) der Sauce bei, die zum Aufwärmen von Rinderbraten diente; natürlich blieb es nur bei dem Versuche der Vergiftung, da der bittere Geschmack des Bratens es unmöglich machte, ihn zu verspeisen. Eine Vergiftung mit Strychnin hat vor etwa 15 Jahren hier stattgefunden. In Folge einer Wette wurde von einem Knaben Tabakssauce getrunken und dadurch Vergiftung herbeigeführt.

Es ist wahr, dass wir für die meisten giftigen Alkaloide, in reinem Zustande, höchst charakteristische chemische Erkennungsmittel besitzen, nicht weniger charakteristische als für die Blausäure, für Phosphor und andere anorganische Gifte — ich werde unten den Beweis dafür liefern — aber die Abscheidung höchst kleiner Mengen derselben aus Speisen, Contentis u. s. w. in möglichst reinem Zustande erfordert einen sachkundigen, verständigen Arbeiter. Die Abscheidung in möglichst reinem Zustande, welche noch durch die verhältnissmässig geringe Widerstandsfähigkeit einiger jener Stoffe gegenüber chemischen Agentien erschwert wird, ist aber durchaus nothwendig, weil eine, oft sehr geringe Beimengung anderer Stoffe die Erkennungsmittel trügerisch machen kann. Die erfolgreiche Prüfung mit den Erkennungsmitteln gelingt nur einer Hand, welche geübt ist, mit kleinsten Mengen Substanz zu arbeiten.

Zur Ermittlung der giftigen Wirkung des abgeschiedenen organischen Giftes, die begreiflich von der grössten Wichtigkeit ist und deshalb zur Feststellung der Natur des fraglichen Giftes neben den chemischen Erkennungsmitteln mit Vortheil benutzt werden kann, genügt gewöhnlich die bei der Untersuchung resultirende Menge nicht, und in Bezug auf das allgemeine chemische Verhalten gleichen sich die Alkaloide.

Für das Atropin kommt die pupillenerweiternde Wirkung, für das Cantharidin seine blasenziehende Wirkung zu statten; für Pikrotoxin, Digitalin und Cantharidin, dass sie sich bei der Untersuchung an einem anderen Orte finden, als die Alkaloide, das Colchicin namentlich ausgenommen.

In der Regel ist glücklicher Weise die Lage der Dinge bei Vergiftungen mit unseren fraglichen Giften der Art, dass über die Natur des Giftes schon vor der chemischen Untersuchung ein Zweifel nicht obwaltet, und die chemische Untersuchung hat dann nur darzuthun, dass das Gift im Körper u. s. w. wirklich vorhanden war. Deshalb ist die chemische Untersuchung hier oft mehr von wissenschaftlichem Interesse als von praktischer Bedeutung. In der Affaire Bocarmé (Belgien) wusste man, dass der Mörder (Graf Bocarmé) sich mit der Bereitung von Nicotin befasst hatte — er hatte Chemie studirt, um die Darstellung des Alkaloids zu lernen — und, so viel mir bekannt, wurde auch

noch von dem Gifte in einer Flasche gefunden. Das Gift war gewaltsam eingegossen worden. In der *Affaire Jahn* (Anhalt-Dessau) wurden ebenfalls, wenn ich nicht irre, Ueberreste des Coniins in einer Flasche aufgefunden. Auch die oben erwähnte Vergiftung durch *Tinctura Colchici* war schon vor der chemischen Untersuchung so gut wie zweifellos erwiesen; bei dem Versuche der Vergiftung mit Krähenaugen wurden Ueberreste des Pulvers gefunden und Körnchen des Pulvers in der Speise erkannt. Kommen Vergiftungen durch Verwechslungen vor, so fehlt es an Fingerzeigen dafür nicht, und meistens ist noch von dem Gifte vorhanden, oder es wird in Substanz in dem Magen u. s. w. angetroffen. Hierher gehören z. B. die Verwechslungen des Schierlings (*Conium maculatum*) mit Petersilie, des Bilsenkrautsamens (*Semen Hyoscyami*) mit Petersiliensamen, der Wurzel des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) mit Selleriewurzel, der Beeren der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) mit unschuldigen Beeren. Doch kommen auch Fälle vor, wo es an jedem Fingerzeige fehlt. In solchen Fällen ist die Aufgabe des Gerichtschemikers eine höchst schwierige und oft nicht zu lösende.

Die aus Vorstehendem sich ergebenden Schwierigkeiten, welche dem Experten bei Untersuchungen auf Alkaloide entgegnetreten, werden in nicht zu unterschätzendem Grade noch dadurch erhöht, dass bei der Fäulniss von Leichentheilen, vermuthlich durch Zersetzung von Eiweissstoffen, Stoffe — Leichenalkaloide, *Plomaine* — entstehen, welche, da sie in ihrem chemischen und physiologischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit einigen Alkaloiden zeigen, leicht damit verwechselt werden können und auch mehrfach damit verwechselt worden sind, zumal man im üblichen Gange der Untersuchung auf diese Fäulnissstoffe nicht selten an demselben Orte stösst, wo eventuell diejenigen Pflanzenbasen, denen sie ähnlich sind, gefunden werden.

Falls zwischen der Vergiftung und dem eingetretenen Tode nur ein geringer Zeitraum liegt, so hat man das Gift begreiflich namentlich im Magen und dessen Inhalte zu suchen. Ist zwischen der Einführung des Giftes und dem Tode längere Zeit verstrichen, so müssen auch der Darm nebst Inhalt, sowie das Blut, bisweilen sogar Leber, Nieren, Milz und Harn zur Untersuchung herangezogen werden. In Massen, welche stark in Fäulniss übergegangen sind, wird sich die Mehrzahl der Alkaloide wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit kaum mehr nachweisen lassen. Einige Pflanzenbasen, unter diesen z. B. Strychnin, sind jedoch durch eine grosse Beständigkeit gegenüber den Einflüssen der Fäulniss ausgezeichnet; ihr Nachweis wird also nicht in dem Maasse, wie der jener, von dem Grade der Zersetzung abhängig sein, in welchem sich die Untersuchungsobjecte befinden.

Die Abscheidung des Giftes in möglichst reinem Zustande ist, wie oben angedeutet, die Aufgabe, welche die Chemie in unserem Falle zunächst zu lösen hat, dann muss, wenn irgend möglich, ermittelt werden, welches Gift vorliegt.

Für die Abscheidung kommen hauptsächlich die folgenden Eigenschaften und das folgende Verhalten in Betracht.

Die Alkaloide sind entweder flüssig und dann flüchtig, mit Wasser destillirbar, so Nicotin und Coniin, oder sie sind starr und dann nicht flüchtig, in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes, so Morphin, Strychnin, Veratrin, Atropin u. s. w. Auch Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin sind nicht flüchtig.

Wasser wirkt auf die meisten Alkaloide nur wenig lösend; aber einige werden sogar von kaltem Wasser leicht gelöst (Colchicin, Curarin). Pikrotoxin wird von heissem Wasser leicht aufgenommen, Cantharidin ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Von Alkohol (auch starkem Weingeist) werden alle Alkaloide gelöst, namentlich in der Wärme. Auch in Amylalkohol sind dieselben fast ohne Ausnahme löslich.

In Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther¹⁾ sind einige Alkaloide reichlich, andere nur in geringer Menge oder gar nicht löslich; krystallinisches Morphin ist so gut wie unlöslich in Aether, Benzol, Petroleumäther; Narcein und Curarin sind in diesen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich.

Die Salze der Alkaloide sind zum Theil in Wasser sehr löslich, zum Theil wenig löslich oder fast unlöslich. Die wenig löslichen oder fast unlöslichen werden aber mit Leichtigkeit von säurehaltigem Wasser zu sauren Salzen gelöst.

Alkalische Basen und kohlensaure Alkalisalze machen das Alkaloid aus den Salzen und deren wässerigen Lösungen frei, fällen gewöhnlich aus den letzteren das Alkaloid; das abgeschiedene Morphin wird aber von Natronlauge oder Kalilauge wieder gelöst, ebenso das Apomorphin.

Schüttelt man die alkalisch gemachte wässerige Lösung eines Alkaloidsalzes mit Amylalkohol, so wird das Alkaloid von diesem aufgenommen, und diese Lösung trennt sich von der wässerigen Flüssigkeit. Auch Aether nimmt aus alkalischer Lösung die Alkaloide auf. Curarin wird weder von Amylalkohol noch von Aether seiner alkalischen wässerigen Lösung entzogen. Narcein geht aus seiner alkalischen Lösung nur zum Theil in Amylalkohol, nicht in Aether über. Morphin lässt sich nur unter gewissen Umständen aus alkalischer Lösung in geringer Menge in Aether überführen. Einer alkalischen wässerigen Lösung von Pikrotoxin und Cantharidin wird das Pikrotoxin und Cantharidin durch Aether und Amylalkohol nicht entzogen.

Alkohol und Weingeist lösen die Alkaloidsalze; dadurch ist eine Trennung derselben von den in Alkohol und Weingeist unlöslichen

¹⁾ Benzol ist der zwischen 80 und 81° C. siedende Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröles, der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff, Phenylwasserstoff. Unter Petroleumäther hat man den unter 60° C. siedenden Theil des amerikanischen Petroleums, das *Benzinum Petrolei* der Officinen, zu verstehen.

Ammoniumsalzen und, begreiflich, auch von anderen in Weingeist unlöslichen Stoffen zu ermöglichen.

Aether und Amylalkohol lösen im Allgemeinen die Alkaloide nicht. Man kann einem Alkaloide, oder einer wässerigen (sauren) Lösung desselben durch Behandeln oder Schütteln mit Aether oder Amylalkohol Stoffe entziehen, die in diesen löslich sind, und schüttelt man die Lösung eines Alkaloids in Aether oder Amylalkohol mit säurehaltigem Wasser, so entsteht eine saure wässrige Lösung von Alkaloide unter dem Aether oder Amylalkohol, und diese halten die in ihnen löslichen Stoffe zurück. Von diesem Verhalten macht namentlich das Colchicin eine Ausnahme, es geht aus saurer Lösung in Aether und Amylalkohol über. Ebenso Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin. Was für Aether und Amylalkohol gesagt ist, gilt im Allgemeinen auch für Benzol und Petroleumäther, mit der Einschränkung, dass letzterer eine viel geringere Anzahl von Alkaloiden aufnimmt, als Aether, Amylalkohol und Benzol.

Beim Verdampfen oder Verdunsten der Aether-, Weingeist-, Amylalkohol-, Benzol-, Petroleumäther-Lösungen der Alkaloide bleiben die letzteren zurück, krystallisirt, wenn sie leicht krystallisiren.

Wie die Alkaloide gegen Lösungsmittel sich im Allgemeinen übereinstimmend verhalten, so zeigen sie auch gleiches Verhalten gegen manche Reagentien (Gruppenreagentien).

Die wässerigen, event. durch eine Spur Säure-(Salzsäure) bewerkstelligten Lösungen der Alkaloide, ebenso die Lösungen der in Wasser ziemlich löslichen Alkaloide selbst geben, mit seltenen Ausnahmen, die folgenden Reactionen.

Phosphormolybdänsäure ¹⁾ erzeugt amorphe, meistens gelblich gefärbte Niederschläge, von welchen einige innerhalb der Flüssigkeit nach einiger Zeit in Folge einer Reduction der Molybdänsäure grünlich oder bläulich werden (de Vry, Sonnenschein).

Phosphorwolframsäure ²⁾ giebt ähnliche, aber im ganzen weniger beständige und auch leichter lösliche Niederschläge, wie Phosphormolybdänsäure (Scheibler).

Phosphorantimonsäure ³⁾ erzeugt amorphe, meistens weisse Niederschläge (Schulze).

¹⁾ Man sättigt zur Darstellung derselben eine wässrige Lösung von kohlensaurem Natrium mit reiner Molybdänsäure, fügt der Flüssigkeit auf je 5 Thle. der Säure 1 Thl. krystallisiertes phosphorsaures Natrium hinzu, verdunstet zur Trockne, schmilzt, löst in Wasser und setzt nach dem Filtriren so viel Salpetersäure hinzu, dass die Lösung gelb gefärbt erscheint.

²⁾ Man bereitet sich dieses Reagens dadurch, dass man zu einer Lösung von gewöhnlichem wolframsaurem Natrium etwas officinelle Phosphorsäure hinzufügt.

³⁾ Man fügt zu 3 Vol. einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung von phosphorsaurem Natrium 1 Vol. Antimonsuperchlorid. Ein weit haltbareres Reagens erhält man, wenn man das Superchlorid in concentrirte wässrige Phosphorsäure tröpfelt. Unter Anwendung von Natriumphosphat dargestellt, scheidet die Flüssigkeit bald reichlich Pyroantimonsäure ab.

Kaliumwismuthjodid¹⁾ erzeugt orangerothe, meistens amorphe Niederschläge (Dragendorff).

Kaliumcadmiumjodid und Kaliumzinkjodid²⁾ rufen meistens Anfangs amorphe und weisse, allmählich gelblich und krystallinisch werdende Niederschläge hervor (Marmé, Dragendorff); ebenso Kaliumquecksilberjodid³⁾ (Winckler, Planta und Delfs, Mayer).

Jodlösung (Lösung von Jod in Jodkaliumlösung⁴⁾) bewirkt flockige, braune (verschieden dunkle) Fällungen (Wagner).

Gerbstofflösung (Lösung von Tannin, Gerbsäurelösung) bringt weisse oder gelbliche, flockige Niederschläge hervor. In Lösungen von Morphinsalzen entsteht keine oder nur eine unbedeutende Fällung.

Pikrinsäurelösung erzeugt gelbe, krystallinische oder bald krystallinisch werdende Niederschläge.

Platinchloridlösung (neutrale) erzeugt gelblichweisse oder gelbe, oft körnig krystallinische, dem Platinsalmiak ähnliche Niederschläge.

Goldchloridlösung (neutrale) giebt ähnliche, meist hellere Niederschläge.

Quecksilberchloridlösung bringt weisse oder gelbliche, Anfangs meistens amorphe, nach und nach krystallinisch werdende Fällungen hervor.

Die fünf letzten Reagentien sind im Allgemeinen weniger empfindlich, als die vor diesen aufgeführten.

Specielle Charakteristik der Pflanzengifte u. s. w.

Wer sich für die schwierige Aufgabe der Ermittlung der pflanzlichen Gifte befähigt machen will, der hat vor Allem die Verpflichtung, diese Verbindungen selbst unter Benutzung unzweifelhafter, reiner Präparate, sowie namentlich auch ihr Verhalten gegen Reagentien ganz gründlich kennen zu lernen. Deshalb sollen im Folgenden zunächst die charakteristischen und die unterscheidenden Eigenschaften derselben nebst ihren Erkennungsmitteln besprochen werden. Man wird es nicht tadeln, dass ich das Verhalten, welches die Alkaloide mit anderen Alkaloiden theilen, aber mit besonderer Rücksicht auf das betreffende Alkaloid, wiederhole.

¹⁾ Man löst Wismuthjodid in einer warmen und concentrirten wässrigen Lösung von Jodkalium und vermischt diese Lösung mit noch einmal so viel derselben Jodkaliumlösung, als zur Lösung des Wismuthjodides erforderlich war.

²⁾ Die Reagentien werden aus Jodcadmium resp. Jodzink wie das Kaliumwismuthjodid bereitet.

³⁾ Man löst Quecksilberchlorid in Wasser und setzt so viel einer Lösung von Jodkalium hinzu, dass der Anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst.

⁴⁾ Man löst einige Körnchen Jodkalium in Wasser und setzt ein wenig Jod zu, so dass eine braune Lösung entsteht.

N i c o t i n.

Das Nicotin, das giftige Alkaloid des Tabaks (*Nicotina Tubacum* und andere Arten der Gattung), ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche, an der Luft bald gelb werdende und nach und nach verharzende Flüssigkeit von schwachem Geruche. Man sagt wohl, dass es nach Tabak rieche, aber was nennt man Tabaksgeruch? Mir hat der Geruch desselben, namentlich in verdünntem Zustande, stets etwas Aetherartiges. Der Geschmack ist brennend scharf.

Es wird leicht von Aether, Weingeist, Amylalkohol, Benzol und Petroleumäther gelöst und ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Die wässerige und weingeistige Lösung färbt Curcumapapier braun.

Es geht bei der Destillation mit Wasser unzersetzt über, für sich destillirt, wird es zum Theil zersetzt; schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es in nicht unbeträchtlicher Menge.

Mit den Säuren bildet das Nicotin Salze, welche von Wasser (event. angesäuertem) und, abgesehen von dem Acetat, auch von Weingeist, nicht von Aether (Benzol, Petroleumäther, Chloroform und Amylalkohol) gelöst werden. Da die Salze schon beim Abdampfen ihrer Lösung sich unter Verlust von Nicotin zersetzen, so hat das Abdampfen bei möglichst niedriger Temperatur zu geschehen. Schüttelt man die wässerige Lösung derselben mit Natronlauge und Aether, so geht das freigemachte Alkaloid in den Aether über und bleibt beim Verdunsten der Aetherlösung als Oeltropfen zurück. Es ist zweckmässig, das Verdunsten an einer warmen Stelle vorgehen zu lassen, z. B. das Schälchen mit der Lösung auf einen warmen Ziegelstein zu stellen ¹⁾. Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so verdichtet sich Wasser in Folge der Verdunstungskälte; es bleibt eine wässerige Flüssigkeit, in welcher ölige Tropfen schwimmen. Man kann auch der Aetherlösung vor dem Verdunsten etwas geschmolzenes Chlorcalcium in Stücken zusetzen, um dem Aether das aufgenommene Wasser zu entziehen. Ebenso nehmen Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol aus der wässerigen Alkaloidlösung, sowie aus einer alkalisch gemachten Lösung eines seiner Salze das Alkaloid auf.

Destillirt man die Salze des Alkaloids mit Natronlauge, so resultirt ein nicotinhaltiges Destillat. Man thut wohl, dem Rückstande, wenn er sehr concentrirt geworden, etwas Wasser zuzusetzen und wieder zu destilliren, um die ganze Menge des Nicotins unzersetzt in das Destillat zu bringen.

Neutralisirt man ein nicotinhaltiges Destillat mit Oxalsäure, so verschwindet der Geruch, und verdampft man, so bleibt oxalsaures Nicotin zurück, neben oxalsaurem Ammon, wenn Ammoniak gleich-

¹⁾ Man erinnere sich dabei, dass der Aether schon bei 35° C. siedet, und dass das Verdunsten unterhalb des Siedepunktes erfolgen muss.

zeitig im Destillate sich befand, was gewöhnlich der Fall ist. Alkohol löst das oxalsaure Nicotin, lässt das oxalsaure Ammon ungelöst (Trennung von Ammoniak). Bei dem Verdampfen der weingeistigen Lösung erhält man das oxalsaure Nicotin in Krystallen.

Wird zur Neutralisation eines nicotinhaltigen Destillates eine andere Säure als Oxalsäure genommen, z. B. Weinsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, so resultirt natürlich das betreffende Salz beim Verdampfen, aber bei der Anwendung von Schwefelsäure kann Verkohlung stattfinden, wenn ein Ueberschuss der Säure vorhanden. Das salzsaure Salz bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als eine gelbliche, firnissartige, völlig amorphe Masse zurück, die erst nach längerer Zeit (wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung) krystallinisch wird und dann, unter dem Mikroskope betrachtet, quadratische, kreuz- und dolchförmige Massen darstellt (Unterschied von Conin. Dragendorff und Zalewsky).

Löst man ein Nicotinsalz in Wasser, so bleibt beigemengtes Fett zurück; auch durch Auswaschen mit Aether (oder Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol) lässt sich dies entfernen.

Gegen Reagentien verhalten sich Nicotin und Nicotinsalze wie folgt. Goldchlorid bringt in wässriger Nicotinlösung einen röthlichgelben, im Ueberschuss von Nicotin leicht löslichen Niederschlag hervor, Platinchlorid einen gelben Niederschlag; das Nicotin muss hierzu natürlich völlig frei sein von Ammoniak, also durch hinreichend langes Erwärmen oder durch Auflösen eines Salzes in Weingeist oder durch Schütteln seiner Lösung in Aether, Petroleumäther oder Benzol mit Wasser davon befreit sein. — Die Nicotinlösung fällt neutrales und basisches essigsames Blei, essigsames Kupfer, Kobaltchlorür und viele andere Metallsalze. — Giebt man zu Nicotinlösung Jodlösung, so entsteht erst ein gelber Niederschlag, der nach einiger Zeit verschwindet; auf grösseren Zusatz von Jodlösung scheidet sich ein starker kermesbrauner Niederschlag aus (Ammoniak entfärbt Jodlösung). — Gerbstofflösung erzeugt mit Nicotinlösung einen starken weissen Niederschlag.

Eine neutrale Lösung von salzsaurem Nicotin giebt mit Platinchlorid einen röthlichgelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen, in Weingeist und Aether unlöslichen Niederschlag von salzsaurem Nicotin-Platinchlorid. Aus einer verdünnten Lösung schießen ziemlich grosse Prismen an. War das Nicotin ammoniakhaltig, so bildet sich unter den erwähnten Umständen sogleich Platinsalmiak; nach raschem Abfiltriren desselben entsteht dann allmählich die erwähnte Verbindung. In Lösungen, welche in 5000 Thln. 1 Thl. des Alkaloids enthalten, entsteht durch Platinchlorid nur noch eine geringe Trübung (Dragendorff und Zalewsky).

Goldchlorid fällt die neutrale Lösung der Nicotinsalze gelb, flockig, in Salzsäure schwer löslich (in Lösungen von 1:10000 entsteht erst

nach einigem Stehen eine schwache Trübung). — Jodlösung fällt kermesbraun; Gerbstofflösung schwach weisslich; Grenze der Fällbarkeit bei 2:1000. — Quecksilberchlorid ebenso; Grenze der Fällbarkeit bei 1:1000. — Kaliumquecksilberjodid verursacht einen gelblichweissen Niederschlag; bei einer Verdünnung der Alkaloidsalzlösung von 1:15 000 entsteht nur noch eine weissliche Trübung. — Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid rufen in sauren Salzlösungen gelbe Niederschläge hervor; durch Phosphormolybdänsäure entsteht bei 1:40 000 Verdünnung der Alkaloidsalzlösung nur noch eine schwache, durch Kaliumwismuthjodid bei derselben Verdünnung noch eine deutliche Trübung (Dragendorff und Zalewsky¹⁾).

Setzt man zu einer ätherischen Lösung von Nicotin eine ätherische Lösung von Jod, so scheidet sich zuerst ein braunrothes harziges Oel, welches allmählich krystallinisch wird, ab, und dann krystallisiren aus der Lösung rubinrothe, durchscheinende, im reflectirten Lichte dunkelblau schillernde Nadeln heraus, welche nicht selten 2,5 bis 5 cm lang sind (Roussin'sche Krystalle). Die Reaction ist charakteristisch für Nicotin, erfordert aber leider einen ziemlichen Aufwand an Material. In einer Lösung des Nicotins von 1:100 entstanden schon wenige Minuten nach Zusatz eines gleichen Volumens Jodlösung 2,5 cm lange Krystalle. Eine Lösung von 1:150 trübte sich Anfangs auf Zusatz der Jodlösung, gab dann den amorphen Niederschlag und nach vier Stunden lange Krystallnadeln. In einer Lösung von 0,08 g Nicotin in 40 g Aether (1:500) verursachte die Jodlösung Anfangs keinen Niederschlag, aber nach vier Stunden hatte sich ein krystallinisches Sediment gebildet, dessen einzelne Nadeln 2 bis 5 cm und darüber lang waren (Dragendorff, Zalewsky).

Das Nicotin ist durch seine Flüchtigkeit besonders charakterisirt und deshalb mit dem Coniin zu verwechseln, das sich aber namentlich durch den Geruch, die geringere Löslichkeit in Wasser, sowie durch seine geringere Fällbarkeit und die Krystallisirbarkeit seiner salzsauren Verbindung davon unterscheidet.

In allen Fällen, wo es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen von Nicotin handelt, wird man neben dem Nachweise durch chemische Reagentien auch den physiologischen führen müssen, der um so leichter erbracht werden kann und dessen Bedeutung hier um so grösser ist, als das Nicotin schon in verschwindend kleiner Menge auf einzelne Thiere in äusserst charakteristischer und unverkennbarer Weise toxisch (tetanische Convulsionen, Lähmung des Gehirns und der Athemmuskeln) wirkt und aus Leichentheilen wiederholt flüchtige Basen erhalten worden sind, welche namentlich in Bezug auf ihren Geruch und auch in ihrem chemischen Verhalten Aehnlichkeit mit dem Nicotin zeigten.

¹⁾ Absolute Menge der für die Reactionen angewandten Alkaloidsalzlösung: je $\frac{1}{10}$ ccm.

C o n i i n.

Das Coniin, das giftige Alkaloid des Schierlings (*Conium maculatum*), welches mit gewissen Ptomainen eine noch weiter gehende Aehnlichkeit zeigt als das Nicotin, ist, wie dieses, eine ölige, farblose Flüssigkeit, die an der Luft unter Freiwerden von Ammoniak allmählig braun und dickflüssig wird und sich schliesslich in eine harzige, bitter schmeckende Masse von schwachbasischen Eigenschaften verwandelt. Sein Geruch ist widrig, betäubend, für mich entschieden mäuseharnähnlich, weit stärker und auffallender, als der des Nicotins; der Geschmack ist scharf, widrig. In einer sauerstofffreien Atmosphäre lässt es sich ohne Zersetzung destilliren; bei Luftzutritt destillirt, findet unter Braunfärbung theilweise Zersetzung statt. Trotz seines hohen Siedepunktes verflüchtigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unbeträchtlicher Menge.

Es wird von Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform und auch von Petroleumäther leicht gelöst, aber von Wasser in weit geringerer Menge aufgenommen, als das Nicotin. Beim Schütteln mit nicht zu viel Wasser zertheilt es sich deshalb in Tröpfchen und kommt als eine ölige Haut auf die Oberfläche, und zersetzt man die nicht zu verdünnte Lösung eines seiner Salze mit Natronlauge, so wird die Flüssigkeit milchicht trübe, indem sich das Coniin wie ein ätherisches Oel, in Tröpfchen, ausscheidet, die beim ruhigen Stehen zu einer öligen Schicht an der Oberfläche zusammenlaufen.

Die klare wässrige Lösung des Coniins trübt sich schon bei gelindem Erwärmen, da das Alkaloid in kaltem Wasser reichlicher löslich ist, als in heissem. Dadurch unterscheidet sich dasselbe wesentlich vom Nicotin. Selbst wenn die Lösung nicht ganz klar ist, bemerkt man beim Erwärmen die eintretende starke Trübung ganz deutlich.

Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Aether, Petroleumäther u. s. w. bleibt es als ölige Tropfen zurück, gelblich gefärbt.

Streicht man seine weingeistige Lösung auf Curcumapapier, so entsteht eine bleibende starke Bräunung, die sich ins Purpurrothe zieht.

Auch die wässrige Lösung der Base zeigt alkalische Reaction ¹⁾.

Es coagulirt das Eiweiss in einer Eiweisslösung. So wird wenigstens behauptet; ich bin zweifelhaft, ob nicht die Trübung durch das Wasser der Lösung bewirkt wird.

Mit Wasser und Säuren zusammengebracht, bildet das Coniin Salze, indem der starke Geruch des Alkaloids verschwindet. Die Lösungen der Salze färben sich an der Luft beim Verdampfen, selbst in gelinder Wärme oder schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich bei Säureüberschuss, roth, dann violett, grün und blau, schliesslich bräun-

¹⁾ Das vollkommen wasser- und ammoniakfreie Alkaloid soll keine alkalische Reaction äussern.

lich, und der Rückstand enthält etwas Ammonsalz. Ein Ueberschuss stärkerer Säuren, z. B. Schwefelsäure, wirkt zerstörend. In Wasser (eventuell saurem) sowie in Weingeist sind die Salze leicht löslich, von Aether werden sie nicht gelöst oder doch nur in sehr geringer Menge. Nach einer Angabe soll schwefelsaures Coniin in Aether etwas löslich sein. Auch in Benzol, Petroleumäther u. a. m. sind die Salze unlöslich. Die Salzlösungen riechen schwach nach Coniin.

Aus den Lösungen der Salze wird das Alkaloid durch Natronlauge in Freiheit gesetzt; es zeigt sich der charakteristische Geruch desselben¹⁾. Beim Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform nehmen diese das Coniin auf. Bei der Destillation der wässerigen alkalischen Flüssigkeit geht das Alkaloid mit den Wasserdämpfen über. Neutralisirt man das Destillat mit Oxalsäure (ein Ueberschuss der Säure schadet nicht) und verdampft, so resultirt oxalsaures Coniin, das von Alkohol gelöst wird, während oxalsaures Ammon, wenn es vorhanden, ungelöst bleibt (Befreiung von Ammoniak).

Löst man eine Spur Coniin in einem Uhrsälchen oder auf einem Objectgläschen in einem oder zwei Tropfen concentrirter Salzsäure und lässt die Lösung eintrocknen, so hinterbleibt salzsaures Coniin. Dieses erscheint, unmittelbar nach dem Eindunsten, unter dem Mikroskope bei etwa 180- bis 250maliger Vergrößerung betrachtet, in Gestalt von nadel- oder säulenförmigen, zu Drusen sternförmig zusammengelagerten oder balkengerüstartig in einander gewachsenen, mitunter auch dendritischen, moos- oder schilffartigen Krystallen, welche meistens farblos, selten blassgelblich sind. Enthielt das Coniin Ammoniak, so sind diesen Krystallen solche von Chlorammonium beigemischt, die leicht an ihrem regulären Habitus von den Coniinsalzkry stallen unterschieden werden können. Mittelt des Polarisationsmikroskopes betrachtet, zeigen die Krystalle des salzsauren Coniins — nicht die des Chlorammoniums — ein hübsches Farbenspiel, sie wirken doppelbrechend. Angehaucht zerfliessen die Krystalle und riechen nach Coniin; beim Stehenlassen im Exsiccator tritt bald wieder Krystallisation ein. Lässt man die Krystalle längere Zeit an der Luft verweilen, so zersetzen sie sich. Unter dem Mikroskope erscheinen sie dann als

¹⁾ Zalewsky ist der Ansicht, dass der Mäuseharngeruch dem Coniin nicht eigenthümlich sei, sondern von Verunreinigungen, vielleicht auch Zersetzungsproducten des Alkaloids herrühre. Bei Versuchen, dasselbe aus dem Schierlingskraute abzuscheiden, nahm Zalewsky während und nach der Verdunstung der muthmaasslichen Lösung desselben (in Petroleumäther) den eigenthümlichen Geruch in auffallendem Grade wahr, und dennoch gelang es ihm nicht, das Coniin chemisch nachzuweisen. Er hält es für unmöglich, dass die chemisch nicht nachweisbaren Spuren des Alkaloids den so intensiven Geruch bedingen konnten, hauptsächlich weil in Fällen, wo sich das Alkaloid deutlich chemisch nachweisen liess, ein weit schwächerer Geruch und kein Mäuseharngeruch auftrat. Je reiner das Alkaloid ist, um so weniger soll es nach Zalewsky riechen.

würfelförmige oder oktaëdrische oder tetraëdrische, oft kreuz- oder dolchförmige Krystalle, denen ähnlich, die bei der Zersetzung des salzsauren Nicotins entstehen (s. oben). Sie sind meistens in amorphe, gelbliche Massen eingebettet und wirken auf das polarisirte Licht nicht ein (Dragendorff und Zalewsky). Die Schnelligkeit, mit welcher diese Veränderung sich vollzieht, ist von der Dicke der Schicht abhängig, in welcher das salzsaure Coniin auf dem Uhrschälchen oder Objectgläschen aufliegt. Je dünner diese Schicht, um so schneller erfolgt die Umwandlung und umgekehrt. Ich habe in gar nicht sehr dickschichtigen Präparaten, oft noch nach Wochen, normale, doppeltbrechende Krystalle des salzsauren Coniins erkennen können.

Das Coniin und seine Salze verhalten sich gegen die Gruppenreagentien qualitativ im Wesentlichen völlig gleich dem Nicotin und den Nicotinsalzen; aber die Coniinniederschläge sind im Allgemeinen viel leichter löslich, als die entsprechenden Nicotinniederschläge. Aus diesem Grunde werden bei Verdünnungen, wo Lösungen von Nicotin und Nicotinsalzen noch durch Reagentien deutlich gefällt werden, durch dieselben Reagentien in Coniin- oder Coniinsalzlösungen keine Fällungen mehr hervorgebracht (Dragendorff und Zalewsky); eine für die Unterscheidung beider Alkaloide um so wichtigere Thatsache, als ein charakteristisches Reagens für Coniin noch fehlt. Namentlich gross sind die Differenzen in der Fällbarkeit gegenüber Goldchlorid und Platinchlorid.

In Goldchloridlösung erzeugt das Coniin oder eine concentrirte Salzlösung desselben einen gelben Niederschlag; derselbe ist heller gefärbt, als der mit Nicotin entstehende. Auch Platinchlorid- und Quecksilberchloridlösungen werden durch Coniinlösungen gefällt. Bei den Reactionen ist natürlich auf Abwesenheit von Ammoniak zu sehen. Der Quecksilberchloridniederschlag ist weiss. Für diese Reagentien liegt die Grenze der deutlichen Reaction unter $\frac{1}{100}$ Verdünnung der Alkaloidlösung¹⁾; bei dieser Verdünnung giebt nur Platinchlorid noch eine spurenhafte Trübung, und auch diese nur in völlig neutraler Lösung, während Goldchlorid noch in einer 1:10000 verdünnten Lösung von Nicotin, nach einiger Zeit, und Platinchlorid darin noch bei einer Verdünnung von 1:5000 eine Trübung hervorruft (s. oben)!!

Kaliumwismuthjodid bringt einen orangerothern, auch beim Stehen amorph bleibenden Niederschlag hervor. Die Grenze der Reaction liegt unter $\frac{1}{6000}$ Verdünnung der schwefelsauren Coniinlösung.

Phosphormolybdänsäure erzeugt einen amorphen, gelblichen Niederschlag; bei $\frac{1}{6000}$ Verdünnung der schwefelsauren Coniinlösung ist die Reaction kaum noch sicher wahrzunehmen.

Kaliumquecksilberjodid ruft einen weisslichen Niederschlag hervor;

¹⁾ Diese, wie die folgenden Angaben, beziehen sich auf je $\frac{1}{10}$ ccm Alkaloidsalzlösung (S. 56, Anm.).

die Reaction erreicht in neutraler wässriger Lösung ihre Grenze bei $\frac{1}{1000}$ Verdünnung. In schwefelsäurehaltiger Lösung liegt die Grenze schon bei $\frac{1}{800}$ Verdünnung.

Gerbsäure giebt eine weissliche Fällung. Bei $\frac{1}{100}$ Verdünnung der Coniinlösung entsteht nur noch eine schwache Trübung.

Giebt man zu Coniin, das in Wasser gelöst ist, Jodlösung, so entsteht eine kermesbraune Fällung. Bei geringer Menge der Jodlösung entsteht eine schwefelgelbe Trübung, und die Flüssigkeit entfärbt sich bald. Die Empfindlichkeit der Reaction ist sehr bedeutend. In Lösungen von $\frac{1}{8000}$ tritt dieselbe noch sehr deutlich ein, und ihre Grenze liegt über $\frac{1}{10000}$ (Dragendorff und Zalewsky).

Giesst man zu mit Wasser vermischem Coniin nach und nach Chlorwasser, so soll eine weisse Trübung entstehen. Ich habe die Reaction nicht immer erhalten können.

Für die Identificirung des Coniins in toxikologischen Fällen ist auch die physiologische Wirkung desselben, Lähmung der peripherischen Nerven, von Wichtigkeit.

A c o n i t i n .

Das im Handel als deutsches Aconitin bezeichnete Präparat ist ein wechselndes Gemenge von denjenigen Basen, welche in den Knollen des Sturmhuts (*Aconitum Napellus*) enthalten sind, dem Aconitin, dem Pseudoaconitin, dem Pikroaconitin, dem Napellin, sowie von Producten, die sich aus diesen leicht zersetzbaaren Körpern bei der Darstellung des Präparates stets in geringerer oder grösserer Menge bilden. Die Wirksamkeit desselben hängt wesentlich von seinem Gehalte an Aconitin ab, einem in hohem Grade giftigen, Herzstillstand, Hemmung der Blutcirculation und Lähmung der Nervenendigungen hervorrufenden Alkaloide.

Das sogenannte deutsche Aconitin ist ein weisses oder gelblich-weisses, unkrystallinisches Pulver von bitterem, hintennach scharfem, im Schlunde kratzendem Geschmack. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich; in siedendem Wasser backt es zunächst zu einer bräunlichen, harzartigen Masse zusammen, welche sich allmählich in 50 bis 80 Theilen des Lösungsmittels auflöst; Alkohol löst es leicht. Aus sauren Lösungen geht es in Spuren nur in Chloroform, nicht in Aether, Benzol u. a. m. über. Aus alkalischer Flüssigkeit wird es aber leicht von Aether u. s. w. aufgenommen und bleibt beim Verdunsten derselben amorph zurück.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnet sich durch Empfindlichkeit gegen Aconitin vor allen eine Lösung von Jod in Jodwasserstoff (bis zu gelbbraunlicher Färbung verdünnt), dann namentlich Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure und Goldchlorid aus; Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure zeigen das Alkaloid erst in concentrirterer Lösung an.

Concentrirte Schwefelsäure löst das deutsche Aconitin sofort mit gelber Farbe auf, ganz allmählich (in 2 bis 4 Stunden) geht die Farbe in Gelbroth und dann durch Rothbraun in ein schönes Violetthroth (Digitalisroth) über, welches sich lange hält (Dragendorff).

Löst man Aconitin in wässriger Phosphorsäure und verdampft die Lösung, so zeigt sich bei einer gewissen Concentration eine mehr oder minder intensive, violette Färbung (Herbst). Der Versuch muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden. Man übergiesst das Alkaloid in einem Schälchen mit der Phosphorsäure (1 bis 2 ccm officineller Säure) und hält das Schälchen mit der linken Hand über eine sehr kleine Flamme. Durch fortwährendes Bewegen des Schälchens befördert man die Verdampfung. Sobald sich ein röthlicher oder bräunlicher Anflug oben im Schälchen zu zeigen anfängt, hält man dasselbe höher, so dass die Verdampfung langsam fortschreitet, und rührt nun mit einem Stäbchen fortwährend, bis sich die violette Färbung zeigt (J. Otto). Weit einfacher und sicherer lassen sich die Erscheinungen hervorrufen, wenn man die Lösung des Alkaloids in der Säure im Wasserbade eindampft. Delphinin und Digitalin geben eine ähnliche Reaction, demungeachtet ist dieselbe als Erkennungsmittel des Aconitins brauchbar, da dies mit Schwefelsäure und Bromwasser keine Reaction giebt. Digitalin geht überdies aus sauren Lösungen in Aether und Benzol über, Aconitin nicht. Macht man den Versuch mit verdünnter Schwefelsäure, anstatt mit Phosphorsäure, in ganz gleicher Weise, so kommt dieselbe Färbung zum Vorschein, aber Phosphorsäure ist vorzuziehen, weil Schwefelsäure mit noch mehreren Alkaloiden die Färbung giebt.

Löst man Aconitin in einem Tropfen essigsäurehaltigen Wassers in einem Uhrschälchen, fügt ein Körnchen Jodkalium hinzu und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so krystallisirt aus derselben Jodwasserstoffaconitin heraus. Betrachtet man den Verdunstungsrückstand (nöthigenfalls nach Abspülen mit einem Tropfen Wasser, zur Entfernung des überschüssigen Jodkaliums) unter dem Mikroskope, so erblickt man nach Jürgens, von dem diese sehr empfindliche und charakteristische Reaction herrührt, scheinbar rhombische, tafelförmige Krystalle, an den spitzen Kanten abgestumpft und mitunter schief kreuzförmig durchwachsen.

Das reine Aconitin, welches bei 184°C . schmelzende, tafelförmige Krystalle bildet¹⁾, zeigt nur die letztere, Jürgens'sche Reaction. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es ohne Färbung auf, und auch bei vorsichtigem Erhitzen der Base mit Phosphorsäure tritt entweder keine oder nur eine höchst schwache röthliche Färbung ein. Ebenso zeigt die wässrige Lösung derselben keinen bitteren, sondern nur einen

¹⁾ Das von Merck bezogene Präparat stellte ein weisses, kleinkrystallinisches Pulver dar, welches bei 190 bis 191°C . schmolz.

äusserst scharfen, anhaltend brennenden Geschmack. Der intensiv bittere Geschmack des sogenannten deutschen Aconitins wird nämlich durch seinen Gehalt an Pikroaconitin bedingt. Gegen Lösungsmittel und gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält sich dagegen das reine Aconitin ähnlich dem „deutschen“. Aus seinen Lösungen, z. B. in Aether, bleibt das Alkaloid krystallisirt zurück. (Von den Salzen des Aconitins sind das salzsaure und salpetersaure krystallisirbar. Das Golddoppelsalz ist amorph¹⁾).

Wesentlich verschieden von dem sogen. deutschen Aconitin ist ein Präparat, welches in England aus den Knollen einer in Nepal einheimischen Aconitart (*Aconitum ferox*) dargestellt²⁾ und im Handel gewöhnlich als englisches Aconitin bezeichnet wird. Es enthält als wesentlichen Bestandtheil das äusserst giftige Pseudoaconitin³⁾, neben Pseudoaconin, kleinen Mengen von Aconitin u. a. m., ist ein feines, schmutzig-weisses oder gelbliches Pulver, welches anhaltend brennend, aber nicht bitter schmeckt, sich gegen Lösungsmittel und auch gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien wie das „deutsche“ verhält, sich aber von diesem, ausser durch seine Wirkungsweise, dadurch unterscheidet, dass es die Schwefelsäure- und auch die Phosphorsäure-Reaction nicht giebt⁴⁾. Die Lösung in Schwefelsäure soll, mit einigen Tropfen Vanadinschwefelsäure⁵⁾ erwärmt, zum weiteren Unterschiede vom deutschen Aconitin, sich rothviolett färben. Raucht man in einem Schälchen über einer kleinen Menge des englischen Aconitins einige Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbade ab,

¹⁾ Bezüglich seiner Reinheit und Wirksamkeit kommt unter den Aconitinen des Handels das sogenannte *Aconitine pure* oder *A. crystallisé* von Duquesnel der reinen Base am nächsten. Ein durch Merck bezogenes derartiges Präparat bestand aus dem Nitrat der Base und bildete grosse, glasglänzende Krystalle, die keinen oder höchstens einen schnell vorübergehenden bitteren Geschmack zeigten, hintennach aber anhaltend scharf, kratzend schmeckten und bei ungefähr 185° C., anscheinend unter Zersetzung, schmolzen. In Schwefelsäure löste es sich ohne Färbung auf, ebenso nahm die Lösung in Phosphorsäure beim Verdampfen keine Färbung an. Das „französische Aconitin“ (von Hottot u. Liégois) soll fast in all und jeder Beziehung identisch mit gutem deutschen Präparate sein.

²⁾ Nicht immer! — Es werden — leider! — aus England unter obiger Bezeichnung auch aus *Aconitum Napellus* dargestellte und unserem deutschen Aconitin mehr oder weniger entsprechende Präparate zu uns gebracht.

³⁾ Nepalin von Flückiger, Napellin von Wiggers. Nach Mandelin sind Aconitin und Pseudoaconitin die stärksten aller bis jetzt bekannten Gifte und pharmakologisch identisch. Die dosis letalis für einen normalen Menschen beträgt nach ihm beiläufig nur 3 mg.

⁴⁾ Ein Präparat, welches ich gelegentlich der Bearbeitung der letzten Auflage dieses Buches, wie das Duquesnel'sche Präparat, von Merck bezogen habe, löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Färbung auf; die Färbung veränderte sich beim Stehen der Lösung nicht. Beim Erwärmen mit Phosphorsäure trat schmutzig-hellgraue Färbung ein, die schliesslich in ein dunkles Grau überging.

⁵⁾ Lösung von 1 Thl. vanadinsaurem Ammon in 200 Thln. reiner Schwefelsäure. (Mandelin'sches Reagens).

so ergibt sich ein gelber Rückstand, der beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge (1:10) sich schön purpurroth färbt. Deutsches Aconitin liefert auch diese Reaction nicht. Fast ebenso verhält sich das reine Pseudoaconitin, welches bei 104 bis 105° C. schmelzende Krystalle bildet, die in Wasser sich nur wenig lösen, in Alkohol und Aether leicht, und zwar noch leichter löslich sind, als die des Aconitins. Die bei der Jürgens'schen Reaction (s. o.) sich aus Pseudoaconitin oder englischem Aconitin bildenden Krystalle des jodwasserstoffsäuren Salzes sollen sich von denen der entsprechenden Aconitinverbindung dadurch unterscheiden, dass sie als häufig zu Drusen vereinigte Nadeln unter dem Mikroskope erscheinen. Von den einfachen Salzen des Pseudoaconitins ist nur das salpetersaure krystallisirbar; von den Doppelsalzen scheidet sich das Goldsalz aus verdünnter Lösung deutlich krystallinisch aus.

Die geringe Widerstandsfähigkeit des Aconitins und der anderen Aconitbasen gegen verdünnte Mineralsäuren und Basen lassen es angezeigt erscheinen, bei directen Untersuchungen auf solche jene Agentien thunlichst zu vermeiden, die nach der Stas-Otto'schen Methode sich ergebende weinsaure Lösung mit Natriumbicarbonat, nicht mit Kalilauge, behufs der weiteren Behandlung mit Aether, alkalisch zu machen.

A t r o p i n.

Die Hauptmenge der in den verschiedenen Theilen der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*), sowie des Stechapfels (*Datura Stramonium*) sich findenden giftigen Alkaloide bildet nicht das Atropin (*Daturin*), wie man bis vor Kurzem angenommen hat, sondern das isomere Hyoscyamin, welches bei der Darstellung der Alkaloide aus den Theilen jener Pflanzen durch moleculare Umlagerung in Atropin sich verwandelt. Mehrjährige frische Belladonnawurzel enthält jedoch präformirt Atropin neben Hyoscyamin. Ob in den Samen des Bilsenkrautes (*Hyoscyamus niger*) und in anderen Pflanzen, z. B. dem Kraute der verschiedenen Scopoliaarten, Atropin praeexistirt, steht noch dahin. Das Atropin findet in Gestalt seiner Salze als Mydriaticum (pupillenerweiterndes Mittel) in der Augenheilkunde Verwendung. Es krystallisirt in durchscheinenden, glänzenden, säulenförmigen, spiessigen oder nadelförmigen, bei 115 bis 115,5° C. schmelzenden Krystallen, besitzt einen sehr unangenehm bitteren, lange anhaltenden Geschmack und unterscheidet sich von der Mehrzahl der Alkaloide durch stärkere basische Eigenschaften. Es röthet z. B. Phenolphthaleinpapier (Flückiger) und fällt aus alkoholischer Sublimatlösung beim Erwärmen Quecksilberoxyd (Gerrard, Schweisinger). In kaltem Wasser ist es kaum löslich, von kochendem Wasser wird es etwas mehr aufgelöst, in säurehaltigem Wasser ist es leicht löslich. Sehr leicht löst es sich in Alkohol,

Chloroform und Amylalkohol, weniger in Aether und Benzol, kaum in Petroleumäther. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es vor seiner Lösung und verflüchtigt sich beim Sieden derselben (auch seiner Salzlösungen) in geringer Menge mit den Wasserdämpfen. Aether entzieht es schon seiner sauren Lösung in Spuren. Nach Zusatz von Soda geht es leicht in Aether, Benzol u. a. m. über und bleibt beim Verdunsten seiner Lösung oft, namentlich leicht aus der Lösung in Benzol, krystallinisch zurück.

Platinchlorid und Pikrinsäure erzeugen in je 0,5 cbcm einer 1:1000 enthaltenden salzsauren Lösung des Alkaloids keine Fällungen mehr; bei einer Verdünnung von 1:100 scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid allmählich monokline Krystalle, auf Zusatz von überschüssiger Pikrinsäure gelbe Blättchen ab. Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid und Phosphorwolframsäure bewirken noch in einer Verdünnung von 1:1000, Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure noch in einer solchen von 1:10000 Fällungen.

Concentrirte Schwefelsäure löst Atropin ohne Färbung auf; beim Erwärmen tritt Braunfärbung ein.

Erhitzt man einige Milligramm Atropin oder Atropinsalz in einem Reagensröhrchen über einer kleinen Flamme vorsichtig bis zum Auftreten weisser Nebel, so zeigt sich nach Reuss sehr deutlich ein Geruch, der entschieden an blühende Orchideen erinnert und dem der Blüten von *Gymnadenia conopsea* am nächsten kommen soll. Wird dann etwa 1 cbcm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, die Lösung bis zur eintretenden Bräunung erwärmt und hierauf sofort mit etwa 2 cbcm Wasser verdünnt, so entwickelt sich, während des Aufschäumens der Flüssigkeit, ein angenehmer, aber nicht eben intensiver, süsslicher, an Schlehenblüthen (nach Reuss zugleich an frischen Honig) erinnernder Geruch. Fügt man endlich zu der heissen Mischung ein Körnchen Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat, so tritt ein etwas anderer lieblicher Duft auf, welcher am meisten an die Blüten von *Spiraea ulmaria* (Pfeiffer) erinnert und schliesslich, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, einem unverkennbaren Geruche nach Bittermandelöl Platz macht. Sehr schön tritt auch der zuerst von Guglielmo beobachtete Blumenduft hervor, wenn man das Alkaloid auf einige Krystalle von Chromsäure bringt und ganz gelinde so lange erwärmt, bis sich grünes Chromoxyd zu bilden anfängt (Brunner).

Eine bemerkenswerthe Reaction auf Atropin hat Vitali angegeben. Löst man das Alkaloid in einem Porzellanschälchen in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade ein und übergiesst den ungefärbten und erkalteten Rückstand mit einigen Tropfen einer zehnpromcentigen Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol, so tritt sofort eine prachtvoll violette Färbung ein, die bald in ein schönes Kirschroth übergeht. Die Reaction, welche noch von 0,000001 g! Atropinsulfat hervorgerufen werden soll, ist fast specifisch, da sie, ab-

gesehen von dem Hyoscyamin, Scopolamin (Hyoscin) und Homatropin, kaum von einem der bekannteren Alkaloide völlig getheilt wird¹⁾.

Bei Untersuchungen auf Atropin hat man zu berücksichtigen, dass sich dasselbe (selbst aus seinen Salzlösungen) mit Wasser- und Alkoholdämpfen verflüchtigen kann und überhaupt eine chemischen Agentien (z. B. starken Basen) gegenüber ziemlich empfindliche Substanz ist.

Das Atropin und seine Salze erweitern, wie schon gesagt, die Pupille ausserordentlich, rufen Mydriasis hervor, wenn sie in Lösungen dem Auge applicirt werden. Diese physiologische Reaction ist in toxiologischen Fällen zur Constatirung des Alkaloids von der grössten Bedeutung, da der Nachweis desselben auf chemischem Wege nicht völlig sicher geliefert werden kann. Man stellt den Versuch am besten an einer Katze an. Die Pupillenerweiterung soll nach Donders noch durch einen Tropfen einer 1:130000 verdünnten Lösung hervorgerufen werden.

Hyoscyamin.

Das mit dem Atropin isomere und wie dieses in die interessante und wichtige Kategorie der Tropeine gehörende Hyoscyamin ist das giftige Alkaloid des Bilsenkrautes (*Hyoscyamus niger*), in dessen Blättern und Samen es sich neben einer schwer krystallisirbaren Base, dem Scopolamin (Hyoscin), und vielleicht auch neben Atropin findet. Es kommt ferner in den Blättern einer australischen Pflanze, der *Duboisia myoporoides* (Duboisin), vor, sowie in der Belladonnawurzel und in dem Stechapfelsamen. Es krystallisirt in seideglänzenden, Phenolphthaleinpapier röthenden Nadeln, aber schwieriger als Atropin und in weniger compacten Krystallen als dieses, von dem es sich auch durch seinen niedrigeren, bei 108,5° C. gelegenen Schmelzpunkt, sowie durch grössere Löslichkeit in Wasser und verdünntem Alkohol unterscheidet. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich bisweilen als

¹⁾ Nach Orisi soll bei gleicher Behandlung Strychnin eine schön rothe, Brucin eine grünliche Färbung geben. Ich erhielt, abweichend von diesen Angaben, bei der Behandlung jenes Alkaloids mit Salpetersäure einen gelben Rückstand, der sich in alkoholischer Kalilauge mit rothbrauner Farbe auflöste, wie auch der braungelbe Rückstand, der sich bei dem Abdampfen der Lösung des Brucins in der Säure ergab, ungefähr mit derselben Farbe von der Kalilösung aufgenommen wurde. Weit mehr stellt sich, wie Beckmann gefunden hat, in dieser Beziehung das Veratrin dem Atropin an die Seite. Es stehen jedoch die Veratrinfärbungen hinter denen des Atropins an Intensität zurück, treten auch nicht so schnell auf und zeigen eine Beimischung von mehr Roth, bisweilen auch von etwas Braun. Eine Verwechslung des Veratrins mit dem Atropin ist aber trotz des beregten ähnlichen Verhaltens kaum jemals denkbar, da wir für das erstere Alkaloid eine ganze Anzahl von unterscheidenden Reactionen besitzen (s. u.). Auch das Aconitin verhält sich bei der Vitali'schen Reaction dem Atropin ähnlich (siehe oben).

Gallerte ab. Beim Erhitzen in Wasser schmilzt es vor seiner Lösung. Aether und Chloroform lösen es leicht, ebenso saurehaltiges Wasser; in Benzol geht die Lösung etwas schwieriger vor sich. Die einfachen Salze der Base krystallisiren der Mehrzahl nach nicht. Das von Merck in den Handel gebrachte Alkaloid besteht aus schneeweissen, leichten Würfelchen, die sich unter dem Mikroskope als Aggregate sehr feiner Nadeln darstellen, welche bei 103 bis 106° C. schmelzen.

In seinem Verhalten gegen Reagentien gleicht das Hyoscyamin fast in jeder Hinsicht dem Atropin, mit welchem es, wie schon gesagt, isomer ist, und in das es leicht übergeht. Beim vorsichtigen Erhitzen im Glasröhrchen bis zum Auftreten weisser Nebel zeigt sich Geruch nach Orchideen, wie bei dem Atropin unter gleichen Bedingungen, und nimmt man das Alkaloid in Schwefelsäure auf, erhitzt bis zur beginnenden Braunfärbung und verdünnt schnell mit Wasser, so tritt derselbe liebliche Blumenduft auf, wie bei gleicher Behandlung des Atropins; wird schliesslich der Flüssigkeit ein Körnchen rothes chromsaures Kalium hinzugefügt, so entsteht, wiederum ganz wie beim Atropin, Bittermandelölgeruch. Ebenso verhält sich der nach Behandlung des Hyoscyamins mit rauchender Salpetersäure bleibende Rückstand gegen alkoholische Kalilauge völlig gleich dem Rückstande, welcher beim Eindunsten einer Lösung des Atropins in jener Säure erhalten wird. Jedoch sind beide Basen durch ihre Platindoppelsalze und namentlich durch ihre Golddoppelsalze zu unterscheiden. Aus der salzsauren Alkaloidlösung fällt Goldchlorid sowohl das Atropin-, als auch das Hyoscyamin-Doppelsalz zunächst in Gestalt eines öligen oder harzigen, aber bald krystallinisch erstarrenden Niederschlages. Aus heiss gesättigter wässriger Lösung krystallisirt nun das Hyoscyaminsalz beim Erkalten sofort, ohne dass die Lösung sich vorher trübt, in grossen, goldgelben, stark glänzenden Blättern, welche in reinem, trockenem Zustande bei 159 bis 160° C., in kochendem Wasser nicht schmelzen; ihre wässrige Lösung wird weder beim Kochen noch bei längerem Stehen am Licht reducirt. Die heiss gesättigte wässrige Lösung des entsprechenden Atropinsalzes hingegen trübt sich beim Erkalten und scheidet erst nach einiger Zeit kleine Krystalle von unbestimmter Form und meist zu Warzen vereinigt aus. Nach dem Trocknen ist das Salz ein völlig glanzloses, gelbes, zwischen 135 und 137° C. schmelzendes Pulver. Dasselbe schmilzt auch unter kochendem Wasser, und seine wässrige Lösung wird beim längeren Stehen am Licht oder beim Erhitzen (bei Abwesenheit freier Salzsäure) theilweise reducirt. Das Platindoppelsalz des Hyoscyamins krystallisirt in triklinen, das des Atropins in monoklinen Formen (Ladenburg).

In der Wirkungsweise als Mydriaticum unterscheidet sich das Hyoscyamin nicht wesentlich von dem Atropin, und wie bei diesem Alkaloide, so ist auch bei jenem in toxikologischen Fällen das physiologische Experiment zum Nachweise zu benutzen.

Scopolamin (Hyoscin).

Diese Base, welche in naher Beziehung zu dem Atropin und Hyoscyamin steht, ist in den Mutterlaugen, die sich bei der Darstellung des Hyoscyamins aus Bilsenkraut und aus Stechapfelsämen ergeben, enthalten und kommt ausserdem in beträchtlicher Menge in gewissen Sorten von Duboisablättern, sowie in sehr geringer Menge in der Wurzel von *Atropa Belladonna* vor.

Aus seiner Lösung in Chloroform bleibt das Alkaloid als zäher, schwer krystallisirbarer Syrup zurück. Aus Aether lässt es sich in compacten, farblosen, bei 59° C. schmelzenden Krystallen erhalten.

Hinsichtlich seiner Reactionen gleicht das Alkaloid, dessen mydriatische Wirkung mindestens so stark wie die des Atropins ist, dem Atropin und Hyoscyamin.

Der Neudruck des Deutschen Arzneibuches (3. Auflage) hat das bromwasserstoffsäure Scopolamin in den officiellen Arzneischatz eingestellt¹⁾.

Homatropin (Oxytoluyltropeïn).

Diese Base, das Tropeïn der Mandelsäure, findet sich nicht im Pflanzenreiche, wird nur künstlich, nach Ladenburg, aus mandelsaurem Tropin durch Erhitzen mit Salzsäure dargestellt. Auch sie gehört in die Kategorie der mydriatisch wirkenden Alkaloide. Während jedoch die durch Atropin verursachte Pupillenerweiterung etwa 8 Tage anhält, geht die durch Homatropin hervorgerufene schon in 12 bis 24 Stunden vorüber.

Die Base bleibt aus Chloroform als schwer krystallisirbares Oel zurück. Die Krystalle derselben stellen hygroskopische, bei 93,5 bis 98,5° C. schmelzende Prismen dar; Homatropin verhält sich gegen Reagentien wie die anderen Mydriatica. Bei der Vitali'schen Reaction liefert es ein Violett, welches etwas weniger beständig ist als das durch Atropin erzeugte. Auch das Homatropin hat als bromwasserstoffsäures Salz Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch gefunden.

Wird bei einer forensischen Untersuchung ein pupillenerweiterndes Alkaloid aufgefunden, so dürfte in der Regel die weitere Frage, ob Atropin oder eins der anderen besprochenen Alkaloide vorliege, chemisch nicht lösbar sein, Mangels unterscheidender Reactionen, die sich mit kleinen Mengen der Verbindungen anstellen lassen.

C o c a i n.

Diese Base ist der wirksame Bestandtheil der von jeher in Südamerika als Genuss- und Heilmittel angewandten Cocablätter, von *Erythroxylon Coca*. Sie findet als örtliches Anaestheticum seit einiger Zeit medicinische Anwendung; ihre missbräuchliche Benutzung erzeugt

¹⁾ Die von Ladenburg als Hyoscin bezeichnete, mit dem Atropin und Hyoscyamin isomere Base scheint nicht zu existiren. E. Schmidt konnte sie weder aus Hyoscyaminsämen, noch aus Scopaliawurzel isoliren. Das Hyoscin Ladenburgs wird unreines Scopolamin gewesen sein. Das von Merck bezogene Hyoscin stellte gleich seinem Scopolamin eine terpenähnliche Masse dar. Beide Präparate unterschieden sich reactionell nicht, wie die aus derselben Quelle entnommenen, äusserlich wiederum ähnlichen bromwasserstoffsäuren Salze der beiden Basen.

chronische, dem Morphinismus vergleichbare Vergiftungserscheinungen (Cocaïnismus).

Cocaïn stellt farblose, grosse, alkalisch reagirende Prismen dar, die bei 98° schmelzen, bitterlich schmecken und die Zungennerven vorübergehend betäuben. Sie lösen sich in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht. Von den Salzen der Base hat namentlich das salzsaure medicinische Verwerthung gefunden. Seine nicht zu verdünnte Lösung giebt mit Alkalien einen Niederschlag der freien Base, die aus der alkalischen Flüssigkeit leicht von Aether, Petroleumäther, Benzol und Chloroform aufgenommen wird.

Mit den allgemeinen Alkaloidreagentien giebt das Cocaïn noch in stark verdünnter Lösung Niederschläge, namentlich mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Quecksilberjodidjodkalium, demnächst mit Goldchlorid, Wismuthjodidjodkalium u. a. m.

Die Farbenreactionen des Cocaïns lassen leider zu wünschen übrig.

Fügt man 2 bis 3 Tropfen einer 5procentigen Lösung von Palladiumchlorür zu dem Gemische einiger Tropfen Cocaïnlösung mit einigen Cubikcentimetern Chlorwasser, so entsteht ein schön zinnrother Niederschlag, der sich nicht in Alkohol und Aether, aber in Natriumthiosulfat löst (Geithner).

Fünfprocentige Chromsäurelösung, tropfenweise zu einer Lösung von salzsaurem Cocaïn gesetzt, giebt einen deutlichen, sich allerdings sofort wieder lösenden Niederschlag, der aber nach einiger Zeit, schneller nach Zusatz von concentrirter Salzsäure, als krystallinisches, orangefarbenes Cocaïnchromat wiederkehrt. Erwärmt man die erstere Mischung vor dem Zusatz von Salzsäure, so färbt sie sich grün und entwickelt Dämpfe von Benzoësäure (Mezger, Schaerges).

Wird eine concentrirte, wässrige Lösung des salzsauren Cocaïns tropfenweise mit Kaliumpermanganat (1:100) versetzt, so entstehen violette kleine Krystalle des Permanganates der Base. Noch in einer Lösung von 1:1000 soll der violettrothe Niederschlag zum Vorschein kommen¹⁾.

Erwärmt man einige Krystalle von Cocaïn in einem Reagensgläschen mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sie sich farblos und entwickeln Dämpfe von Benzoësäure, die sich an den oberen kalten Wandungen des Röhrchens zu einem Sublimate verdichten. Dabei tritt ein eigenthümlicher, angenehmer Geruch auf, aber verschieden von dem, den unter ähnlichen Bedingungen das Atropin giebt (Methylbenzoat?).

Zur unzweifelhaften Erkennung des Cocaïns wird man sich des physiologischen Versuchs bedienen müssen, des Nachweises der eigenthümlichen Anaesthesie, welche es auf einzelne Körpertheile ausübt. Es wirkt auch häufig pupillenerweiternd auf das Auge, ist aber chemisch so unterschieden von dem Atropin und den anderen eigentlichen Mydriaticis, dass Verwechselungen mit diesen kaum denkbar sind.

¹⁾ In unreinen Cocaïnsalzlösungen scheidet sich häufig schwarzes Manganhyperoxydhydrat aus.

C o l c h i c i n.

Das Colchicin ist der giftige, alkaloidische Bestandtheil der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*). Das Colchicin des Handels bildet eine gelblich weisse oder gelbe, amorphe, pulverige Masse, die nicht krystallisirt erhalten werden kann, am Lichte sich dunkler färbt, anhaltend bitter schmeckt und bei 145° C. schmilzt. Es löst sich schon in kaltem Wasser sehr leicht; sehr kleine Mengen färben verhältnissmässig grosse Mengen Wasser schön gelb; durch Zusatz starker Mineralsäuren wird die Färbung intensiver. Es ist auch in Weingeist, Benzol und Chloroform leicht löslich, aber nicht sehr löslich in Aether, fast unlöslich in Petroleumäther. Beim Verdunsten seiner Lösungen bleibt ein gelber, amorpher Rückstand.

Verdünnte Säuren lösen das Colchicin, wie Wasser, mit gelber Farbe. Den Lösungen, auch wenn sie sauer reagiren, wird, abweichend von der überwiegenden Mehrzahl der Alkaloide, durch Schütteln mit Aether, noch leichter durch Chloroform, nicht aber durch Benzol oder Petroleumäther, das Colchicin entzogen. Auch Amylalkohol entzieht es schon seiner sauren Lösung. Wahrscheinlich ist es eine so schwache Base, dass es, wenigstens in Lösungen, nicht von Säuren gebunden wird. Es geht auch aus alkalischen Lösungen in Aether u. s. w., aber in geringerer Menge als aus sauren Lösungen über¹⁾. Petroleumäther nimmt es weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung auf.

Die Reinigung des aus den genannten Lösungsmitteln zurückgebliebenen Alkaloids lässt sich leicht so bewirken, dass man es in Wasser aufnimmt, durch Gerbsäure fällt, den Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch feuchtes Bleioxyd zerlegt und die Masse dann von Neuem mit Alkohol oder mit Aether oder Chloroform auszieht (Dannenberg).

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien sind namentlich Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid und Goldchlorid durch Empfindlichkeit gegen Colchicinlösungen ausgezeichnet; Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid u. a. m. rufen erst in concentrirten Lösungen Fällungen hervor.

Giesst man auf Colchicin in einem Porzellanschälchen ein Paar Tropfen sehr concentrirter Salpetersäure (von mindestens 1,4 bis 1,38 spec. Gewicht), so zeigt sich eine eigenthümliche violette Färbung. Die Färbung ist nicht eben schön; sie wird bald und beim Umrühren braunroth. Bei sehr kleinen Mengen des Alkaloids (noch bei $\frac{1}{3}$ mg) zeigt

¹⁾ Es hat uns nie gelingen wollen, die saure oder alkalische Lösung durch Behandeln mit Aether vollständig von dem Alkaloide zu befreien. Hat man die saure Lösung noch so oft mit Aether geschüttelt und macht man sie dann alkalisch, so wird sie tiefer gelb und giebt ein Aether Colchicin ab. Was aus der sauren und was aus der alkalischen Lösung in Aether übergeht, verhält sich gleich. Digitalin verhält sich ähnlich (siehe unten).

sich die Färbung am charakteristischsten, wenn man die Tropfen Salpetersäure vom Rande des Schälchens auffliessen lässt und nicht umrührt. Bei höchst concentrirter Säure (Hydrat) ist die Färbung blau violett. Wendet man Salpetersäure an, die nicht sehr concentrirt ist, so löst sich das Colchicin darin mit gelber Farbe; lässt man dann concentrirte Schwefelsäure vom Rande des Schälchens in die gelbe Lösung fliessen, so kommt um die Säure herum eine schwache, aber rein violette Färbung vorübergehend zum Vorschein. Verdünnt man die durch Aufgiessen von concentrirter Salpetersäure erhaltene braun-violette Flüssigkeit mit Wasser, so wird sie hellgelb, und macht man sie hierauf mit Alkalilauge alkalisch, so stellt sich eine prächtig orange gelbe oder orangerothe Färbung ein (Kubel). Die kleinsten Mengen des Alkaloids sind so mit grösster Sicherheit zu erkennen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Colchicin mit intensiv gelber Farbe auf; auf Zusatz einer sehr geringen Menge von Salpetersäure färbt sich die Lösung braun-violett, dann violett und schliesslich durch Violett-Braun wieder gelb.

Kocht man die Lösung des Colchicins in rauchender Salzsäure mit einigen Tropfen Eisenchlorid stark, so erhält man beim Erkalten eine schwarzgraue, trübe Flüssigkeit. Diese wird beim Verdünnen mit Wasser olivengrün und giebt beim Schütteln mit Chloroform an dieses einen granatrothen oder gelbbraunen Farbstoff ab.

Chlorwasser bringt in der wässrigen Lösung des Colchicins einen gelben Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit orange gelber Farbe auflöst.

Gegen Fäulniss thierischer Substanz, wie auch gegen saure Gährung ist das Colchicin, wenigstens bis zu drei Monaten, widerstandsfähig (Dannenberg).

Unter gleichen Bedingungen wie das Colchicin lässt sich dem zur Extractconsistenz eingedampften normalen Biere durch Aether u. s. w. ein alkaloidischer Stoff entziehen, der auch insofern dem Colchicin gleicht, als seine Lösung durch Gerbsäure, Jodjodkalium, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure gefällt wird. Er unterscheidet sich jedoch von dem Colchicin wesentlich dadurch, dass er nicht giftig ist und mit concentrirter Salpetersäure keine violett-blaue, sondern nur eine rosenrothe Färbung liefert, sowie dadurch, dass diese nach seiner Reinigung, durch Ueberführung in Tannat und Regenerirung aus demselben, ausbleibt (Dannenberg).

C u r a r i n.

Das Curarin ist in dem Pfeilgift, dem Curare (*Urari*), enthalten, einer schwarzen extractartigen Masse, welche von den Indianern in Spanisch-Guayana und Nordbrasilien aus der Rinde verschiedener Strychnosarten bereitet wird. Die Curaresarten verschiedener Herkunft zeigen hinsichtlich Qualität wie Wirkung grosse Verschiedenheiten. Die Zusammensetzung des Alkaloids, ebenso seine Eigen-

schaften sind noch nicht genau bekannt. An der Luft zersetzt es sich schnell, indem es in eine braune, klebrige Masse übergeht. Es bildet nach Preyer vierseitige, farblose Prismen, ist sehr hygroskopisch, besitzt einen intensiv bitteren Geschmack und löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Aether und in Benzol, nur wenig in Amylalkohol und Chloroform. Mit Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure giebt es krystallisirbare Salze. Das Chromsäuresalz ist schwer löslich. Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol nehmen das Alkaloid weder aus alkalischer noch aus saurer wässriger Lösung auf. Dieses Verhalten des Curarins gewährt ein Mittel zur Trennung desselben von den übrigen Alkaloiden, einige wenige, z. B. Narcein, ausgenommen. Carbonsäure nimmt das Alkaloid sowohl aus neutraler, als auch aus saurer Lösung auf (Salomon).

Das Verhalten der Curarinlösung gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, welche in der Mehrzahl noch in sehr verdünnter Lösung das Alkaloid fällen, bietet nichts Charakteristisches dar.

Concentrirte Schwefelsäure löst Curarin mit blavioletter Farbe, die Lösung wird sehr allmählich schmutzig roth, dann nach einigen Stunden rosenroth. Die Reaction soll noch mit 0,00006 g sehr schön eintreten. Löst man eine kleine Menge des Alkaloids in 2 bis 3 ccm sehr verdünnter Säure (1:50), und lässt man diese bei ungefähr 40° C. abdunsten, so nimmt die Lösung ebenfalls eine schön rothe, 1 bis 2 Stunden sichtbar bleibende Färbung an. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure löst Anfangs violett-bräunlich, später rein violett; concentrirte Salpetersäure löst purpurroth (Dragendorff).

Giebt man zu der Lösung des Alkaloids in concentrirter Schwefelsäure ein Körnchen rothes chromsaures Kalium, und bewegt man dieses in der Lösung hin und her, so kommt, wie bei dem Strychnin unter denselben Umständen, eine schön blaue Färbung zum Vorschein. Während beim Strychnin diese Färbung wenig beständig ist, bald ins Violette, dann ins Rothe übergeht und vollkommen verschwindet, erfolgt dieser Uebergang bei dem Curarin viel allmählicher, und es kann bei diesem die rothe Färbung Stunden, ja Tage hindurch bestehen bleiben (Dragendorff). Da sich ausserdem das Strychnin an einer anderen Stelle findet, als das Curarin, so ist eine Verwechslung beider Alkaloide nicht möglich¹⁾. Dazu kommt, dass Strychnin durch Schwefelsäure allein nicht gefärbt und auch von Salpetersäure ohne Färbung aufgenommen wird.

Besonders charakteristisch für Curarin ist sein physiologisches Verhalten. Sehr kleine Mengen desselben, in Lösung Fröschen subcutan

¹⁾ Curarin hat beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden, wird z. B. als Antidot bei Strychninvergiftungen angewandt. Das von Merck bezogene *Curarinum sulfuricum*, ein mikrokrySTALLINISCHES, hellockergelbes Pulver, gab die Curarinreactionen nicht eben schön.

beigebracht, lassen die Athembewegungen und alle willkürlichen Bewegungen des Rumpfes und der Glieder aufhören, während die Pulsationen des Herzens, auch die peristaltischen Bewegungen des Darmes und die Reactionsfähigkeit der Muskeln gegen elektrische Reize fort dauern. Die Pupillen zeigen sich bei curarirten Thieren regelmässig erweitert.

Delphinin.

Das in den Handel als Delphinin gebrachte Alkaloid ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge verschiedener, in den Stephanskörnern, den Samen von *Delphinium Staphisagria*, vorkommenden giftigen Basen, namentlich des Delphinin im engeren Sinne, des Staphisagrins, Delphisin und Delphinoidin, und zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften der als Delphinoidin bezeichneten Verbindung¹⁾. Das von Merck bezogene Präparat stellt ein weisses oder gelblich weisses, amorphes, unter dem Mikroskope betrachtet, mit wenigen undeutlichen Krystallen untermischtes Pulver dar, welches bei etwa 90° C. sich zusammenballt und bei höherer Temperatur zu einer bräunlichen, harzigen Masse erweicht, sich sehr wenig in Wasser, sehr leicht in Aether, in jedem Verhältnisse in Alkohol auflöst. Auch in Chloroform und Benzol ist es löslich. Die alkoholische Lösung schmeckt zunächst rein bitter, ruft aber nach einiger Zeit auf der Zunge das Gefühl von Kälte und Vertaubung hervor, welches lange anhält. Das Delphinin geht schon aus saurer oder neutraler Lösung in Benzol, nicht aber in Aether und Petroleumäther über; auch Chloroform entzieht es, aber nicht so reichlich wie Benzol, seiner sauren Lösung. Das Verhalten der Lösungen seiner Salze (Lösung in Säuren) gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien bietet nichts Besonderes dar.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich Anfangs mit dunkelbrauner, allmählich in tiefes Rothbraun übergehender Farbe. Fügt man zu der hellbraunen, nur sehr wenig des Alkaloids enthaltenden Lösung in Schwefelsäure mittelst eines Glasstäbchens ein wenig Bromwasser und rührt um, so kommt eine violette, allmählich kirsch- und blutroth werdende Färbung zum Vorschein, die der sehr gleicht, welche Digitalin unter denselben Verhältnissen veranlasst. Auch darin gleicht es dem Digitalin, dass es lähmend auf die Herzthätigkeit einwirkt.

Fröhde's Reagens²⁾ löst das Alkaloid sogleich mit dunkelbrauner, schnell in Blutroth und später in ein schmutziges Roth übergehender Farbe.

Vertheilt man ein Körnchen gepulverten Delphinins möglichst in einem Tropfen sehr dicken Zuckersyrups und vermischt diesen dann

¹⁾ Vergiftungen mit den Basen der Stephanskörner scheinen beim Menschen noch nicht vorgekommen zu sein.

²⁾ Zur Darstellung desselben löst man 0,1 g Natriummolybdänat in 10 cem concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung ist wenig haltbar, ist deshalb stets frisch zu bereiten.

mit einem Tropfen Schwefelsäure, so tritt eine braune, schnell in Grün übergehende Färbung ein.

Diese Farbenreactionen kommen nicht dem eigentlichen Delphinin zu, wie man früher irrthümlich annahm, sondern wesentlich nur dem amorphen Delphinoidin. Das reine Delphinin bildet rhombische, mitunter zolllange, bei 191 bis 192° C. schmelzende Krystalle, die sich in concentrirter Schwefelsäure ohne deutliche Färbung auflösen, auch mit Fröhde's Reagens keine charakteristischen Farbenercheinungen hervorrufen. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Aconitin, dessen Nachweis sich auch nur wesentlich auf Reactionen seiner Beimengungen stützt.

Bemerkenswerth ist noch, dass die Delphiniumalkaloide gegen starke Säuren und Basen empfindlich sind. Man thut deshalb gut, dieselben bei der Stas-Otto'schen Methode zur Ueberführung in den Aether durch Natriumbicarbonat aus der weinsauren Flüssigkeit frei zu machen.

E m e t i n.

Das Emetin ist der brechenerregende Bestandtheil der verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten der Brechwurzel (*Radix Ipecacuanhae*), wie der aus dieser dargestellten pharmaceutischen Präparate (z. B. Dover'sche Pulver (mit Zusatz von Opium!), *Sir. Ipecacuanhae*, *Vinum Ipecacuanhae*). Wegen der häufigen Anwendung derselben als Medicamente (z. B. bei vermutheten Vergiftungen, als Brechmittel) kann man bei gerichtlichen Untersuchungen auf Emetin stossen, welches übrigens höchstens bis zu etwa 1,5 Proc. in der Droge enthalten ist.

Das reine Emetin soll nach Podwyssotzki in feinen, weissen, bei 62 bis 63° C. schmelzenden Blättchen krystallisiren. Das im Handel vorkommende Präparat stellt ein gelblich weisses, selbst unter dem Mikroskope nicht deutlich krystallinisches Pulver dar, das zwischen 62 und 67° schmilzt und stark elektrisch ist. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht, weit weniger in Benzol löslich, schmeckt bitter, kratzend, reagirt alkalisch und färbt sich am Lichte gelb. Es geht nur aus alkalischer Lösung in Aether, Petroleumäther u. s. w. ein.

Das Verhalten der Lösungen der Emetinsalze, die, abgesehen von dem salpetersauren und gerbsauren Salze, in Wasser leicht löslich sind und auch meistens nicht leicht krystallisiren, gegen die in der Mehrzahl noch in starker Verdünnung fällenden allgemeinen Alkaloidreagentien bietet nichts Charakteristisches dar. Concentrirte Schwefelsäure löst das reine Emetin ohne Färbung auf, das käufliche schmutzig gelbgrün. Fröhde's Reagens färbt jenes tief chokoladenbraun; fügt man schnell zu dem Gemisch eine sehr geringe Menge concentrirter Salzsäure, so tritt sofort eine tief blaue, bald in Grün übergehende Färbung ein. Das aus Ipecacuanhapräparaten abgeschiedene Emetin färbt sich mit

Fröhde's Reagens schnell roth, dann braungrün (Podwysstzki). Erdmann's Reagens¹⁾ löst grün, dann gelb.

Zur weiteren Constatirung des Alkaloids bei toxikologischen Untersuchungen muss man zum physiologischen Experiment seine Zuflucht nehmen. Es wirkt, wie gesagt, brechenenerregend. Man benutze, je nach der zu Gebote stehenden Menge, grössere oder kleinere Thiere. Bei subcutaner Einspritzung einer wässerigen Lösung von 2 mg Emetin treten nach Dragendorff bei einem Frosche die toxischen Erscheinungen noch deutlich ein. Veratrin wirkt ebenfalls heftig brechenenerregend, ist aber von dem Emetin durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure bestimmt unterschieden.

M o r p h i n.

Das Morphin ist nach Menge wie nach therapeutischer Bedeutung das hervorragendste der zahlreichen Alkaloide des Opiums. Fälle acuter Morphinvergiftung gehören zu den Seltenheiten. Die häufige Anwendung des Alkaloids²⁾, in der Regel zunächst durch ein Leiden bedingt, für welches dasselbe Linderung verschafft, artet schliesslich zu einem förmlichen Laster (Morphinismus) aus und erzeugt jene so häufige Form der chronischen Morphinvergiftung, die zu einer völligen Zerrüttung von Körper und Geist führt. Die Base tritt in farblosen, glänzenden Nadeln oder kurzen rhombischen Prismen oder als krystallinisches Pulver auf. Sie ist in Wasser wenig löslich, weit mehr löslich in kaltem, sehr löslich in heissem Weingeist. Von reinem Aether und Benzol wird sie in krystallinischem oder krystallisirtem Zustande nicht aufgenommen; im amorphen, frisch gefällten Zustande wird sie in geringer Menge davon gelöst; Amylalkohol, auch Chloroform sowie Essigäther lösen sie reichlich. Aus ihren Salzlösungen wird sie durch Ammoniak und kohlenstoffsaures Natrium, Anfangs amorph, bald krystallinisch werdend, gefällt. Aetzende Alkalien im Ueberschuss, z. B. Natronlauge, lösen sie reichlich auf. Aus diesen Lösungen wird sie durch Zusatz von Chlorammonium wieder abgeschieden. Auch in concentrirtem, wässrigem Ammoniak ist das Morphin reichlich löslich. Seinen alkalischen Lösungen wird es durch Schütteln mit Aether, Petroleumäther und Benzol nicht entzogen, wohl aber durch Amylalkohol und auch durch Chloroform. Die Morphinsalze sind in Weingeist löslich

¹⁾ Man löst 6 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. 1,25) in 100 ccm Wasser und fügt von dieser Lösung 10 Tropfen zu je 20 g reiner, concentrirter Schwefelsäure. Das Emetin, welches ich aus dem undeutlich krystallinischen salzsauren Salz von Merck (seinem *Emetinum hydrochloricum cryst.*) isolirte, löste sich in concentrirter Schwefelsäure fast farblos. Fröhde's Reagens nahm es mit schmutzig gelbgrüner, mitunter stellenweise blauer Farbe auf, die Lösung wurde auf Zusatz einer geringen Menge concentrirter Salzsäure blaugrün. Das Cephaëlinum (Paul) von Merck gab ähnliche Reactionen.

²⁾ Meistens in Form subcutaner Einspritzungen.

und von sehr bitterem Geschmack. Salzsaures Morphin krystallisirt leicht in zarten, weissen, seidenglänzenden Nadeln und ist nicht leicht löslich in Wasser; essigsäures Morphin ist darin, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure, sehr leicht löslich.

Die wichtigsten Reactionen des Morphins sind die folgenden.

Trägt man Morphin in concentrirte Salpetersäure ein, so färbt sich diese blutroth. Die Farbe geht allmählich in Gelb über. Die gelb gewordene Lösung erleidet weder durch Zinnchlorür noch durch Schwefelammonium eine Violett färbung (Unterschied vom Brucin).

Concentrirte Schwefelsäure löst Morphin ohne merkbare Färbung; erwärmt man die Lösung in einem Schälchen eine halbe Stunde auf 100°C . oder einige Augenblicke auf 150°C ., wobei sie kaum mehr als einen schwachen Stich ins Röthliche annimmt, und bringt man nach dem Erkalten sehr wenig Salpetersäure mittelst eines Glasstabes hinzu oder ein kleines Körnchen Salpeter oder Kaliumchlorat, so entsteht eine prächtig blau- bis rothviolette Färbung, die bald in ein dunkles Blutroth übergeht und dann allmählich verblasst. Noch besser gelingt die Reaction, welche auf der Ueberführung des Morphins in Apomorphin unter der Einwirkung der Schwefelsäure beruht, wenn man letztere 24 Stunden kalt wirken lässt¹⁾ und dann eine Spur Salpetersäure hinzufügt. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr gross, sie erreicht erst ihre Grenze bei $\frac{5}{100}$ mg; $\frac{1}{100}$ mg Morphin giebt noch eine deutliche Rosafärbung; $\frac{1}{50}$ mg färbt noch blutroth (Husemann). — Verdünnt man die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung des Alkaloids in Schwefelsäure, event. nach dem Erkalten, mit etwas Wasser, so nimmt sie auf Zusatz eines Körnchens rothen chromsauren Kaliums eine intensiv röthlichbraune (mahagonibraune) Färbung an (J. Otto).

Wird die Lösung einer kleinen Menge Morphin in 1 bis 1,5 ccm rauchender Salzsäure, nach Zusatz von wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, im Wasserbade bei 100°C . eingedunstet, so färbt sie sich purpurroth²⁾; fügt man nach dem Verdampfen der Salzsäure abermals eine geringe Menge derselben, hierauf eine Lösung von saurem kohlen-saurem Natrium bis zur Herstellung einer neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit³⁾ und schliesslich eine kleine Menge einer alkoholischen Lösung von Jod hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv smaragdgrün; schüttelt man sie nunmehr kräftig mit Aether, so lagert sich dieser in der Ruhe prächtig purpurroth auf (Pellagri). Die Reinheit der grünen Färbung ist durchaus abhängig von der Menge der

1) Man lasse die Mischung, um sie vor der Feuchtigkeit der Luft zu schützen, im Exsiccator stehen.

2) Diese Färbung ist selbst bei Gegenwart von fremden, sich unter der Einwirkung der Säuren bräunenden Substanzen noch deutlich zu erkennen.

3) Dabei soll sich die Flüssigkeit kirschroth färben, was nach meinen Erfahrungen nicht oder höchstens in sehr schwachem Grade der Fall ist.

Jodlösung; man setze diese allmählich und in sehr kleinen Mengen, etwa mittelst eines dünnen Glasstabes, zu der Flüssigkeit. Ein Uebermaass des Reagens erzeugt eine Missfarbe oder färbt braun. — Diese empfindliche Reaction beruht wiederum auf der Bildung von Apomorphin, welches in der That dieselben Farbenercheinungen zeigt. Auch Codein giebt die Reaction, kann aber durch Aether leicht von Morphin getrennt werden.

Trägt man eine Mischung aus Morphin oder Morphinsalz und Rohrzucker (etwa 1:4) in concentrirte Schwefelsäure ein, so wird diese dunkelroth. Enthält die Mischung 1 mg Morphin, so ist die Farbe der Reaction weinroth, bei einer Mischung mit $\frac{1}{10}$ mg noch deutlich rosenroth und bei einer solchen mit $\frac{1}{100}$ mg kaum noch wahrnehmbar. Auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser bringt aber auch diese Mischung nach einigen Minuten noch eine rosenrothe Färbung hervor (Schneider, Weppen).

Aus einer Lösung von Jodsäure machen Morphin und Morphinsalze Jod frei, das die Lösung gelblich oder bräunlich färbt, sich auch durch den Geruch zu erkennen giebt, am besten aber durch die Färbung nachzuweisen ist, welche es dem Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister ertheilt (Serullas-Lefort). Man giebt Wasser und mehrere Tropfen Schwefelkohlenstoff (farblosen) in ein Glasröhrchen, setzt ein wenig Jodsäure zu und schüttelt. Der Schwefelkohlenstoff muss ungefärbt bleiben. Nach Zusatz von Morphin oder einem Morphinsalze und erneutem Schütteln lagert sich der Schwefelkohlenstoff roth oder röthlich ab. Anstatt des Schwefelkohlenstoffs kann auch Chloroform genommen werden. Stärkelösung, mit etwas Jodsäure versetzt, wird durch Morphin und dessen Salze blau. Die Jodsäure-Reaction ist für Morphin sehr charakteristisch, vorausgesetzt, dass nicht Apomorphin und andere reducirende Körper vorhanden sind, und sie ist auch sehr empfindlich, namentlich bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Mohr wendet statt der Jodsäure eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von jodsaurem Kalium an¹⁾.

Eine möglichst neutrale Lösung eines Morphinsalzes, am besten eignet sich das salzsaure oder schwefelsaure Salz, wird durch neutrale Eisenchloridlösung (am besten verwendet man eine Lösung von sublimirtem Eisenchlorid²⁾ königsblau gefärbt. Die Reinheit der Färbung ist durch die richtige Menge Eisenchlorid, dessen Lösung sehr verdünnt angewandt werden muss, sowie durch die Menge des vorhandenen Morphinsalzes, welche mindestens $\frac{1}{600}$ der Lösung zu betragen hat, und die Reinheit des Alkaloidsalzes bedingt. Die Färbung zeigt sich

¹⁾ Das Salz muss begreiflich völlig frei von Jodkalium sein. Seine wässerige, mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung darf beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform diese nicht färben.

²⁾ Eventuell neutralisire man eine gewöhnliche Eisenchloridlösung thunlichst mit Natriumcarbonat.

am deutlichsten in einem Porzellanschälchen und hält sich unter günstigen Bedingungen ziemlich lange, sonst geht sie bald in schmutziges Grün und Braun über. Mohr empfiehlt, in die Morphinsalzlösung einen kleinen Krystall von Eisenammonalaun (schwefelsaures Eisenoxydammon) hineinzubringen. Die Reaction ist sehr charakteristisch, weil kein anderes Alkaloid sie hervorruft.

Uebergiesst man eine Spur trocknen Morphins oder trocknen Morphinsalzes mit einer Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure (Fröhde's Reagens¹⁾), so färbt sich diese nach einiger Zeit, in Folge der Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxyd, prachtvoll violett. Die Farbe geht später in Blau, dann in ein schmutziges Grün über und verschwindet zuletzt bis auf ein schwaches Röthlich; auf Zusatz von Wasser wird sie augenblicklich zerstört (Fröhde). Die Reaction ist noch empfindlicher, als die Husemann'sche. Sie gestattet nach Dragendorff noch die deutliche Erkennung von $\frac{1}{200}$ mg Morphin. Aber sie ist nicht so charakteristisch wie die Husemann'sche Reaction, da auch andere Alkaloide, z. B. Papaverin, sowie verschiedene Glycoside und färbende organische Stoffe unter Mitwirkung der Schwefelsäure die Molybdänsäure reduciren und die Blaufärbung verursachen.

Erhitzt man Morphin oder ein Morphinsalz in einem Schälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade 10 bis 15 Minuten, fügt dann einen sehr kleinen Krystall von Eisenvitriol hinzu, zerdrückt und verrührt ihn mittelst eines Glasstabes in der Flüssigkeit, erhitzt diese noch eine Minute lang, giesst sie dann vorsichtig in 2 bis 3 ccm concentrirter Ammoniakflüssigkeit, welche sich in einem weissen Porzellanschälchen befinden, so sinkt die Morphinslösung vermöge ihres grösseren specifischen Gewichtes zu Boden, und es bildet sich zwischen den beiden Flüssigkeiten eine rothe Färbung, welche am Rande in Violett übergeht, während die Ammoniakflüssigkeit eine reinblaue Färbung annimmt. Mischt man beide Flüssigkeiten, so bleibt nur die blaue Farbe. Bei sehr geringen Mengen Morphin erhält man nur die blaue Färbung. Bei Anwendung von $\frac{6}{10}$ mg soll diese noch sehr deutlich hervortreten (Jorissen).

Die blaue Lösung von Kupferoxydammon, welche man durch Zusatz von so viel Ammoniakflüssigkeit zu einer Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 10 Thln. Wasser, als zur Beseitigung des Anfangs entstehenden Niederschlages erforderlich ist, erhält, wird durch Morphinsalze smaragdgrün gefärbt. Wenn beim Zutropfen des Reagens zu der Morphinsalzlösung eine bleibende Trübung entsteht, so muss dem Reagens noch ein wenig Ammoniak zugefügt werden. Auch ist zu beachten, dass ein Ueberschuss desselben der Reaction hinderlich ist, wie andererseits

¹⁾ Die Farbenercheinungen treten dann namentlich sehr intensiv und beständig auf, wenn das Reagens in je 1 ccm der Säure 0,05 g des Molybdänates enthält.

eine zu geringe Menge des Reagens nur ein gelbliches Grün hervorruft. Die Reaction soll für Morphin ganz charakteristisch sein (Lindow).

Fügt man zu einer mit wenig Eisenchlorid vermischten, verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium, Kaliumeisen-cyanid) einen Tropfen der Lösung eines Morphinsalzes, so färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Reduction des rothen Blutlaugensalzes zu gelbem Blutlaugensalz und der Bildung von Berlinerblau blau, oder sie lässt einen blauen Niederschlag fallen.

Erwärmt man eine Lösung von essigsauerm Morphin mit wenigen Tropfen einer ammoniakalischen Lösung von salpetersauerm Silber, so entsteht ein grauer Niederschlag von metallischem Silber. Das Filtrat färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure blutroth (Horsley).

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien sind durch Empfindlichkeit in ihrem Verhalten gegen Morphinlösungen besonders ausgezeichnet: Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium und Goldchlorid. Platinchloridlösung fällt die Lösung der Morphinsalze erst bei längerem Stehen orange-gelb, körnig. Gerbstofflösung bewirkt keine Fällung oder höchstens eine sehr schwache, nach einiger Zeit etwas stärker werdende Trübung.

Apomorphin.

Das Apomorphin, dessen salzsaures Salz in die neuere Medicin als Emeticum Eingang gefunden hat, ist kein natürliches Alkaloid. Es entsteht aus dem Morphin bei Einwirkung wasserentziehender Substanzen, z. B. beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie aus dem Codein beim Erhitzen mit Salzsäure. Im frisch gefällten Zustande ist die Base eine rein weisse amorphe Masse, welche sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol, schwieriger in Benzol auflöst; an der Luft färbt sie sich, vermuthlich unter Sauerstoffaufnahme und namentlich leicht in feuchtem Zustande, schnell grün, wird dabei in Wasser weniger löslich und giebt sodann damit, wie auch mit Alkohol, smaragdgrüne, mit Aether und Benzol purpurrothe, mit Chloroform violette Lösungen. Die ungefärbten wässerigen und alkoholischen Lösungen des reinen Apomorphins nehmen begreiflich an der Luft ebenfalls sehr bald eine grüne Färbung an. Das salzsaure Salz krystallisirt leicht in kleinen weissen oder grünlich weissen, glänzenden Blättchen, die in Wasser und auch in Weingeist löslich sind und sich an feuchter Luft, namentlich bei Lichtzutritt, schnell grün färben. Das bei Berührung mit der Luft entstehende grüne Zersetzungsproduct wird aus der wässerigen Lösung des Salzes von Aether, Benzol und Chloroform mit violetter Farbe aufgenommen. Die aus wässriger Apomorphinsalzlösung durch Kalilauge gefällte Base löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht zu einer Flüssigkeit auf, die sich an der Luft rasch purpurroth

und allmählich schwarz färbt. Der Lösung in Kalilauge lässt sich das Alkaloid nicht durch Aether und Benzol, wohl aber durch Amylalkohol, sowie durch Chloroform, in theilweise verändertem Zustande, entziehen. Die Lösung in Amylalkohol erscheint tief schwarzgrün bis grünschwarz. Auch in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ist Apomorphin löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung nimmt Aether das Alkaloid verhältnissmässig wenig verändert, mit violetter Farbe, auf.

Das Apomorphin giebt begreiflich alle die bei dem Morphin besprochenen Reactionen, welche auf der Bildung von Apomorphin aus dem Morphin beruhen. Löst man z. B. ein Pröbchen Apomorphin oder eines Salzes desselben in kalter concentrirter Schwefelsäure, so wird die Lösung sofort nach ihrer Darstellung durch Zusatz einer Spur Salpetersäure oder eines anderen Oxydationsmittels, wie die Lösung des Morphins in der Säure erst nach längerem Stehen oder nach dem Erhitzen, dunkel blutroth gefärbt. Ebenso giebt das Alkaloid, natürlich ohne vorhergehende Behandlung mit Schwefelsäure und Salzsäure, die von Pellagri angegebene Reaction mit Jod. Von concentrirter Salpetersäure wird das Apomorphin mit tief violettrother Farbe, welche bald in Rothbraun und dann in Braunroth übergeht, gelöst. In Fröhde's Reagens löst sich das Apomorphin mit intensiv grüner Farbe, welche einen Stich ins Violette hat; ist das Alkaloid durch die Einwirkung der Luft verändert, so entsteht eine rein violette Farbe (Obertin). Eisenchlorid färbt die Lösungen des Apomorphins ganz vorübergehend rosenroth, dann violett und endlich schwarz. Auf Lösungen edler Metallsalze wirkt das Alkaloid, wie das Morphin, besonders in der Wärme, reducirend ein; ebenso auf Jodsäure. Der durch Barytwasser in der Lösung eines Apomorphinsalzes Anfangs entstehende weisse Niederschlag färbt sich schnell grünlich, dann bläulich und löst sich bei weiterem, successivem Zusatz des Fällungsmittels mit intensiv blauer Farbe auf, die bald einem Grün und Grüngelb, dann einem Braungelb Platz macht und schliesslich in ein dunkles Braun übergeht (R. O.). Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien ruft in Apomorphinlösungen Fällungen hervor. Goldchlorid fällt purpurroth, Pikrinsäure, selbst in verdünnten Lösungen, gelb.

N a r k o t i n.

Das Narkotin, auf welches man bei einer Vergiftung mit Opium treffen kann, weil es nächst dem Morphin die Hauptmenge der Opiumalkaloide ausmacht — es ist aber weniger giftig als dieses —, krystallisirt sehr leicht in durchsichtigen, perlgänzenden Prismen oder platten Nadeln, welche keine alkalische Reaction und keinen Geschmack besitzen. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich; auch kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf. In kochendem Weingeist löst es sich leicht. Es unterscheidet sich von dem Morphin durch seine

Löslichkeit in Aether und Benzol und Unlöslichkeit in essigsäurehaltigem Wasser¹⁾. Es kann daher sowohl durch Aether und Benzol, als auch durch essigsäurehaltiges Wasser von dem Morphin getrennt werden. Schon aus kleinen Mengen seiner Lösung in Aether oder Benzol schießt es beim Verdunsten derselben in grossen Krystallen an. In Petroleumäther ist es fast unlöslich. Von dem Morphin (auch dem Codein, Thebain und Narcein) ist es ferner dadurch unterschieden, dass es aus seiner sauren Salzlösung durch Chloroform reichlich aufgenommen wird, ein bemerkenswerthes Verhalten, auf welches Dragendorff zuerst aufmerksam gemacht hat, das eine Trennung von den erwähnten Opiumalkaloiden und auch von anderen Alkaloiden ermöglicht.

Die Salze des Narcotins sind meistens unkrystallisirbar, wenig beständig und in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Die wichtigsten Reactionen des Narcotins sind die folgenden.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte Narcotin Anfangs grünlich gelb, die Lösung wird bald gelb, dann röthlich gelb und nach einigen Tagen himbeerfarben (Dragendorff). Verdunstet man (in einem Schälchen) die frisch bereitete Lösung des Alkaloids in verdünnter Schwefelsäure (1:5) sehr allmählich, so wird sie zuerst orangeroth, dann vom Rande aus blauviolett und schliesslich bei der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, schmutzig rothviolett. Unterbricht man das Erhitzen vor dem Eintritt der violetten Färbung, so wird die Lösung in der Kälte langsam zart kirschroth. Die Blaufärbung tritt noch sehr deutlich ein, wenn die Schwefelsäurelösung noch $\frac{1}{2000}$ des Alkaloids enthält; bei geringerem Gehalte entsteht nur ein zartes Carmoisin (Husemann, Dragendorff). Die gleichen Erscheinungen beobachtet man, wenn man die gelbe Lösung von Narcotin in concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erhitzt.

Löst man Narcotin in kalter concentrirter Schwefelsäure, und rührt man nach 1 bis 2 Stunden eine kleine Menge Salpetersäure ein, so kommt eine rothe Färbung zum Vorschein, welche allmählich immer schöner wird (Couverbe). Dieselbe Reaction erhält man beim Auflösen des Alkaloids in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (Erdmann's Mischung²⁾).

Fröhde's Reagens löst grünlich. Nimmt man eine concentrirtere Lösung von molybdänsaurem Natrium (etwa auf 1 ccm Säure 1 cg Molybdänat, concentrirtes Fröhde'sches Reagens), so geht die grüne Färbung bald in ein schönes Kirschroth über (Dragendorff).

Jodsäure wird durch Narkotin nicht reducirt.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid und Jodkalium durch besondere Empfindlichkeit aus.

¹⁾ Vorausgesetzt, dass dieses in je 2 ccm nicht mehr als 3 bis 4 Tropfen Essigsäure enthält.

²⁾ S. o. S. 74.

C o d e ï n .

Das Codeïn, Methilmorphin, ist im Opium enthalten; es krystallisirt aus Aether oder Benzol in kleinen, stark glänzenden, wasserfreien, nadelförmigen Krystallen, aus wässriger Lösung in farblosen, wasserhaltigen, regelmässig gebildeten, durchsichtigen, rhombischen Octaëdern, welche oft von beträchtlicher Grösse sind. Es schmeckt bitter und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Erwärmt man Codeïn mit Wasser, so schmilzt es vor seiner Lösung zu farblosen Oeltropfen. Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol und Chloroform lösen es ebenfalls auf; in Petroleumäther ist es so gut wie unlöslich. Es kann daher vom Morphin durch Aether oder Benzol getrennt werden. Vom Narkotin unterscheidet es sich dadurch, dass es durch Ammoniak aus seinen Salzlösungen nicht gefällt wird. Aus einem Gemenge von Narkotin und Codeïn kann man das Codeïn dadurch isoliren, dass man die Lösung der Alkaloidsalze mit überschüssigem Ammoniak versetzt, vom Narkotin abfiltrirt und das Filtrat mit Aether oder Benzol, welche das Codeïn aufnehmen, schüttelt. In Chloroform geht es aus saurer Salzlösung nicht über. Einer sauren Lösung von Narkotin und Codeïn entzieht Chloroform daher nur das Narkotin. Amylalkohol entzieht es seiner sauren Lösung in nachweisbarer Menge. Die Salze des Codeïns sind meistens gut krystallisirbar und schmecken intensiv bitter.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Codeïn bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf; die Lösung färbt sich nach mehreren Tagen oder sofort beim Erwärmen schwach blau. Erwärmt man Codeïn mit concentrirter Schwefelsäure, welche eine **sehr** geringe Menge Eisenchlorid oder Salpetersäure enthält, so nimmt die Lösung eine tiefblaue Färbung an. Noch dunkler wird die Färbung, wenn man unter sonst gleichen Umständen mit arsensaurem Natrium operirt. Auf Zusatz von Wasser und Alkali wird die Flüssigkeit orange-gelb (Tattersall). Fügt man der auf etwa 150° C. erhitzten Lösung des Alkaloids in Schwefelsäure, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so tritt blutrothe Färbung auf.

In Fröhde's Reagens löst sich Codeïn Anfangs mit gelblicher, alsbald in tiefes Grün und endlich in Königsblau übergehender Färbung auf. Bei gelindem Erwärmen treten die gleichen Farbenercheinungen, jedoch in schnellerer Aufeinanderfolge, ein (Dragendorff).

Löst man Codeïn in concentrirter Schwefelsäure, setzt der Lösung 2 bis 3 Tropfen einer concentrirten Rohrzuckerlösung hinzu und erwärmt gelinde, so färbt sie sich schön purpurroth (Schneider).

Concentrirteste Salpetersäure löst das Codeïn mit braunrother Farbe. — Dampft man eine Lösung des Alkaloids in concentrirter Salzsäure nach Zusatz von etwas Schwefelsäure ein, erhitzt nach der Verflüchtigung der Salzsäure noch eine Zeit lang auf 100 bis 120° C.,

so erhält man, je nach der Menge der angewandten Säure und der Dauer des Erhitzens, eine schmutzig violett oder schmutzig braunroth, selten rein roth gefärbte Flüssigkeit, welche, in verdünnter Salzsäure aufgenommen, nach der Neutralisation mit doppelkohlensaurem Natrium sich gegen Jodtinctur u. s. w. so verhält, wie unter gleichen Bedingungen die aus Morphin bei der Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure resultirende, meistens schön roth gefärbte Flüssigkeit (Pellagri's Reaction, S. 75).

Chlorwasser löst farblos; die Lösung wird durch Ammoniak gelbroth.

Gleich dem Narkotin reducirt Codein Jodsäure nicht (Unterschied vom Morphin).

Die meisten Gruppenreagentien, namentlich Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid und Kaliumquecksilberjodid, fällen die Lösungen des Alkaloids oder seiner Salze noch bei starker Verdünnung.

T h e b a ï n .

Das Thebaïn gehört ebenfalls zu den Opiumalkaloiden. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, silberglänzenden, quadratischen Blättchen. Es ist in Wasser, auch wässrigem Ammoniak so gut wie unlöslich. In Weingeist, Benzol und auch in Chloroform löst es sich dagegen leicht auf. In Aether ist es weniger löslich. Aether, Benzol und Amylalkohol entziehen es seiner alkalischen Salzlösung; Petroleumäther nimmt es aus derselben nur in Spuren auf. Die Salze des Thebaïns sind in Wasser und Weingeist leicht löslich. Sein saures Tartrat ist, gleich dem salzsauren Salze, krystallisirbar und erst in 150 Thln. Wasser von 20° C. löslich, was eine annähernde Trennung des Alkaloids vom Narkotin, welches wie das Thebaïn aus seiner Salzlösung durch Ammoniak abgeschieden wird, aber in wässriger Weinsäure leicht auflöslich ist, ermöglicht (Hesse). Concentrirte Schwefelsäure wird durch Thebaïn sofort schön blutroth gefärbt. Die Lösung wird allmählich gelbroth. — Gegen Fröhde's Reagens verhält sich das Alkaloid ebenso. — Salpetersäurehaltige Schwefelsäure (Erdmann's Mischung) färbt sich mit dem Alkaloid zwischen dunkelroth und orange. — Concentrirte Salpetersäure löst mit gelber Farbe. — Die Lösung in Chlorwasser wird durch Ammoniak intensiv rothbraun gefärbt. — Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid zeigen das Alkaloid noch in sehr verdünnter Lösung an.

N a r c e ï n .

Das Narceïn findet sich in sehr geringer Menge im Opium. Es krystallisirt in meist langen, seidenglänzenden Nadeln oder vierseitigen rhombischen Prismen, die sich in Wasser, Weingeist, Amylalkohol

und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur wenig, viel leichter in der Wärme lösen. Die heiss gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Von wässrigem Ammoniak, Kali- oder Natronlauge wird es leichter als von Wasser gelöst. In Aether, Petroleumäther, auch Benzol ist es unlöslich. Diese Flüssigkeiten nehmen es aus alkalischer Lösung nicht auf, was seine Trennung von denjenigen Opiumalkaloiden (und begreiflich auch anderen Alkaloiden), welche aus alkalischer Lösung von Aether u. s. w. aufgenommen werden, ermöglicht. Durch Amylalkohol wird es sowohl seiner alkalischen als auch seiner sauren Lösung zum Theil entzogen. Ebenso durch Chloroform.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narceïn (0,1 mg) graubraun. Die Lösung färbt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sogleich beim Erhitzen blutroth. — Fröhde's Reagens ruft zunächst eine braungrüne, allmählich in Dunkelolivengrün und nach einiger Zeit in Blutroth übergehende Färbung hervor. Bei gelinder Erwärmung tritt rasch kirschrothe Färbung ein. Erwärmt man eine etwas grössere Menge Narceïn mit concentrirtem Fröhde'schen Reagens (Seite 80) in einem Schälchen bis zum Auftreten der rothen Färbung und lässt sodann erkalten, so nimmt die Lösung vom Rande aus allmählich eine prachtvoll kornblumenblaue, sehr beständige Färbung an.

Erdmann's Mischung sowie concentrirte Salpetersäure lösen das Narceïn sogleich mit stark gelber Farbe; die Lösungen werden bald braungelb, beim Erwärmen dunkelorange.

Uebergiesst man festes Narceïn mit Jodwasser, so färbt es sich ähnlich der Stärke intensiv blau (Dragendorff).

Eine jodhaltige Lösung von Kaliumzinkjodid fällt aus einer Narceïnlösung lange, haarförmige, blaugefärbte Nadeln. Eine Lösung des Alkaloids von 1:1000, welche 0,5 mg desselben enthält, wird durch das Reagens noch stark, eine Lösung von 1:5000, welche 0,1 mg Alkaloid enthält, nur noch schwach gefällt. Enthält das Kaliumzinkjodid kein freies Jod, so ist der entstehende Niederschlag Anfangs weiss, färbt sich aber nach einiger Zeit blau (Dragendorff, Stein).

Eine Lösung von Jod in Jodkalium fällt aus Narceïnlösung einen Anfangs braunen, amorphen, bald krystallinisch und dann heller werdenden Niederschlag.

Eine saure concentrirte Lösung des Narceïns giebt mit einer Lösung von rothem, chromsaurem Kalium nach einiger Zeit einen gelben, deutlich krystallinischen Niederschlag.

Uebergiesst man Narceïn in einem Schälchen mit Chlorwasser und rührt alsdann einige Tropfen Ammoniak ein, so entsteht sofort eine tiefrothe Färbung, welche durch einen Ueberschuss von Ammoniak, wie auch beim Erwärmen, nicht verschwindet.

In höherer Temperatur zersetzt sich das Narceïn unter Entwicklung von nach Häringslake riechenden Dämpfen. Der Rückstand,

welcher bei mässigem Erhitzen bleibt, giebt an Wasser eine Substanz ab, welche durch Eisenchlorid schön blau gefärbt wird (Hesse).

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich durch Empfindlichkeit gegen Narceinlösungen: Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid aus.

P a p a v e r i n .

Das Papaverin ist auch ein Bestandtheil des Opiums; es findet sich in diesem in einer Menge von 0,5 bis 1 Proc. und wird therapeutisch, aber nur in beschränktem Maasse, als schlafbringendes Mittel verwendet. Es krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in weissen Nadeln oder Schüppchen, die in Wasser fast unlöslich sind, sich in Aether und kaltem Weingeist schwierig, leichter in siedendem Weingeist, sowie in Benzol, Amylalkohol und namentlich in Chloroform auflösen. Auch Petroleumäther löst das Alkaloid in der Wärme und scheidet es beim Erkalten krystallinisch ab. Die Salze des Papaverins sind in Wasser meistens schwer löslich, lösen sich aber in Weingeist auf. Aether und Amylalkohol entziehen das Alkaloid seiner alkalischen Lösung leicht, Benzol und siedender Petroleumäther in Spuren; Chloroform nimmt es fast ebenso gut aus saurer, wie aus alkalischer Lösung auf. Auch Amylalkohol entzieht einer sauren Lösung eine bemerkenswerthe Menge des Alkaloids, weit weniger Aether ¹⁾.

Das reine Alkaloid, welches ich vor einigen Jahren von Gehe u. Comp. erhalten habe, verhält sich gegen Reagentien wie folgt.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte mit schwach gelber Farbe ²⁾, die Lösung wird beim Erwärmen dunkelviolet.

¹⁾ Dass das Papaverin schon aus weinsaurer Lösung (auch aus schwefelsaurer) in kleinen Mengen und sehr allmählich in Aether übergeht, darauf habe ich bereits in den Nachträgen zu der 6. Aufl. dieser „Ausmittlung“ auf S. 252 aufmerksam gemacht. Die betreffende Notiz scheint jedoch wenig Beachtung gefunden zu haben. So wurden z. B. bei einem von Reuss angestellten Versuche einer Lösung von 0,1 g des Alkaloids in 20 ccm weinsäurehaltigen Wassers durch Schütteln mit 175 ccm Aether, in Portionen von 100, 50 und 25 ccm angewandt, ungefähr 0,04 g des Alkaloids entzogen. Nach weiterem dreimaligem Schütteln mit je 25 ccm Aether waren kaum mehr als 0,05 g desselben der sauren Lösung entzogen. Das Alkaloid verhält sich demnach nicht unähnlich dem Colchicin, dessen saure Lösung wir durch Behandeln mit Aether nie vollständig von dem Colchicin befreien konnten (S. 69); aus alkalischer Lösung wird jedoch Papaverin, zum Unterschiede von Colchicin, durch Aether leicht und vollständig aufgenommen. Papaverin wird somit zum geringen Theil bereits, wie unten ausführlicher dargelegt werden wird, in die ätherische Ausschüttelung aus der weinsauren Flüssigkeit, die sich bei dem Stas-Otto'schen Verfahren ergibt, eingehen und in deren Verdunstungsrückstand, event. neben Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin, enthalten sein.

²⁾ Ganz reines Papaverin soll sich Anfangs völlig farblos in kalter Schwefelsäure lösen.

Fröhde's Reagens löst in der Kälte mit grüner Farbe, die Lösung färbt sich beim Erwärmen schnell vorübergehend bläulich, dann prachtvoll kirschroth. Concentrirtes Fröhde'sches Reagens löst in der Kälte roth, die Lösung wird rasch grün, beim Erwärmen sodann schön blau und schliesslich kirschroth.

Die Lösung des Papaverins in Chlorwasser färbt sich auf Zusatz von Ammoniak tief rothbraun, nach einiger Zeit fast schwarzbraun.

Jodwasser färbt das Alkaloid dunkelroth, dann vorübergehend ziegelroth und endlich wieder dunkler roth.

Die Reactionen mit den Gruppenreagentien bieten nichts Charakteristisches dar.

Das unreine (rheoadinhaltige?) Papaverin, welches ich von Gehe u. Comp. und von Merck bezogen habe, löste sich in kalter concentrirter Schwefelsäure sofort mit blauvioletter Farbe auf; beim Erwärmen wurde die Farbe noch intensiver. Auch in Fröhde's Reagens löste sich das Alkaloid schon in der Kälte mit violetter Farbe auf. Concentrirtes Fröhde'sches Reagens verhielt sich in der Kälte zunächst wie gegen das reine Alkaloid, d. h. färbte sich roth, dann grün, aber die grüne Färbung ging ohne Erwärmen in eine blaue über und wurde beim Erwärmen nicht in Roth verändert.

Physostigmin.

Das Physostigmin (Eserin) ist der hauptsächlichste giftige Bestandtheil der in der Augenheilkunde angewandten Calabarbohnen, des Samens von *Physostigma venenosum*, und kommt auch in den sogenannten Calinüssen vor. Anfangs wurde dasselbe nur in mehr oder weniger unreinem Zustande, meistens als eine firnissartige, im Exsiccator spröde werdende Masse in den Handel gebracht, jetzt wird auch das reine Alkaloid u. A. von Merck fabricirt und zum Verkauf angeboten. Dieses stellt farblose, anscheinend rhombische Krystalle oder ein undeutlich krystallinisches Pulver dar, das etwa bei 105° C. schmilzt, keinen Geschmack zeigt und sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol und Chloroform, weniger leicht in kaltem Wasser auflöst. Die wässerige, Anfangs farblose Lösung der Base beginnt schon nach sehr kurzer Zeit sich zu röthen und ist nach einigen Stunden tief roth; Licht, Wärme, Säuren, ätzende und kohlen-saure Alkalien befördern den Process; die rothen Lösungen können, vorausgesetzt, dass der Zersetzungsprocess noch nicht zu weit vorgeschritten ist, durch Reductionsmittel, z. B. schweflige Säure, und auch durch Thierkohle wieder entfärbt werden. Scheidet man das Alkaloid durch Natriumbicarbonat aus seinen Salzlösungen ab, so färbt sich die Flüssigkeit erst nach einigen Stunden roth. Bei Versuchen, es zu isoliren, sind demnach thunlichst Licht, Wärme und starke Säuren wie Basen auszuschliessen.

Es geht aus alkalischer Lösung leicht in Aether, Benzol u. s. w. über, nicht aus saurer Lösung. Von den Salzen ist das salicylsaure das beständigste und am leichtesten in krystallisirtem Zustande zu erhalten. In dieser Form wird das Alkaloid vorzugsweise in der Augenheilkunde gebraucht.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich aus durch ihre Empfindlichkeit gegen Physostigmin: Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid und Jodkalium. Platinchlorid fällt schon in einer Verdünnung von 1:250 nicht mehr. Goldchlorid erzeugt einen bläulichen Niederschlag, der sich bald unter Abscheidung von Gold zersetzt.

Concentrirte Salpetersäure löst das Physostigmin mit gelber Farbe; concentrirte Schwefelsäure nimmt es ohne wesentliche Veränderung auf¹⁾. Chlorkalklösung färbt die Lösung des Alkaloids Anfangs röthlich, bei weiterem Zusatz wird die Lösung entfärbt. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung der Base (noch bei einer Verdünnung 1:5000) einen gelblichen Niederschlag.

Sehr charakteristisch für Physostigmin ist seine physiologische Wirkung. Es verkleinert, selbst in sehr verdünnter Lösung auf die Conjunctiva des Auges gebracht, die Pupille bedeutend; 0,01 mg ruft noch Myosis hervor. Am besten eignet sich zu dem Versuche eine Katze.

Pilocarpin.

Das medicinisch in neuerer Zeit viel gebrauchte Alkaloid findet sich neben anderen Basen in den Jaborandiblättern, sowohl den echten (von *Pinocarpus pennatifolius*) wie den unechten (von *Piper reticulatum*), und ist der wirksame, die Schweiss- und Speichelabsonderung befördernde Bestandtheil jener Drogen. Es hat mehrfach (medicinale) Vergiftungen veranlasst. Therapeutische Anwendung finden namentlich sein salzsaures und salpetersaures Salz.

Das Pilocarpin stellt eine halbflüssige, klebrige, nicht flüchtige Masse dar, die alkalisch reagirt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Benzol löst.

Aus saurer Lösung geht das Alkaloid nicht in Aether und Chloroform über, wohl aber leicht aus alkalischer. Besondere, charakteristische Reactionen auf die Base sind kaum bekannt.

Concentrirte Schwefelsäure, Erdmann's und Fröhde's Reagens geben mit Pilocarpin keine bemerkenswerthen Färbungen.

¹⁾ Es wird behauptet, dass Schwefelsäure das Alkaloid mit gelber Farbe, wie Salpetersäure, löse, und dass die Lösung bald olivengrün werde; das Merck'sche Präparat ertheilt concentrirter Schwefelsäure, selbst in grosser Menge dieser zugefügt, höchstens eine bräunlich-gelbe Färbung, die sich weder beim Stehen, noch bei Erwärmung verändert.

Fügt man zu der farblosen Lösung des Alkaloids in concentrirter Schwefelsäure ein Körnchen Kaliumdichromat, so zeigt sich eine bräunlich grüne, allmählich ganz grün werdende, ziemlich beständige Färbung.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien sind besonders empfindlich gegen salzsaure Pilocarpinlösung: Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Wismuthjodidjodkalium.

Strychnin.

Das Strychnin, eines der am heftigsten wirkenden Pflanzengifte, das Starrkrampf (*Tetanus*) erzeugende, der Fäulniss in hohem Grade widerstehende Alkaloid der Brechnüsse (Samen von *Strychnos nuxvomica*) und der St. Ignatiusbohnen (Samen von *Strychnos Ignatii*), welches sich auch in der falschen Angosturarinde (von *Strychnos nuxvomica*), sowie in verschiedenen asiatischen Pfeilgiften findet, krystallisirt in farblosen, glänzenden, vierseitigen, rhombischen Säulen oder tritt als weisses, körnig-krystallinisches Pulver auf. Von Wasser wird es kaum, von käuflichem Aether bemerkbar gelöst; leichter löst es sich in Benzol, am leichtesten in Chloroform; auch Weingeist und Amylalkohol lösen es, namentlich in der Wärme. In absolutem Alkohol und absolutem Aether ist es so gut wie unlöslich.

Die Strychninsalze sind in Weingeist löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Amylalkohol. Mehrere werden von Wasser gelöst, andere sind sehr wenig löslich in Wasser, so chromsaures Strychnin. Salpetersaures Strychnin krystallisirt leicht in langen, feinen Prismen. Von säurehaltigem Wasser werden alle Strychninsalze gelöst; die Lösungen derselben, wie die der freien Base, schmecken ausserordentlich bitter. Der bittere Geschmack einer wässerigen Strychninlösung ist noch in einer Verdünnung von 1:670 000 deutlich wahrnehmbar!

Alkalien und kohlen saure Alkalien scheiden aus den Salzlösungen das Alkaloid ab, welches durch Schütteln mit Aether, Chloroform, Benzol oder Amylalkohol in diese übergeführt werden kann.

Mässig concentrirte Salpetersäure wird durch reines Strychnin gelb gefärbt, von brucinhaltigem roth.

Gerbstofflösung bringt in Lösungen der Strychninsalze eine weisse Fällung hervor. In einer Lösung, welche nur 0,00004 g Strychnin enthält, entsteht durch das Reagens noch eine Trübung.

Pikrinsäure zeigt noch 0,00005 g der Base durch eintretende Trübung an; in gleicher Weise Kaliumquecksilberjodid 0,000006 g, Kaliumwismuthjodid 0,00002 g, Jodjodkalium 0,00002 g des Alkaloids.

Platinchlorid fällt die Lösungen gelb, körnig; Goldchlorid fällt sie röthlich gelb. In Lösungen, welche 0,001 resp. 0,0001 g Strychnin enthalten, entsteht nur noch eine schwache Trübung.

Zweifach chromsaures Kalium bringt einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor (chromsaures Strychnin).

Rhodankalium erzeugt in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren allmählich, einen farblosen krystallinischen Niederschlag.

Roths Blutlaugensalz giebt einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Durch Chlorwasser entsteht eine weisse Fällung, welche von Ammoniak gelöst wird.

Eine Lösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure wird durch rothes chromsaures Kalium Anfangs blau, dann rothviolett gefärbt (J. Otto). Ueberschuss an Chromsäuresalz vernichtet die Reaction und hindert das Eintreten; auch bei Mangel an Chromsäuresalz bleibt die Reaction aus. Man operirt daher auf folgende Weise. Man löst das Strychnin in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, breitet die Lösung über das Porzellan aus und setzt ein Stückchen rothes chromsaures Kalium hinzu. Beim Neigen des Schälchens fliessen dann violette Streifen von dem Salze ab, und schiebt man das Salz mit einem Glasstabe rasch hin und her, so entstehen blaue und violette Streifen (besonders schön, wo die Flüssigkeit auf dem Porzellan eine sehr dünne Schicht bildet), und es gelingt selbst, die ganze Flüssigkeit gefärbt zu erhalten. Die Anwendung des Salzes in fester Form verhindert, dass zu viel davon in die Flüssigkeit gelangt, und operirt man, wie angegeben, so kann es auch nie daran fehlen. Es hängt Alles von dem richtigen Verhältnisse zwischen Strychnin und chromsaurem Kalium ab. Ist mehr als eine Spur Strychnin vorhanden, so nimmt man einige Körnchen groben Pulvers des Chromsäuresalzes und verrührt diese. Wird bei Anstellung der Reaction anstatt der concentrirten Schwefelsäure die Säure etwas verdünnt angewandt (der Formel $H_2SO_4 + 2H_2O$ entsprechend), so gelingt es, noch kleinere Mengen des Alkaloids nachzuweisen, weil die Reaction dann langsamer verläuft. Eine solche verdünntere Säure empfiehlt sich namentlich in dem Falle, wo das etwa aus Organtheilen abgeschiedene Alkaloid noch Spuren fremder Substanzen enthält, welche sich mit concentrirter Säure dunkel färben. Auch ist die verdünntere Säure anzuwenden bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkaloiden, die mit der stärkeren Säure allein oder mit dieser und dem Chromat ebenfalls Färbungen eingehen, wie Morphin, Veratrin, Emetin (Dragendorff).

Chromsaures Strychnin und Strychnineisencyanid (der durch rothes Blutlaugensalz hervorgebrachte Niederschlag) geben, feucht in concentrirte Schwefelsäure gebracht, die Reaction prachtvoll, offenbar deshalb, weil hier Strychnin und oxydirende Substanz in dem geeignetsten Verhältnisse auf einander wirken. Darauf lässt sich ein Verfahren gründen, die Strychnin-Reaction sehr schön zu erhalten. Giebt man zu einer Lösung von salpetersaurem Strychnin in einem Schälchen soviel einer

Lösung von zweifach chromsaurem Kalium mittelst eines Glasstäbchens, dass die Flüssigkeit citrongelb wird, und lässt man sie, gleichviel, ob ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, an einer warmen Stelle Eintrocknen, so zieht sich das überschüssige chromsaure Kalium in die Höhe und bildet im Schälchen einen Ring von kleinen Krystallen, während sich in der Mitte des Schälchens gelbes, pulveriges, chromsaures Strychnin ansammelt. Der Ring von chromsaurem Kalium lässt sich mit dem Finger wegwischen. Befeuchtet man nun das chromsaure Strychnin, so dass es an einem Glasstäbchen haftet, so giebt jede Spur davon die prächtigste Reaction. Man giesst einige Tropfen farblose concentrirte Schwefelsäure in ein Schälchen und zieht das Glasstäbchen, an welchem das chromsaure Strychnin haftet, durch die Säure; es entsteht ein blauer oder violetter Strich. Trocknes chromsaures Strychnin giebt die Reaction in Schwefelsäure, welche mit etwa $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt ist ¹⁾.

Hat man eine ätherische oder alkoholische Strychninlösung in einem Porzellanschälchen verdampft, giesst man in das Schälchen eine, bis zur citrongelben Farbe verdünnte Lösung von zweifach chromsaurem Kalium, und verbreitet man die Lösung, durch Neigen des Schälchens, über den Verdampfrückstand (wenn er nicht sichtbar, über das ganze Schälchen), so verwandelt sich das Strychnin in chromsaures Strychin. Giesst man nach einigen Minuten die Flüssigkeit ab, und spült man das Schälchen mit etwas Wasser nach, so wird der gelbe Abflug von chromsaurem Strychnin sichtbar. Einzelne zurückbleibende Tropfen von Flüssigkeit werden vorsichtig mit Fliesspapier weggenommen. Dieser feuchte Anflug, auf beschriebene Weise in concentrirte Schwefelsäure gebracht, giebt die Reaction, und gießt man in das Schälchen auf einmal mehrere Gramme der Säure, so wird, wenn der Verdampfungsrückstand auch nur 0,5 mg betrug, das ganze Schälchen prächtig blau oder violett. In meinem Laboratorium wird jetzt nur noch auf diese Weise operirt ²⁾.

¹⁾ Darauf aufmerksam gemacht — ich weiss leider nicht mehr von welcher Seite —, dass chromsaures Strychnin im Laufe der Zeit die Fähigkeit, die Schwefelsäure zu bläuen, verliere, habe ich ein Pröbchen des Salzes auf einem Uhrsälchen unter den Exsiccator gestellt und beobachtet. Dasselbe färbte sich sehr langsam, von der Oberfläche aus, grüngrau, und das so veränderte Salz gab die Strychninreaction nicht mehr. Ein Präparat von Strychnineisencyanid, welches 10 Monate trocken aufbewahrt wurde, gab die Reaction noch ebenso prachttvoll, wie unmittelbar nach seiner Darstellung.

²⁾ Um kleine Mengen von Niederschlag zu sammeln, fassbar zu machen, kann man nach J. Otto auf folgende Weise operiren. Hat man aus der Lösung eines Strychninsalzes im Schälchen eine sichtbare Ausscheidung von chromsaurem Strychnin durch chromsaures Kalium erhalten, so kann man zu dem Niederschlag auf folgende Weise gelangen. Man stellt das Schälchen schräg, so dass sich der flüssige Inhalt an der Seite ansammelt. Dann legt man das eine Ende eines Streifens Fliesspapier auf die Oberfläche der Flüssigkeit und lässt das andere, längere Ende über das Schälchen hinaushängen, wofür das Schälchen hoch genug oder an der Kante eines

Anstatt des chromsauren Kaliums sind viele andere oxydirend wirkende Substanzen, so Bleisuperoxyd, Braunstein, rothes Blutlaugensalz, vorgeschlagen worden, sie haben keinen Vorzug oder stehen dem chromsauren Kalium nach. Auch das von Sonnenschein empfohlene Ceroxyduloxyd gestattet nach meinen Erfahrungen nicht, geringere Mengen von Strychnin wie mittelst des Chromsäuresalzes nachzuweisen, nur ist die durch das Ceroxyd hervorgerufene Färbung beständiger als die durch das Chromsäuresalz erzeugte, und sie geht allmählich in eine kirschrothe Färbung über, welche sich dann mehrere Tage unverändert hält¹⁾.

Die Reaction, welche das Strychnin mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt, wird durch Vorhandensein von Morphin gestört, das bekanntlich sehr kräftig desoxydirend wirkt. Nun werden bei einer gerichtlichen Untersuchung beide Alkaloide mit sehr seltenen Ausnahmen nicht neben einander vorkommen²⁾; es ist aber auch leicht, so zu operiren, dass das Strychnin getrennt von dem Morphin erhalten wird. Aether (auch Benzol) nimmt aus einer alkalischen, Morphin und Strychnin enthaltenden Flüssigkeit nur das Strychnin auf. Bei Gegenwart von Brucin wird ebenfalls die Reaction auf Strychnin so lange maskirt, bis alles Brucin höher oxydirt ist, wonach erst die Strychnin-
Reaction eintritt.

Tisches stehen muss. Die Flüssigkeit wird durch das Papier abgehoben, der Niederschlag bleibt im Schälchen.

Sehr schnell filtrirt man auf folgende Weise. Eine etwa 10 cm lange, 3 bis 4 mm weite, an beiden Seiten offene Glasröhre überbindet man an der einen Seite, deren scharfe Kanten durch Erhitzen abgestumpft sind, mittelst eines gewickelten Fadens mit Fliesspapier. Saugt man nun vorsichtig an dem offenen Ende der Röhre, während das andere Ende in die von einem Niederschlage getrübt Flüssigkeit taucht, so geht die klare Flüssigkeit in die Röhre und auf dem Papiere entsteht eine Scheibe des Niederschlags. Selbstverständlich giesst man die Flüssigkeit aus der Röhre, und es leuchtet ein, dass man den Niederschlag, wenn nöthig, auswaschen kann. In unserem Falle erhält man eine gelbe Scheibe von chromsaurem Strychnin; man zerschneidet den Faden, breitet das Papier aus und hat nun Material für viele Versuche, kann auch die getrocknete Scheibe als *Corpus delicti* abliefern. Um sie eventuell für den Versuch zu befeuchten, legt man das Papier auf genässtes Papier. Das Vorhandensein von Papier beeinträchtigt übrigens die Reaction nicht; jedes sichtbare Stückchen Papier, auf welchem sich chromsaures Strychnin befindet, giebt die Reaction.

Hat man in einem Schälchen nur ein Paar Tropfen einer Flüssigkeit, die von chromsaurem Strychnin getrübt ist, so kann man davon mittelst eines Glasstabes wiederholt einen Tropfen an ein und dieselbe Stelle auf Fliesspapier bringen. Der Niederschlag bleibt im Mittelpunkte des Tropfens, die Lösung zieht sich in das Papier. Legt man dann das feuchte Papier auf concentrirte Schwefelsäure, so wird der Mittelpunkt des Tropfens violett.

¹⁾ Nach Dragendorff soll allerdings der Nachweis mittelst der Cerverbindung feiner als mittelst des Chromates sein. Wenn die Lösung des Strychnins in der Säure gefärbt sein sollte, dürfte jedenfalls das Ceroxyd dem an sich stark färbenden Chromat vorzuziehen sein.

²⁾ Ich habe von einem Falle gehört, wo ein Apothekerlehrling sich mit Strychnin und Morphin zugleich vergiftete.

Eine ähnliche Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium, wie das Strychnin, giebt das Curarin. Eine Verwechslung des Strychnins mit Curarin aus diesem Verhalten ist aber nicht möglich, weil das Curarin im üblichen Gange der Untersuchung an einer anderen Stelle als das Strychnin gefunden wird (s. Curarin).

Vermischt man in einem Probirröhrchen eine gesättigte Lösung von Strychnin in Weingeist mit einer weingeistigen Lösung von gelbem Schwefelammonium (Ammoniumpolysulfuret), so scheiden sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit schön glänzende, orangerothe, oft centimeterlange Nadeln einer schwefelhaltigen, in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslichen Verbindung ab (A. W. Hofmann). Die Reaction gelingt nur bei Anwendung einer nicht zu geringen Menge des Alkaloids.

Gewisse Derivate des Strychnins, z. B. Methyl- und Aethylstrychnin, stimmen in der Hauptreaction mit dem Strychnin überein, theilen aber mit diesem die physiologische Wirkung nicht. In zweifelhaften Fällen hat also der physiologische Versuch an Fröschen zu entscheiden, bei denen schon 0,01 mg tetanische Erscheinungen bewirkt. Auch Ptomaine hat man kennen gelernt, die chemisch und physiologisch dem Strychnin mehr oder weniger ähnlich sich verhalten.

B r u c i n .

Das Brucin krystallisirt aus wässerigem Weingeist in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Tafeln, aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung in weissen, glänzenden, federartigen Krystallen und tritt auch als krystallinisches, aus perlgänzenden Blättchen bestehendes Pulver auf. In seinem Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht es im Allgemeinen dem Strychnin, mit dem es in den Strychneen gemeinschaftlich vorkommt¹⁾, wie es denn auch diesem ähnlich, jedoch in etwas schwächerem Maasse, giftig wirkt und der Fäulniss ziemlich langé Widerstand leistet; in Aether und Benzol ist es jedoch viel leichter löslich als das Strychnin. Auch in absolutem Weingeist ist es auflöslich (Merck). Aus einer Lösung von Strychnin und Brucin in Aether oder Benzol scheidet sich beim Verdunsten zuerst das Strychnin und meistens krystallinisch ab, während das Brucin gewöhnlich amorph zurückbleibt. Die Lösungen des Brucins, wie die seiner Salze, schmecken intensiv bitter.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird das Brucin noch in folgenden Verdünnungen durch Trübungen angezeigt: Phosphormolybdänsäure 1 : 5000, Jodjodkalium 1 : 50 000, Kaliumquecksilberjodid 1 : 30 000, Goldchlorid 1 : 2000, Platinchlorid 1 : 1000, Gerbsäure 1 : 2000, Kaliumwismuthjodid 1 : 5000.

¹⁾ In den Brechnüssen kommen beide Alkaloide ungefähr in derselben Menge vor, in den St. Ignatius-Bohnen überwiegt das Strychnin.

Brucin und Brucinsalze färben starke Salpetersäure (1,3 bis 1,4 spec. Gew.) schön scharlachroth bis blutroth; die Farbe wird bald gelbroth, schliesslich, namentlich beim Erwärmen, gelb. Fügt man der gelbgewordenen, concentrirten oder verdünnten Flüssigkeit Zinnchlorür oder auch Schwefelammonium (farbloses!) hinzu, so nimmt sie eine höchst intensive violette Färbung an. Die Reaction gelingt um so besser, je weniger Salpetersäure man anwendet. Hat man ein Gemisch von Strychnin und Brucin, und übergiesst man dieses mit concentrirter Schwefelsäure, welcher etwas concentrirte Salpetersäure hinzugefügt ist, so beobachtet man den Eintritt der für die Gegenwart des Brucins charakteristischen rothen Farbe, welche bald in Gelb übergeht. Fügt man dann der Lösung ein Körnchen rothes chromsaures Kalium hinzu, so wird nunmehr die für das Strychnin charakteristische blaue Färbung hervorgerufen. Bisweilen tritt aber in letzterem Falle nur eine rothviolette Färbung auf. In einem Gemenge gleicher Theile Strychnin und Brucin lässt sich jenes durch Schwefelsäure und Kaliumdichromat direct nicht nachweisen, wohl aber mittelst Schwefelsäure und Kaliumpermanganat. Durch dieses nimmt in der Regel die ganze Lösung die violettblaue Färbung an.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Brucin ohne Färbung auf; setzt man jedoch zu dieser Lösung eine sehr geringe Menge Salpetersäure, so zeigt sich eine blutrothe, bald in Gelb übergehende Zone. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man die Lösung des Brucins in wenig ganz verdünnter Salpetersäure über concentrirte Schwefelsäure schichtet. Die Reaction gestattet noch den Nachweis von 0,02 mg Brucin.

Erwärmt man eine geringe Menge einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, die nur so viel freie Säure enthalten darf, dass sie Brucin nicht, wie Salpetersäure, unter Röthung aufnimmt, mit einer Lösung von Brucin oder eines seiner Salze in einem Porzellanschälchen auf einem mässig geheizten Wasserbade, so nimmt die Anfangs farblose Mischung allmählich vom Rande aus eine schöne Carminfärbung an. Da dieselbe sehr beständig ist, selbst beim Eindunsten der Flüssigkeit nicht verschwindet, so kann man den rothen Verdampfungsrückstand als Belegstück verwenden (Flückiger).

Eine ganz ähnliche Reaction giebt das Brucin mit Chromsäure. Bringt man in die farblose Lösung des Alkaloids in einer Mischung aus 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 9 Vol. Wasser mittelst eines Glasstabes kleine Mengen einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von rothem chromsaurem Kalium, so färbt sich die ganze Flüssigkeit für einige Secunden schön himbeerroth, um dann bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, schneller in der Wärme, in Rothorange und später in Braunorange überzugehen. Lösungen von 1:1000 nehmen sogleich eine tiefrothe Färbung an; ja selbst in einer Verdünnung von 1:10000 ist die Färbung noch deutlich zu beobachten, vorausgesetzt,

dass man einen Ueberschuss von Kaliumbichromat vermeidet (Dragendorff).

Chlorwasser färbt die Lösungen der Brucinsalze schön hellroth; noch schöner tritt die Reaction beim Einleiten von Chlorgas ein, die Flüssigkeit färbt sich dann rosenroth bis blutroth; durch Ammoniak wird die Färbung gelbbraun (Dragendorff).

Liegt ein Gemenge von Strychnin und Brucin vor, was z. B. der Fall sein wird, wenn es sich um eine Vergiftung mit *Nux vomica* oder einem hieraus bereiteten Präparate handelt, und will man die beiden Alkaloide vor der Anstellung der Reactionen von einander trennen, so kann dieses in für den Zweck genügender Weise durch kalten absoluten Alkohol, welcher Brucin weit leichter und schneller als Strychnin löst, geschehen. — Fügt man zu der nicht zu verdünnten wässerigen Salzlösung der beiden Alkaloide Ammoniak bis zum Vorwalten, so scheidet sich nur Strychnin ab. Filtrirt man dieses ab, so kann dem Filtrate das Brucin durch Aether oder Benzol entzogen werden. Auch diese Methode gestattet übrigens keine absolute Trennung.

Am besten gelingt nach meiner Erfahrung eine für den vorliegenden Zweck hinreichend genaue Trennung des Strychnins von dem Brucin mittelst rothen chromsauren Kaliums. Setzt man zu der schwach essigsäuren Lösung beider Alkaloide eine Lösung von chromsaurem Kalium, so fällt, vorausgesetzt, dass die Lösung concentrirt genug ist, fast alles Strychnin als Chromat aus. Das Filtrat enthält das Brucin ¹⁾.

Durch Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,05) im Wasserbade, bis zum völligen Verschwinden der Rothfärbung, wird in einem Gemische von Strychnin und Brucin nur dieses zersetzt, und kann daher ersteres in der Weise u. a. isolirt werden, dass man den von Salpetersäure freien Verdunstungsrückstand nach Aufnahme in Wasser mit Kaliumdichromat fällt.

V e r a t r i n .

Das Veratrin, der giftig wirkende Bestandtheil des Sabadillsamens (von *Sabadilla officinalis* und *Veratrum officinale*), vielleicht auch des Rhizoms von *Veratrum album* und *Veratrum viride*, kommt in den

¹⁾ Ich will hier, vielleicht nicht zum Ueberfluss, darauf aufmerksam machen, dass auch das Brucin mit Chromsäure eine Verbindung eingeht, welche sich aus Brucinlösung auf Zusatz von Kaliumbichromat nach längerem Stehen in kleinen gelbrothen Krystallen abscheidet. Diese lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe auf. Ganz exact lassen sich die beiden Alkaloide nach Beckurts von einander trennen, wenn man ihr zuvor in möglichst reinen Zustand übergeführtes Gemisch in salzsäurehaltigem Wasser zu einer etwa einprocentigen Lösung aufnimmt und zu dieser so lange Ferrocyankaliumlösung (5g etwa in 1000 cem) unter Umrühren setzt, bis ein herausgenommener Tropfen der Mischung (durch ein kleines Scheibchen Papier filtrirt) auf feuchtem, mit Eisenchlorid getränktem Papier Blaufärbung erzeugt. Das Strychnin allein wird als Ferrocyansalz gefällt.

Handel zu arzneilichen Zwecken als weisses, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver, dessen Staub das heftigste Niesen erregt. Das Präparat besteht aus einem Gemenge von zwei, schwer zu trennenden und aus dem Grunde bei gerichtlich-chemischen Analysen einheitlich anzusehenden Basen, dem krystallisirbaren, in Wasser fast unlöslichen Veratrin (Cevadin) und dem isomeren, amorphen, wasserlöslichen Veratridin. Da verhältnissmässig geringe Mengen des ersteren genügen, das letztere wasserunlöslich zu machen, andererseits geringe Mengen dieses hinreichen, die Krystallisation des anderen zu hindern, so kann man aus dem officinellen Präparate weder durch einfaches Ausziehen mit Wasser das Veratridin, noch durch Umkrystallisiren aus Alkohol das Cevadin gewinnen. Das Veratrin schmeckt brennend scharf, ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, Benzol, Petroleumäther und Amylalkohol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 150 bis 155° C. Verdünnte, wässrige Säuren führen es leicht in Lösung über, unter Bildung bitter und scharf schmeckender Salze, die aus ihrer Lösung meist in Form von durchscheinenden, harzigen Massen zurückbleiben.

Aether und Benzol entziehen einer schwach sauren Lösung des Alkaloids einen geringen Theil desselben, einer stark sauren Lösung nur Spuren ¹⁾. Chloroform und Amylalkohol nehmen das Alkaloid selbst aus stark saurer Lösung in beachtenswerther Menge auf. Petroleumäther nimmt weder aus neutraler noch aus saurer Lösung etwas auf.

Die wässrige Lösung des Veratrins in schwefelsäurehaltigem Wasser (0,5 ccm) wird in einer Verdünnung von 1:5000 durch Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid noch sehr deutlich, durch Phosphorwolframsäure und Kaliumwismuthjodid nur schwach getrübt. Goldchlorid und Pikrinsäure zeigen unter den gleichen Bedingungen nur noch in einer Verdünnung von 1:1000 das Alkaloid an.

Veratrin, etwa in die 100fache Menge concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, eingetragen, ballt sich zusammen und färbt die Säure gelb; die Farbe geht allmählich in Orange, dann in Blutroth und ungefähr nach einer halben Stunde in ein prächtiges Kirschroth über. Ebenso, nur etwas schneller, wirkt Fröhde's und Erdmann's Reagens oder ein Zusatz von Bromwasser zu der Schwefelsäurelösung. Erwärmt man die Lösung des Alkaloids in Schwefelsäure, so färbt sie sich sogleich kirschroth.

Eine im hohen Grade charakteristische und auch äusserst empfindliche Reaction auf Veratrin hat Weppen aufgefunden. Vermischt man eine geringe Menge des Alkaloids mit Rohrzucker und verreibt

¹⁾ Auf die Thatsache, dass einer schwach sauren Veratrinlösung durch Aether ein Theil des Alkaloids entzogen wird, wurde J. Otto zuerst von J. Schacht aufmerksam gemacht.

das Gemisch innig in einem Porzellan- oder Uhrsälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Probe Anfangs gelblich, nach einiger Zeit vom Rande aus grasgrün und dann, ebenfalls vom Rande aus, prachtvoll blau. Haucht man die Probe an, so findet der Uebergang von Gelb zu Blau viel rascher statt, und fügt man der Probe eine äusserst geringe Menge von Wasser hinzu, so färbt sie sich augenblicklich blau. Sehr schön erhält man die Blaufärbung auch, wenn man der Mischung aus Veratrin, Zucker und Säure, nachdem sie sich grün gefärbt hat, einen sehr kleinen Tropfen Bromwasser zusetzt. Weppen sagt, dass es nicht darauf ankäme, ein bestimmtes Verhältniss zwischen Veratrin und Zucker innezuhalten; er empfiehlt auf 1 Veratrin 2 bis 4 Zucker. Nach meinen Erfahrungen muss jedoch ein bestimmtes Verhältniss inne gehalten werden. Am besten gelingt die Reaction nach Beckurts, wenn das Gemisch auf 1 Thl. Veratrin 6 Thle. Zucker enthält. Mit einer Mischung aus 1 Thl. Alkaloid und 2 oder 4 Thln. Zucker konnten wir die Reaction nicht erhalten. Eine Mischung aus 1 Thl. Alkaloid und 8 Thln. Zucker gab allerdings die Reaction auch, aber bei weitem nicht so schön wie die Mischung 1 : 6. Auch muss ein bestimmtes Verhältniss zwischen Mischung und Säure stattfinden, wenn die Farbenercheinungen recht schön eintreten sollen. Ein Ueberschuss von Säure beeinträchtigt dieselben. Im Falle nur sehr geringe Mengen des Alkaloids vorliegen, streut man zweckmässig in die in dünner Schicht in einem Porzellan-sälchen ausgebreitete gelbe Lösung desselben in der Säure eine entsprechende Menge gepulverten Zuckers ein.

Raucht man über Veratrin etwas Salpetersäure ab, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit alkoholischer Kalilauge rothviolett bis orangerosa färbt (Vitali).

Wenn man 3 bis 5 Tropfen einer Mischung aus 1 ccm reiner Schwefelsäure mit 3 bis 4 Tropfen einer wässrigen Furfurollösung so mit einem Körnchen Veratrin in einem Sälchen zusammenbringt, dass die Base nur am Rande mit dem Reagens zusammentrifft, so beobachtet man alsbald einen von der Base aus sich in die Säure hineinziehenden dunklen Streifen, der nach vorn zu dunkelgrün, am Ausgangspunkte blau und blauviolett erscheint. Mischt man dann die Flüssigkeit, so nimmt sie eine dunkelgrüne, später blaue und violette Färbung an (E. Laves).

Erwärmt man eine Spur Veratrin in einem Probirröhrchen einige Zeit mit 1 bis 2 ccm concentrirter wässriger Salzsäure, so erhält man eine prachtvoll kirschrothe Flüssigkeit. Die Färbung hält sich wochenlang noch mit 0,2 mg Alkaloid (Trapp).

Digitalin.

Die unter dem Namen Digitalin zu arzneilichen Zwecken in den Handel gebrachten Präparate, welche aus den Blättern des wild-

wachsenden Fingerhutes (*Digitalis purpurea*) dargestellt werden, entbehren meistens eines einheitlichen Charakters, sind je nach ihrer Bereitungsweise wechselnde Gemenge von in der Regel vier verschiedenen wirksamen Körpern, nämlich Digitalin im engeren Sinne, Digitalein, Digitoxin, Digitonin und auch von deren Zersetzungsproducten. Von jenen besitzen das in Wasser sehr schwer lösliche krystallinische und zu den Glykosiden gehörende Digitalin, wie das in Wasser leicht lösliche amorphe und auch glykosidische Digitalein ziemlich dieselbe Wirkung. Das nicht glykosidische, krystallinisch zu erhaltende, in Wasser schwer lösliche Digitoxin wirkt etwa 6 bis 10mal so stark wie jene Glykoside. Das Digitonin ist wiederum ein Glykosid, in Wasser schwer löslich und steht dem Saponin nahe. Das Digitalin verlangsamt oder lähmt in äusserst charakteristischer Weise die Herzthätigkeit.

Das deutsche Digitalin enthält vorzugsweise Digitonin und Digitalein, neben einigen Procent wirklichen Digitalins. Es bildet ein gelbliches oder gelblich weisses, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver, schon in kaltem Wasser sich lösend. Das in Wasser schwer lösliche französische Digitalin enthält dagegen namentlich das eigentliche Digitalin, sowie Digitoxin und eine unwirksame, Digitin genannte, krystallinische Substanz¹⁾. Die Lösung des deutschen Digitalins in Wasser ist trübe, schmeckt bitter, reagirt neutral, schäumt stark beim Schütteln (Digitonin) und wird in nicht zu verdünntem Zustande durch Gerbstoff, auch durch ammoniakalische Bleizuckerlösung stark gefällt. Säuren erhöhen die Löslichkeit nicht. Von Weingeist, Chloroform und Amylalkohol wird es vollständig, von Aether und Benzol theilweise gelöst; die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen harzigen Rückstand. Es geht aus saurer und alkalischer Lösung in Aether und Benzol nur theilweise über; Chloroform und Amylalkohol entziehen es seiner sauren Lösung vollständig, Petroleumäther nimmt nichts daraus auf.

Gegen Reagentien verhalten sich die Digitaline trotz ihrer verschiedenen chemischen Zusammensetzung einigermaassen ähnlich²⁾.

¹⁾ Den Hauptbestandtheil des Digitalins von Homolle und Quevenne bildet das Digitalin, während das Nativelle'sche Digitalin vorzugsweise aus Digitoxin besteht. Unter „*Digitalinum crystallisatum*“ versteht E. Merck, meines Erachtens, seltsamer Weise, das unwirksame Digitin.

²⁾ Ebenso die Bestandtheile der officinellen Digitaline, die seit kurzer Zeit in sehr reiner Form käuflich erhältlich sind und zweifelsohne über kurz oder lang jene Präparate für medicinische Verwendungen völlig verdrängen werden. E. Keller hat neuerdings an der Hand solcher von Merck u. a. m. bezogenen Präparate das verschiedene Verhalten derselben gegen die hauptsächlichsten Reagentien festgestellt. Ich verweise in dieser Beziehung auf seine betr. Mittheilung in Nr. 50 der Schweizerischen Wochenschrift für Chemie und Pharmacie, Jahrgang 23, 1895: Ueber Digitalinreactionen und den Nachweis des Digitoxins in Digitalispräparaten. Im Grossen und Ganzen habe ich die Beobachtungen von Keller bestätigt gefunden.

Mit starker Salzsäure erwärmt, entsteht eine gelblichgrüne oder gelbgrüne, bei Anwendung der französischen Präparate schliesslich smaragdgrün werdende Lösung, und es zeigt sich, nach dem Verdünnen, ein eigenthümlicher, süsslicher Geruch, den man mit dem Geruche von *Digitalis-Infusum* vergleicht. Noch deutlicher tritt der Geruch hervor, wenn man Digitalin mit verdünnter Schwefelsäure einkocht. Feuchte Rückstände vom Verdampfen seiner Lösungen haben denselben Geruch.

Concentrirte Schwefelsäure löst Digitalin mit röthlich brauner Färbung, welche nach längerer Zeit, je nach der Concentration der Lösung, in ein mehr oder weniger reines Kirschroth übergeht. Löst man, in einem Schälchen oder Uhrglase, eine geringe Menge Digitalin in der Säure, und rührt man dann die Lösung mit einem Glasstäbchen um, das in Bromwasser (das braune über Brom stehende Wasser) getaucht ist, so kommt eine violett-röthliche, unter Umständen sehr intensive Färbung zum Vorschein. Die Färbung, welche ganz an die Farbe der Blüthen der *Digitalis purpurea* erinnert, ist um so reiner, je weniger Digitalin, resp. je mehr Schwefelsäure genommen wurde, je weniger braun die Schwefelsäure durch das Digitalin gefärbt ist (Grandeau, Herbst). Die Reaction ist äusserst empfindlich, und sie ist auch sehr charakteristisch, da nur das Delphinin eine ähnliche Reaction giebt. Dieses geht aber nicht aus saurer Lösung in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. über. Man hüte sich vor zuviel Bromwasser; je weniger Substanz angewandt wurde, desto dünner sei das Glasstäbchen. Bei mehr Substanz wende man das Glasstäbchen, in Bromwasser getaucht, wiederholt an. Dragendorff benutzt statt des Bromwassers eine Lösung von 1 Thl. Aetzkali in 5 Thln. Wasser, in welche er soviel Brom eingetragen hat, dass die Flüssigkeit gerade dauernd gelb gefärbt ist. Auch die Lösung des Digitalins in sehr viel Schwefelsäure hat eine zarte röthliche Farbe, welche schon Grandeau mit der Farbe der Blüthen der *Digitalis* vergleicht ¹⁾.

Löst man Digitalin in 3 bis 4 ccm Eisessig, fügt ein Tröpfchen verdünnten Eisenchlorids hinzu, so dass die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheint, dann ein gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure, so zwar, dass keine oder nur unbedeutende Mischung der Flüssigkeiten eintritt, so treten an der Berührungsfläche derselben Farbenzonen ein, die oft auch breitere, nach unten oder nach oben ver-

Die nicht bedeutenden Abweichungen, die ich constatirte, sind vielleicht auf eine verschiedene Beschaffenheit meiner Präparate zurückzuführen, die ich, abgesehen von dem nach Kiliani's Vorschrift dargestellten und mir von Böhringer in Offenbach gütigst überlassenen „*Digitalinum verum*“, nur von Merck in Darmstadt erhielt.

¹⁾ Ganz ausgezeichnet gelingt die Reaction bei Anwendung der reinen Präparate von *Digitalinum verum*, Digitalein, Digitonin u. s. w. So gab z. B. das erstere Präparat in kleinster Menge mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbliche Lösung, die an den Rändern deutlich die Tendenz zeigte, violett zu werden, und dann auf Zusatz von Bromwasser prachtvoll digitalisroth (blauröth) wurde. Die Färbung hielt sich lange Zeit.

Otto, Ausmittelung der Gifte.

laufende Bänder bilden. Diese Zonen erscheinen je nach dem Präparate von verschiedener Färbung, rosenroth, violettroth, braunroth, indigblau u. s. w.¹⁾ (Keller).

Löst man eine Spur Digitalin, nebst einer geringen Menge gereinigter Galle (*Fel tauri depuratum* der Officinen), in einem Schälchen in Wasser oder verdünntem Weingeist, fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt dann auf 60 bis 80° C. (nicht stärker), so färbt sich die Flüssigkeit prächtig roth (Brunner). Erwärmt sich in Folge des Zusatzes der Schwefelsäure die Flüssigkeit hinreichend, so tritt natürlich die Reaction von selbst ein²⁾.

Sehr wichtig für den unzweifelhaften Nachweis des Digitalins ist der physiologische Versuch. Es gelingt bei subcutaner Anwendung von je 0,0012 g an Fröschen leicht, die Verlangsamung der Herzbewegung und den Stillstand in der Systole darzuthun.

Pikrotoxin.

Das Pikrotoxin, der giftige, krystallisirbare, stark bitter schmeckende Stoff der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum Cocculus*, gehört weder nach seiner Zusammensetzung, noch nach seinen Eigenschaften zu den Alkaloiden. Es enthält keinen Stickstoff und reagirt neutral.

In kaltem Wasser ist das Pikrotoxin wenig löslich; von kochendem Wasser wird es ziemlich leicht gelöst; aus der Lösung krystallisirt es beim Abkühlen und Verdunsten in farblosen, meistens sternförmig gruppirten Nadeln. Die Lösung wird nicht durch Jodlösung, Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbstoff u. a. m., wohl aber durch Bleiessig bei Gegenwart von Ammoniak gefällt.

Säuren erhöhen die Löslichkeit in Wasser nicht, weil es keine Salze bildet, aber natronhaltiges Wasser löst es reichlicher; es hat also starken Basen gegenüber den Charakter einer schwachen Säure.

Weingeist löst es leicht; die Lösung giebt beim Verdunsten sehr charakteristische, lange, seidenglänzende Prismen. Auch Aether löst es ziemlich reichlich; die Lösung, wenn wasserfrei, hinterlässt es beim Verdunsten pulverig oder schuppig, nicht in Prismen. In Amylalkohol und Chloroform ist es reichlich löslich, unlöslich in Petroleumäther und Benzol.

Aus einer wässerigen neutralen oder sauren Lösung wird das Pikrotoxin beim Schütteln mit Aether, Chloroform oder Amylalkohol in

¹⁾ Mittelst des von Merck bezogenen *Digitalinum crystallisatum* (Digitin) konnte ich die Reaction nicht erhalten. Digitoxin liefert zunächst eine schmutzig braungrüne Zone; bald färbt sich aber die oberste Säureschicht braunroth, und es entsteht darunter ein intensiv blaugrünes Band, dessen Färbung schnell in Indigblau übergeht.

²⁾ Diese Reaction ist die Umkehrung der Pettenkofer'schen Gallensäure-reaction; sie beruht darauf, dass Digitalin und Digitalein als Glykoside sich unter Abspaltung von Zucker zerlegen. Da Digitoxin kein Glykosid ist, so kann es begreiflich die Erscheinung nicht geben. Alle Digitalinpräparate aber, die nicht lediglich aus diesem bestehen, werden sie hervorrufen.

diese, namentlich leicht in letztere übergeführt. Dadurch wird seine Trennung von den Alkaloiden (Colchicin u. a. ausgenommen) ermöglicht. Benzol und Petroleumäther entziehen es weder der neutralen, noch der sauren Lösung. Aus der alkalischen Lösung geht es nicht in bemerkbarer Menge in Aether u. s. w. über (v. Pöllnitz).

Giebt man zu einer Lösung des Pikrotoxins in natronhaltigem Wasser (Wasser und einige Tropfen Natronlauge) einen Tropfen oder einige Tropfen Fehling'scher Flüssigkeit¹⁾ und erwärmt gelinde, so erfolgt Ausscheidung von rothgelbem Kupferoxydul. In dieser Hinsicht verhält sich also das Pikrotoxin wie Traubenzucker (Stärkezucker) und wie manche andere indifferente organische Stoffe (Becker). Auch darin hat es Aehnlichkeit mit reducirendem Zucker, dass es in seiner alkalischen Lösung beim Erwärmen Zersetzung erleidet; die Lösung färbt sich gelb, dann ziegelroth; ja schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch alkalische Basen allmählich verändert.

Uebergiesst man Pikrotoxin in einem Porcellanschälchen mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt es sich orangeroth und löst sich mit gelber, höchstens röthlichgelber Farbe in der Säure auf. Breitet man die Lösung in dem Schälchen dünn aus und lässt vereinzelte Tropfen einer Lösung von rothem, chromsaurem Kalium hineinfallen, so werden diese sofort schön rothbraun umrändert; die Färbung geht in Folge der Vermischung der beiden Flüssigkeiten bald in ein schmutziges Braun über und macht, wenn man durch Umrühren mit einem Glasstäbchen völlige Mischung herbeiführt, schliesslich einem schönen Grün Platz.

Mischt man Pikrotoxin innig mit dem 3- bis 4fachen Salpeter, und befeuchtet man das Gemisch mit Schwefelsäure, so ist keine Veränderung wahrzunehmen; fügt man nun aber soviel concentrirte Kalilauge hinzu, dass das Gemisch ziemlich stark alkalisch reagirt, so kommt eine röthlichgelbe Färbung zum Vorschein, die aber nicht beständig ist. Langley, von welchem diese Reaction gefunden ist, sagt, dass sie einem dem Pikrotoxin anhängenden, stickstoffhaltigen Körper zukomme, nicht dem völlig reinen Pikrotoxin, Köhler vindicirt sie dem reinen Pikrotoxin.

Cantharidin.

Das Cantharidin ist derjenige Bestandtheil der sogenannten spanischen Fliegen oder Canthariden (*Lytta vesicatoria*), auf welchem die blasenziehende Wirkung dieser namentlich in Form von Pflastern oder Tincturen angewandten Käfer beruht. Es enthält keinen Stickstoff, ist kein Alkaloid, besitzt vielmehr den Charakter eines Säure-

¹⁾ Man löse 1 Thl. Kupfervitriol und 3 Thle. Weinsäure in 20 Thln. Wasser und füge soviel Natronlauge hinzu, als zur Herstellung einer klaren blauen Lösung erforderlich ist. Die Flüssigkeit darf nicht schon beim Erhitzen für sich Kupferoxydul abscheiden.

anhydrids und geht mit Basen ausgeprägte Salze ein. Es bildet kleine, farblose, glänzende, bei 218° C. schmelzende, rhombische Schüppchen von neutraler Reaction, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, sich sehr schwer in heissem Wasser, leichter in säurehaltigem Wasser auflösen. Kali- oder natronhaltiges Wasser löst es sehr leicht. Die Lösung enthält salzartige Verbindungen des Cantharidins¹⁾. Alkohol löst es in geringer Menge, Aether wie Benzol lösen es reichlicher, Chloroform, Aceton und Essigäther sehr reichlich. Auch in fetten und ätherischen Oelen ist es auflöslich. Diese Lösungen wirken selbst bei sehr geringem Gehalte an Cantharidin stark reizend und blasenziehend auf die Haut. Es ist an sich wenig flüchtig, verflüchtigt sich aber aus seiner siedenden Lösung in Wasser und Weingeist in geringer Menge.

Die mittelst der erforderlichen Menge von Kali- oder Natronlauge dargestellten Lösungen des Cantharidins werden, in nicht zu verdünntem Zustande, durch Chlorcalcium, Chlorbarium, Quecksilberchlorid und salpetersaures Silber weiss, durch schwefelsaures Kupfer grau gefällt. Aether, Benzol, namentlich Chloroform und Essigäther entziehen es seiner sauren, nicht seiner alkalischen wässrigen Lösung.

Da charakteristische Reactionen auf Cantharidin nicht bekannt sind, so muss man zur Constatirung desselben wiederum zum physiologischen Experimente greifen. Zu dem Zwecke nimmt man die Verbindung in etwas heissem Provenceröl auf, trinkt mit der Lösung ein Läppchen von Leinwand (oder Charpie) und befestigt dieses mittelst Heftpflaster auf dem Oberarme oder der Brust. Es wird bald Röthung der Haut resp. Pustel- oder Blasenbildung auf derselben eintreten. Die blasenziehende Wirkung des Cantharidins kann noch mit 0,00014 g constatirt werden. Auch die Lösungen der salzartigen Verbindungen des Cantharidins wirken blasenziehend. Cantharidin ist gegenüber Fäulnissprocessen sehr beständig. Da die spanische Fliege oder daraus bereitete Extracte nicht selten in verbrecherischer Absicht als Abortivmittel benutzt werden, so gehören Cantharidinvergiftungen nicht eben zu den Seltenheiten.

Ptomaïne²⁾ (Leichen- oder Cadaveralkaloide).

Unter obigen Namen begreift man Stoffe, die, weil sie sich unter dem Einflusse der Fäulniss in thierischen (auch pflanzlichen) Massen

¹⁾ Diese salzartigen Verbindungen sind nicht auf das Cantharidin, sondern auf eine aus diesem durch Aufnahme von Wasser entstehende Verbindung, die Cantharidinsäure, zu beziehen. Wird die Lösung eines Salzes dieser Säure mit einer mineralischen Säure versetzt, so scheidet sich nicht Cantharidinsäure, sondern, unter Abspaltung von Wasser, Cantharidin aus. Das Cantharidin ist hiernach als das Anhydrid der Cantharidinsäure aufzufassen; es steht in derselben Beziehung zu dieser, wie beispielsweise das Santonin zu der Santoninsäure.

²⁾ Von πτώμα, der Leichnam. Da der Genitiv πτώματος lautet, so wäre es richtiger, Ptomatine zu sagen; indessen „usus tyrannus“.

aus deren Eiweissverbindungen bilden, deshalb nicht selten in faulenden Leichentheilen, besonders in den der gerichtlich-chemischen Untersuchung am häufigsten unterliegenden Eingeweiden angetroffen werden. Die Bedeutung dieser Stoffe für die gerichtliche Chemie, namentlich für die Ausmittelung der Alkaloide, ergibt sich daraus, dass sie häufig in ihrem allgemeinen Verhalten gegen Lösungsmittel wie gegen Reagentien pflanzlichen Alkaloiden gleichen, ja, dass einzelne unter ihnen sogar für ganz bestimmte Pflanzenbasen charakteristische Reactionen geben und sich auch hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung diesen an die Seite stellen. Das ist um so auffälliger, als sie nach ihrer chemischen Natur durchaus nicht sämmtlich den eigentlichen Alkaloiden vergleichbare Verbindungen sind, d. h. zu den stickstoffhaltigen organischen Basen gehören, sondern als Peptone und diesen verwandte, nicht selten wohl auch des einheitlichen Charakters entbehrende Stoffe angesprochen werden müssen und demnach keineswegs auf den Namen eigentlicher Fäulnissalkaloide Anspruch erheben können. Als solche dürften, streng genommen, nur die einheitlichen, meistens den Diaminen oder Iminen der Fettreihe angehörenden, mehr oder weniger gut charakterisirten Verbindungen bezeichnet werden, deren Kenntniss als Producte der Zersetzung von faulenden Eiweissstoffen, bedingt durch die Lebensthätigkeit niederer Organismen (Bakterien, Bacillen u. a. m.), wir namentlich den classischen Untersuchungen von L. Brieger verdanken ¹⁾. Diese wahren Ptomaine sind aber für die forensische Chemie lange nicht von der Bedeutung wie jene peptonähnlichen Stoffe, da sie, soweit sie überhaupt im üblichen Gange der Untersuchung in Betracht kommen können, kaum alkaloidähnliche, farbige Reactionen geben, der Mehrzahl nach nicht giftig wirken und meistens auch nur in ausserordentlich geringer Menge sich bilden ²⁾. Es liegt auf der Hand, dass das Vorkommen alkaloidartiger Stoffe in Leichentheilen die Sicherheit des chemischen Nachweises von Pflanzenbasen in nicht geringem Grade gefährden und unter Umständen die Beantwortung der Frage, ob eine

¹⁾ Brieger hat die Ergebnisse seiner Untersuchungen in einem in drei Heften erschienenen Werkchen, Ueber Ptomaine; Untersuchungen über Ptomaine; Weitere Untersuchungen über Ptomaine. Berlin 1885 u. 1886, Verlag von A. Hirschwald, zusammengestellt.

²⁾ Ich stimme Dragendorff durchaus bei, wenn er behauptet, dass die Bezeichnung „Ptomain“ von Gerichtschemikern jetzt nicht selten missbraucht wird, insofern als diese fast jede fremde Substanz, welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen mit und statt der organischen Gifte abgeschieden wird, so benennen, obgleich das doch sehr verschiedene Verbindungen sein könnten. Bei Untersuchung von Blut und blutreichen Organen fänden sich darunter Hämatin und andere erst unter den Händen des Chemikers entstandene Zersetzungsproducte des Hämoglobins, bei Magen- und Darminhalt den Peptonen nahestehende Verbindungen u. s. w. Trotzdem möge es mir aber gestattet sein, im forensisch-chemischen Sinne, schon der Vereinfachung halber, den Begriff weiter zu stecken, unter Ptomainen, collectivisch, alle diejenigen Stoffe zu verstehen, die etwa bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu Täuschungen führen könnten, weil sie sich alkaloidähnlich verhalten.

bei einer forensischen Untersuchung abgeschiedene giftige Base wirklich ein von aussen eingeführtes Alkaloid pflanzlichen Ursprungs oder ein durch Fäulniss entstandenes Ptomain sei, dem Bereiche der Möglichkeit entrücken muss. So sind die Ptomaine für die gerichtliche Chemie keineswegs lediglich von theoretischer, sondern zugleich von einer eminent praktischen Bedeutung, und haben diese denn auch bereits mehrfach gezeigt. Die Literatur hat eine Anzahl von Criminalfällen verzeichnet, in denen Sachverständige offenbar Ptomaine für Pflanzenalkaloide gehalten und dadurch Criminalprocesse heraufbeschworen haben, deren Ausgang leicht zum Justizmorde hätte führen können!

So z. B. in dem durch den Tod des italienischen Generals Gibbone herbeigeführten, zu Rom verhandelten Criminalprocesse, in welchem der Bediente des Verstorbenen einer mit Delphinin oder einer delphininhaltigen Substanz bewirkten Intoxication geziehen wurde, weil die ersten Sachverständigen aus den Eingeweiden das Delphinin genannte Gemenge der Pflanzenbasen der Ritterspornarten isolirt zu haben glaubten. Francesco Selmi, der leider zu früh für die Wissenschaft verstorbene italienische Chemiker, dessen unermüdlicher Forschungseifer unsere Kenntnisse über die Ptomaine in höchstem Grade gefördert hat, bewies dann aber in dem ihm in diesem Falle übertragenen Superarbitrium völlig überzeugend, dass das vermeintliche Delphinin eines der von ihm zu jener Zeit schon wiederholt beobachteten und studirten Ptomaine sei. Ein anderer Fall betrifft die angebliche Vergiftung der Wittve Sonzogno in Cremona, in deren exhumirten Leichentheilen die ersten Experten Morphin gefunden zu haben wähnten, während wiederum Selmi den unanfechtbaren Beweis dafür lieferte, dass die für Morphin angesehene Substanz nur ein Ptomain war. In einem dritten, ebenfalls in Italien, zu Verona, verhandelten Falle, in welchem die Anklage auf Vergiftung mit einer Pflanzenbase lautete, verhinderte lediglich die Erwägung, dass es sich bei den Ergebnissen der Analyse um eine Täuschung und Verwechslung mit einem Ptomaine handeln könne, die Verurtheilung des Angeklagten. Dieser Fall ist namentlich deshalb interessant, weil dabei ein Gift in Frage kam, welches so prägnante und charakteristische Reactionen bietet, wie kaum eine andere Pflanzenbase, nämlich Strychnin¹⁾! Viel Aufsehen machte vor einigen Jahren auch der Process gegen den Prof. Dr. Urbino de Freitas zu Oporto. Die in diesem Falle, der mit der Verurtheilung des Angeklagten wegen Giftmordes seiner Nichte zum Tode endigte, von den portugiesischen Sachverständigen aus den Eingeweiden der vermeintlich Vergifteten abgeschiedenen Körper waren von den Sachverständigen bezw. als Morphin, Narcein, Delphinin angesprochen worden. Deutsche Sachverständige aber — Beckurts, Bischoff, Brieger und Dragendorff — welche durch die Familie des Verurtheilten zu einem Obergutachten veranlasst wurden, konnten dem gegenüber bestimmt darthun, dass auch hier nur peptonähn-

¹⁾ Die oben erwähnten Processe sind von Th. Husemann in einer Reihe von in höchstem Grade lesenswerthen Abhandlungen beleuchtet worden. Diese: „Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie“ betitelten Abhandlungen finden sich im Archiv für Pharmacie (Rhe. 3) Bd. 16, 17, 19, 20 und 21 resp. S. 169, 327, 187, 270, 401 und 481.

liche Ptomaine vorlagen, und sie verhinderten so einen Justizmord¹⁾! Die Bedeutung, welche die in Rede stehenden Körper für die forensische Chemie besitzen, dürfte aber in auffälligster Weise die Thatsache bekunden, dass der italienische Justizminister im Jahre 1880 sich bewogen gesehen hat, eine aus namhaften Chemikern und Pharmakologen Italiens zusammengesetzte Commission zur genauen Prüfung der Leichenalkaloide einzusetzen! Auch die deutsche Criminalstatistik hat Fälle verzeichnet, wo die Verwechslung von Ptomainen mit giftigen Pflanzenbasen von Seiten der Experten Weiterungen veranlasste und wohl zu Justizirrhümern hätte führen können. So wurde z. B. gelegentlich eines vor mehreren Jahren hier in Braunschweig verhandelten Criminalfalles ein aus der Leiche eines mit Arsenik vergifteten Mannes abgeschiedenes flüssiges Ptomain, irrthümlicher Weise, von dem erstinstanzlichen chemischen Sachverständigen mit voller Bestimmtheit für Coniin angesprochen!

Die schwierige Lage, worin sich aus den im Vorstehenden entwickelten Gründen der chemische Sachverständige unter Umständen und in Fällen, wo es sich um den Nachweis von pflanzlichen Alkaloiden handelt, befindet, kann nun aber noch dadurch gesteigert werden, dass auch in verdorbenen Nahrungsmitteln nicht selten toxische Stoffe vorkommen, welche das allgemeine Verhalten der Alkaloide zeigen und unzweifelhafte Ptomaine sind. So ist erwiesen, dass bei den Vergiftungen durch verdorbene Fleischwaaren (Wurst) oder durch Käse alkaloidartige Körper (Tyrotoxin, Käsegift) eine Rolle spielen, wie man gegenüber neueren Forschungen annehmen darf, dass eine sehr verderbliche Volkskrankheit Italiens und einiger anderer Länder, in denen der Mais einen Hauptbestandtheil der Nahrung bildet, das Pellagra, durch alkaloidische Stoffe entsteht, welche sich auf dem Wege der Fäulniss aus den Bestandtheilen des Mais bilden. Einzelne aus faulendem Mais dargestellte derartige Körper wirken tetanisirend, wie Strychnin, während andere, unter abweichenden Bedingungen entstandene Fäulnissproducte des Samens eine narkotisirende und lähmende, bisweilen zugleich eine dem Nicotin ähnliche Wirkung verursachen²⁾.

Endlich verdient noch besonders hervorgehoben zu werden, dass sogar schon im lebenden Organismus aus thierischen und pflanzlichen Eiweissstoffen durch bacterielle Thätigkeit (pathogene Mikroben), z. B.

¹⁾ Der Process ist ganz ausführlich in einem zu Porto im Jahre 1893 (Typographia Occidental) erschienenen Werke besprochen worden, das den Titel trägt: Relation medico-legale de l'affaire Urbino de Freitas und von Dr. A. Antonio do Souto, M. R. Da Silva Pinto, J. Pinto De Azevedo und A. I. Ferreira Da Silva verfasst ist.

²⁾ Es ist wohl interessant genug, um hier Erwähnung zu verdienen, dass die toxischen Eigenschaften der Ptomaine selbst wilden Völkern bekannt sind. Taplin behauptet (New. Rem. 1879), dass die Narrinjeris, die Bewohner des unteren Murray in Süd-Australien, sich zum Tödtten ihrer Feinde der jauchigen Masse bedienen, welche bei der Fäulniss von Leichentheilen entsteht. Mit jener Masse bestreichen sie Knochensplitter, womit sie die Haut des zu tödtenden Feindes ritzen. Der Tod soll bald und unter heftigen Schmerzen erfolgen.

bei Infectionskrankheiten oder bei anderen pathologischen Zuständen, alkaloidähnliche giftige Producte entstehen, die man ebenfalls als Ptomaine bezeichnet. Zu den ptomainartigen Stoffwechselproducten der Typhus bedingenden Mikroben gehört z. B. das sehr giftige Typhotoxin. Als Stoffwechselproducte solcher Mikroben bilden sich auch eigenthümliche giftige Eiweissstoffe, die man Toxalbumine genannt hat. Sie sind meistens leicht zersetzbar und verlieren beim Erhitzen ihrer Lösung ihre giftige Wirkung. Ein solches Toxalbumin entsteht z. B. durch die bacterielle Thätigkeit der Diphtheriebacillen; auch das Gift der Spinnen und Schlangen scheint in diese Kategorie von Eiweissstoffen zu gehören¹⁾.

Unter diesen Verhältnissen darf es als ein sehr glücklicher Umstand bezeichnet werden, dass nur in ganz seltenen Fällen chemisches und physiologisches Verhalten bei einem Ptomaine sich decken, kaum jemals die Gesamtheit seiner Reactionen zu einem und demselben pflanzlichen Alkaloide stimmt, wie sich auch nicht immer gegen Lösungsmittel — beim „Ausschütteln“ — der Fäulnisstoff genau so verhält, wie dasjenige Alkaloid, dessen Reactionen in höherem oder geringerem Grade er uns vorspiegelt, wie Dragendorff sich ausdrückt, vortäuscht²⁾.

Was nun die allgemeinen Eigenschaften der Ptomaine anlangt, so sind einzelne stark giftig, andere sind es in geringerem Grade oder gar nicht; einige derselben sind flüssig und zum Theil so flüchtig, dass sie schon mit siedendem Aether verdampfen, andere flüssig und weniger oder gar nicht flüchtig, noch andere fest und krystallinisch. Ihr Geschmack ist häufig ein scharfer, selten ein bitterer; auf der

¹⁾ Die neuere medicinische Wissenschaft nimmt an, dass eine ganze Anzahl von Erkrankungen des menschlichen Körpers auf der Bildung derartiger Toxalbumine oder verwandter giftiger Verbindungen als Stoffwechselproducte pathogener Mikroben beruht. Daran, dass der Mensch nicht selten seinem Körper mittelst der Nahrungsmittel Alkaloide oder alkaloidähnliche Stoffe zuführt — man denke nur an das Caffein im Caffee und Thee, das Theobromin im Cacao — hätte ich wohl schon früher erinnern sollen. Auch möchte ich hier darauf aufmerksam gemacht haben, dass auf etwa als Heilmittel genossene Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besonders Rücksicht zu nehmen ist, und dass diese sich innerhalb des Organismus in Producte umgebildet haben können, die andere Reactionen als die Muttersubstanz geben.

²⁾ Nur ein Ptomain ist — so weit unsere Kenntnisse reichen — in all und jeder Hinsicht, wie Brieger gefunden hat, mit einem pflanzlichen Alkaloide identisch, nämlich das Leichenmuscarin. Es ist dieses dasselbe Alkaloid, welches in dem allbekannten Fliegenpilze (*Agaricus muscarius*) vorkommt und den Namen Muscarin führt, eine syrupöse, über Schwefelsäure erstarrende, an der Luft bald wieder zerfließende, geruchlose und geschmacklose Masse, leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, nicht in Aether löslich, von stark alkalischer Reaction und sehr giftiger Wirkung. Es verengt die Pupille und verlangsamt die Herzthätigkeit, entgegengesetzt dem Atropin. Beim Erhitzen mit Bleioxyd entwickelt Muscarin den Geruch nach Trimethylamin.

Zunge verursachen sie meistens Vertaubung. Sehr verschieden verhalten sie sich gegen Lösungsmittel; während Petroleumäther und auch Benzol einer sauren Lösung kaum eins der bekannteren Ptomaïne entzieht, nimmt Aether einige daraus auf; die Mehrzahl der Fäulnissbasen geht aus alkalischer Flüssigkeit in Aether über, andere werden nur durch Chloroform, noch andere nur durch Amylalkohol aufgenommen; der Rest endlich ist in keinem der genannten Medien löslich, er wird demnach bei Untersuchungen auf Alkaloide in dem Ausschüttelungsrückstande verbleiben. Wie sich die Ptomaïne gegen Lösungsmittel verschieden verhalten, so auch gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien. Einige geben mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Kaliumcadmiumjodid, Phosphormolybdänsäure u. a. m. Niederschläge, andere werden durch die genannten Reagentien nicht gefällt; mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure liefert die Mehrzahl krystallinische Verbindungen. Als Producte einer in der Regel bei Ausschluss von Luft oder doch wenigstens bei unvollkommenem Zutritt derselben stattgefundenen Fäulniss, wo also der Sauerstoff höchstens eine untergeordnete Rolle spielen konnte, zeichnen sich die Ptomaïne im Allgemeinen, namentlich aber die, welche bei Anwendung des Stas-Otto'schen Verfahrens aus alkalischer Lösung in Aether übergehen, durch stark reducirende Eigenschaften aus, führen z. B. meistens momentan rothes Blutlaugensalz in gelbes Blutlaugensalz über (Brouardel und Boutmy). Da jedoch eine ganze Anzahl pflanzlicher Alkaloide das gleiche oder ein ähnliches Verhalten zeigt, d. h. mehr oder weniger schnell und ausgiebig Ferridecyankalium zu Ferrocycankalium reducirt — ich mache hier nur auf Morphin, Apomorphin, Narceïn, Codeïn, Veratrin, Strychnin, Brucin, Atropin, Aconitin, Nicotin, Coniin, sowie auf Digitalin und Pikrotoxin aufmerksam — so bietet dasselbe durchaus nicht in jedem Falle ein Mittel zur Unterscheidung eines vegetabilischen Alkaloids von einem Fäulnissalkaloide dar ¹⁾.

Dasselbe lässt sich wohl auch von der von Wefers, Bittink und von Dissel empfohlenen Modification dieser Reaction sagen, die darin besteht, dass man chromsäurehaltiges Eisenchlorid als Oxydans verwendet. Man operirt so, dass man die fragliche Substanz auf einem Uhrschildchen mit einem Tropfen etwa 2,5 procentiger Salzsäure versetzt, dann ein Körnchen Ferridecyankalium zufügt und nach der Lösung bezw. Mischung einen Tropfen des Oxydans ²⁾.

Ebenso wie an einem Universalreagens auf Ptomaïne, gebriecht es auch an einer allgemein gültigen Methode der Trennung der Ptomaïne von pflanzlichen Alkaloiden, was wiederum nicht Wunder nehmen

¹⁾ Vergl. Gautier, Bull. de l'Acad. de Méd. Nr. 20, p. 620, 1881, sowie Beckurts, Archiv d. Pharm. (Rhe. 3), Bd. 20, p. 104.

²⁾ 2,5 g krystallisirtes Eisenchlorid werden mit 2 ccm 11 procentiger Salzsäure mit Wasser zu 100 ccm aufgelöst. Zu 30 ccm dieser Lösung fügt man dann 0,15 g krystallisirte Chromsäure [Husemann, Archiv d. Pharmacie, Bd. 22, S. 532 (1884)].

kann, wenn man berücksichtigt, welch' verschiedenartige Stoffe man als Ptomaine bezeichnet. Zu dem Zwecke haben Hilger und Tamba¹⁾ gerathen, Aetherauszüge der mit Gyps verdunsteten Ausschüttelrückstände darzustellen und diese mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure zu fällen. Es soll nur dann ein Niederschlag entstehen, wenn der fragliche Stoff ein Pflanzenalkaloid ist, Fäulnissalkaloide hingegen sollen keine Fällung erleiden. Das mag in der Mehrzahl der Fälle zutreffen, aber nicht in allen. Cadaverin z. B. wird aus seiner ätherischen Lösung durch Oxalsäure gefällt, obgleich es ein exquisites Ptomain darstellt. Für besondere Fälle, namentlich wo es sich um die Beseitigung von peptonähnlichen Ptomainen handelt, empfiehlt Dragendorff das durch mehrmaliges Wiederlösen des Rückstandes der Ausschüttelung in säurehaltigem Wasser und wiederholte Ausschüttelungen thunlichst zuvor gereinigte Product schliesslich derselben Reinigungsmethode zu unterwerfen, die Dannenberg zur Beseitigung des oben (S. 70) erwähnten nicht giftigen, im Biere beobachteten, colchicinähnlichen, wahrscheinlich peptonartigen Körpers mit Nutzen angewandt hat.

Mit verschiedenen Reagentien liefern die Ptomaine Farberscheinungen, welche denen einzelner Pflanzenalkaloide, z. B. Morphin, Veratrin, Delphinin, Aconitin, mehr oder weniger gleichen; gewöhnlich ähnelt jedoch das Pflanzenalkaloid nur mittelst der einen oder der anderen seiner specifischen Reactionen, durchaus nicht mittelst der Gesammtheit dieser einem Ptomain, weicht in seinem übrigen Verhalten von diesem ab. Auch hinsichtlich der physiologischen Wirkung unterscheiden sich die Ptomaine glücklicher Weise meistens wesentlich von denjenigen Pflanzenbasen, mit welchen sie nach ihren äusseren Eigenschaften und dem Verhalten gegen Reagentien die grösste Analogie zeigen, demnach verwechselt werden könnten.

Uns interessiren natürlich namentlich diejenigen Ptomaine, welche mit dem einen oder anderen pflanzlichen Alkaloide Aehnlichkeit besitzen und deshalb bei forensischen Untersuchungen zu Irrthümern verleiten können. In Folgendem sollen die wichtigsten dieser in Kürze besprochen werden²⁾.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1886, 506.

²⁾ Ein näheres Eingehen auf diese Körper gestatten begreiflich die dieser „Anleitung“ gesteckten Grenzen nicht. Für diejenigen, welche sich weiter mit dem Gegenstande bekannt machen wollen, erwähne ich, dass Selmi im Jahre 1881 ein grösseres, über 300 Seiten umfassendes Werk: „*Ptomaine od alcaloidi cadaverici e prodotti analoghi da certe malattie in correlazione colla medicina legale*“ (Ueber Ptomaine oder Leichenalkaloide und analoge Producte gewisser Krankheiten in ihrer Beziehung zur gerichtlichen Medicin) herausgegeben hat, nachdem er bereits im Jahre 1878 seine etwa sechsjährigen Erfahrungen über die in Rede stehenden Verbindungen in einer kleinen unter ähnlichem Titel und wie das grössere Werk zu Bologna erschienenen Schrift zusammengestellt hatte. Ein ausführliches Capitel über Ptomaine findet sich in dem „*Précis de toxicologie*“ von A. Chapuis, Paris 1882, und zur Orientierung über den Gegenstand ist recht wohl ein vor der naturfor-

Leichenconiine. Den flüssigen pflanzlichen Alkaloiden ähnliche Ptomaine sind verhältnissmässig häufig in den Eingeweiden von in Fäulniss übergegangenen, längere Zeit inhumirten Leichen, sowohl auf natürlichem Wege, als auch nach Giftgenuss verstorbener Personen gefunden worden. Diese Ptomaine sind farblose oder gelblich gefärbte, stark alkalisch reagirende, dünnflüssige bis dickflüssige Flüssigkeiten von mehr oder minder ausgeprägtem, häufig an Coniin oder an Nicotin erinnerndem Geruche und scharfem, tabakartigem Geschmacke, zu einem Theil nicht giftig, zum anderen Theil von toxischer Wirkung, entweder in Wasser löslich oder darin unlöslich; etliche gehen aus saurer und aus alkalischer Lösung in Aether über, andere können nur der alkalischen Lösung durch Aether entzogen werden. Auch in ihrem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigen diese Cadaveralkaloide nicht selten mit Coniin oder mit Nicotin eine grosse Aehnlichkeit.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung von bereits in Fäulniss übergegangenen Intestinis eines plötzlich verstorbenen Kindes auf Alkaloide nach der Stas-Otto'schen Methode (siehe unten) erhielt Schwanert im Jahre 1874¹⁾, durch Verdunsten der ätherischen Ausschüttelung aus der alkalischen Lösung der Leichentheile, einen flüssigen alkaloidischen Körper, der seiner leichten Flüchtigkeit und seines eigenthümlichen Geruches wegen weder für Coniin noch für Nicotin angesprochen werden konnte. Die Vermuthung, dass derselbe putriden Ursprunges sei²⁾, fand ihre Bestätigung dadurch, dass es gelang, den gleichen basischen Körper mittelst des

schen Gesellschaft zu Freiburg i. B. gehaltener Vortrag von C. Willgerodt geeignet, welcher unter dem Titel: „Ueber Ptomaine mit Bezugnahme auf die bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu berücksichtigenden Pflanzengifte“ zu Freiburg 1882 erschienen ist. Von der Bedeutung des Brieger'schen Werkes habe ich schon gesprochen. Eine Zusammenstellung zahlreicher Ptomaine bringt Brieger auch in Virchow's Archiv 115, 488 (1889) und Kobert in seinem Compendium der praktischen Toxikologie. Kurze fortlaufende Mittheilungen über die wichtigsten einschlägigen Publicationen haben die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft sowie die Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius gebracht, und eine Fülle von wichtigen Daten enthalten die bereits erwähnten, lichtvollen Abhandlungen von Husemann, denen von mir für dieses Werkchen manches sich auf den Gegenstand Beziehende entnommen wurde.

¹⁾ Zur Nachweisung von Alkaloiden in Leichentheilen. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft VII, 1332.

²⁾ Schon 1866, mit welchem Jahre die eigentliche Geschichte der Cadaveralkaloide beginnt, hatten H. Benze Jones und A. Dupré aus menschlichen und thierischen Organen, namentlich aus den Nieren, einen alkaloidartigen Körper, den sie später aus allen Organen, Geweben und Flüssigkeiten des menschlichen und thierischen Körpers mittelst Aether (aus alkalischer, nicht aus saurer Lösung) extrahiren konnten, gewonnen, dessen Sulfatlösung blau fluorescirte, wie die des schwefelsauren Chinins; sie gaben jener Base den Namen „animalisches Chinoidin“ (vergl. Zeitschr. f. Chemie 1866, 348, und Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1491). Nachdem sodann das Studium der Cadaveralkaloide sieben Jahre so gut wie geruht hatte, theilte Selmi unter dem 9. Februar 1873 in den Acten der Akademie zu Bologna mit (i. A. Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 143), dass er bei Behandlung von gefaulten, wie frischen Eingeweiden, nach der Stas-Otto'schen Methode zur Aufsuchung von pflanzlichen Alkaloiden, wiederholt basischen Stoffen begegnet sei, welche die allgemeinen Alkaloidreactionen gaben, stark reducirende Eigenschaften besaßen und beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine violettrothe Farbe lieferten. Selmi bewies, dass hier weder

gleichen Verfahrens aus etwa bei 30° C. 16 Tage gestandenen und vollständig putriden Organen (Milz, Nieren, Leber und Gedärmen) einer Person zu gewinnen, die unzweifelhaft auf natürlichem Wege gestorben war. Schwanert beschreibt das Ptomain als ein gelbliches Oel, welches schon mit siedendem Aether sich bemerkbar verflüchtigte, für sich bereits langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher und vollständig beim Erwärmen verdampfte, rothes Lackmuspapier stark bläute, eigenthümlich, an Propylamin erinnernd, roch, etwas widerlich, aber nicht bitter, schmeckte und stark reducirende Eigenschaften besass. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure hinterliess beim Verdunsten leicht zerfliessliche, weisse, aus kleinen spitzen Nadeln bestehende Krystalldrusen, die leicht in Wasser, schwerer in Weingeist löslich waren und auf Zusatz von Natronlauge weisse, unangenehm riechende Dämpfe entwickelten.

Die Anfangs farblose Lösung des salzsauren Salzes in concentrirter Schwefelsäure wurde allmählich schmutzig braungelb, beim Erwärmen für sich graubraun, unter Zusatz von Molybdänsäure erwärmt, prachtvoll blau, dann grau; mit Kaliumbichromat färbte sich die Lösung in Schwefelsäure röthlich braun, bald grasgrün; in Salpetersäure löste sich die Verbindung mit gelber Farbe. Die weingeistige Lösung des Hydrochlorats gab mit Platinchlorid einen schmutzig gelben, mikrokrySTALLINISCHEN, mit Goldchlorid einen blassgelben, amorphen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, mit Jodjodkalium einen hellbraunen, mit Kaliumquecksilber-

Kreatin oder Kreatinin, noch Tyrosin, Leucin oder Glycin vorlagen, sondern eigenthümliche, durch Fäulniss aus eiweissartigen Stoffen entstandene Körper. Diese Mittheilung des verdienstvollen italienischen Chemikers wirkte ausserordentlich anregend. Zunächst veranlasste sie im Juli 1874 Rörsch und Fassbender (Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1064), darauf aufmerksam zu machen, dass sie schon 1871 bei der gerichtlich-chemischen Untersuchung einer Leiche nach der Stas-Otto'schen Methode (aus Leber, Milz und Nieren, nicht aus Magen und Darm, welche in Folge von gegebenem Brechweinstein auffallend leer waren), sowohl aus saurer, wie aus alkalischer Lösung durch Aether einen starren, unkrystallisirbaren, geschmacklosen Stoff von den allgemeinen Eigenschaften der Alkaloide erhalten hätten, der weder mit Colchicin, Veratrin, Atropin und Digitalin, noch mit Strychnin, Brucin u. a. m. identisch sein konnte. Auch aus frischer Ochsenleber zogen sie nach demselben Verfahren, aus saurer und alkalischer Lösung, durch Aether ein Alkaloid aus; ebenso Gunning, welcher bei Gelegenheit einer stattgefundenen Leberwurstvergiftung in Middelburg gesunde, gekochte Leber auf alkaloidische Stoffe prüfte. Bald nachher publicirten weitere Beobachtungen über Fäulnissalkaloide: Gude (Pharm. Zeitung 1874), Brix (ibid.), Hager (Pharm. Centralhalle 1874, Nr. 52), Oldekop (ibid. 1875, Nr. 8) u. A. m. — Auffallender Weise reclamirt der französische Chemiker Gautier — (Unkenntniss der einschlägigen Literatur oder Arroganz?) — für seine Person die Priorität der Entdeckung der Ptomaine, wengleich er erst nach dem Jahre 1870 einer Fäulnissbase begegnete — und noch dazu Selmi gegenüber, dem es trotz seiner eminenten Verdienste um die Kenntniss der in Rede stehenden Verbindungen, meines Wissens, nie in den Sinn gekommen ist, die Priorität für sich in Anspruch zu nehmen!! Uebrigens hat nach einer Mittheilung von Hager (Pharm. Centralhalle 1874, 425) schon lange vor Bence Jones, bereits im Jahre 1865, der Medicinalassessor Marquardt in Stettin bei einer Untersuchung von menschlichen Eingeweiden auf Alkaloide eine dem Coniin ausserordentlich verwandte undefinirbare Base beobachtet, welche nur dadurch von jenem unterschieden war, dass ihre wässerige Lösung beim Erwärmen sich nicht trübte. Hiernach wäre diese Base das erste bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufgefundene Ptomain.

jodid einen schmutzig weissen Niederschlag; durch Kaliumcadmiumjodid wurde sie nicht gefällt, durch Gerbsäure langsam getrübt; mit Phosphormolybdänsäure gab sie einen gelben, zusammenballenden, durch Ammoniak sich bläuenden Niederschlag. Physiologische Versuche wurden mit dem Alkaloide leider nicht angestellt.

Ein mit keinem der bekannten flüssigen und flüchtigen pflanzlichen Alkaloiden zu identificirendes, in Aether und auch in Petroleumäther leicht lösliches Alkaloid¹⁾, welches im Lichte der heutigen Wissenschaft unzweifelhaft als ein Leichenalkaloid erscheint, hat, wie ich oben bereits andeutete, in dem Processe Brandes-Krebs, einer *cause célèbre*, welche im Herbst des Jahres 1874 vor dem Schwurgerichte zu Braunschweig verhandelt wurde und mit der Verurtheilung der beiden des Giftmordes angeklagten Personen zum Tode endigte, eine grosse Rolle gespielt. Aus den frischen Leichentheilen des hierorts unter verdächtigen Erscheinungen verstorbenen Bäckermeisters Krebs war von zwei hiesigen Chemikern ausser Arsen, nach dem Verfahren von Stas-Otto, aus alkalischer Lösung durch Aether ein Alkaloid extrahirt und bestimmt für Coniin gehalten worden. Nach genauer Prüfung dieses mir zum Superarbitrium übergebenen Körpers musste ich erklären, dass derselbe, obwohl dem Coniin resp. Nicotin sehr ähnlich, dennoch weder mit jenem, noch mit diesem identisch sein könne, war aber nicht im Stande, ihn für ein anderes der mir bekannten pflanzlichen Alkaloide anzusprechen.

Das von mir durch Ueberführung in Oxalat, Aufnehmen desselben in Alkohol, Verdunsten der alkoholischen Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und schliessliches Ausschütteln der mit Kali übersättigten wässerigen Lösung mit Petroleumäther gereinigte Alkaloid blieb beim Verdunsten des Lösungsmittels als hellgelbes Oel zurück, das in kleinster Menge eigenthümlich unangenehm, wesentlich verschieden vom Coniin, am ähnlichsten den Siewert'schen Lupinenalkaloiden, doch, stark alkalisch reagirte und intensiv bitter schmeckte. Die Spuren des Alkaloides, welche sich beim Verdunsten seiner Lösung in Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigten, afficirten bereits die Geschmacksnerven in hohem Grade. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser (die wässrige Lösung trübte sich beim Erwärmen nicht), seiner Fällbarkeit durch Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid u. a. m. stellte es sich dem Nicotin an die Seite, unterschied sich jedoch von diesem dadurch, dass sein salzsaures Salz krystallinisch und doppelt brechend war. Mit Jod in ätherischer Lösung zusammengebracht, gab es auch nicht die für Nicotin charakteristischen Roussin'schen Krystalle, sondern reichliche Mengen kleiner, dunkelgrüner, nadelförmiger Krystalle. Es war in hohem Grade giftig. 7 cg, einem grossen Frosche subcutan beigebracht, tödteten denselben fast sofort; 44 mg, ebenso einer erwachsenen Taube applicirt, tödteten dieselbe nach wenigen Minuten²⁾.

¹⁾ Nach Dragendorff (Ber. d. d. chem. Ges. 1882, 2362) sollen durch Petroleumäther, abweichend von den flüssigen Pflanzenalkaloiden, Ptomaine nicht aufgenommen werden, weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung. Diese Behauptung ist gegenüber der oben erwähnten Thatsache nicht mehr in vollem Umfange aufrecht zu halten.

²⁾ Während der Schwurgerichtsverhandlungen traten sämtliche chemische Sachverständige meiner Ansicht bei, so dass wir die u. a. an uns gestellte Frage: Ist in der am 8. December vorigen Jahres secirten Leiche des am 6. December e. a. ver-

Auch Selmi hat das Auftreten eines dem Coniin ähnlichen basischen Stoffes in faulenden animalischen Substanzen wiederholt constatirt, zuerst im Jahre 1876. Durch Destillation von in Alkohol aufbewahrten Theilen einer menschlichen Leiche, Ansäuern des Destillates mit Salzsäure, Abdampfen, Behandeln des Rückstandes mit Baryt und Aether und freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung bekam er einen Rückstand flüchtiger

storbenen Bäckermeisters Karl Krebs resp. den den Sachverständigen übergebenen Theilen desselben und zwar: a) in dem Magen und dessen Inhalt, b) in den übrigen Organen und Körpertheilen: ein Pflanzengift aufgefunden? — einstimmig dahin beantworteten: Aus den bei der am 8. December vorigen Jahres stattgehabten Section des am 6. December desselben Jahres verstorbenen Bäckermeisters K. Krebs entnommenen Organen ist bei der chemischen Untersuchung auf Alkaloide nach der Stas-Otto'schen Methode ein flüchtiger, flüssiger Körper von den allgemeinen Eigenschaften der Alkaloide und giftiger Wirkung abgeschieden, der in seinem Verhalten gegen Reagentien eine gewisse Aehnlichkeit mit Coniin und Nicotin zeigt, von denselben jedoch in mancher Hinsicht so verschieden ist, dass er für Coniin oder Nicotin nicht angesprochen werden kann. Da nun nach dem jetzigen Stande der chemischen Wissenschaft dieser Körper weder mit einem bekannten Alkaloide, noch mit einem anderen pflanzlichen Stoffe identificirt werden kann, so müssen wir es für unentschieden halten, ob der fragliche Körper pflanzlichen Ursprunges ist. Zur Motivirung unserer Antwort wiesen wir auf die oben erwähnten Beobachtungen von Schwannert, Rörsch und Fassbender u. A. m. hin. Die medicinischen Sachverständigen glaubten in Hinblick auf die giftigen Eigenschaften des fraglichen Alkaloides die Annahme, dass dasselbe putriden Ursprunges sein könne, ausschliessen zu müssen, und sie erklärten es für ein Pflanzengift! Mit Recht ist diese Antwort der medicinischen Sachverständigen, die auf uns Chemiker geradezu verblüffend wirkte, u. a. von Willgerodt unter Hinweisung darauf, dass doch Jedermann schon damals hätte wissen müssen, wie giftig Leichen an und für sich wirken können, als kaum zu rechtfertigen bezeichnet worden, auch wenn giftige Cadaveralkaloide zu jener Zeit noch nicht bekannt waren.

Während der Verhandlungen in dem Processe Brandes-Krebs fanden die oben erwähnten Chemiker in den faulenden Intestinis von plötzlich und, wie man vermuthete, nach dem Genusse von Schierling crepirten jungen Gänsen ein Alkaloid, welches sie für identisch mit dem in den Leichentheilen des p. Krebs aufgefundenen Alkaloide, also auch für Coniin hielten. Bei einer von mir im Auftrage der Staatsanwaltschaft vorgenommenen Prüfung desselben zeigte es allerdings eine gewisse Aehnlichkeit mit jener Pflanzenbase und demnach auch mit dem Krebs'schen Alkaloide, schmeckte z. B. bitter, gab mit Jod in ätherischer Lösung kleine, dunkelgrüne Nadeln, stellte sich jedoch hinsichtlich seiner Fällbarkeit durch die allgemeinen Alkaloidreagentien an die Seite des Nicotins und unterschied sich von dem Krebs'schen Alkaloide durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, sowie die amorphe Beschaffenheit seines salzsauren Salzes. Auch wurde constatirt, dass weder in dem Dorfe, welchem die Gösseln zugehörten, noch auf dem Anger, auf welchem sie getrieben wurden, *Conium maculatum* vorkam!! Heute dürfen wir auch diese in Rede stehende Base als ein Fäulnisproduct ansprechen. — Ein coniinähnliches Fäulnisalkaloid haben Brouardel und Boutmy (Archiv d. Pharm., Bd. 219, S. 462) in dem Leichname einer Frau gefunden, welche mit zehn anderen Personen nach dem Genusse einer gefüllten Gans unter choleriformen Erscheinungen gestorben war, und dieselbe Base wiesen sie in den Resten der Gans nach! Sie roch mäuseharnähnlich, war flüchtig, verhielt sich gegen Goldchlorid, Jodjodkalium u. a. m. wie Coniin, färbte sich jedoch unter der Einwirkung von Salzsäuredämpfen nicht roth und lieferte bei der Oxydation keine Buttersäure; auch erzeugte sie, obgleich sie toxisch wirkte, beim Frosche nicht die Vergiftungssymptome des Schierlingalkaloids.

Alkaloide, unter denen Trimethylamin prävalirte, nach dessen Verjagung sich ein exquisiter Mäuseharngeruch geltend machte. Später nahm Selmi „unverkennbaren“ Coniingeruch bei Bearbeitung eines Chloroformauszuges aus den Eingeweiden eines nach 6 Monaten, sowie eines nach 10 Monaten exhumirten Cadavers wahr. Zwei bis drei Tropfen der wässerigen Lösung des alkalischen Rückstandes der Chloroformausschüttelung, in dünner Schicht auf einer Glasplatte verdunstend, verbreiteten einen so ekelhaften Geruch, dass Selmi genöthigt war, sich in einer gewissen Entfernung zu halten, und bei Prüfung des Alkaloids mit allgemeinen Reagentien theilte sich der Riechstoff den Händen mit und haftete an diesen länger als eine halbe Stunde!! Die fragliche flüchtige Base scheint sich auch bei spontaner Zersetzung aus anderen Ptomainen bilden zu können¹⁾.

Berücksichtigt man nun die in Obigem erörterten Thatsachen, so muss man leider mit Husemann gestehen, „dass es für den Gerichtschemiker zur Zeit überaus schwer, wenn nicht unmöglich ist, sich in einem bestimmten Falle mit Sicherheit darüber zu äussern, ob ein nach dem Stas'schen Verfahren oder einer modificirten Methode der Abscheidung von Alkaloiden aus Leichentheilen resultirendes flüchtiges Alkaloid mit den Eigenschaften des Coniins durch Fäulniss entstanden oder von aussen als

¹⁾ Die wässerige, keinen auffallenden Geruch zeigende Lösung eines von Selmi aus frischen Leichentheilen nach dem Verfahren von Stas-Otto aus alkalischer Flüssigkeit durch Aether isolirten Ptomaïns verbreitete, nach längerem Aufbewahren in einer zugeschmolzenen Glasröhre, beim Oeffnen derselben, nicht nur deutlich Coniingeruch, sondern bläute auch beim Verdunsten geröthetes Lackmuspapier, und als die alkoholische Lösung der Sulfate der nach demselben Verfahren aus gefaultem Hühnereweiss gewonnenen Ptomaïne sich selbst überlassen blieb, kam es zur Bildung zweier Schichten, von denen die eine dichtere, vollständig flüssige und goldgelbe mit Baryt Anfangs Ammoniakgeruch, dann aber deutlichen Coniingeruch entwickelte. In der Bildung von Buttersäure und Essigsäure bei der Oxydation dieser Base mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erblickt Selmi die Bestätigung seiner Ansicht, dass ihm hier wirklich Coniin oder Methylconiin vorlag, welches unter dem Einflusse oxydirender Vorgänge aus gewissen fixen Cadaveralkaloiden sich bilden, aber auch durch den Einfluss verschiedener Amidbasen auf flüchtige Fettsäuren entstehen könne. Hiernach hält Selmi die spontane Entstehung von Coniin oder nahe verwandter Basen in putriden Stoffen, also die Existenz eines wirklichen Leichenconiin für möglich!! Das Alkaloid, welches Sonnenschein in einem ostpreussischen Criminalprocesse wegen Giftmordes durch die Knollen des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*), gegenüber einem entgegenstehenden Gutachten des erstinstanzlichen Experten, des Apothekers Helm in Danzig, und der auf die Seite des letzteren sich stellenden wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen in Preussen, für Coniin halten zu müssen glaubte, ist zweifellos auch ein solches Ptomaconiin gewesen, eine Ansicht, deren Richtigkeit Husemann in einer seiner oben erwähnten Abhandlungen (Archiv. d. Pharm., Bd. 20, S. 270) in überzeugendster Weise dargethan hat, nachdem ich bereits in der vorletzten Auflage dieses Werkes wenigstens die Vermuthung aussprechen zu dürfen glaubte, dass das fragliche Alkaloid eine Fäulnissbase sei. Das von Sonnenschein fünf bis sechs Wochen nach der Exhumation der Leiche, welche fast ein Vierteljahr nach dem Begräbnisse stattfand, isolirte flüssige Alkaloid roch ekelhaft, an Mäuseharn und Schierling erinnernd, zeigte einen scharfen und tabakartigen Geschmack, entwickelte bei der Behandlung mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure den Geruch nach Buttersäure, und es verhielt sich auch im Uebrigen gegen Reagentien fast ganz wie Coniin. Dagegen waren in dem in Rede stehenden Falle Symptome einer Coniinvergiftung nicht zu constatiren gewesen, vielmehr nur die der Cicutavergiftung.

solches eingeführt ist“. Die Art der Krankheit und des Todes, sowie der Sectionsbefund, und, wenn möglich, die ohne Verzug nach der Entnahme der Organtheile bei der Section ausgeführte chemische Untersuchung (wo also eine protrahirte Fäulniss noch nicht bestehen kann), im Verein mit einer physiologischen Prüfung des nicht in zu kleiner Menge eingeführten und abgeschiedenen Coniins — dieses zusammengenommen wird jedoch ein entscheidendes Gutachten ermöglichen.

Zu den giftigen Leichenconiinen gehört auch das Cadaverin, und es darf wohl das eine oder das andere der beschriebenen Ptomaine mit dieser Base identificirt werden (s. u.).

Leichennicotin. Ein dem Nicotin sehr ähnliches Cadaveralkaloid hat Wolkenhaar¹⁾ bei Verarbeitung von stark in Fäulniss übergegangenen Intestinis einer sechs Wochen zuvor verstorbenen Frau nach dem Stas-Otto'schen Verfahren aus alkalischer Lösung mittelst Aether extrahirt. Die Base war flüssig, Anfangs gelb, wurde an der Luft bald braungelb und verdunstete dann, ohne zu verharzen, vollständig. Sie reagirte stark alkalisch, und ihr Geruch erinnerte an den des Nicotins, war jedoch stärker als der des letzteren, auch nicht ätherartig, sondern betäubend und dem frischer Mohnköpfe ähnlich. In Wasser löste sie sich in jedem Verhältnisse; die Lösung, welche beim Erwärmen nicht getrübt wurde, schmeckte nicht bitter, sondern schwach brennend scharf. Bei Uebersättigung mit Oxalsäure büsste die Base ihren eigenthümlichen Geruch nicht ein. Ihr Hydrochlorat war gelb, firnissartig, roch stark und wurde an der Luft allmählich feucht, zeigte jedoch dann, abweichend von dem salzsauren Nicotin, unter dem Mikroskope keine Krystallbildung. Ebenso unterschied sich das Alkaloid durch sein Verhalten gegen Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid, Jodlösung, Quecksilberchlorid und Platinchlorid vom Nicotin, wie es denn auch die Roussin'schen Krystalle nicht gab und keine toxischen Eigenschaften besass²⁾.

Leichenarsine. Nicht selten sind Ptomaine, welche muthmasslich in die Kategorie der den Stickstoffbasen entsprechenden Arsine gehören, in Cadavern von Personen gefunden worden, welche an Arsenvergiftung zu Grunde gingen. Nachdem Selmi schon 1878 aus zwei wohl conservirten Arsenleichen, von welchen die eine vierzehn Tage, die andere vier Wochen nach der Bestattung zur Untersuchung gelangte, in Aether lösliche, krystallinische und stark giftige Ptomaine dargestellt hatte, in denen ein Arsengehalt mit voller Sicherheit nicht nachgewiesen werden konnte, gelang es jenem Forscher später, aus einem mit einer wässerigen Lösung von arseniger Säure, in einem geschlossenen Gefässe, eingepökelten Schweinemagen, durch Destillation der flüssigen, keine Spur von Fäulnissgeruch zeigenden Brühe im Wasserstoffstrom, ein klares alkalisches Destillat zu erhalten, auf welchem einzelne weisse und fettige Flocken schwammen, welche aus einer ausserordentlich stark giftig (nach Art des Strychnins) wirkenden arsenhaltigen Base bestanden. Das weisse, an der Luft nicht zerfliessende, kreuzförmige Krystalle bildende salzsaure Salz derselben ent-

¹⁾ Beitrag zur Kenntniss des Septicins. Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker, I, 33- und 37.

²⁾ Auch mit Lobelin, Mercurialin, Spartein, Trimethylamin und anderen flüssigen und flüchtigen Alkaloiden (s. u.) konnte das fragliche Alkaloid nicht identificirt werden.

wickelte mit einem Tropfen Natronlauge einen bis zu einem gewissen Grade sich dem des Trimethylamins nähernden Geruch. Das Alkaloid gab mit Gerbsäure keinen Niederschlag, mit Jodjodwasserstoffsäure ein Präcipitat schöner, grüner Krystalle vom Ansehen des Jods; Pikrinsäure fällte gelb, Goldsulfat, Kaliumwismuthjodid und Phosphorwolframsäure erzeugten erst nach einiger Zeit geringe Niederschläge; Platinchlorid fällte sofort körnig, canariengelb, und Goldchlorid gab nur in sehr concentrirter Lösung ein unbedeutendes Präcipitat. — Aus dem Rückstande der Destillationsflüssigkeit und aus den festen Materien konnte Selmi noch zwei andere Alkaloide darstellen, von welchen das eine, welches in grösserer Menge resultirte, wiederum arsenhaltig und giftig war. Arsenhaltige organische Basen finden sich nach Selmi bei chronischer Arsenvergiftung im Harne, und namentlich kommt hier zu gewissen Zeiten ein flüchtiges Arsin von starker Giftigkeit vor, welches tetanisirend wirkt, an dessen Stelle später minder giftige flüchtige und arsenfreie Basen treten. Jenes flüchtige Arsin soll identisch sein mit dem oben erwähnten Körper, welchen Selmi aus dem in einer Lösung von arseniger Säure gelegenen Schweinemagen erhielt ¹⁾.

Zwischen den flüssigen und flüchtigen, den coniin- oder nicotinähnlichen und den fixen Ptomainen steht ein von Leo Liebermann aus faulenden Theilen einer Arsenleiche, nach der Methode von Stas-Otto, aus alkalischer Lösung durch Aether ausgezogenes Alkaloid ²⁾. Es bildete während der Verdunstung seiner ätherischen Lösung ölige Tropfen, nach völliger Verjagung seines Lösungsmittels aber eine harzige, bräunliche, weder mit Wasserdämpfen, noch bei 200° flüchtige Masse. Der Geruch war eigenthümlich, der Geschmack etwas säuerlich, schwach brennend. In der Lösung des salzsauren Salzes der Base erzeugte Phosphormolybdänsäure gelbe, Kaliumquecksilberjodid und auch Tannin weisse, Jodjodkalium braune Färbung; Gold- und Platinchlorid gaben keinen Niederschlag, Sublimat nur eine weisse Trübung. Die mit dem fraglichen Körper angestellten Vergiftungsversuche blieben erfolglos.

Leichenstrychnine. Von Ciotta wurde bei Gelegenheit des schon oben erwähnten Veroneser Processes ein aus einer exhumirten, aber keineswegs in einem besonders fortgeschrittenen Zustande von Fäulniss befindlichen Leiche dargestelltes Ptomain, welches mit Jodjodwasserstoffsäure Krystalle lieferte und durch Jodwasserstoffsäure dauernd roth gefärbt wurde, namentlich auf Grund seines dem Strychnin ähnlichen Verhaltens gegen Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sowie andere Oxydationsmittel und in Anbetracht seiner stark giftigen, aber nicht tetanisirenden Eigenschaften

¹⁾ Weiteres über diese interessanten Verbindungen findet sich in einer der schon mehrfach erwähnten Abhandlungen von Husemann (Archiv d. Pharm. [3] XIX, p. 415). Ich kann es nicht unterlassen, an dieser Stelle wenigstens auf die Möglichkeit der Identität des oben erwähnten, aus der Leiche des an chronischer Arsenvergiftung gestorbenen Krebs dargestellten Alkaloides mit dem einen oder dem anderen dieser Arsine hinzuweisen. Leider ist es mir, da die *Corpora delicti* nach Beendigung des berührten Processes von Seiten des Gerichtes vernichtet worden sind, nicht mehr möglich, durch Versuche zu entscheiden, ob diese Vermuthung richtig ist. Auch Brouardel und Boutmy behaupten auf Grund von Beobachtungen, dass sich in Arsenleichen, trotz der antiseptischen Eigenschaften der arsenigen Säure, giftige organische Basen bilden könnten.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 151. Die Base soll auch aus saurer Lösung in Aether übergegangen sein.

Otto, Ausmittelung der Gifte.

als wahrscheinlich mit jenem Alkaloid identisch angesprochen. Selmi, wenn er auch nicht, gestützt auf eigene Nachprüfungen der verdächtigen Leichentheile, die Abwesenheit der angeblich gefundenen Base leugnen und positiv darthun konnte, dass man ein Cadaveralkaloid mit einer Pflanzenbase verwechselt habe, sprach jedoch seine Ueberzeugung dahin aus, dass der Beweis für die Gegenwart des Strychnins nicht vollkommen sicher erbracht sei und betonte die Möglichkeit einer solchen Verwechslung¹⁾. Diejenigen Portionen der fraglichen, theils mit Alkohol, theils mit Benzol extrahirten, nicht einmal krystallinischen Base, welche die deutlichsten Farbenproben lieferten, bedingten nämlich nur eine „Präsumption des Bitteren“ auf der Zunge, während eine Lösung von 1 Thl. Strychnin in 40000 Thln. Wasser noch starke Bitterkeit zeigt. Endlich wies Selmi darauf hin, dass auch das physiologische Verhalten der Ciotta'schen Base nicht für Strychnin spräche und zeigte, dass viele Ptomaine sich gegen Jodjodwasserstoffsäure und ebenso gegen Jodwasserstoffsäure dem Strychnin völlig gleich verhalten. Ptomaine von dem Strychnin ähnlichen Reactionen, welche auch die tetanisirenden Wirkungen desselben hervorriefen, sind wiederholt, namentlich in gewissen Extracten des gefaulten Mais, gefunden worden. Ein derartiges, von Selmi aus solchem Mais dargestelltes Ptomain ging jedoch, abweichend vom Strychnin, in Aether nicht über²⁾.

Ueber ein Ptomain mit strychninähnlichen Reactionen, aber ohne tetanisirende Wirkung, dem Amthor zweimal in beiläufig acht Tage alten Leichen begegnete, hat dieser Autor ausführliche Mittheilungen gemacht³⁾.

Leichendelphinin. Ein dem Delphinin in mehrfacher Hinsicht ähnliches Fäulnissproduct wurde gelegentlich des oben berührten Processes Gibbone beobachtet. Es ging aus alkalischer Lösung in Aether über, gab beim Erwärmen mit Phosphorsäure eine rothe und bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine rothbraune Färbung, unterschied sich jedoch im Geschmacke und der physiologischen Wirkung vom Delphinin⁴⁾, wie auch bei Behandlung mit Schwefelsäure und Bromwasser, ebenso mit Fröhde's Reagens, die für Delphinin charakteristischen Färbungen ausblieben. Während ferner eine ätherische Lösung des letzteren mit einer frisch bereiteten ätherischen Lösung von Platinchlorid einen weissen, flockigen, im gleichen Volumen absoluten Alkohols unlöslichen und auch mit Goldnatriumthiosulfat einen Niederschlag liefert, gab das delphininähnliche Ptomain diese Reactionen nicht⁵⁾.

¹⁾ Aspidospermin, welches sich gegen Kaliumbichromat und Schwefelsäure dem Strychnin ähnlich verhält, konnte nicht vorgelegen haben, da damals die Quebrachorinde, worin das Alkaloid vorkommt, im Handel noch nicht existirte.

²⁾ Pellagrocein hat Lombroso das Gemenge der giftigen, unter dem Einfluss der Fäulniss aus Wälschkorn entstehenden Basen genannt, wovon jedoch, wie oben schon erwähnt wurde, nicht alle tetanisirend wirkten, einige vielmehr Narkose und Lähmung hervorriefen, denen sich bisweilen ein an die Nicotinvergiftung erinnernder Beugemuskelkrampf hinzugesellte.

³⁾ Vergl. Bericht über die 6. Versammlung bayer. Vertreter der angewandten Chemie zu München 1887, S. 59 (J. Springer, Berlin).

⁴⁾ Es bewirkte systolischen, nicht diastolischen Herzstillstand.

⁵⁾ Eine sehr schöne und angeblich auch ganz charakteristische Reaction auf Delphinin (im weiteren Sinne) hat Tattersall angegeben. Sie möge nachträglich an dieser Stelle erwähnt werden. Verreibt man das Alkaloid mit der gleichen bis

Leichenveratrin. Eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit Veratrin bot ein von Brouardel und Boutmy aus einer 18 Monate im Wasser gelegenen und ganz in Fett übergegangenen Leiche dargestelltes Ptomaïn dar. Es ging aus alkalischer Flüssigkeit in Aether über, färbte sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure violett, wurde durch eine Mischung von Schwefelsäure und Baryumsuperoxyd in der Kälte ziegelroth, beim Erwärmen violett und nahm durch kochende Salzsäure kirschrothe Färbung an. Vom Veratrin unterschied es sich jedoch dadurch, dass es Ferridcyankalium sofort reducirte und bei subcutaner Injection am Frosche auch nicht die für Veratrin charakteristischen krampfhaften Muskelcontractionen hervorrief¹⁾.

Leichenatropine. Ein namentlich nach seinen physiologischen Eigenschaften zu der Gruppe der mydriatisch wirkenden Alkaloide, des Atropins u. s. w., gehörendes Ptomaïn wurde von Sonnenschein und Zuelzer in der Macerationsflüssigkeit von Muskelfleisch mittelst der Stas-Otto'schen Methode aufgefunden²⁾. Es ging aus alkalischer Lösung in Aether über und bildete mikroskopische Krystalle, deren wässrige Lösung in sehr geringer Menge nicht nur von der Conjunctiva aus mydriatisch wirkte, sondern auch bei Infusion die Herzschlagzahl steigerte, sowie Stillstand des Darmes bewirkte. Auch gegenüber verschiedenen Alkaloidreagentien, z. B. Platinchlorid, verhielt es sich genau wie Atropin, gab aber, mit Schwefelsäure und Oxydantien erhitzt, keinen Blumengeruch. In faulenden Leichnamen ist dieser Körper bislang noch nicht gefunden worden. Dagegen ist Selmi gelegentlich seiner Studien über Ptomaïne auf Stoffe gestossen, welche aus alkalischer Lösung in Aether übergehen und chemisch noch näher dem Atropin verwandt zu sein scheinen, als das Sonnenschein-Zuelzer'sche Product aus fauligem Muskelfleisch. Diese „Ptomatropine“ entwickelten nämlich bei der Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure sogar dieselben feinen Blumendüfte, wie das pflanzliche Atropin! Von diesem waren die Fäulnisstoffe jedoch namentlich dadurch unterschieden, dass sie den Blumengeruch bei zwei- bis dreitägigem Stehen auch spontan entwickelten, was eine Atropinlösung niemals thut, und dass sie den Geruch bei Behandlung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure sowohl beim Erwärmen, als beim Hinstellen in der Kälte von einem zum anderen Tage gaben, während Atropin mit den genannten Säuren in der Kälte keinen Blüthenduft erzeugt. Leichenatropine scheinen eine Hauptrolle bei der sogenannten Wurstvergiftung zu spielen.

zweifachen Menge Aepfelsäure und sodann mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen, so resultirt eine braunrothe, nach kurzer Zeit beim Stehen an der Luft orangeroth werdende Lösung, welche sich zunächst rosafarben, hierauf langsam klatschrosenroth, sodann vom Rande aus hellviolett färbt. Diese Färbung endlich geht nach und nach in ein schmutziges Violett und demnächst in Grau (nach Tattersall in ein unreines Kobaltblau) über.

¹⁾ Béchamp (Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1584) erhielt aus den Producten der Pancreasverdauung von Fibrin, nach dem Stas-Otto'schen Verfahren, ein Alkaloid, welches mit Schwefelsäure, ähnlich dem Veratrin, eine prächtige carminrothe Färbung gab, und durch Verdauung jener Substanz mittelst Magensaft stellte er nach demselben Verfahren ein Product dar, welches sich gegen Schwefelsäure ähnlich dem Curarin verhielt.

²⁾ Berliner klinische Wochenschr. VI, 122.

Leichendigitaline. Ein in mancher Hinsicht sich dem pflanzlichen Atropin gleich verhaltendes, krystallinisches und giftiges Ptomain unterschied sich von jenem dadurch, dass es bei localer Application auf das Auge eines Warmblüters die Pupille nicht erweiterte, sowie dadurch, dass es aus saurer Lösung in Aether überging, während Atropin unter solchen Umständen nur spurenweise von Aether aufgenommen wird. Ptomaine dieser Art, d. h. solche, die aus saurer Lösung in Aether eingehen und deshalb bei Alkaloiduntersuchungen nach der Stas-Otto'schen Methode namentlich mit Digitalin verwechselt werden könnten (s. u.), sind wiederholt beobachtet worden¹⁾. Nach Selmi kommt aber keiner dieser Fäulnissbasen die Reaction zu, welche Digitalin mit Schwefelsäure und Brom giebt. In die Kategorie dieser Ptomaine gehört u. a. das von Rörsch und Fassbender (s. o.) aus Leber, Milz und Nieren bei einer forensischen Untersuchung erhaltene Alkaloid, dessen wässrige Lösung, in Analogie mit Digitalinlösung, mit Phosphormolybdänsäure einen sich beim Erwärmen mit grüner Farbe lösenden Niederschlag gab, aber durch den Mangel jeden bitteren Geschmackes vom Digitalin unterschieden war. Auch ein von Trottaelli aus dem Gehirn eines Mannes, dessen Eingeweide kein Gift enthielten, isolirtes Ptomain gehört in die in Rede stehende Kategorie. Das Sulfat dieses Alkaloides gab beim Verdunsten einen aromatisch riechenden und adstringirend schmeckenden Rückstand, färbte sich mit Schwefelsäure purpurfarben, mit Salzsäure und Schwefelsäure dunkelroth. Auf Frösche wirkte das Ptomain nicht toxisch.

Hinsichtlich der äusseren Eigenschaften und auch der Löslichkeitsverhältnisse stellte sich dem auch schon aus saurer Lösung theilweise in Aether eingehenden pflanzlichen Alkaloide ein wahrscheinlich peptonähnliches Fäulnissproduct an die Seite, das von Baumert und Liebermann aus einer 22 Monate alten Leiche isolirt wurde. Von dem eigentlichen Colchicin unterschied sich dieses Leichencolchicin durch das Ausbleiben der Eisenchloridreaction und seine Fällbarkeit durch Pikrinsäure²⁾.

Leichenmorphine. Die Zahl der in Aether nicht, wohl aber in Amylalkohol löslichen Ptomaine, welche deshalb, bei Befolgung des Stas-Otto'schen Verfahrens zur Ausmittelung der Alkaloide, namentlich mit Morphin verwechselt werden können, ist eine sehr grosse. Von diesen Fäulnissbasen sind manche ungiftig, andere in so hohem Grade giftig, dass ihre Einspritzung in die Venen eines Kaninchens den Tod in zwei Minuten unter tetanischen Krämpfen, Pupillenerweiterung und Herzparalyse herbeiführen kann.

In dem die angebliche Vergiftung der Wittve Sonzogna betreffenden, schon oben erwähnten Falle wurde von den erstinstanzlichen Experten ein Fäulnissalkaloid mit Morphin verwechselt. Es ging, wie dieses, in Aether weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung ein, wurde aber der letzteren durch Amylalkohol entzogen, wie es auch aus Jodsäurelösung Jod frei machte; in seinem übrigen Verhalten gegen Agentien, sowie in seiner physiologischen Wirkung zeigte es jedoch, wie Selmi wiederum constatirte, keinerlei Aehnlichkeit mit dem genannten Opiumalkaloide. Bei Fröschen brachte es, was Morphin niemals thut, systolischen Herzstillstand hervor, gab auch weder die dem Morphin zukommende Reaction mit Eisenchlorid,

¹⁾ Von Selmi aber nur in nicht länger als einen Monat begrabenen Leichen.

²⁾ Archiv d. Pharm. Bd. 225 (1887), S. 591.

noch die Pellagri'sche Reaction; mit irgend einer anderen bekannten Pflanzenbase liess es sich ebensowenig identificiren. Aehnliches gilt von einem aus alkalischer Lösung in Aether übergehenden Ptomain, welches beim Lösen in concentrirter, mit einer geringen Menge Schwefelsäure versetzten Salzsäure und Eindampfen bei 100 bis 120°, entsprechend dem Codein (S. 81), einen rothgefärbten Rückstand lieferte, aber in seinen sonstigen Reactionen vom letzteren Alkaloid durchaus abwich.

Endlich giebt es giftige Ptomaine, die in Aether und Amylalkohol (auch Chloroform) nicht löslich sind und deshalb bei der Untersuchung von Cadavertheilen nach Stas-Otto in der alkalischen, mit den genannten Mitteln erschöpften Flüssigkeit, eventuell neben Curarin und einem Reste von Narcein (s. u.), zurückbleiben. In einem dergestalt extrahirten Cadaverextracte, welches Jodsäure reducirte, fand Selmi ein in Wasser leicht lösliches, fast geschmackloses Ptomain, das mit Schwefelsäure keine Farbenreaction gab, mit Kali Ammoniakgeruch, ausser einem nicht definirbaren Nebengeruch, entwickelte, ein mikrokrySTALLINISCHES Acetat lieferte und mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Jodjodwasserstoffsäure, aber nicht mit einer Reihe anderer allgemeiner Alkaloidreagentien Niederschläge gab.

In die Reihe dieser Ptomaine gehört auch das Leichencurarin, eine sehr oft auftretende Fäulnissbase, die curareartig wirkt und harnstoffähnliche Krystalle bildet, sowie das Leichenmuscarin, das nach Brieger in Zusammensetzung und Wirkung mit dem giftigen Alkaloid des Fliegenpilzes übereinstimmt, worin es sich neben dem nahe verwandten Neurin (s. u. und S. 104, Anm. 2) findet.

Nach den im Vorstehenden beschriebenen Ptomainen, die namentlich den sicheren Nachweis des Coniins, Nicotins, Strychnins, Digitalins, Colchicins, Veratrins und Curarins fraglich machen, mögen noch kurz einige Fäulnissstoffe Erwähnung finden, die zum Unterschiede von den bereits besprochenen Ptomainen, grösserentheils einheitliche und mehr oder weniger wohl charakterisirte Verbindungen darstellen.

Cadaverin (Pentamethylendiamin) entsteht bei der Fleischfäulniss, meistens erst dann in grösserer Menge, wenn das zunächst auftretende Cholin (s. u.) wieder verschwunden ist. Es findet sich auch als bacterielles Stoffwechselproduct im lebenden Körper, z. B. bei Cystinurie im Harn, bei Cholera im Darminhalte. Stark alkalische, flüchtige Flüssigkeit, unangenehm coniinartig riechend; die freie, in Wasser leicht lösliche Base, die an der Luft gierig Kohlensäure anzieht und dabei krystallinisch erstarrt, wirkt giftig (ätzt nach Kobert), die Salze sind ungiftig. Das salzsaure Salz, welches schön krystallisirt, an der Luft aber zerfliessen soll, zerfällt beim Erhitzen in Chlorammonium und salzsaures Piperidin. Mit einer Anzahl von allgemeiner Alkaloidreagentien giebt das Cadaverin Fällungen, z. B. mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium, mit Ferridcyankalium und Eisenchlorid Blaufärbung.

Brieger hat es zuerst ausgesprochen, dass das Cadaverin „wohl die Base sein dürfte“, die man wiederholt als Leichenconiin beschrieb¹⁾.

¹⁾ Der Geruch des Cadaverins erinnert an den der Leichenconiine, und der spezifische Choleraergeruch scheint durch die gleiche Base bedingt zu sein, die sich in Choleraeulturen massenhaft bildet (Brieger, Berl. klinische Wochenschrift 1887, Nr. 44). Auch das mehrfach erwähnte Krebs'sche Ptomain roch, wenn ich mich recht

Cholin ist ein Product der Fäulniss von Eiweissstoffen wie der chemischen Zersetzung der im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreitet sich findenden fettähnlichen Substanzen, die man als Lecithine bezeichnet, und kann deshalb bei forensischen Untersuchungen in Betracht kommen. Es interessirt auch als Begleiter mancher Alkaloide. Wasserlöslicher Syrup von alkalischer Reaction, der beim Erhitzen den Geruch nach Trimethylamin entwickelt. Aether wie Petroleumäther nehmen das Alkaloid weder aus saurer, noch aus alkalischer Flüssigkeit auf, Amylalkohol und Chloroform entziehen es der letzteren. Von den gebräuchlichsten allgemeinen Alkaloidreagentien giebt nur Phosphorwolframsäure mit der Base eine Fällung.

Unter der Einwirkung von Oxydantien geht das nur schwach giftig wirkende Cholin, das nach Kobert sogar nicht giftig ist, interessanter Weise in das stark giftige Muscarin über.

Gadinin wird eine giftige Base genannt, die sich in faulenden Fischen bildet und demnach bei Fischvergiftungen neben Ptomainen eine Rolle spielt. Käsegift, Tyrotoxin, Tyrotoxin ist als eine krystallisirbare, mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz beschrieben worden, die sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löst, stark reducirend und giftig wirkt und mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien keine Fällungen giebt.

Mydalein, aus Menschenleichen nach etwa dreiwöchentlicher Fäulniss dargestellte Base, die theils atropin-, theils muscarinartig wirkt und mit den allgemeinen Alkaloidreagentien meist ölige Fällungen geben soll.

Mydatoxin, in Alkohol und Aether unlösliches syropöses, stark alkalisch reagirendes und nicht stark giftiges Fäulnissproduct.

Neurin ist eine stark alkalisch reagirende, hygroskopische Base, die neben Cholin und Muscarin im Fliegenpilze vorkommt, durch Wasseraustritt aus Cholin entsteht und sich bei 5- bis 6tägiger Fleischfäulniss bildet. Sie wirkt wie Muscarin, nur etwas schwächer, und wird weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung von Aether oder Petroleumäther aufgenommen, wohl aber aus letzterer durch Amylalkohol.

Neuridin ist ein Bestandtheil des Gehirns und zahlreicher in Fäulniss begriffener Stoffe (Fleisch, Wurst, Käse u. a. m.). Sie bildet eine unangenehm riechende gelatinöse, in Wasser sich leicht lösende, in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol unlösliche, aber aus Gemischen durch die drei letztgenannten Flüssigkeiten ausschüttelbare Masse, die als ungiftig bezeichnet wird.

Putrescin (Tetramethyldiamin). Diese Fäulnissbase soll gleichfalls flüssig und flüchtig, von spermaartigem Geruch, wiederum nicht giftig sein und aus der Luft Kohlensäure aufnehmen. Sie findet sich auch als Stoffwechselproduct im Harne bei Cystinurie.

Saprin wird als ein mit dem Cadaverin isomeres, flüchtiges und ungiftiges Product der Leichenfäulniss beschrieben.

Die Ausmittelung der Alkaloide etc. nach Stas-Otto. In keinem Falle kommt es mehr nicht allein auf das Wissen, sondern

entsinne, ähnlich dem Cadaverin. Das von Merck bezogene Cadaverin (Pentamethyldiamin) liess sich nicht aus saurer, wohl aber aus alkalischer Lösung durch Aether und Petroleumäther aufnehmen, gleich also auch in dieser Beziehung einigen unter den „Leichenconiniinen“.

auch auf das Können an, als bei der Frage, ob bei einer gerichtlichen Untersuchung das eine oder das andere Alkaloid vorhanden ist. Jeder Anfänger wird die Reactionen mit Leichtigkeit erhalten, wenn er das reine Alkaloid in beliebiger Menge aus dem Präparatenglase nehmen kann. Man muss sich aber üben, Speisen, Contenta u. s. w., in welche absichtlich sehr kleine Mengen der Gifte gebracht sind, auf unten folgende Weise zu untersuchen und das Gift in dem Zustande, wie es dabei abgeschieden wird, zu erkennen.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche eine charakteristische Färbung hervorrufen, wird am zweckmässigsten in kleinen Porzellanschälchen ausgeführt, auf deren blendend weisser Fläche die Färbung am deutlichsten und schönsten sich zeigt¹⁾. Benutzt man kleine Uhrgläser, so werden diese auf weisses Papier gestellt.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche ungefärbte oder nicht eben auffallend gefärbte Niederschläge hervorbringen, nimmt man in Uhrgläsern vor, welche auf eine dunkle Unterlage, z. B. ein Stück schwarzes Glanzpapier, gestellt sind, oder man setzt Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Glasplatte, welche auf schwarzem Papier liegt.

Das Einbringen der Lösungen der Reagentien geschieht mittelst eines Glasstabes von hinreichender Dünne (etwa der eines Zündhölzchens) und angemessener Länge. Oft ist es zweckmässig, die Tropfen der Flüssigkeit und des Reagens, neben einander zu stellen und allmählich zusammenfliessen zu lassen. Nie vergesse man, dass die Menge des Reagens der Menge der dadurch zu erkennenden Substanz angemessen sein muss. Dasselbe gilt auch für Lösungsmittel. Hat man z. B. eine Spur Alkaloid in einen Tropfen Wasser auf ein Uhrglas oder eine Glasplatte gebracht, so reicht auch die leiseste Spur verdünnter Salzsäure, oder, richtiger, salzsäurehaltigen Wassers aus, um eine Lösung zu bewirken. Ueberschuss an Säure kann durch Eintrocknen entfernt werden. Von einem grösseren so erhaltenen Tropfen kann man dann, mittelst eines Glasstabes, den man eintaucht, mehrere kleinere Tropfen auf die Glasplatte bringen, zur Prüfung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. s. w., die man natürlich ebenfalls mittelst eines dünnen Glasstabes dem Tropfen zugiebt. Beim Einbringen der Alkaloide in concentrirte Schwefelsäure ballen sie sich zu Klümpchen zusammen; man muss diese mit einem zarten Glasstabe zerrühren und letzteren dabei senkrecht halten; die Klümpchen setzen sich sonst an die Seite desselben an und sind dann schwierig abzustreichen. Uebergiesst man in einem Schälchen einen Verdampfungsrückstand mit concentrirter Schwefelsäure, so muss man oft recht lange rühren, ehe eine gleichförmige Lösung entsteht. Dass die Schwefelsäure völlig farblos sein muss, versteht sich von selbst, mag aber dennoch hervor gehoben werden.

¹⁾ Die Schälchen Nr. 11 der Meissener Fabrik sind sehr geeignet.

Das Verfahren, welches jetzt zur Aufsuchung von Alkaloiden, im Allgemeinen, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen angewandt zu werden pflegt, ist wesentlich das Verfahren, welches ursprünglich von Stas nur zur Aufsuchung der flüchtigen Alkaloide empfohlen wurde, und es ist begreiflich im Laufe der Zeit modificirt worden. Es gründet sich darauf, dass die Alkaloide saure Salze bilden, die von Weingeist und Wasser gelöst werden, — dass die neutralen und sauren Salze der Alkaloide in Aether unlöslich sind, dass also kein Alkaloidsalz in Aether übergeht, wenn man eine neutrale oder saure Lösung desselben mit Aether schüttelt (Ausnahme siehe unten) —, dass aber, wenn man diese Lösung mit Natronlauge oder mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrium alkalisch macht, um das Alkaloid in Freiheit zu setzen, und nun mit Aether schüttelt, die Alkaloide von dem Aether aufgenommen werden, mit Ausnahme des Morphins, das nur unter gewissen Umständen in den Aether eingeht, unter anderen Umständen nicht, oder doch nur in Spuren, sowie des Apomorphins, welches nur der mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrium versetzten Flüssigkeit durch Aether entzogen wird ¹⁾, des Narceïns und Curarins, welche unter allen Umständen nicht in den Aether eingehen.

Wird nämlich die Lösung eines Morphinsalzes mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und sogleich mit Aether geschüttelt, so giebt sie Morphin an Aether ab; vergeht aber vor dem Schütteln mit Aether soviel Zeit, dass das vom Natriumcarbonat frei gemachte Morphin krystallinisch wird, so nimmt der Aether so gut wie nichts von dem Alkaloid auf. Krystallinisches Morphin ist also in Aether so gut wie unlöslich; dies ergibt sich auch daraus, dass sich beim Stehen der auf erst erwähnte Weise erhaltenen Aetherlösung des Morphins das Alkaloid in kleinen Krystallen ausscheidet. Auch aus einer mit Natronlauge im Ueberschusse vermischten Lösung eines Morphinsalzes — ein Ueberschuss von Natronlauge löst bekanntlich das Anfangs gefällte Morphin — nimmt Aether nur Spuren des Alkaloids auf (S. 74) ²⁾, und ebenso entzieht Aether einer gleich behandelten Lösung eines Apomorphinsalzes nicht mehr als Spuren des Alkaloids (S. 79).

Wie sich Morphin, Apomorphin, Narceïn, Curarin von den anderen Alkaloiden dadurch unterscheiden, dass sie aus alkalischen Flüssigkeiten (Lösungen in Natronlauge) nicht bemerkenswerth, resp. gar nicht, in Aether eingehen, so unterscheiden sich das Colchicin und Papaverin von den anderen Alkaloiden dadurch, dass sie aus sauren Lösungen vom Aether mehr oder weniger aufgenommen werden (S. 69). Aus Atropinsalz-Lösungen gehen kleine Mengen des Alkaloidsalzes in

¹⁾ Apomorphin löst sich in einer überschüssigen Lösung von kohlensaurem Natrium, nicht aber in einer solchen von saurem kohlensaurem Natrium auf.

²⁾ Dies, von dem Verhalten der anderen Alkaloide abweichende Verhalten des Morphins war von Stas übersehen, wurde aber im Laboratorium von J. Otto durch v. Pöllnitz erkannt.

Aether über; ebenso werden nicht sehr sauren Veratrinsalz-Lösungen kleine Mengen des Veratrinsalzes durch Aether entzogen.

Was im Vorstehenden für Aether gesagt ist, gilt im Allgemeinen auch für Amylalkohol. Nur nimmt derselbe, heiss, unter allen Umständen auch das Morphin und Apomorphin, sowie einen Theil des Narceïns auf (S. 79 u. 83¹⁾). In Bezug auf das Curarin hat sich, wie oben (S. 71) hervorgehoben wurde, herausgestellt, dass dasselbe aus seiner alkalischen wässerigen Lösung von Amylalkohol nicht aufgenommen wird.

Das Pikrotoxin und Cantharidin anlangend, so hat sich ergeben, dass dieselben aus sauren wässerigen Lösungen, beim Schütteln derselben mit Aether oder Amylalkohol, in diese übergehen und so von denjenigen Alkaloiden, welche unter diesen Umständen von Aether oder Amylalkohol nicht aufgenommen worden, zu trennen sind. Das Digitalin wird ebenfalls aus saurer Lösung von Aether und Amylalkohol aufgenommen, geht aber auch aus alkalischer Lösung in Aether über, was bei dem Pikrotoxin und Cantharidin nicht der Fall ist.

Hiernach ergeben sich bei dem Verfahren die folgenden (nicht scharf getrennten Gruppen) von Alkaloiden u. s. w.:

1. Gruppe: aus saurer Lösung in Aether,
2. Gruppe: aus alkalischer Lösung in Aether,
3. Gruppe: aus ammoniakalischer Lösung in Aether,
4. Gruppe: aus ammoniakalischer Lösung in Amylalkohol übergehend; schliesslich
5. Gruppe: unter den angegebenen Verhältnissen in der wässerigen Lösung verbleibend. Ueberall können mit und statt der pflanzlichen Gifte Ptomaïne abgeschieden werden.

In dem Folgenden das Specielle des Verfahrens.

Ist das Alkaloid in Speisen, Contentis und dergleichen aufzusuchen, so vermischt man dieselben mit dem doppelten Gewichte möglichst starken, fuselfreien Weingeistes²⁾, setzt Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaction hinzu (aber nicht mehr!) und digerirt in einem Kolben oder einer Kochflasche bei gelinder Wärme. Man verschliesst das Gefäss durch einen Kork, in welchem eine mehrere Fuss lange Glasröhre befestigt ist, oder verbindet es, in bekannter Weise, mit einem schräg und nach oben gerichteten Liebig'schen Kühlapparat, damit die entweichenden Alkoholdämpfe verdichtet werden und zurückfliessen³⁾;

¹⁾ Kalter Amylalkohol wirkt auf krystallinisches Morphin und auf Narceïn nur wenig lösend. Ein sehr gutes Lösungsmittel für Morphin, im Augenblicke wo es aus einem Salze freigemacht wird, ist Essigäther, das Alkaloid krystallisirt aber sehr bald aus der Lösung heraus. Ein sehr gutes Lösungsmittel für Narceïn ist Chloroform, doch entzieht auch dieses das Alkaloid seiner alkalischen Lösung nicht vollständig.

²⁾ Da der gewöhnliche, durch Destillation über Kalk gereinigte Aethylalkohol des Handels fast stets kleine Mengen von alkaloidischen Substanzen enthält, so hat man ihn vorher 1 bis 2 Mal unter Zusatz von etwas Weinsäure, welche die Basen zurückhält, zu rectificiren.

³⁾ Der auf S. 16 abgebildete Kühlapparat ist hierzu sehr geeignet.

vermuthet man Physostigmin, so wird die Behandlung mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln vorgenommen, da bekanntlich dieses Alkaloid durch Säuren bei höherer Temperatur und im Lichte leicht Zersetzung (unter Rothfärbung seiner Lösung) erleidet (S. 85). Für Apomorphin gelten, da auch dieses Alkaloid Neigung hat, namentlich unter Mitwirkung des Lichtes, sich in der alkoholischen Lösung zu zersetzen, ähnliche Vorsichtsmaassregeln (S. 78).

Waren die Substanzen vorher auf Blausäure oder Phosphor untersucht und dazu verdünnt worden, so ist es erforderlich oder doch zweckmässig, die flüssige Masse vorher im Wasserbade einzudicken, nachdem man sie vorher mit kohlen-saurem Natrium fast neutralisirt hat, nämlich so weit, dass noch eben bemerkbare saure Reaction vorhanden ist¹⁾.

Liegen Organe, z. B. die Leber, zur Untersuchung vor, so werden diese zerschnitten und mit Weingeist, eventuell unter Zusatz von Säure, wiederholt ausgezogen.

Nach dem Erkalten wird der Auszug filtrirt, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgewaschen und das Filtrat in gelinder Wärme (Wasserbad) eingedampft. Stas sagt, die Temperatur solle beim Eindampfen 35° C. nicht übersteigen; er empfiehlt das Verdampfen unter einer Glocke über Schwefelsäure, mit Benutzung einer Luftpumpe, wenn diese zu Gebote steht, oder das Verdampfen in einem warmen Luftstrome. Ich glaube nicht, dass das Abkürzen des Processes, durch Anwendung eines Wasserbades, in den meisten Fällen Nachtheile bringen könne. Will man äusserst vorsichtig sein, z. B. wenn man die Gegenwart von Physostigmin, Apomorphin oder von Cantharidin, Atropin, Hyoscyamin (letztere verflüchtigen sich mit Wasser- und Alkoholdämpfen s. o.) vermuthet, so benutze man das Wasserbad nur Anfangs, beende das Verdampfen über Schwefelsäure, oder in einem Luftstrome²⁾.

Bei dem Verdunsten des weingeistigen Auszugs scheiden sich fast immer Fett und harzige Stoffe aus; von diesen filtrirt man die rückständige, nunmehr wässrige Flüssigkeit ab, durch ein mit Wasser benetztes Filter. Filtrat und Waschwasser verdampft man bis zur Extractconsistenz, wohl ohne Gefahr im Wasserbade, oder schliesslich unter einer Glocke über Schwefelsäure.

Der beim Verdampfen der wässrigen Flüssigkeit bleibende Rückstand wird, nach und nach, mit absolutem Alkohol verdünnt, und dann giebt man noch so viel Alkohol hinzu, als zur Ausscheidung des dadurch Abscheidbaren erforderlich ist. Uebergiesst man den Rückstand sogleich mit viel Alkohol, so ist ein vollständiges Ausziehen nicht zu erreichen; der Rückstand wird dann zu einem zähen Klumpen.

¹⁾ Ich schreibe diese Neutralisation vor, um dem Vorwurfe zu begegnen, dass sich bei dem Eindicken Chlorarsen verflüchtigen könne. Alkalisch darf die Masse keinesfalls werden, sonst könnten sich Nicotin, Coniin u. a. m. verflüchtigen.

²⁾ Dazu bringt man die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte, erwärmt und saugt mittelst eines Aspirators oder einer Wasserpumpe Luft hindurch.

Der alkoholische Auszug, klar abgegossen oder durch ein mit Alkohol benetztes Filter geklärt, wird verdunstet, der bleibende saure Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung, wenn sie sehr sauer sein sollte, bis zur schwach sauren Reaction mit sehr verdünnter Natronlauge (oder kohlensaurem Natrium) neutralisirt (mit äusserster Vorsicht, sie muss durchaus sauer bleiben!) und mit Aether geschüttelt¹⁾. Der Aether nimmt färbende Substanzen, eventuell Colchicin, Pikrotoxin, Digitalin, Cantharidin und kleine Mengen von Papaverin und Veratrin (auch Spuren von Atropin) auf, lässt die übrigen Alkaloidsalze, sowie den Rest des Colchicins, Papaverins, Digitalins und Veratrins in der sauren wässerigen Flüssigkeit zurück²⁾. Hat sich die ätherische Lösung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, so giesst man sie in eine Flasche ab, oder nimmt sie mit einer Pipette ab, ersetzt sie durch eine neue Menge Aether, schüttelt, giesst von Neuem ab und wiederholt das Schütteln mit Aether, bis derselbe nicht mehr gefärbt wird. Diese ätherische Lösung wird zur weiteren Untersuchung zurückgestellt; wir wollen sie mit P bezeichnen. Es kann die spätere Arbeit sehr erleichtern, wenn man die ersten, sehr gefärbten Aetherauszüge für sich lässt, nicht mit den späteren vermischt. Die letzteren liefern Colchicin, Papaverin, Digitalin u. s. w. sehr rein. Die Gegenwart von Apomorphin in den Objecten dürfte sich in der Regel schon hier durch die violette oder röthliche Färbung von P verrathen, welche ihr die aus saurer Lösung in Aether eingehenden Zersetzungsproducte dieses Alkaloids verleihen (S. 78).

Die durch Behandeln mit Aether gereinigte Alkaloidsalz-Lösung wird mit Natronlauge so alkalisch gemacht, dass sie Curcumapapier lebhaft bräunt, um die Alkaloide in Freiheit zu setzen und das etwa vorhandene Morphin (auch Apomorphin) durch den Ueberschuss der Lauge zu lösen³⁾. Die alkalische Flüssigkeit schüttelt man nunmehr wiederum mit Aether. Die Alkaloide, das Morphin, Apomorphin, Narceïn und Curarin ausgenommen, gehen in denselben über. Ich empfehle, die Alkaloidsalz-Lösung, ehe man sie alkalisch macht, durch Erwärmen von dem Aether zu befreien, man ist dann sicherer, dass kein Morphin (auch Apomorphin) von Aether gelöst wird. In der Flüssigkeit vor-

¹⁾ Ich will, vielleicht nicht zum Ueberflusse, bemerken, dass, wenn die Flüssigkeit durch unvorsichtige Anwendung des Alkalis alkalisch geworden sein sollte, sie durch ein paar Tropfen Weinsäurelösung wieder sauer gemacht werden muss. — Den für den Zweck der Ausmittlung der Alkaloide zu verwendenden Aether hat man durch 2- bis 3 maliges Waschen mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser und nachherige Destillation über Kalk zu reinigen.

²⁾ Ebenso gehen Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid in den ätherischen Auszug ein (S. 37). Grote will auch den Uebergang von arseniger Säure in diesen aus der sauren, ja sogar aus der alkalischen Lösung mehrfach wahrgenommen haben (s. u.).

³⁾ Vermuthet man Apomorphin, so nehme man nicht mehr Natronlauge, als eben erforderlich ist, da das Alkaloid durch ätzende Alkalien ausnehmend schnell zersetzt wird (s. u.).

handener Aether löst nämlich von dem Morphin (Apomorphin) bemerkbar auf, in dem Momente, wo das Alkaloid frei wird.

Eine abgegossene oder mit einer kleinen Pipette abgehobene Probe des ätherischen Auszuges, welcher bei Gegenwart von Physostigmin mehr oder weniger röthlich, bei Anwesenheit von Apomorphin in den Objecten röthlich oder violett gefärbt sein wird (S. 78), lässt man in einem Uhrglase verdunsten, wobei man dies zweckmässig auf einen nicht über 30° C. warmen Ziegelstein stellt, um die Verdichtung von Wasserdampf durch die Verdunstungskälte zu verhüten (S. 54). Man erkennt so, ob der Aether überhaupt etwas aufgenommen hat, eventuell, ob viel oder wenig, ob flüssiges, flüchtiges Alkaloid, ob starres, nicht flüchtiges Alkaloid. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether entzieht man der Flüssigkeit alles in Aether lösliche Alkaloid. Der ätherische Auszug wird verdampft, die alkalische wässerige Flüssigkeit zur späteren Untersuchung auf Morphin, Apomorphin, Narceïn und Curarin bei Seite gestellt; wir wollen dieselbe mit M bezeichnen. Unerlässlich ist völlige Reinheit des Aethers, er muss frei von Weingeist und Weinöl sein, darf beim Verdunsten keinen riechenden Rückstand hinterlassen.

Nicotin und Coniin bleiben beim Verdunsten der Aetherlösung, welcher man durch einige Stückchen Chlorcalcium das Wasser entziehen kann, als ölige, riechende Tropfen zurück. Verdunstet die Lösung nicht in gelinder Wärme, und ist sie nicht entwässert, so schwimmen die Tropfen in einer wässerigen Flüssigkeit. Durch Aufstellen des Glases oder Schälchens auf den erwärmten Stein verjagt man das Wasser.

Ob das Alkaloid Nicotin oder Coniin ist, darüber entscheiden die S. 54 u. f. angegebenen Versuche. Man constatirt den Geruch, ermittelt die grössere oder geringere Löslichkeit in Wasser, sieht zu, ob die wässerige Lösung beim Erwärmen sich trübt oder nicht. Man bringt einen Theil des Alkaloids mit etwas Wasser in einem Uhrglase zusammen und verwandelt diesen durch äusserst vorsichtig mit einem Glasstäbchen zugefügte Salzsäure in Salz, wobei der Geruch verschwindet. Man verdunstet einen Tropfen der Salzlösung auf einem Uhrschälchen oder Glastäfelchen bei gelinder Wärme und betrachtet den Rückstand unter dem Mikroskope. Salzsaures Coniin ist krystallinisch, die Krystalle desselben sind doppelt brechend, salzsaures Nicotin ist amorph. Tropfen der Salzlösung, der wässerigen Lösung des Alkaloids, oder des mit Wasser gemischten Alkaloids werden mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. a. m. geprüft, wobei man so operirt, wie es S. 119 beschrieben wurde. Nicotininlösungen werden noch in starken Verdünnungen (1:5000 resp. 1:10 000) durch Platinchlorid, Goldchlorid gefällt; in Coniininlösungen ist die Grenze der Fällbarkeit durch die erwähnten Reagentien bei einer Verdünnung von 1:100 erreicht. Nicotin giebt in ätherischer Lösung mit Jod zusammengebracht die Roussin'schen Krystalle. Man berücksichtige, dass diese Reaction

einen ziemlichen Aufwand von Material erfordert. Ist genügend Alkaloid vorhanden, so giebt man etwas des Alkaloids oder seiner Lösung in Aether (oder Petroleumäther) als *Corpus delicti* in ein gut zu verschliessendes Glasröhrchen.

Nur wenn die Gesamtheit der Reactionen in bejahendem Sinne ausfällt, darf man, bei dem Mangel an specifischen chemischen Erkennungsmitteln, auch wenn die physiologische Wirkung dafür spricht, das fragliche Alkaloid als Nicotin oder Coniin ansprechen, also nur beim Zusammentreffen des voll erbrachten chemischen und physiologischen Beweises wird dieses erlaubt sein. Für die in Rede stehenden Alkaloide berücksichtige man ferner, dass diesen ähnliche Ptomaine existiren, und dass im Pflanzenreiche noch andere, theilweise erst oberflächlich gekannte, flüchtige und flüssige Pflanzen-Alkaloide vorkommen, mit welchen, da sie an derselben Stelle, wie Nicotin und Coniin gefunden werden und sich im Allgemeinen diesen in reactioneller Hinsicht gleich verhalten, Verwechslung möglich wäre. Dahin gehören u. a.: Lobelin, das Alkaloid der *Lobelia inflata*, Mercurialin, das Alkaloid der *Mercurialis perennis* und *annua*, Spartein, das Alkaloid des *Spartium scoparium*. Das Lobelin riecht dem Kraute ähnlich, soll tabakartig schmecken, giebt ein amorphes salzsaures Salz und färbt Fröhde's Reagens tief violett. Seine wässerige Lösung wird durch Kaliumbichromat und Pikrinsäure gefällt. Platinchlorid fällt noch bei starker Verdünnung (Dragendorff). Das Mercurialin soll nach Ammoniak und zugleich nach dem Kraute riechen, sehr flüchtig sein und mit Salzsäure ein regulär krystallisirendes Salz geben. Nach Schmidt ist es identisch mit dem unter gewöhnlichen Umständen gasförmigen Methylamin, dem einfachsten primären Amine. In Betracht kommt hier auch das Trimethylamin, welches in zahlreichen Pflanzen nachgewiesen wurde (z. B. im *Chenopodium vulvaria*, *Cartaegus oxyacantha* und *monogyna*, im Mutterkorne u. a. m. vorkommt) und nicht minder sich im Thierreiche (Häringslake) findet. Es siedet schon zwischen 9 und 10° C. und riecht stark ammoniakalisch, zugleich fischartig. Sein Dampf wird von Wasser, Weingeist, auch Aether, begierig aufgenommen. Mit Salzsäure giebt es ein zerfliessliches Salz. Seine saure Lösung wirkt nach Dragendorff auf Kaliumwismuthjodid nicht fällend ein. Das Spartein soll nach Anilin riechen; das Alkaloid, was ich in meinem Laboratorium habe darstellen lassen, riecht für mich coniinartig, aber zugleich wie *Oleum animale aethereum*. Es schmeckt sehr bitter, und ist in Wasser wenig löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Sein salzsaures Salz ist geruchlos und amorph. Seine Pikrinsäureverbindung ist schwer löslich. Methylconiin, Conhydrin und Pseudoconhydrin, welche sich in dem Schierling und deshalb auch in dem käuflichen Coniin finden, verhalten sich gegen Reagentien wie Coniin. Conhydrin und Pseudoconhydrin sind fest. Sievert hat vor längerer Zeit (Zeitschr. für Naturwissenschaften 1869) aus dem Samen von *Lupinus luteus* verschiedene flüssige Alkaloide dargestellt, von welchen mir ein Originalpräparat zu Gebote stand. Dieses roch coniinartig, aber doch wesentlich verschieden vom Coniin, schmeckte intensiv bitter, gab ein amorphes salzsaures Salz, welches beim Erwärmen wie das Basengemisch roch. Die Lösung des salzsauren Salzes verhielt sich gegen die Gruppenreagentien wie eine Coniinsalzlösung, unterschied sich von dieser aber durch grössere Fällbarkeit. Eine concentrirte Salzlösung des Alkaloids wurde auch durch Platinchlorid gefällt. Nach Dragendorff soll Platinchlorid die

Lösung der Lupinenalkaloide nicht fällen, und das salzsaure Salz derselben soll nicht deutlich krystallinisch sein. Nach Baumert ist der flüssige Antheil der Lupinenalkaloide eine einheitliche Substanz, Lupinidin.

Auch mit den in der Natur nicht vorkommenden flüchtigen, flüssigen Basen, namentlich mit dem Anilin, und den in neuerer Zeit in den Handel gebrachten Chinolin- und Pyridinbasen wäre wohl Verwechslung denkbar. Das Anilin riecht eigenthümlich und färbt Chlorkalklösung (man vermeide einen Ueberschuss) violett. Die Lösung des Anilins in Schwefelsäure (Dihydrat) wird durch ein Stückchen Kaliumbichromat oder Ferridcyankalium königsblau gefärbt. Wird Anilin mit trockenem Sublimat erhitzt, die Masse nach dem Erkalten in Alkohol gelöst, so erhält man eine prächtig rothe Flüssigkeit¹⁾.

Wenn man der sauren Alkaloidsalz-Lösung durch Behandeln mit Aether die färbenden Stoffe sorgfältig entzogen hat, so resultiren aus der Aetherlösung die flüchtigen Alkaloide recht rein. Es ist aber noch eine nachträgliche Reinigung möglich. Man löst die Alkaloide in Aether oder noch besser in Petroleumäther²⁾, setzt der Lösung etwas

¹⁾ Bei Gelegenheit des mehrfach erwähnten Processes Brandes-Krebs haben Grote und bezw. ich *Aethusa Cynapium*, *Chaerophyllum temulum*, *bulbosum* und *sylvestre*, *Cicuta virosa* und *Ranunculus sceleratus* vergeblich (nach der Stas'schen Methode) auf coniinähnliche Alkaloide untersucht. Nach Walz soll in der Gartengleise, welche mehrere Jahrhunderte in dem Geruche einer sehr starken Giftpflanze stand, mittlerweile aber als nicht giftig anerkannt ist, eine flüssige und flüchtige, nach Coniin und Nicotin riechende Base enthalten sein, eine Behauptung, welcher Bernhard auf Grund einer Untersuchung der Früchte der in Rede stehenden Pflanze beigetreten ist. — Auch Versuche über die Widerstandsfähigkeit des Coniins habe ich gelegentlich jenes Processes angestellt. Sie beweisen, dass dieses Alkaloid der Fäulniss länger widersteht, als man in Anbetracht seiner leichten Zersetzbarkeit annehmen sollte. Milch, Blut, gährende Bierwürze, Fleisch wurden mit geringen Mengen Coniin versetzt und nach $1\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Monaten, während welcher die Substanzen bei 40 bis 50° C. gestanden hatten, auf Coniin geprüft. Es gelang in allen Fällen, mit der grössten Sicherheit, die Base nachzuweisen. Auch aus einem mit wenigen Tropfen Coniin vergifteten Kaninchen konnte, nachdem dasselbe 4 bis 5 Monate bei Sommerwärme gelegen hatte und in stinkendste Fäulniss übergegangen war, das Alkaloid noch in namhafter Menge abgeschieden werden. Grote vergiftete zwei Hunde mit je 2,5 cg Coniin; nach Ablauf von $2\frac{1}{2}$ Jahren war in den exhumirten Cadavern kein Coniin mehr nachzuweisen. Dass Nicotin der Fäulniss lange widersteht, ist längst bekannt. Orfila will dasselbe in Thierleichen noch drei Monate nach dem Tode nachgewiesen haben; nach Taylor (wenn ich nicht irre) soll das Alkaloid sogar noch nach sieben Jahren in Cadavern nachweisbar gewesen sein!! Sollte hier nicht eine Verwechslung mit einem Ptomain vorliegen?

²⁾ Man benutze dazu den am niedrigsten (etwa unter 50° C.) siedenden Antheil des käuflichen Petroleumäthers, den man sich aus einer grösseren Menge des letzteren, nachdem man ihn durch kräftiges Schütteln mit weinsäure- oder schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser, von etwa vorhandenen Basen befreit, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, durch fractionirte Destillation — zweckmässig unter Zusatz von etwas Provenceröl — (um etwaige Riechstoffe zurückzuhalten) darstellt. Der so gereinigte Petroleumäther verdunstet, ohne Geruch zu hinterlassen. Ebenso hat man das Benzol und auch den Amylalkohol für forensische Zwecke zu behandeln, um sie von etwa vorhandenen basischen Stoffen zu befreien, deren Vorkommen in jenen Flüssigkeiten, wie im Alkohol, in neuerer Zeit wiederholt beobachtet worden ist.

Wasser und soviel Weinsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass das Wasser sauer wird und, nach dem Schütteln mit der ätherischen Lösung, sauer bleibt. Das saure Wasser entzieht der Lösung in Aether resp. Petroleumäther die Alkaloide, es entsteht eine Lösung von saurem Alkaloidsalze, während färbende und fremde Stoffe in dem Aether resp. dem Petroleumäther zurück bleiben¹⁾. Man giesst diesen oder jenen ab und behandelt die wässerige Flüssigkeit wiederholt mit kleinen Mengen Aether oder Petroleumäther. Dann macht man die so gereinigte, saure, wässerige Flüssigkeit mit Natronlauge oder Ammoniak alkalisch, entzieht derselben das frei gewordene Alkaloid durch Aether oder Petroleumäther und gewinnt es durch Verdunsten seiner ätherischen Lösung oder seiner Lösung in Petroleumäther. Hat man die Alkaloide aus ammoniakalischer Flüssigkeit aufgenommen, so ist es zweckmässig, die Lösung in Aether u. s. w. vor dem Verdunsten wiederholt mit kleinen Mengen Wasser zu schütteln, um sie vom aufgenommenen Ammoniak zu befreien. Stas empfahl so zu operiren; er liess nämlich den sauren Rückstand vom Verdampfen des alkoholischen Auszuges (s. o.) sofort alkalisch machen und mit Aether schütteln, um das Alkaloid in diesen überzuführen; dann, wenn durch Verdunsten einer Probe das Vorhandensein von flüchtigem Alkaloid erwiesen war, die alkalische Flüssigkeit vollständig mit Aether erschöpfen, und nun das beim Verdunsten des Aetherauszuges bleibende unreine Alkaloid in angegebener Weise reinigen. In jener Zeit wusste man noch nicht, dass Aether einer sauren Lösung von Alkaloidsalzen etwa darin vorhandenes Colchicin (auch Papaverin, Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin) entzieht.

Wenn sich beim Verdunsten einer Probe des Aetherauszuges (s. o.) die Abwesenheit von flüssigem, flüchtigem Alkaloid, das Vorhandensein von starrem, nicht flüchtigem Alkaloid ergeben hat, so sei man mit dem zum vollständigen Ausziehen des Alkaloids aus der alkalischen Flüssigkeit anzuwendenden Aether nicht sparsam, da diese Alkaloide in Aether meist (z. B. Strychnin) nur wenig löslich sind. Der Auszug wird eingedampft. Beiläufig gesagt, geschieht dies nicht in einer grossen Schale, sondern man giebt von dem Auszuge in ein kleineres Schälchen, oder auf ein Uhrglas, lässt verdunsten und giebt, in dem Maasse als dies geschieht, von dem Auszuge nach²⁾. Oder man

¹⁾ Auch Reste von Colchicin, Papaverin und Digitalin bleiben eventuell, bei Anwendung von Aether, in diesem zurück. In Petroleumäther sind Colchicin und Papaverin, wie Digitalin unlöslich. Etwa vorhandene Reste derselben (eventuell auch andere in Petroleumäther nicht lösliche Alkaloide) werden deshalb schon beim Auflösen des Coniins oder Nicotins in Petroleumäther ungelöst bleiben. Was etwa dadurch von Colchicin u. s. w., neben Coniin oder Nicotin, gelöst wird, bleibt beim Schütteln der Petroleumätherlösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser nicht im Petroleumäther, sondern geht in die saure, wässerige Lösung ein. Einer sauren wässerigen Lösung von Colchicin u. s. w. entzieht Petroleumäther nichts.

²⁾ Schälchen, in denen eine ätherische Lösung verdampft wird, dürfen nie zu weit gefüllt werden; der Auszug zieht sich sonst über den Rand.

concentrirt den Auszug, nach und nach, erst in einem Kochfläschchen an einer warmen Stelle, worauf man ihn in das Schälchen oder auf das Uhrglas bringt. Oder man verjagt den Aether vollständig im Kochfläschchen, löst den Rückstand in heissem Alkohol (auch wohl Benzol) und giebt diese Lösung in Schälchen.

Meistens findet sich in dem Schälchen, nach dem Verdunsten des Aetherausuges, wenn dies langsam genug erfolgte, oben ein Ring von gelbem, amorphem, nicht völlig reinem Alkaloide, an der tiefsten Stelle aber reines Alkaloid, mehr oder weniger deutlich krystallisirt, wenn es überhaupt krystallisirbar ist. Die relativ grössten Krystalle giebt Narkotin; Strychnin tritt in kleinen vereinzelt Krystallblättchen auf. Beim raschen Verdunsten des Auszuges, in der Wärme, bleiben nur durchscheinende, amorphe Ringe zurück. Ein Zusatz von etwas Alkohol zu dem Aetherauszuge macht, dass sich der Rückstand mehr in der Mitte der Schälchen concentrirt. Ebenso treten Cocaïn, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Strychnin, Brucin, Atropin, Homatropin, sowie Hyoscyamin und Physostigmin in Krystallen auf; letztere hinterbleiben jedoch, wenn unrein, als gelbliche, firnissartige Massen, wie in der Regel wohl auch das Scopolamin (Hyoscin) und Homatropin, immer das Pilocarpin. Veratrin tritt meistens als weisses Pulver auf, ebenso Delphinin, Aconitin, Emetin. Codeïn ist in Wasser leicht auflöslich, auch Hyoscyamin ist darin löslich, wie Physostigmin. Die Anfangs farblose wässerige Lösung des letzteren röthet sich bald. Atropin krystallisirt aus heissem Wasser in seidenglänzenden Nadeln.

Eine Reinigung des so erhaltenen Alkaloides, wenn sie erforderlich sein sollte, ist ähnlich wie oben angegeben, durch Verwandlung in Salzlösung und Behandeln dieser mit Aether, zu erreichen. Man übergiesst das Alkaloid mit etwas Wasser, setzt Säure (verdünnte Schwefelsäure oder Weinsäure) hinzu, dass saure Lösung entsteht, und schüttelt diese mit Aether. Die gereinigte Salzlösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und das freie Alkaloid in Aether übergeführt; den Aetherauszug verdunstet man.

Zur Bestätigung, dass der Verdampfungsrückstand wirklich Alkaloid ist, und eventuell zur Ermittlung, welches Alkaloid vorliegt, schreitet man zu den S. 52 u. f. angegebenen Versuchen.

Für die Prüfung mit den Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen verwendet man von dem nicht völlig reinen Theile des Rückstandes (dem harzigen Ringe im Schälchen). Man löst etwas davon mit der Spitze eines Federmessers ab, bringt es in ein kleines Uhrglas, giebt einen grossen Tropfen Wasser zu und eine Spur Salzsäure, um eine Salzlösung zu bilden, setzt kleine Tropfen von dieser auf eine Glasplatte, welche auf dunklem Papiere liegt, und prüft die Tropfen mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. a. m. Sollte man beim Zusetzen der Säure nicht vorsichtig genug gewesen

sein, so lässt man die saure Lösung eintrocknen und löst den Rückstand in einem Tropfen Wasser auf.

Zu den charakteristischen Reactionen nimmt man die reinsten Partikelchen des Rückstandes, von der tiefsten Stelle des Schälchens oder Uhrglases. Noch besser lassen sich manche dieser Reactionen hervorrufen, wenn man von dem Rückstande in einigen Tropfen Weingeist löst, die Lösung in verschiedenen Schälchen eintrocknen lässt und mit dem Verdampfrückstande operirt. Man bringt ein Körnchen in einen Tropfen oder ein paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Porzellanschälchen befindet. Färbt sich die Flüssigkeit innerhalb zwei bis vier Stunden durch Gelb, Gelbroth und Rothbraun schön violettroth, so liegt Aconitin (NB. „deutsches“) vor (S. 61). Kirschrothe Färbung, die beim Erwärmen eintritt, zeigt Veratrin an (S. 94); blutrothe Färbung, die ohne Erwärmen sich zeigt, deutet auf Thebain (S. 82). Wird die farblose oder schwach gelbliche Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen dunkelviolet, so liegt Papaverin vor. Unreines (rheoadinhaltiges?) Papaverin löst sich schon in der Kälte mit blauvioletter Färbung auf (S. 85). Ein anderes Körnchen löst man in einem oder einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Porzellanschälchen, um mit einem Stückchen chromsaurem Kalium auf Strychnin anzufragen. Oder man behandelt den Verdampfrückstand in einem Schälchen mit einer Lösung von chromsaurem Kalium, wie es S. 89 beschrieben. Ein Körnchen, oder der Verdampfrückstand in einem Schälchen, wird mit concentrirter Salpetersäure betropft; violette Färbung deutet auf Colchicin, das hier ebenfalls noch zu suchen ist und sich schon durch die gelbe Farbe seiner Lösungen auszeichnet. Nach der Behandlung mit Salpetersäure macht man mit Alkalilauge alkalisch (S. 70). Brucin färbt Salpetersäure schön roth, und die durch Erwärmen gelb gewordene Flüssigkeit wird durch Zinnchlorür violett (S. 92). Narkotin giebt sich durch die Unlöslichkeit seiner Krystalle in essigsäurehaltigem Wasser zu erkennen; in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure in die Lösung gebracht, entsteht rothe Färbung (S. 80). Codein ist in Wasser (warmem) leicht auflöslich. Bringt man das feste Alkaloid mit wenig Zuckerlösung und Schwefelsäure zusammen, so stellt sich beim Erwärmen purpurrothe Färbung, ähnlich wie bei Gallensäure unter gleichen Bedingungen, ein. Die bis auf 150° C. erwärmte Lösung des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure wird, nach dem Erkalten, durch etwas Salpetersäure blutroth (S. 80). Auf Aconitin kann man auch mit Phosphorsäure prüfen (S. 61). Auch auf Digitalin prüfe man noch, denn, wie Colchicin, ist es der sauren Lösung durch Aether kaum vollständig zu entziehen.

Hat man auf diese Weise die Natur des Alkaloides erkannt, so macht man begreiflich noch bestätigende Versuche, wenn Material dazu vorhanden ist. Reicht die Menge der Substanz aus, so wird die Wir-

kung auf ein kleines Thier versucht. Man berücksichtige, dass das Eintreffen einer einzigen, noch dazu vielleicht rasch vorüber gehenden oder nicht beständigen Reaction die Identificirung mit einem pflanzlichen Alkaloide nicht gestattet, dass es dazu vielmehr der Uebereinstimmung in einer Anzahl von Reactionen, wenn nicht in der Gesammtheit derselben bedarf; man berücksichtige ferner auch, dass es Ptomaine giebt, die sich durch ihr Verhalten gegen Reagentien bestimmten starren Pflanzenbasen (z. B. Strychnin, Veratrin, Delphinin, Atropin s. o.) an die Seite stellen. Um zu entscheiden, ob der fragile Körper ein Ptomain ist, hat man auf alle Fälle die physiologische Wirkung desselben mit derjenigen des Alkaloides zu vergleichen, womit dasselbe die grösste chemische Analogie zeigt.

Ist keines von den aufgeführten Alkaloiden nachzuweisen, ungeachtet die Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen das Vorhandensein eines Alkaloides dargethan haben, so muss dies ein Alkaloid sein, für welches es an einem sehr charakteristischen Erkennungsmittel noch fehlt, also z. B. Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin, (Scopolamin), Homatropin, Cocain, Pilocarpin, Delphinin, Physostigmin, Emetin. Für Atropin ist die von Vitali (S. 64) angegebene Reaction, sowie die pupillenerweiternde Wirkung, die an dem Auge einer Katze versucht werden kann, bezeichnend¹⁾. Der liebliche Blumengeruch beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Oxydantien²⁾ wird sich wohl selten erkennen lassen (S. 64). Auch Hyoscyamin erweitert die Pupille (S. 66), während Physostigmin die Pupille bedeutend verengt. Man stellt den Versuch wiederum an dem Auge einer Katze an (S. 86). Wie Atropin und Hyoscyamin verhalten sich Homatropin und Hyoscin. Physostigmin wird in wässriger Lösung durch Chlorkalklösung Anfangs röthlich gefärbt. Delphinin giebt mit Schwefelsäure und Bromwasser eine ähnliche Reaction wie Digitalin unter diesen Umständen (S. 72). Emetin wirkt brechenregend. Man bediene sich zu dem Versuche eines Frosches und bringe das Alkaloid subcutan bei. 1,5 bis 2 mg sind zu dem Versuche erforderlich. Emetin löst sich ausserdem in Fröhde's Reagens fast augenblicklich mit chocoladebrauner Färbung auf (S. 73). Die Lösung des Cocaïns in Chlorwasser giebt mit Palladiumchlorür einen zinnoberrothen Niederschlag (S. 68). Die Lösung des Pilocarpins in concentrirter Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat bräunlichgrün, dann ganz grün (S. 87).

Wie oben gesagt ist (S. 123), geht das Morphin bei der Behand-

¹⁾ Auch das Gelsemin, das Alkaloid der Wurzel des wilden Jasmins (*Gelsemium sempervirens*), wirkt auf die Pupille und die Accommodation, führt daneben aber auch die für Wurstvergiftung „*Botulismus*“ so charakteristische Lähmung des oberen Augenlides herbei.

²⁾ Nach Herbst eignet sich zu dem Zwecke vor dem Chromat das molybdän-saure Ammon.

lung der durch Natronlauge alkalisch gemachten Alkaloidsalzlösung mit Aether nicht, oder doch nur in Spuren in diesen über, bleibt vielmehr in der alkalischen Flüssigkeit, ebenso wie Apomorphin, Narceïn und Curarin, welche aus ihren alkalischen Salzlösungen von Aether unter keinen Umständen aufgenommen werden (S. 120), zurück. In dieser Flüssigkeit, sie ist mit *M* bezeichnet worden, hat man also Morphin, Apomorphin, Narceïn und Curarin zu suchen. Ich betrachte dies eigenthümliche Verhalten des Morphins, Apomorphins, Narceïns und Curarins als höchst erwünscht für unseren Zweck, weil es die Trennung dieser Alkaloide von den anderen Alkaloiden ermöglicht. Wie ebenfalls schon oben gesagt wurde, werden die Reactionen des Strychnins durch Morphin beeinträchtigt (S. 90), und giebt Curarin mit Chromsäuresalz eine ähnliche Reaction wie Strychnin (S. 71)¹⁾.

Das Morphin lässt sich in der Flüssigkeit *M* mit grosser Leichtigkeit unmittelbar nachweisen. Man verjagt aus derselben den Aether durch Erwärmen, giebt eine Probe (1 oder 2 cbcm) davon in eine Probir-röhre und macht sie mit verdünnter Schwefelsäure sauer. Nunmehr setzt man ein paar Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und ein Körnchen Jodsäure zu und schüttelt tüchtig. Tritt rothe Färbung des Schwefelkohlenstoffs resp. Chloroforms ein, so kann Morphin vorhanden sein. Einen sicheren Schluss auf die Gegenwart des Morphins zu ziehen, gestattet jedoch der Eintritt der Reaction nicht, da in der Flüssigkeit Körper enthalten sein können, welche, wie das Morphin, die Jodsäure reduciren²⁾. Bleibt der Schwefelkohlenstoff bezw. das Chloroform ungefärbt, so kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass Morphin in nachweisbarer Menge nicht vorhanden ist. Man berücksichtige ferner, dass auch Apomorphin Jodsäure reducirt.

Um das Morphin aus der Flüssigkeit *M* zu erhalten, wird auf folgende Weise operirt. Man giebt zu der durch Erwärmen von Aether befreiten Flüssigkeit, wenn sie trübe sein sollte, noch ein wenig Natronlauge hinzu, [um sicher alles Morphin zu lösen, und filtrirt sie, wenn nöthig. Hierauf mischt man derselben concentrirte Salmiaklösung zu und lässt sie in einem offenen Gefässe längere Zeit stehen. Durch den Salmiak kommt Ammoniak an die Stelle des Natrons in die Flüssigkeit; das Morphin fällt entweder sogleich nieder, oder scheidet sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, in dem Maasse, als das Ammoniak abdunstet, in Krystallen aus, von denen man die Flüssigkeit abgiessen, und die man durch Abspülen reinigen kann.

Noch sicherer lassen sich kleine Mengen von Morphin auf folgende

¹⁾ Nach einer Angabe von Neubauer soll unter Umständen Morphin in namhafter Menge, neben Strychnin, aus alkalischer Lösung in Aether übergehen. Wir haben es nie in Lösung bringen können.

²⁾ Wenn man Natronlauge mit Schwefelsäure übersättigt und die Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff und Jodsäure schüttelt, so zeigt sich bisweilen eine schwach röthliche Färbung des Schwefelkohlenstoffs.

Weise erhalten. Man schüttelt die durch Salmiak ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit *M* ohne Verzug mit Amylalkohol (reinem Fuselöl, Siedep. 130 bis 132° C.); dieser nimmt das Morphin auf und hinterlässt es beim Verdampfen an einer warmen Stelle¹⁾. Da der Amylalkohol einen weit höheren Siedepunkt hat, also weit weniger flüchtig ist als Aether, so kann das Lösungsvermögen desselben durch Erwärmen erhöht werden. Die Trennung der Lösung des Morphins in dem Amylalkohol von der wässerigen Flüssigkeit, auf welcher sie schwimmt, wird durch Abgiessen, durch eine Saugpipette, oder durch einen kleinen Scheidetrichter bewerkstelligt.

Wenn man auf die erst erwähnte Art und Weise operirt, so unterlasse man nicht, mag sich Morphin ausgeschieden haben oder nicht, die Flüssigkeit nachträglich noch mit Amylalkohol zu behandeln, um Spuren des Alkaloids in diesen überzuführen.

Anstatt die Flüssigkeit *M* durch Salmiak ammoniakalisch zu machen, kann man dieselbe auch mit Salzsäure erst schwach sauer und hierauf durch Ammoniakflüssigkeit schwach ammoniakalisch machen. Namentlich für die Behandlung mit Amylalkohol halte ich dies für besser.

Die Reinigung des beim Verdampfen der Amylalkohollösung erhaltenen Morphins, wenn sie nöthig sein sollte, wird wesentlich wie die Reinigung anderer Alkaloide ausgeführt. Man löst das Alkaloid in Amylalkohol und schüttelt die Lösung mit heissem Wasser, das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist. Das saure Wasser entzieht dem Amylalkohol das Alkaloid, färbende Stoffe u. s. w. bleiben im Amylalkohol zurück. Durch wiederholtes Schütteln der heissen wässerigen Flüssigkeit mit Amylalkohol lassen sich die färbenden Stoffe vollständig entfernen. Die so gereinigte Alkaloidsalzlösung wird nun mit Ammoniak alkalisch gemacht und ihr durch Schütteln mit Amylalkohol, in der Wärme, das Morphin entzogen. Der Auszug, langsam verdampft, hinterlässt das Morphin, meistens krystallinisch oder krystallisirt.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass man auch sogleich die ursprüngliche Lösung des Morphins in Amylalkohol, in welcher das Alkaloid möglicher Weise mit färbenden Stoffen u. s. w. vorkommt, mit heissem saurem Wasser schütteln und so eine wässerige Lösung von reinerem Alkaloidsalze erzielen kann, aus welcher dann das Morphin durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und in Amylalkohol übergeführt wird²⁾.

¹⁾ Auch aus der von Natron alkalischen Flüssigkeit geht, wie wiederholt gesagt, Morphin in den Amylalkohol über, aber nicht so leicht wie aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit.

²⁾ Erdmann und v. Uslar sind es gewesen, welche den Amylalkohol zur Ausmittelung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zuerst anwandten, und zwar in weit ausgedehnterem Maasse, als es sich aus Vorstehendem ergibt. Sie empfahlen nämlich den Amylalkohol allgemein, anstatt des Aethers, als Lösungsmittel für die Alkaloide. Wegen seiner geringen Flüchtigkeit ist er nicht

Kommt in der mit Amylalkohol zu behandelnden alkalischen Flüssigkeit *M* Arsenigsäuresalz (in Folge des Gehaltes der Objecte an arseniger Säure) vor, so wird ihr dieses in geringer Menge, worauf Kubel zuerst aufmerksam wurde, durch Amylalkohol entzogen und bleibt, event. neben dem Morphin, beim Verdunsten des Lösungsmittels zurück¹⁾. Da arsenige Säure aus Jodsäure Jod frei macht, ausserdem wegen ihrer reducirenden Wirkung die meisten anderen Reactionen des Morphins beeinträchtigt (z. B. die mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salpetersäure resp. chromsaurem Kalium), so muss man in solchem Falle die arsenige Säure fortschaffen, und nichts ist leichter als dieses. Man leitet zu dem Zwecke in die durch Salzsäure schwach sauer gemachte Flüssigkeit *M* Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, wodurch alles Arsen als Tersulfid abgeschieden wird. Dem (durch Ammoniak) alkalisch gemachten Filtrate entzieht Amylalkohol das Morphin, frei von arseniger Säure.

Zur Constatirung, dass das, was man auf die eine oder andere Weise gefunden, wirklich Morphin ist, werden nun die S. 75 u. f. mitgetheilten Versuche angestellt. Ein Körnchen des erhaltenen Alkaloids erwärmt man ziemlich stark mit concentrirter Schwefelsäure und fügt zu derselben nach dem Erkalten eine Spur Salpetersäure. Bei Gegenwart von Morphin tritt blutrothe Färbung ein. — Man bringt in einen oder einige Tropfen Salpetersäure ein Körnchen der Substanz; Morphin färbt die Säure roth. — Eine sehr kleine Menge der Base löst man, unter Zusatz von wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, in rauchender Salzsäure und verdunstet; es bleibt, wenn die Base Morphin ist, ein purpurrother Rückstand, welcher, in Wasser aufgenommen, nach der Neutralisation mit saurem kohlensaurem Natrium mit Jod und Aether die auf der Ueberführung des Morphins in Apomorphin beruhende Pellagri'sche Reaction giebt (S. 75). Man giebt in ein Probirröhrchen etwas Wasser, löst ein wenig Jodsäure darin, fügt einige Tropfen Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt. Bleibt der Schwefelkohlenstoff ungefärbt, so setzt man ein Körnchen der Substanz zu; ist sie Morphin, so lagert sich der Schwefelkohlenstoff, nach tüchtigem, anhaltendem Schütteln, roth oder röthlich gefärbt ab. — Ein paar

gut für flüchtige und leicht zersetzbare Alkaloide (Coniin, Nicotin, Atropin u. s. w.) zu benutzen, und dass er Morphin zugleich mit anderen Alkaloiden löst, halte ich für keinen Vorzug. Ueberdies trennt sich der Amylalkohol weit weniger gut von wässerigen Flüssigkeiten, als der Aether, der in dieser Beziehung bisweilen schon Last genug macht, und die Lösung der Alkaloide in Amylalkohol liefert beim Verdunsten nicht so leicht Krystalle, wie die Lösung in Aether. Zum Abscheiden des Morphins in oben angegebener Weise ist aber der Amylalkohol ganz vortrefflich. Der widrige Geruch und die den Kopf einnehmende Wirkung des Dunstes sind freilich keine angenehme Zugaben. Auch Benzol und Petroleumäther trennen sich unter Umständen sehr schwierig von wässerigen Flüssigkeiten. Zusatz von einigen Tropfen Weingeist bewirkt dann meistens die Trennung. Ebenso bei Amylalkohol.

¹⁾ Auch freie arsenige Säure löst sich in Amylalkohol.

Körnchen löst man, in einem Schälchen, in Wasser und der eben erforderlichen Menge Salzsäure. Die Lösung lässt man eintrocknen, um jede Spur freier Säure zu entfernen. Von der wässerigen Lösung des Rückstandes verwendet man einzelne Tropfen zur Prüfung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodlösung und mit den Lösungen von Platinchlorid, Goldchlorid und Gerbstoff. Die ersteren bringen die a. a. O. beschriebenen Fällungen hervor, wenn die Körnchen Morphin sind, während Gerbstofflösung keine Fällung oder nur eine sehr geringe Trübung bewirkt. Zu dem Reste der Lösung in dem Schälchen giebt man mit einem Glasstabe höchst verdünnte Eisenchloridlösung (oder ein Körnchen Eisenammonalaun); es tritt blaue Färbung ein beim Vorhandensein von Morphin. Man berücksichtige jedoch, dass Ptomaïne existiren, welche mit dem Morphin Aehnlichkeit haben und im Gange der Untersuchung an derselben Stelle wie dieses gefunden werden (S. 116) ¹⁾.

Auch das Apomorphin ist, da es weder seiner sauren, noch seiner durch Natronlauge alkalisch gemachten Lösung durch Aether entzogen wird, in der Flüssigkeit *M* zu suchen; nur die Zersetzungsproducte des Alkaloides gehen sowohl aus der einen, als auch aus der anderen Lösung mit röthlicher oder violetter Färbung in jene Ausschüttelflüssigkeit ein (S. 78). Da aber das Apomorphin sich in einer Kali oder Natron enthaltenden Lösung ausserordentlich schnell zersetzt, weit langsamer hingegen in ammoniakalischer Lösung, und sich zudem einer solchen weit bequemer durch Aether, als durch Amylalkohol entnehmen lässt, so empfehle ich, sobald Anzeichen für die Gegenwart jenes Alkaloides vorhanden sein sollten, z. B. die Aetherlösung, worin Colchicin u. s. w., oder die, worin Coniin, Narkotin u. s. w. zu suchen sind, röthlich gefärbt erscheint, die Flüssigkeit *M*, welcher zweckmässig nur die eben erforderliche Menge von Natronlauge zugesetzt wurde (S. 123, Anm.), ohne Verzug mit so viel einer concentrirten Salmiaklösung zu versetzen, als nöthig ist, um alles fixe Alkali jener zu binden, und der so entstandenen ammoniakalischen Flüssigkeit das Apomorphin durch Schütteln mit Aether zu entziehen. Dieser hinterlässt dann beim Verdunsten das Alkaloid in relativ reinem Zustande, als mehr oder weniger dunkelgrünen, krystallinischen Rückstand. Man kann begreiflich auch die Flüssigkeit *M* mit einer Säure bis zur schwach sauren Reaction versetzen, dann mit Ammoniak übersättigen und hierauf das Apomorphin mit Aether ausschütteln. Zur eventuellen Reinigung nimmt man das Alkaloid in wenig schwach salzsäurehaltigem Wasser auf, schüttelt die Lösung wiederholt mit kleinen Mengen Aether aus und verdunstet sie dann. Es hinterbleibt salzsaures Apo-

¹⁾ Es mag hier nachträglich erwähnt werden, dass nach Beobachtungen von Marmé auch das Morphin innerhalb faulender thierischer Theile lange Zeit der Zersetzung widersteht.

morphin in Gestalt kleiner grünlicher Krystalle, die haltbarer sind, als die freie Base. Für den Fall, dass man nur auf Apomorphin, nicht zugleich auf andere Alkaloide zu untersuchen haben sollte, empfehle ich, die wässerige Lösung des sauren Rückstandes des gereinigten Alkoholauszuges der Objecte (S. 123) nicht mit Natronlauge zu übersättigen, sondern mit *Magnesia usta* im Ueberschuss zu versetzen und dann mit Aether auszuschütteln. Das Alkaloid hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren in noch weniger verändertem Zustande, als aus der ätherischen Lösung, die aus seiner ammoniakalischen Lösung resultirt, weil die in Wasser so gut wie nicht lösliche und kaum basische *Magnesia* auf das frei gemachte Apomorphin verhältnissmässig sehr wenig zersetzend einwirkt. Zur Constatirung, dass das auf die eine oder andere Weise erhaltene Alkaloid Apomorphin ist, dienen die oben (S. 79) angegebenen Reactionen. Das Alkaloid giebt mit Jod die Pellagri'sche Reaction ohne vorhergegangene Behandlung mit Schwefelsäure und Salzsäure. — Die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird sofort nach ihrer Darstellung durch eine Spur Salpetersäure dunkel blutroth gefärbt u. s. w. — Der Umstand, dass Aether einer ammoniakalischen Lösung Apomorphin, nicht Morphin und Narceïn entzieht, gestattet begreiflich auch die Trennung dieser beiden Basen vom Apomorphin. In der vorher mit Salmiak ammoniakalisch gemachten und dann mit Aether erschöpften Lösung *M* werden nur noch Morphin und Narceïn enthalten sein können ¹⁾.

Auch nach Narceïn hat man in der Flüssigkeit *M* zu suchen, da Aether, wie gesagt, weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung das Alkaloid aufnimmt. Amylalkohol entzieht dasselbe der alkalischen Flüssigkeit, aber nie vollständig, und hinterlässt es beim Verdunsten. Die Reinigung des aus der Amylalkohollösung bleibenden Alkaloides wird, wenn nöthig, wiederum wie die Reinigung anderer Alkaloide ausgeführt. Man löst das Narceïn in heissem Amylalkohol und schüttelt die Lösung mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Das Alkaloid geht aus dem Amylalkohol in die wässerige Flüssigkeit über, färbende Stoffe u. s. w. bleiben in dem Amylalkohol. Wenn man durch wiederholtes Schütteln mit Amylalkohol die wässerige Salzlösung so weit wie möglich gereinigt hat, wird sie mit Ammoniak alkalisch gemacht und ihr durch mehrfaches Schütteln mit Amylalkohol in der Wärme das Narceïn wieder entzogen. Der amyalkoholische Auszug liefert beim Verdampfen das reine Narceïn. Sehr leicht lässt sich der alkalischen Lösung das Narceïn auch durch Chloroform entziehen. Die Trennung des Narceïns von etwa vorhandenem arsenigsaurem Salze wird auf dieselbe Weise, wie die Trennung desselben vom Morphin bewerkstelligt ²⁾.

¹⁾ Eine Spur von Morphin wird allerdings der ammoniakalischen Flüssigkeit schon durch Aether entzogen werden (s. o.).

²⁾ Ebenso kann man, begreiflich, Apomorphin von arsenigsaurem Salze trennen. Das Apomorphin erleidet nach meinen Erfahrungen bei Behandlung seiner wässerigen

Das Narceïn krystallisirt aus heissem Wasser sehr leicht und ist durch seine Löslichkeit in Wasser auch leicht von etwa vorhandenem Morphin, welches im Wasser so gut wie unlöslich ist, zu scheiden. Zur Bestätigung, dass das, was der Amylalkohol zurückgelassen hat, Narceïn ist, dienen die oben (S. 83) angegebenen Reactionen. Ein Körnchen des festen Rückstandes wird mit Jodwasser übergossen; Narceïn wird blau gefärbt. Ein anderes Körnchen wird in heissem Wasser gelöst und Kaliumzinkjodid hinzugefügt. Enthält die Lösung Narceïn, so scheiden sich lange Nadeln aus, welche nach einiger Zeit blau werden. Enthält das Kaliumzinkjodid freies Jod, so fallen die Krystalle sogleich blau aus. Andere Pröbchen prüft man mit Schwefelsäure, Erdmann's Mischung, Fröhde's Reagens u. a. m. auf die oben angegebene Weise.

Wie gesagt, geht, bei der Behandlung der alkalischen Alkaloidsalzlösung *M* mit Amylalkohol, das Narceïn nur zum Theil, das Curarin gar nicht in diesen über. In der nach der Behandlung jener Lösung mit Amylalkohol bleibenden Flüssigkeit, wir wollen sie *M'* nennen, hat man demnach eventuell den Rest des Narceïns und die ganze Menge des Curarins zu suchen¹⁾. Zur Isolirung des Narceïns kann man nach Dragendorff auf folgende Weise verfahren. Man trocknet die alkalische Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Glaspulver im Wasserbade völlig ein, übergiesst den zerriebenen Rückstand in einem Kölbchen mit möglichst wasserfreiem Alkohol und lässt bei gelinder Wärme einige Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Hierauf leitet man in die Flüssigkeit zur Ueberführung des freien Alkalis in unlösliches Kohlensäuresalz einen mässigen Strom von (durch Schwefelsäure) getrockneter Kohlensäure ein, bringt das Ganze auf ein Filterchen, wäscht das Unlösliche mit absolutem Weingeist aus und verdampft den alkoholischen Auszug, welcher nun eine verhältnissmässig reine Narceïnlösung darstellt, im Wasserbade. Zur Beseitigung von etwa vorhandenen in Wasser unlöslichen Stoffen (Fett und dergleichen) nimmt man den Verdampfungsrückstand wieder in warmem Wasser auf (weil Narceïn in kaltem Wasser schwer löslich ist), entfernt das ungelöst Bleibende

säzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff keine Veränderung, abgesehen davon, dass, erwünschter Weise, die grüne Farbe, welche die Lösung bei einigem Stehen an der Luft regelmässig annimmt, verschwindet. Verdunstet man eine wässrige Lösung von Apomorphinhydrochlorat unter jeweiligem Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser, so bleibt das Salz fast farblos zurück. Die grüne Färbung scheint hiernach auf der Bildung eines Oxydationsproductes zu beruhen, das durch Schwefelwasserstoff wieder reducirt wird.

¹⁾ An dieser Stelle wird man bei dem Stas-Otto'schen Verfahren gegebenen Falles auch Berberin und Cytisin finden. Jenes kommt in verschiedenen Berberisarten und neben Hydrastin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* vor. Das Cytisin ist das giftige Alkaloid des bekannten Goldregens (*Cytisus Laburnum*). Es wirkt ähnlich wie Strychnin auf Menschen. Berberin geht übrigens zum Theil auch schon aus alkalischer Lösung und zwar mit gelber Farbe in Aether (noch mehr in Chloroform) über.

durch ein kleines Filter, dampft das klare wässrige Filtrat im Wasserbade ein und nimmt den Rückstand wieder in Alkohol unter Erwärmen auf. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten in der Regel das Narceïn in einem für die Anstellung der Reactionen hinreichend reinem Zustande. Sollte dieses nicht der Fall sein, so muss man die noch vorhandenen Verunreinigungen durch Wiederholung der beschriebenen Operationen möglichst zu entfernen suchen. Auf dieselbe Weise kann man auch das Curarin aus der Flüssigkeit *M'* isoliren. Man berücksichtige, dass Curarin in Wasser leicht löslich ist, dass man also dem beim Verdunsten des alkoholischen Auszuges bleibenden Rückstande das etwa darin vorhandene Curarin schon durch Behandeln mit kaltem Wasser entziehen kann. Die Leichtlöslichkeit des Curarins steht übrigens der Reindarstellung desselben sehr im Wege. Dass man nach Narceïn in der Flüssigkeit *M'* nur dann zu suchen braucht, wenn man dasselbe schon in dem Amylalkoholauszuge aus der Flüssigkeit *M* nachgewiesen hat, liegt auf der Hand.

Zur Bestätigung, dass das, was man auf die soeben angegebene Weise aus der Flüssigkeit *M'* isolirt hat, Narceïn ist, schreitet man wiederum zu den auf (S. 83) angegebenen Versuchen. Narceïn ist leicht (aus siedendem Wasser) in Krystallen zu erhalten, schmeckt schwach bitter, hinterher styptisch, und wird durch Jodwasser blau gefärbt. Seine Salzlösung giebt mit Kaliumzinkjodid einen allmählich blau werdenden Niederschlag. Erwärmt man eine nicht zu geringe Menge des Alkaloides in einem Schälchen mit concentrirtem Fröhde-schen Reagens, so färbt sich dasselbe roth und beim Erkalten vom Rande aus allmählich kornblumenblau u. s. w. Curarin wird wohl meistens nur als amorphe, sehr hygroskopische Masse resultiren. Es schmeckt stark bitter und ist durch sein (S. 71) angegebenes Verhalten gegen Schwefelsäure und chromsaures Kalium ausgezeichnet¹⁾. Ist genug Material vorhanden, so werden selbstverständlich noch andere bestätigende Versuche angestellt. Auch die Wirkung auf ein kleines Thier (Frosch) kann versucht werden.

Falls es auf dem oben angegebenen Wege nicht gelingen sollte, das Curarin in dem zur Anstellung der Reactionen erforderlichen Reinheitsgrade darzustellen, empfehle ich, das so weit möglich gereinigte Alkaloid nach dem Vorgange von Dragendorff schliesslich wiederholt mit kleinen Mengen von Chloroform zu behandeln. Die ersten Auszüge enthalten, neben kleinen Mengen von Curarin, die noch vorhandenen färbenden Stoffe, die späteren Auszüge ein verhältnissmässig reines Alkaloid. Der Verdampfungsrückstand der letzteren wird dann zu chemischen Reactionen, und der der ersten Auszüge zu physiologischen Versuchen benutzt.

¹⁾ Das Gelsemin soll sich gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat ähnlich wie Curarin und Strychnin verhalten.

Nach Pikrotoxin, Colchicin, Digitalin und Cantharidin hat man in dem (S. 123) mit *P* bezeichneten Aetherauszuge aus der sauren Flüssigkeit zu suchen, welche eventuell Alkaloidsalz enthält. Man erinnere sich, dass die Behandlung dieser sauren Flüssigkeit mit Aether zugleich die Entfernung färbender Stoffe bezweckt, berücksichtige, dass diese sich daher in dem Aetherauszuge finden¹⁾. Der beim Verdampfen dieses Auszuges bleibende Rückstand ist deshalb mehr oder weniger stark gefärbt. Es reagirt auch stets sauer (von Weinsäure, Milchsäure), wenn man nicht, wie es vorgeschrieben wurde, die saure Reaction der Flüssigkeit, vor dem Schütteln mit Aether, abgestumpft hat²⁾. Man erinnere sich ferner, dass ich gerathen habe, die letzten Aetherauszüge aus der sauren Flüssigkeit für sich zu lassen, da sie fast frei sind von färbenden Stoffen; endlich, dass auch geringe Mengen von Papaverin, Veratrin und von Atropin in den Aether übergehen³⁾.

Da Pikrotoxin sowohl, als Colchicin und Digitalin in heissem Wasser löslich sind, so behandelt man den Rückstand im Schälchen mit Wasser, unter Erwärmen, und trennt die Lösung von dem harzartigen Ungelösten. Gelbe Färbung der Lösung deutet hier schon auf Colchicin. Sollte die Lösung auffallend sauer reagiren, so ist es rathsam, die Säure durch einige Körnchen gefällten kohlsauren Calciums zu neutralisiren, sie einzudampfen, den Rückstand mit Aether auszuziehen, bis zur Erschöpfung, den Aetherauszug verdunsten zu lassen und den Rückstand in Wasser zu lösen, wobei das etwa vorhandene Veratrin zum grössten Theile zurückbleiben wird.

Man ermittelt nun den Geschmack der Lösung, eventuell, nachdem sie durch Verdunsten concentrirt ist. Pikrotoxinlösung schmeckt stark bitter. Digitalinlösung schmeckt kratzend, ekelhaft.

Einen Tropfen der Lösung prüft man mit Gerbstofflösung; Colchicin und Digitalin (dies, wenn die Lösung nicht zu verdünnt) werden

¹⁾ Bei Gegenwart von Apomorphin kann auch, worauf hier nochmals aufmerksam gemacht werden soll, das mehrfach erwähnte Zersetzungsproduct dieser Base in den Aetherauszug eingehen und wird diesen dann röthlich oder violett färben (S. 78). Ebenso können, auch das mag wiederholt hervorgehoben werden, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid und wohl auch freie arsenige Säure aus der sauren Lösung in den Aether wandern.

²⁾ Dass aus einer nur schwach sauer reagirenden Flüssigkeit keine Säure (Weinsäure) in den Aether übergeht, muss darin begründet sein, dass eine solche nicht freie Säure, sondern saures Salz enthält, welches keine Säure an den Aether abgibt. Oxalsäure lasse ich nicht mehr zum Ansäuern verwenden, weil sie auch als saures Salz in Aether eingeht.

³⁾ Reagirt die Alkaloidsalzlösung stark sauer, so gehen höchstens kaum nachweisbare Spuren von Veratrin Salz in den Aether über. Dass Spuren von Atropin Salz in den Aether übergehen, beruht darauf, dass der Aether beim Schütteln mit der sauren Lösung wasserhaltig wird und so die Fähigkeit erhält, von dem Salze kleine Mengen aufzunehmen. Wird der atropinhaltige Aether 1 bis 2 Male mit Wasser geschüttelt, so wird das Alkaloidsalz dem Aether wieder entzogen.

dadurch gefällt, Pikrotoxin nicht. Colchicin wird auch durch Jodlösung und Goldlösung gefällt, die beide weder auf Digitalin, noch auf Pikrotoxin wirken. Man denke an die Spuren Papaverin, Atropin und Veratrin.

Auf den Verdampfrückstand von einigen Tropfen der Lösung lässt man concentrirte Salpetersäure fließen; die für Colchicin charakteristische violette Färbung lässt sich erkennen, selbst wenn der Rückstand extractartig, braun sein sollte; dann verdünnt man und macht mit Alkalilauge alkalisch, wodurch die rothgelbe Färbung zum Vorschein kommt (S. 69).

Den Verdampfrückstand von einigen Tropfen der Lösung löst man in concentrirter Schwefelsäure, und diese Lösung rührt man mit einem in Bromwasser getauchten Glasstabe um. Digitalin giebt die charakteristische röthliche Färbung (S. 97). Die späteren Aetherauszüge aus der sauren Flüssigkeit, für sich verdampft, liefern eventuell Colchicin und Digitalin sehr rein für die Versuche (s. o.).

Es ist aber auch ein Leichtes, das Colchicin von den fremden Beimengungen zu befreien. Zu dem Zwecke nimmt man nach Dannenberg das unreine Alkaloid in Wasser auf, filtrirt, wenn nöthig, die Lösung durch ein kleinstes Filter, fällt das Filtrat mit Gerbsäure, zersetzt den Niederschlag, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, durch feuchtes Bleioxydhydrat¹⁾, worauf man der Masse durch Alkohol, Aether, oder noch besser durch Chloroform, das reine Alkaloid entzieht. Man berücksichtige, dass im normalen Biere ein nicht giftiger, alkaloidischer, wahrscheinlich peptonartiger Stoff enthalten ist, der gegen concentrirte Salpetersäure sich ähnlich wie Colchicin verhält (S. 70). Das nach dem eben erörterten Verfahren gereinigte Alkaloid aus Bier liefert jedoch mit Salpetersäure die für Colchicin charakteristische Reaction nicht mehr (Dannenberg²⁾).

Pikrotoxin muss man krystallisirt zu erhalten suchen; die langen,

¹⁾ D. i. der aus der Lösung eines Bleisalzes durch Ammoniak erhaltene, gut ausgewaschene Niederschlag. Auch Bleioxyd kann verwandt werden.

²⁾ Da Chloroform ein weit besseres Lösungsmittel für Colchicin ist als Aether, zudem der weinsauren Lösung (S. 69) nicht so viel fremde Stoffe als dieser entzieht, so dürfte es sich empfehlen, wenn Anzeichen für die Gegenwart dieses Alkaloides in dem Verdunstungsrückstande aus *P* (S. 123) vorliegen, den etwa noch in der weinsauren Lösung befindlichen Rest des Alkaloids mit Chloroform auszuschütteln und auch den etwa noch vorhandenen Rest von Colchicin aus der ätherischen Ausschüttelung, nach der Auflösung in Wasser, in Chloroform aufzunehmen. Wenn nun aber auch der Verdunstungsrückstand dieser Chloroformausschüttelungen die Salpetersäurereaction ganz rein giebt, so versäume man dennoch nicht, mit demselben die Reinigung mit Gerbstoff u. s. w. vorzunehmen, um dem Einwand auf Bieralkaloid zu begegnen. Nach Hertel soll das Colchicin, namentlich bei unzweckmässiger Aufbewahrung, zum Theil in Verbindungen übergehen, welche in Wasser und verdünntem Weingeist unlöslich sind und demnach bei Extraction eines Untersuchungsobjectes mit verdünntem Weingeist leicht übersehen werden können. Es wird deshalb bei auf Colchicin gerichteten Untersuchungen empfohlen, das Object, nachdem es in üblicher Weise behandelt worden ist, nochmals mit absolutem Alkohol zu extrahiren.

seidenglänzenden, von einem Punkte strahlig ausgehenden Krystalle, mit denen sich ein Uhrglas überzieht, auf welchem eine weingeistige oder wässerige Lösung von Pikrotoxin langsam verdunstet, sind höchst charakteristisch. Auch beim Verdunsten eines Tropfens der Lösung auf einem Objectglase entstehen sie und sind dann unter dem Mikroskope leicht zu erkennen.

Leider geben nur sehr reine Lösungen diese charakteristische Krystallisation. Eine solche Lösung wird oft auf folgende Weise erhalten. Man verdampft die wässerige Lösung, zieht den Rückstand mit Aether in gelinder Wärme aus, lässt den abgegossenen Auszug in einem Uhrglase verdunsten, löst den Rückstand, im Glase, in Weingeist, in gelinder Wärme und stellt die entstehende Lösung zum freiwilligen Verdunsten hin. Das Uhrglas erscheint dann ausgekleidet mit den zarten Pikrotoxinkrystallen.

Sollte die wässerige Lösung sehr gefärbt sein, so giebt man ihr vorsichtig eine Lösung von essigsaurem Blei hinzu, so lange Fällung entsteht, filtrirt, beseitigt aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft das Filtrat oder schüttelt es mit Aether. Auf diese Weise ist es mir auch gelungen, sehr reines Digitalin für die Digitalinreaction zu erhalten.

Mit den Krystallen oder mit einem möglichst reinen Verdampfrückstand werden die (S. 99) angeführten Versuche angestellt. Man macht namentlich eine wässerige Lösung durch einen oder einige Tropfen Natronlauge alkalisch, fügt einen oder ein paar Tropfen Fehling'sche Flüssigkeit hinzu und erhitzt; Pikrotoxin bewirkt die Ausscheidung von gelbem oder rothgelbem Kupferoxydul. Bei sehr geringer Menge tritt nur gelbliche Trübung ein¹⁾.

Ferner kann in dem Rückstande der Aetherausüttelung aus saurer Lösung Papaverin enthalten sein, welches, ähnlich dem Colchicin, einer solchen Lösung durch Aether, aber in weit kleinerer Menge als jenes entzogen wird²⁾. Es ist in kaltem Wasser fast un-

¹⁾ Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass auch Caffein, das Alkaloid des Thees und Kaffees, auf welches man bei Untersuchung von Absuden dieser Genussmittel, oder solche enthaltendem Mageninhalt stossen kann, aus saurer Lösung in Aether (auch in Benzol und Chloroform) übergeht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und ist leicht daran zu erkennen, dass es, mit etwas Salzsäure und chloresaurem Kalium behandelt, eine Lösung giebt, die einen gelbrothen, beim Uebergiessen mit Ammoniak prachtvoll murexidroth (purpurfarben) werdenden Rückstand hinterlässt. Ebenso geht das häufig als Medikament angewandte Chinin aus alkalischer Lösung in Aether ein. Die Lösung des schwefelsauren Chinins fluorescirt blau und wird, mit Chlorwasser und Ammoniak vermischt, smaragdgrün gefärbt.

²⁾ Die auf S. 84 in Anm. 1 hinsichtlich der Menge des aus saurer Lösung in Aether eingehenden Alkaloids gemachten Angaben treffen nicht zu, da sie — wie sich leider erst nach dem Drucke des betreffenden Bogens herausgestellt hat — auf Versuchen fussen, die mit einem sehr unreinen, damals von Gehe bezogenen Papaverin gemacht wurden. Neue, mit reinem Merck'schen Alkaloide angestellte Versuche

löslich, krystallisirt leicht und giebt mit concentrirter Schwefelsäure meistens schon in der Kälte eine blauviolette Lösung (S. 85).

Endlich geht auch Cantharidin, wie oben gesagt, bei der Behandlung der sauren, eventuell Alkaloidsalz enthaltenden Flüssigkeit mit Aether in diesen ein und bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung neben Fett, färbenden Stoffen u. s. w. zurück¹⁾. Ob der Verdunstungsrückstand Cantharidin enthält, zeigt am besten ein physiologischer Versuch. Um diesen anzustellen, wird ein kleines Theilchen des Rückstandes in Provenceröl unter Erwärmen aufgenommen, mit der Lösung ein Bäuschchen Charpie getränkt und dieses auf dem Arme oder der Brust mittelst Streifen von Heftpflaster befestigt. Tritt Röthung der Haut oder Blasenbildung ein, so ist Cantharidin vorhanden. Man Sorge dafür, dass die Charpie fest aufliegt. Um das Cantharidin aus dem Verdampfungsrückstande des Aethers zu isoliren, verfährt man auf folgende Weise. Man übergiesst denselben mit Wasser, neutralisirt eventuell vorhandene Säure durch kohlen-saures Calcium und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform wiederholt bis zur Erschöpfung. In dieses geht das Cantharidin, neben Fett und anderen etwa vorhandenen, in Chloroform löslichen Stoffen, ein. Nunmehr schüttelt man die von der wässerigen Flüssigkeit getrennten und vereinigten Chloroformauszüge tüchtig mit kalihaltigem Wasser durch, wodurch das Cantharidin in die alkalische wässerige Flüssigkeit übergeführt wird, während Fettstoffe u. s. w. in dem Chloroform gelöst bleiben (S. 100). Wird die alkalische Flüssigkeit von der Chloroformlösung getrennt, mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Chloroform geschüttelt, so erhält man eine reine Lösung von Cantharidin in Chloroform, aus welcher, nachdem man sie, um etwa anhängende Säure zu entfernen, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt hat, das Cantharidin beim Verdunsten auf einem Uhrsälchen in kleinen Krystallen oder in Form eines eisblumenähnlichen Anfluges zurückbleibt²⁾. Auch aus einer ätherischen Lösung kann das Cantha-

bewiesen bestimmt, dass dasselbe nur in ganz geringen Mengen aus wein-saurer Lösung von Aether aufgenommen wird. Auch aus alkalischer Lösung nimmt übrigens der Aether das Alkaloid nicht eben leicht auf. Was Aether der sauren Lösung entzieht, ist die freie Base, kein Tartrat.

¹⁾ Aus einer mit Kali völlig neutralisirten oder übersättigten Lösung nimmt Aether kein Cantharidin auf, da eine solche Lösung das Cantharidin als salzartige Verbindung enthält und diese in Aether (auch Chloroform) unlöslich ist. Deshalb muss die mit Aether zu behandelnde Flüssigkeit noch durchaus sauer bleiben, wenn ihr der Aether das Cantharidin entziehen soll. Eine Lösung von Cantharidin in einer Lösung von Natriumcarbonat enthält, beiläufig gesagt, das Cantharidin nicht als Salz, denn es lässt sich aus derselben das Cantharidin mit Aether ausschütteln.

²⁾ Da Cantharidin mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so wird bei einem Gehalte der Objecte an Cantharidin eine kleine Menge desselben, bei der Prüfung auf Phosphor und Blausäure, aus der sauren Flüssigkeit in das Destillat (event. neben Phosphor und Blausäure) übergehen. Diese kann dem Destillate durch Schütteln mit

ridin leicht in Krystallen erhalten werden. Zur weiteren Constatirung des Cantharidins dienen die (S. 100) angegebenen Versuche. Es mag hier, zum Ueberfluss, noch einmal daran erinnert werden, dass Cantharidin mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide keine Reactionen giebt¹⁾.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren zur Auffindung der Alkaloide hat in meinem Laboratorio stets befriedigende Resultate ergeben. Da jeder Praktikant, welcher später in die Lage kommen kann, gerichtlich-chemische Untersuchungen auszuführen, in solchen Untersuchungen geübt wird, so ist es vielfach angewandt worden zur Untersuchung von Speisen, denen sehr kleine Mengen von Alkaloid oder alkaloidhaltigen Substanzen, bisweilen von mehreren Alkaloiden, beige-mengt waren. Auch das Digitalin hat sich an dem fraglichen Orte mit aller Sicherheit nachweisen lassen. Colchicin, Cantharidin und selbst Aconitin sind ebenfalls unzweifelhaft erkannt worden²⁾. Die

Chloroform entzogen werden. Für den wohl kaum denkbaren Fall, dass alle drei Stoffe gleichzeitig in dem Destillate enthalten wären, kann eine Trennung derselben auf folgende Weise bewerkstelligt werden. Man schüttelt das Destillat zunächst mit Schwefelkohlenstoff, welcher nur den Phosphor, und dann mit Chloroform, welches das Cantharidin aufnimmt. Die rückständige Flüssigkeit enthält die Blausäure und phosphorige Säure. Ich will hier auch darauf aufmerksam machen, dass sich aus einer wässerigen Atropinsalzlösung, beim Kochen, Spuren von Atropin verflüchtigen. Deshalb kann bei der Prüfung atropinhaltiger Objecte auf Phosphor u. s. w. auch etwas von diesem Alkaloide in das Destillat gelangen.

¹⁾ In die Aetherausschüttelung aus saurer Lösung geben auch ein Antifibrin (Acetanilid) und Antipyrin, leicht krystallisirende Verbindungen, die jetzt häufig als Medicamente gebraucht werden. Antifibrin löst sich erst in etwa 200 Thln. kalten Wassers und giebt mit Natronlauge und Chloroform die Hofmann'sche (Isouitrit-) Reaction (S. 42); mit einer gleichen Menge Natriumnitrat verrieben und auf concentrirte Schwefelsäure gestreut, liefert es eine feurigrothe Lösung, und mit Vanadinschwefelsäure färbt es sich carmoisinroth, dann braun. Das in Wasser leicht lösliche Antipyrin löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf, die Lösung wird auf Zusatz einer geringen Menge Natriumnitrat gelb bis röthlich und in Mischung mit Zucker gelb. Gerbstofflösung fällt die wässrige Lösung des Antipyrins stark weiss. Setzt man zu 2 ccm einer wässerigen Antipyrinlösung (1:100) zwei Tropfen rauchender Salpetersäure, so färbt sie sich grün und auf Zusatz eines weiteren Tropfens der Säure, nachdem man zuvor zum Sieden erhitzte, roth. Eisenchlorid ruft noch in sehr verdünnten Antipyrinlösungen (1:100 000) eine tiefrothe, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure in Gelb übergehende Färbung hervor.

²⁾ Bei der Verarbeitung einer Speise, welcher 30 g Vinum Colchici beige-mengt waren, resultirte an der betreffenden Stelle ein braunes Extract, das sich mit gelber Farbe in Wasser löste, und das mit Salpetersäure und Alkalilauge die Colchicinreaction vollkommen deutlich gab. Es wurde Material für wohl zehn Versuche erhalten (Herbst). — Aus einer Speise, welcher eine zerkleinerte Aconitknolle (3 g) beige-mengt war, erhielt Lages sehr reines Aconitin, durch Phosphorsäure sicher zu erkennen. — Speisen mit 0,12 Krähenaugenpulver oder 1 mg Strychnin versetzt, gaben Material genug für verschiedene Strychninreactionen. Speisen, welche mit je 0,1 g *Extractum Strychni spirituosum* und *Extractum Opii* versetzt waren, lieferten hinreichendes Material für den Nachweis resp. des Strychnins und Brucins, Morphins und Narkotins. — In einem Infusum aus 0,2 g *Herba Digitalis* wurde

meiste Mühe hat die Auffindung des Physostigmins, Pikrotoxins und Curarins gemacht; sie gelingt uns jetzt ebenfalls in befriedigender Weise ¹⁾).

von Beckurts das Digitalin mit aller Sicherheit nachgewiesen. Ist die Lösung des letzteren in Schwefelsäure sehr braun, auch wenn man viel Schwefelsäure genommen hat, so vertheilt man jene in zwei Schälchen und macht den Versuch mit Bromwasser in dem einen. Das andere dient zur Vergleichung der Farbe. Oder man gießt reine Schwefelsäure in ein Schälchen und rührt diese mit dem in Bromwasser getauchten Glasstäbchen um, dann giebt man vorsichtig nach und nach von der braunen Lösung zu. Die röthliche Färbung zeigt sich dann ganz deutlich. — Auch Cantharidin haben wir aus mit wenig Cantharidinpulver versetzten Speisen ganz sicher abscheiden können. — Eine interessante Beobachtung, welche von J. Otto gemacht worden ist, will ich hier noch mittheilen. Einem Apotheker, der sein Staatsexamen machte, war Kartoffelbrei zur gerichtlichen Untersuchung gegeben. Dem Breie war kein Gift beigemischt worden. Bei der Prüfung auf Alkaloide lieferte der Aetherauszug aus der alkalischen Flüssigkeit eine Spur Rückstand, der mit Schwefelsäure übergossen, beim mehrstündigen Stehen, diese sehr schön violett färbte. Dies ist die Solanidinreaction; der Brei enthielt sicher eine Spur Solanin, das bei der Verarbeitung in Solanidin umgewandelt wurde. Der Versuch, mit Kartoffeln wiederholt, ergab ganz dasselbe Resultat. Ich erinnere daran, dass es Frühjahr war, wo die Kartoffeln schon keimten. — Im Arbeitshause zu Greifswald erkrankten einst 30 Personen nach dem Genusse von Kartoffelbrei. Grohé hat das Alkaloid in den Kartoffeln nachgewiesen. Am schönsten erhält man beiläufig die Solanidinreaction, wenn man verdünnte Schwefelsäure sehr vorsichtig über dem Alkaloide abraucht. Die Flüssigkeit färbt sich dann schwach roth, später purpurfarben, schliesslich braunroth. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Solanin durch Säuren in Solanidin (und Traubenzucker) umgewandelt wird, ist wohl kaum anzunehmen, dass man bei einer gerichtlichen Untersuchung auf Alkaloide nach dem erwähnten Verfahren auf unverändertes Solanin stossen wird. Dieses geht aus saurer Lösung nicht, aus alkalischer Lösung kaum in Spuren in Aether, aber leicht aus der einen, wie aus der anderen Lösung in Amylalkohol über. Es wird eventuell also da auftreten, wo Morphin, Apomorphin und Narceïn auftreten. Da Solanin auch aus saurer Lösung in Amylalkohol übergeht, Morphin, Apomorphin und Narceïn nicht, so kann durch Amylalkohol in saurer Lösung eine Trennung des Solanins von den letzteren leicht bewerkstelligt werden. Solanin verhält sich gegen Schwefelsäure wie Solanidin. Solanidin geht aus alkalischer Lösung leicht in Aether über. Die Lösungen von Solanin, auch Solanidin, in Aether, Weingeist, Amylalkohol haben grosse Neigung zu gelatiniren. — Speisen aus Fleisch und Kartoffeln lassen sich beiläufig sehr leicht untersuchen; am mühsamsten zu verarbeiten sind Speisen aus grünen Gemüsen.

¹⁾ Schmidt (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVII, S. 334) vermochte das Pikrotoxin in einer Flasche Bier zu finden, dem eine Abkochung von 10 bis 12 g Kokkelskörner zugesetzt war, oder das mit dieser Menge der giftigen Früchte gekocht war. Unmöglich kann ein Sachverständiger wirklich glauben, dass Bier vorkomme, gebraut aus einer Würze, der auf 50 Flaschen $\frac{1}{2}$ kg Kokkelskörner zugegeben worden. Dass es keine Kunst ist, solche Mengen von Pikrotoxin nachzuweisen, versteht sich von selbst. Herbst erhielt nach unserem Verfahren aus einem Biere, welchem auf die Flaschen eine Abkochung von 10 g (36 Stück) Kokkelskörnern beigemischt war, soviel Pikrotoxin, dass die Krystalle ein vierzölliges Uhrglas überzogen. Aus einer halben Flasche Bier, die mit einem Auszuge von 1 g (4 Stück) Kokkelskörnern versetzt war, resultirten Krystalle, die ein gewöhnliches Uhrglas ganz überzogen. Bei Gegenwart von salpetersaurem Silber soll sich nach der Behauptung eines meiner Praktikanten Pikrotoxin in Speisegemischen nicht nachweisen lassen — was ich hier mit allem Vorbehalte beiläufig erwähne. Ich habe oben, S. 130

Ich will schliesslich übersichtlich zusammenstellen, wo sich bei dem im Vorstehenden beschriebenen Gange der Untersuchung, die verschiedenen Alkaloide, sowie Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin, finden und wie sie erkannt werden.

- I. Aus der weinsauren wässerigen Lösung in Aether übergehend: Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin (kleine Mengen von Papaverin und Spuren von Veratrin und Atropin, sowie von Zersetzungsproducten des Apomorphins).

Der Wasserauszug des Rückstandes vom Verdampfen des Aetherausziges ist gelb, wird durch Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid, Goldlösung u. s. w. gefällt: Colchicin. Charakteristische Reaction mit concentrirter Salpetersäure und Alkalilauge (violette, dann orange-gelbe Färbung).

Der fragliche Wasserauszug, nicht gelb, schäumt, wird concentrirt nur durch Gerbstoff gefällt: Digitalin; Geruch beim Erhitzen des Auszuges, namentlich bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Charakteristische Reaction mit concentrirter Schwefelsäure und Bromwasser (violett-röthliche Färbung). Verlangsam die Herzthätigkeit.

Der fragliche Wasserauszug auch nicht durch Gerbstoff gefällt; bitterer Geschmack: Pikrotoxin. Krystallisirt zu erhalten; Reductionsprobe mit Fehling'scher Flüssigkeit.

Der Oelauszug vom Verdampfen des Aetherausziges wirkt blasenziehend: Cantharidin. Krystallisirt zu erhalten. Giebt die allgemeinen Reactionen auf Alkaloide nicht.

- II. Aus der durch Natronlauge alkalisch gemachten wässerigen Lösung in Aether übergehend: Nicotin, Coniin, Veratrin, Narkotin, Thebain, Codein, Papaverin, Pilocarpin, Brucin, Strychnin, Aconitin, Cocaïn, Delphinin, Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin (Hyoscin), Homatropin, Emetin, Physostigmin, auch Reste von Colchicin und Digitalin, sowie Zersetzungsproducte des Apomorphins.

Flüssig: Nicotin und Coniin.

gesagt, dass sich bei gerichtlichen Untersuchungen das Atropin wohl selten durch den Geruch werde erkennen lassen, den es beim Behandeln mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon oder anderen Oxydantien entwickelt. Es sind nun in meinem Laboratorio Speisen verarbeitet worden, denen *Radix Belladonnae* und *Semen Stramonii* zugesetzt war, und in beiden Fällen gab das abgeschiedene Alkaloid den fraglichen Duft. Es waren allerdings 15 g *Radix Belladonnae* und 15 g *Semen Stramonii* genommen, die Versuche auch nur angestellt worden, um zu sehen, ob das Alkaloid sich unverändert erhalte. Man muss molybdänsaures Ammon in reichlicher Menge anwenden, um das Auftreten von schwefliger Säure zu verhindern, wozu die Verunreinigungen des Alkaloids Veranlassung geben, und man muss stark erhitzen. Das im Schälchen festsitzende Alkaloid wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung wurde dem erhitzten Gemische aus Schwefelsäure und aus molybdänsaurem Ammon zugesetzt.

Prüfung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide.

Verschiedener Geruch; Nicotin weit löslicher in Wasser, als Coniin; giebt in ätherischer Lösung mit Jod lange Nadeln. Das salzsaure Salz ist amorph, die verdünnte Lösung desselben wird durch Platinchlorid, Goldchlorid, Gerbstoff gefällt. Die Coniinlösung trübt sich beim Erwärmen. Das salzsaure Salz krystallisirt und ist doppeltbrechend; die wässerige, verdünnte Lösung wird durch Goldchlorid, Platinchlorid, Gerbstoff nicht gefällt.

Starr: die Uebrigen.

Prüfung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide in möglichst neutraler Salzlösung.

Charakteristische Reactionen.

Veratrin, concentrirte Schwefelsäure löst gelb, beim Erwärmen tiefroth werdend.

Narkotin, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, die Lösung wird bald gelb und durch eine Spur Salpetersäure blutroth. Aus seiner Salzlösung durch Ammoniak fällbar.

Thebain, concentrirte Schwefelsäure löst sofort tief blutroth. Aus seiner Salzlösung durch Ammoniak fällbar.

Codein, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, beim Erwärmen für sich schwach blau, beim Erwärmen unter Zusatz von sehr wenig Eisenchlorid tief blau werdend. Mit Zucker und Schwefelsäure sich purpurroth färbend. In Wasser löslich. Aus seiner verdünnten Salzlösung durch Ammoniak nicht fällbar.

Papaverin (reines), concentrirte Schwefelsäure löst farblos oder schwach gelb, beim Erwärmen dunkel violett. Fröhde's Reagens löst grün, beim Erwärmen kirschroth. Unreines (rhoeadinhaltiges?) Papaverin wird von concentrirter Schwefelsäure sofort mit blauvioletter oder blauer Färbung gelöst.

Pilocarpin, firnissartige Masse; concentrirte Schwefelsäure löst farblos; die Lösung wird durch ein Körnchen Kaliumdichromat bräunlichgrün, dann grün.

Brucein, concentrirte Salpetersäure löst roth, dann orange und gelb. Die Lösung wird nach dem Erwärmen mit Zinnchlorür violett.

Strychnin, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, die Lösung wird durch chromsaures Kalium prachtvoll violett. Erzeugt Tetanus.

Aconitin, die Lösung in Phosphorsäure wird beim Verdampfen, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure in 2 bis 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur violettroth.

Cocain, die Lösung in Chlorwasser wird durch Palladiumchlorür zinnberroth gefällt.

Delphinin, ähnlich wie Aconitin mit Phosphorsäure, giebt aber auch die Digitalinreaction mit Schwefelsäure und Bromwasser.

Atropin, pupillenerweiternde Wirkung; giebt mit concentrirter Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon Blumen-geruch. Der beim Verdunsten der Lösung in rauchender Salpetersäure bleibende Rückstand wird durch alkoholische Kalilauge prachtvoll violett, dann kirschroth. Das Gold-doppelsalz krystallisirt schwer aus heiss gesättigter Lösung, schmilzt beim Erhitzen unter Wasser und wird durch Licht und Wärme leicht reducirt.

Hyoscyamin, dem Atropin sich chemisch und physiologisch sehr ähnlich verhaltend. Das Golddoppelsalz krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung sofort, wird durch Licht und Wärme nicht reducirt und schmilzt unter kochendem Wasser nicht.

Scopolamin (Hyoscin), Homatropin, chemisch und physiologisch ähnlich dem Atropin und Hyoscyamin. Schwer krystallisirbar, meistens firnissähnliche Massen bildend.

Physostigmin, pupillenverengernde Wirkung. Die wässrige Lösung wird durch Chlorkalklösung röthlich gefärbt.

Emetin, wirkt brechenenerregend. Fröhde's Reagenz färbt tief chocoladenbraun, nach schnellem Zusatz von Salzsäure tief blau, bald grün.

Colchicin, (gelb) wie oben.

Digitalin, wie oben.

- III. Aus der alkalischen wässrigen, durch Zusatz von Salmiak ammoniakalisch gemachten Lösung in Aether mit röthlicher oder violetter Farbe übergehend: Apomorphin (Spuren von Morphin).

Apomorphin, die Lösung in Schwefelsäure wird sofort nach der Darstellung durch Salpetersäure blutroth gefärbt; giebt ohne vorherige Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure die Pellagri'sche Reaction.

- IV. Aus der ammoniakalischen wässrigen Lösung in Amylalkohol übergehend: Morphin und Narcein.

Probe der alkalischen Flüssigkeit ansäuern und mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und Jodsäure schütteln. Rothfärbung: Morphin.

Behandeln der alkalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol in der Wärme. Der Verdampfungsrückstand wie die alkalische Flüssigkeit geprüft. Die Lösung desselben in Schwefelsäure wird nach dem Erwärmen durch eine Spur Salpetersäure intensiv roth, seine neutrale Lösung in salzsäurehaltigem Wasser durch wenig Eisenchlorid blau. Nach dem

Behandeln mit Salzsäure und Schwefelsäure in der Wärme giebt der Rückstand die Pellagri'sche Reaction.

Narceïn, der Verdampfungsrückstand wird mit Jodwasser blau, seine wässerige Lösung giebt mit Kaliumzinkjodid weisse, bald blau werdende Krystalle.

V. In der alkalischen wässerigen Lösung zurückbleibend: Curarin und Narceïn (Rest).

Abscheidung der Alkaloide durch Ausziehen des Rückstandes, welcher beim Eindampfen der zuvor mit Kohlensäure behandelten Lösung bleibt, mit Alkohol und Chloroform.

Curarin, in Schwefelsäure mit blassvioletter Färbung löslich, gegen Schwefelsäure und chromsaures Kalium sich ähnlich wie Strychnin verhaltend. Lähmt alle willkürlichen Bewegungen, nicht die Bewegungen des Herzens und des Darmes.

Narceïn, wie oben.

Diese übersichtliche Darstellung des Ganges der Untersuchung veranlasst mich, nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass man, seltene Ausnahmen abgerechnet, bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht verschiedene unserer Gifte von einander zu trennen hat, sondern dass fast immer nur ein einziges Gift vorkommt. Die Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Aether ist des Pikrotoxins und Cantharidins halber nöthig, und man muss begreiflich wissen, dass hier auch Colchicin und Digitalin in den Aether eingehen. Der Rückstand vom Verdampfen des Aetherauszuges kann entweder Pikrotoxin, oder Colchicin, oder Digitalin, oder Cantharidin enthalten, aber nie werden sich alle vier dieser Gifte vorfinden, oder auch nur drei oder zwei.

Da Morphin nicht mit Sicherheit aus der alkalischen Flüssigkeit in Aether übergeführt werden kann, so ist es zweckmässig, so zu operiren, wie ich es angegeben, abgesehen davon, dass es neben Strychnin vorhanden sein kann (S. 90), und dass die Behandlung der alkalischen Flüssigkeit auch zur Extraction des Narceïns erforderlich ist. Bei einer Vergiftung mit Krähenaugen werden Strychnin und Brucin an derselben Stelle auftreten, aber es ist möglich in einem Gemische beider jedes einzelne Alkaloid mit der grössten Sicherheit nachzuweisen. Ausserdem können dieselben in für den Zweck genügender Weise von einander getrennt werden (S. 93). Bei einer Vergiftung mit Opium wird man wohl in den meisten Fällen nur auf Morphin und Narkotin stossen, welche bei der Untersuchung an verschiedenen Stellen auftreten. Sollten, neben Narkotin, Codeïn und Thebain durch Aether der alkalischen Flüssigkeit entzogen werden, so kann man dieselben auf folgende Weise trennen und nachweisen. Man löst den Alkaloidrückstand, welcher beim Verdunsten des ätherischen Auszugs bleibt, in schwefelsäurehaltigem Wasser und versetzt ihn nach dem Filtriren mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Thebain und Narkotin gefällt

werden. Der getrocknete Niederschlag muss, wenn Thebain vorhanden ist, beim Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure, blutroth werden, wenn er aber Narkotin enthält, in verdünnter Schwefelsäure (1:5) gelöst, beim Erwärmen allmählich violette Lösung geben (S. 80). Dem ammoniakalischen Filtrate entzieht Aether das Codein. Der Verdampfungsrückstand des Aethers giebt die für dieses Alkaloid charakteristischen Reactionen (S. 81). Kommt in den Objecten neben Morphin Narcein vor, so geht ein Theil desselben mit dem Morphin in den Amylalkohol ein. Beide Alkaloide lassen sich leicht neben einander nachweisen (S. 133 u. f.), können aber auch durch Ausschütteln ihrer alkalischen Salzlösung mit Chloroform, welcher namentlich das Narcein, vom Morphin nur Spuren aufnimmt, oder durch Behandeln mit Wasser (S. 135) von einander getrennt werden.

Hat man nach unserem Gange der Untersuchung das Gift erst erkannt, so bearbeitet man die mit Aether behandelten Flüssigkeiten noch weiter, um Reste des Giftes zu erhalten, da der Aether viele Alkaloide äusserst schwierig den Flüssigkeiten vollständig entzieht. Auch Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol können mit Vortheil für einige Alkaloide zur Verwendung kommen. So lässt sich z. B. das Strychnin seiner alkalischen Lösung viel leichter durch Benzol, als durch Aether entziehen. Ebenso lassen sich Digitalin und Colchicin aus saurer Lösung leichter durch Chloroform als durch Aether aufnehmen ¹⁾.

Der Sachverständige, der — um auch dieses noch einmal zu wiederholen — bei Untersuchungen auf Alkaloide es als seine unabweisbare Aufgabe betrachten muss, reine chemische Individuen darzustellen und auf ihre charakteristischen Merkmale zu prüfen, wenn anders er unliebsamen Verwechslungen vorbeugen und nicht verhängnissvolle Urtheile heraufbeschwören will, wird begreiflich im Stande sein, das mitgetheilte Verfahren in speciellen Fällen abzuändern, zu verbessern oder zu vereinfachen. Bei der S. 48 erwähnten Vergiftung mit *Tinct. Colchici* zog Wittstock den Mageninhalt mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure aus, verdunstete den Auszug bei 30° C. bis zur Consistenz eines dünnen Syrups, behandelte den Rückstand mit Wasser, filtrirte die Lösung von dem reichlich abgesonderten Fette und ver-

¹⁾ In Anbetracht dessen, dass das Lösungsvermögen des Aethers für Alkaloide das allgemeinste ist, und dass dieser auch die Trennung der Alkaloide in einzelne Gruppen viel sicherer ermöglicht, als irgend eine der anderen oben genannten Flüssigkeiten, welche nicht selten, wie z. B. Chloroform, die eine Alkaloidgruppe in höherem Grade mit Alkaloiden einer anderen Gruppe verunreinigen, als dieses bei Anwendung von Aether der Fall ist, scheint mir der letztere immer noch die geeignetste Ausschüttelungsflüssigkeit zu sein, mindestens für einen ersten „orientirenden“ Versuch. Dadurch, dass ich bei den einzelnen Alkaloiden deren Löslichkeit in den verschiedenen in Betracht kommenden Flüssigkeiten erwähnte, wird man übrigens leicht im Stande sein, eventuell das geeignetere Ausschüttelungsmittel zu wählen.

dampfte dann wiederum zur Syrupconsistenz. Der Rückstand wurde nun in Wasser gelöst, *Magnesia usta* zugesetzt, um das Alkaloid frei zu machen, und dies dann durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der Aetherlösung blieb ein Rückstand, der bitter schmeckte, und dessen Lösung in angesäuertem Wasser durch Gerbstoff weiss, durch Platinchlorid gelb, durch Jodtinctur kermesbraun gefällt wurde. Auf ähnliche Weise wurde das Alkaloid aus *Tinct. Colchici* dargestellt.

Wenn unmittelbar ein flüchtiges Alkaloid nachzuweisen ist, kann der von Stas empfohlene Weg etwas abgeändert werden. Man zieht mit Weingeist und Weinsäure oder Oxalsäure aus, verdampft den Auszug, filtrirt die rückständige, wässerige Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Stoffen und destillirt dieselbe, nachdem sie durch Natronlauge alkalisch gemacht. In dem Destillate befindet sich das Alkaloid. Es kann daraus durch Schütteln mit Aether ausgezogen und durch Verdunsten der Aetherlösung erhalten werden; oder man neutralisirt das Destillat mit Oxalsäure, verdampft, um zu concentriren, und schüttelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether, um das Alkaloid frei zu machen und in Aether überzuführen. Auf diese Weise wurde das Nicotin von Lehmann bei der Vergiftung mit Tabakssauce (S. 49) abgeschieden, und in meinem Laboratorium ist es so öfters aus einer Cigarre dargestellt worden. Dass man statt des Aethers sich mit vorzüglichem Erfolge auch des Petroleumäthers zur Aufnahme resp. Reinigung des Nicotins und Coniins bedienen kann, habe ich schon oben (S. 126) gesagt.

Auf die Eigenschaft der Thierkohle, Alkaloide aus Lösungen aufzunehmen, haben Graham und Hofmann ein Verfahren gegründet, aus absichtlich mit Strychnin versetztem Biere das Strychnin abzuschneiden. Sie liessen das strychninhaltige Bier zwölf Stunden mit Thierkohle in Berührung, unter häufigem Umrühren, wuschen die Kohle einmal oder zweimal mit Wasser aus, und kochten sie dann eine halbe Stunde mit Weingeist, unter Anwendung einer Vorrichtung, welche die Dämpfe immer wieder verdichtete. Von dem geistigen Auszuge wurde der Alkohol abdestillirt, die rückständige wässerige Flüssigkeit wurde durch Natronlauge alkalisch gemacht, und ihr durch Schütteln mit Aether das Strychnin entzogen. Der Verdampfungsrückstand der Aetherlösung gab die Strychninreaction. Abgesehen davon, dass das Absorptionsvermögen der Kohle für Alkaloide nicht hinreichend erforscht ist, kann ich mir auch keinen Fall denken, wo dies Verfahren den Vorzug vor dem oben angegebenen haben würde.

Für den Fall, dass es sich allein um den Nachweis des Digitalins, bezüglich der Digitalisbestandtheile handeln sollte, versetzt man zweckmässig, nach Dragendorff, das zerkleinerte Untersuchungsobject mit so viel Eisessig, dass die Menge desselben annähernd der des vorhandenen Wassers gleichkommt und

verdünnt nach einiger Zeit das Gemisch mit Wasser zum dünnen Breie. Flüssigkeiten sind eventuell zuvor zur Extractconsistenz einzudampfen. Nach 24 stündigem Stehen bei 40 bis 50° C. versetzt man alsdann die Masse mit dem dreifachen Volumen Alkohol, digerirt abermals 24 Stunden, colirt hierauf, destillirt den Alkohol von der filtrirten Flüssigkeit ab und schüttelt den abermals filtrirten Rückstand wiederholt bei 40° C. mit Benzol. Die Benzolauszüge sind jedoch erst nach jedesmaligem Erkalten abzuheben, alsdann mit destillirtem Wasser zu waschen und nach dem Filtriren zu verdunsten. Die gleiche Operation ist mit der durch Benzol erschöpften Flüssigkeit, hierauf mit Chloroform auszuführen.

Wenn man das Vorhandensein von Opium darzuthun hat, so kann man zweckmässig auch so operiren, dass eine Lösung von Meconsäuresalz resultirt, in welcher sich die Meconsäure mit grosser Leichtigkeit durch Eisenchlorid erkennen lässt. Man behandelt die Substanzen mit Weingeist und einigen Tropfen Salzsäure, verdampft den Auszug, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt von den ausgeschiedenen Stoffen und kocht das Filtrat mit einem Ueberschusse von Magnesia (*Magnesia usta*). Es resultirt eine Lösung von meconsaurem Magnesium. Man filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und giebt eine Lösung von Eisenchlorid hinzu. Es entsteht eine dunkel braunrothe bis blutrothe Färbung, wenn Meconsäure vorhanden ¹⁾. Da die Meconsäure nur im Opium vorkommt, so ist mit der Meconsäure das Opium nachgewiesen. Sehr kleine Mengen von Opium lassen sich auf diesem Wege finden.

Nach Dragendorff soll man zum Nachweis der Meconsäure (und auch des Meconins, eines indifferenten, im Opium enthaltenen Stoffes) auf folgende Weise operiren. Man schüttelt die in gewöhnlicher Weise, durch Extraction der Objecte mit schwefelsäurehaltigem Weingeist u. s. w., erhaltene saure, wässrige Flüssigkeit mit Benzol. Dieses nimmt das Meconin auf, welches mitunter durch Verdunsten seiner Lösung krystallinisch erhalten wird und sich in Schwefelsäure mit grüner, innerhalb 24 bis 48 Stunden in Roth übergehender Farbe auflöst. Die rückständige Flüssigkeit verliert an Amylalkohol geringe Mengen von Meconsäure, welche, nach dem Verdunsten ihrer Lösung in Wasser aufgenommen, an ihrem Verhalten gegen Eisensalze erkannt werden können. Macht man dann die saure wässrige Flüssigkeit alkalisch, so lassen sich ihr eventuell, in oben besprochener Weise, durch Aether, Narkotin, Codein und Thebain, durch Amylalkohol, Morphin und Narcein entziehen.

¹⁾ Die Färbung verschwindet beim Erwärmen mit Salzsäure nicht (Unterschied von Essigsäure), auch nicht auf Zusatz von Goldchlorid (Unterschied von Rhodanverbindungen); Zinnchlorür bringt sie zum Verschwinden, Zusatz von etwas Kaliumnitrit ruft sie wieder hervor.

Zur Abscheidung des Strychnins aus fettreichen Massen, aus welchen sich das Alkaloid nach dem gewöhnlichen Verfahren nur zum geringen Bruchtheil gewinnen lassen soll, empfiehlt Focke¹⁾ die folgende Methode. Man zieht die betreffenden Massen mit Alkohol und Weinsäure in der Wärme aus, befreit die nach dem Erkalten filtrirten Auszüge im Wasserbade vom Alkohol, mischt den Rückstand mit seinem zehnfachen Volumen Wasser und versetzt dann mit überschüssigem Barytwasser. Nach mehrstündigem Stehen fällt man aus dem Filtrat den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure, aus dem Filtrat vom Baryumsulfat den geringen Schwefelsäureüberschuss durch Chlorbaryum und dunstet, nach abermaliger Filtration, die Flüssigkeit im Wasserbade bis zu einem geringen Volumen ein. Den Rückstand nimmt man in absolutem Alkohol auf, filtrirt nach längerem Stehen, verjagt den Alkohol, nimmt in Wasser auf und schüttelt die sich so ergebende, event. geklärte saure Lösung mit Aether aus. Nach dem Abgiessen des Aethers macht man die rückständige wässerige Lösung alkalisch und behandelt von Neuem mit Aether oder wohl besser noch mit Benzol oder Chloroform. Die Ausschüttelungen sollen beim Verdunsten einen fettfreien, in der Regel wenig gefärbten Rückstand hinterlassen, der in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und nach Entfernung des etwa noch ungelöst Bleibenden beim Eindunsten dann meistens reines Strychninsalz liefert²⁾.

Wenn unmittelbar Cantharidin nachzuweisen ist, so empfehle ich die folgende, ebenfalls von Dragendorff angegebene und beziehungsweise von Husemann etwas modificirte Methode.

Man trocknet das Object unter Zusatz von *Magnesia usta* ein, extrahirt den gepulverten Rückstand mit Benzol oder Chloroform, übersättigt den darin unlöslichen Theil mit verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Vergl. dessen Abhandl. im Archiv d. Pharm. 1884, Bd. 22, Heft 8. Focke wies bei dieser Gelegenheit nach, dass auf die Abscheidung des Morphins die Anwesenheit des Fettes keinen ungünstigen Einfluss ausübt.

²⁾ Von Neuem ist durch Versuche von C. Ipsen (Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Med. 1894, Heft 1) die ungemein grosse Widerstandsfähigkeit des Strychnins gegen Fäulniss dargethan worden; sein quantitativer Nachweis gelang u. A. in Blut, welches ein Jahr allen Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt war! Da sich das Gift indessen bald nach seiner Einführung in den Körper in den Säften des letzteren vertheilt, so geht es naturgemäss mit den bei Leichen sehr bald erfolgenden Flüssigkeitsergüssen verloren; es konnte in der That in diesen diffundirten Körpersäften noch nach 1 bis 1½ Jahren mit Sicherheit nachgewiesen werden, während es aus den mumificirten Körpertheilen verschwindet. So konnte Ipsen in einem Falle das Strychnin nach zehnmonatlicher Fäulniss im eingetrockneten Körper nicht mehr wiederfinden, während seine Ermittlung andererseits in Kleidungsstücken noch nach erheblich längerer Zeit gelang. Für die Praxis des gerichtlichen Experten ergibt sich hieraus, dass bei der Exhumirung der Objecte vorzugsweise auf das Sammeln von etwa vorhandener Flüssigkeit wie von Theilen der Unterlage der Leiche Gewicht zu legen ist, was nicht nur für Strychninvergiftungen, sondern auch für die mit anderen leicht resorbirbaren Alkaloiden gilt.

(1:8 bis 10), kocht auf, colirt, und schüttelt, nach dem Abheben der etwa abgeschiedenen Fettschicht, die wässrige Lösung mit Chloroform, in welches das Cantharidin übergeht, aus. Zur weiteren Reinigung des Cantharidins wird dasselbe seiner Chloroformlösung durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge wieder entzogen, das Chloroform entfernt, die alkalische Flüssigkeit wieder mit Schwefelsäure sauer gemacht und abermals mit Chloroform geschüttelt. Man erhält so eine reine Lösung des Cantharidins.

Aus stark eiweisshaltigen Stoffen, z. B. aus Blut, Muskelfleisch, Leber, lässt sich nach Dragendorff das Cantharidin auf angegebene Weise nicht quantitativ gewinnen. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass sich manche Proteinstoffe mit dem Cantharidin zu Verbindungen vereinigen, welche erst nach ihrer Zerstörung das Cantharidin an Lösungsmittel abgeben. Will man aus solchen Substanzen das Cantharidin quantitativ gewinnen, so muss man auf folgende Weise verfahren.

Die Substanzen werden, nachdem sie eventuell zerkleinert sind, mit verdünnter Kalilauge (1:12 bis 15) in einer Porzellanschale bis zur Herstellung einer völlig homogenen Flüssigkeit (unter Ersetzung des verdampfenden Wassers) gekocht, dann mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction übersättigt und nach dem Vermischen mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols einige Zeit gekocht. Man filtrirt siedend heiss ab, lässt erkalten, filtrirt nochmals vom ausgeschiedenen Glaubersalz und verarbeitet das Filtrat, nachdem man den Alkohol abdestillirt hat, wie oben angegeben worden ist.