

Über die Scheidung und Trennung der Alkaloide vergl. man unter „Alkaloide im allgemeinen“.

**Morphin und Morphinsalze des Handels.** Dieselben sind viel gebrauchte und sehr wertvolle Arzneimittel und erfordern als solche eine sorgfältige Prüfung, da sie zum Teil in nicht hinreichend reinem Zustande in den Handel gebracht werden, sowie auch Verfälschungen mit wohlfeileren Körpern nicht ausgeschlossen sind. Als Verfälschungsmittel wurden beobachtet: Ammoniaksalze, Kalkerde, Zucker, Salicin, Narkotin, fremde Alkaloide. Morphin, wie auch das Acetat und Hydrochlorid desselben, geben sowohl mit konz. Schwefelsäure als auch mit verdünnter Ätzkalilauge (ohne Entwicklung von Ammoniak) in der Kälte farblose Lösungen. Bei längerem Stehen nimmt die Schwefelsäurelösung einen rötlichen Farbenton an. Hinterlässt eine Probe des Morphinpräparats, auf Platinblech erhitzt und geglüht, keinen Aschenrückstand, so ist mit diesen drei Proben auch die Reinheit konstatiert. (Narkotin und andere Alkaloide sind in Ätzkalilauge nicht löslich, Traubenzucker färbt sich damit braun; Narceïn, Thebaïn, Salicin färben sich mit konz. Schwefelsäure rot, Pseudomorphin grün, Rohrzucker und Milchsücker werden geschwärzt.) Narkotin, Codeïn und Narceïn erkennt man auch durch Vermischen der 5proz. Morphinsalzlösung mit einem gleichen Vol. Pikrinsäurelösung; reines Morphin wird dadurch nicht verändert, während die anderen Alkaloide eine Trübung oder Fällung geben.

Morphinacetat (*Morphium aceticum*) bildet ein schwach grauweisses oder weissliches Pulver mit einem schwachen Geruch nach Essigsäure, welche von einer beim längeren Aufbewahren eintretenden Zersetzung des Salzes herrührt. Das normale Acetat ist in 16 Teilen Wasser löslich, das längere Zeit liegende Salz erfordert aber schon weit mehr Wasser zur Lösung oder ist fast unlöslich darin. Weingeist löst es sehr leicht. — Das Morphinhydrochlorid, salzsaures Morphin (*Morphium hydrochloricum*),  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 6HO$  oder  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$  bildet zarte, luftbeständige, seidenglänzende, weisse, nadelförmige Krystallchen, ohne Geruch und von bitterem Geschmack, löslich in 20 Teilen kaltem, in seinem gleichen Gewicht heissem Wasser, in 60 Teilen kaltem und 10 Teilen heissem Weingeist. In der Wärme verliert es Krystallwasser (14,5 Proz.).

**Weitere Opiumalkaloide, Alkaloide der Mohnpflanze, wie Narkotin, Codeïn, Narceïn, Thebaïn, Papaverin, Pseudomorphin, Metamorphin, etc.**

Narkotin, Opian, auch Derosnes Salz genannt,  $C_{44}H_{23}NO_{14}$  oder  $C_{22}H_{23}NO_7$  (*Narcotinum*), kommt nächst dem Morphin in grösserer Menge im Opium vor. Es bildet, aus Weingeist oder Äther krystallisiert, farblose, perlmutterglänzende Prismen oder Nadeln ohne Geruch und Geschmack, auch ohne Reaktion auf gerötetes Lackmuspapier, kaum lös-

lich\*) in kaltem (25000 Teile), wenig löslich in kochendem Wasser (7000 Teile), löslich in 100 Teilen kaltem, in 20 Teilen kochendem Weingeist von 85 Proz. (Duflos), in 120 Teilen kaltem und 50 Teilen kochendem Äther, 3 Teilen Chloroform, circa 300 Teilen Amylalkohol, 25 Teilen Benzol, 500 Teilen fettem Öl, 40 Teilen Terpentinöl, nicht löslich in 5proz. oder schwächerer Essigsäure (Unterschied vom Morphin). Die Lösungen in Äther oder Weingeist schmecken bitter und drehen die Polarisationssebene nach links. — Narkotin ist eine schwächere Base als Morphin und zersetzt Ammoniumchlorid in der Siedehitze nicht. — Es bildet sauer reagierende, bitterschmeckende Salze, welche schwierig oder nicht krystallisieren und beim Abdampfen, sofern die Säure flüchtig ist, sich unter Abscheidung von Narkotin zersetzen. — Konz. Schwefelsäure löst das Narkotin anfangs farblos und die Lösung färbt sich nach und nach gelblich. Ein geringer Zusatz von Salpetersäure zu dieser Schwefelsäurelösung bewirkt eine schnell vorübergehende blutrote Färbung. — 25proz. Salpetersäure giebt in der Kälte eine farblose Lösung, die beim gelinden Erwärmen nur eine citronengelbe Farbe annimmt (bei Morphin entsteht eine gelbrote Farbe). Ferrichlorid und auch Jodsäure werden nicht verändert. — Ätzkali, Ammoniak, Alkalibikarbonat, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure erzeugen unter ähnlichen Verhältnissen wie bei den anderen Alkaloiden Fällungen. Die Fällung durch Alkalien ist weiss und krystallinisch und unlöslich in einem Überschuss des alkalischen Fällungsmittels (Unterschied vom Morphin, Codein, Pseudomorphin). Wird (nach Duflos) 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure noch mit 10 Tropfen Wasser verdünnt, dazu unter gelinder Erwärmung so viel Narkotin gegeben als sich löst, die Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen eingedampft, der Rückstand allmählich stärker erhitzt, so färbt sich derselbe zunächst citronengelb, dann rot, zuletzt grün und löst sich nun auch mit dieser Farbe in Wasser auf. — Beim Schütteln einer sauren (z. B. schwefelsauren) Narkotinlösung mit Chloroform, geht das Narkotin in dieses über. Eine saure Lösung, welche Narkotin enthält, giebt beim Ausschütteln mit Benzol, Petroleumäther, Amylalkohol nichts an diese Flüssigkeiten ab. Der nun durch Ausschütteln mit Chloroform vom Narkotin befreiten sauren Flüssigkeit wird nach Übersättigung mit Ammoniak durch nochmaliges Ausschütteln mit Chloroform etwa gegenwärtiges Codein, hierauf durch Ausschütteln mit Amylalkohol das Morphin entzogen (Dragendorff). — Narkotin ist das weniger giftige Opiumalkaloid. Vergiftungsdosen scheinen zwischen 1,5—3,0 g zu liegen. — Seine Bestimmung kommt nur bei Opiumvergiftungen in Betracht. — Jellet hat das in den Knollen von *Aconitum Napellus* gefundene Aconellin als identisch mit Narkotin erklärt.

\*) Frisch gefälltes Narkotin ist in ammoniakalischem Wasser weit löslicher.

Codeïn, Kodeïn,  $C_{36}H_{21}NO_6$  oder  $C_{18}H_{21}NO_3$  (*Codeïnum*), kommt zu  $\frac{1}{4}$ —1 Proz. im Opium vor. Aus Wasser oder wasserhaltigem Äther krystallisiert es mit 2 Äq. Wasser, aus absolutem Äther wasserfrei. Das krystallwasserhaltige Codeïn schmilzt unter kochendem Wasser zu einer ölähnlichen Flüssigkeit und verliert bei  $100^{\circ}$  sein Krystallwasser. Das Codeïn krystallisiert aus Chloroform oder Benzol leicht. Es ist farb- und geruchlos und schmeckt wenig bitter, seine Salze aber, welche neutral sind, leicht krystallisieren und in Äther unlöslich sind, haben einen sehr bitteren Geschmack. — Codeïn ist in 75 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, in 20 Teilen kochendem Wasser, ebenso in ammoniakalischem Wasser, leicht in Weingeist, Äther, Chloroform, Amylalkohol (in 7 Teilen nach Dragendorff), Benzol (12,5 Teile), kaum in Petroleumäther löslich. Seine Lösungen lenken die Polarisationssebene nach links. — In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Codeïn farblos, welche Lösung aber beim mehrtägigen Stehen blau wird, schneller, wenn der Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure zugesetzt war, oder sofort beim Erwärmen. Die Schwefelsäure-Codeïnlösung, über den Kochpunkt des Wassers erhitzt, färbt sich auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure oder einer kleinen Menge eines sonstigen Sauerstoff abgebenden Körpers (wie Ferrichlorid oder Natriumarseniat) blutrot. — Das Fröhdesche Reagens (S. 211) löst das Codeïn mit grünlicher, bald in Blau übergehender und nach 24 Stunden blassgelb werdender Farbe (Dragendorff). — Erdmanns Reagens\*) bewirkt eine nach einiger Zeit blau werdende Lösung. — Konzentrierte Salpetersäure löst Codeïn mit blutroter Farbe, 25proz. Salpetersäure aber farblos — Ammoniak, Ätzkalilauge fallen es nur aus seiner konzentrierten Lösung und unvollständig (die Abscheidung durch Ammoniak erfolgt nur sehr allmählich), — Alkalikarbonate bewirken in kalter Lösung keine Fällung. — Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Mercurichlorid, Platinchlorid, Gerbsäure erzeugen unter den bei „Alkaloiden im allgemeinen“ angegebenen Verhältnissen Niederschläge.

Gegen Ferrichlorid und auch gegen Jodsäure ist Codeïn indifferent. — Aus der mit Ammoniak oder Alkali im Überschuss versetzten Lösung lässt sich sämtliches Codeïn durch Chloroform oder Äther ausschütteln. Es ist weniger giftig als Morphin.

Thebain, Paramorphin,  $O_{38}H_{21}NO_6$  oder  $C_{19}H_{21}NO_3$ , ist im Opium zu  $\frac{1}{5}$ —1 Proz. enthalten. Es krystallisiert in silberglänzenden, quadratischen Plättchen, schmeckt mehr scharf und styptisch als bitter. Es ist in kaltem, sowie in ammoniakalischem Wasser, den Lösungen der Alkalien unlöslich, löslich in 10 Teilen Weingeist, leichter löslich in

\*) Erdmanns Reagens oder salpetersäurehaltige Schwefelsäure besteht aus einer Mischung von 12 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure mit 10 Tropfen einer Mischung aus 10 Tropfen 25proz. Salpetersäure und 100 *ccm* Wasser.

Äther, 18 Teilen Benzol, 60 Teilen Amylalkohol. Die Lösungen reagieren stark alkalisch. — Die Thebainosalze krystallisieren aus wässriger Lösung schwer, leicht aus der Lösung in Weingeist oder Äther. Das Hydrochlorid ist in Weingeist schwer, in Äther nicht löslich; seine wässrige Lösung verharzt beim Eindampfen. — Konzentrierte Schwefelsäure löst das Thebain mit blutroter Farbe, welche nach einiger Zeit in Gelbrot übergeht. Ebenso verhält sich das Fröhdesche Reagens und salpetersäurehaltige Schwefelsäure. — Konzentrierte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe. — Ätzende Alkalien, Alkalikarbonate, Ammoniak fällen Thebain aus. Pikrinsäure, Gerbsäure, Mercurichlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Kaliumquecksilberchlorid erzeugen, wie in allen Alkaloiden, so auch in den Thebainlösungen Niederschläge. — Gegen Ferrisalz und Jodsäure verhält sich Thebain indifferent. Eine Lösung von Thebain in Chlorwasser erfährt auf Zusatz von Ammoniak eine intensiv rotbraune Färbung. Chloroform entzieht der sauren und alkalischen Lösung nur schwierig Thebain. — Es ist giftig.

Narcein,  $C_{46}H_{29}NO_{18}$  oder  $C_{23}H_{29}NO_9$ , in geringer Menge in den Kapseln des blausamigen Mohns, auch zu  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{15}$  Proz. im Opium enthalten, bildet farblose, geruchlose, rhombische Prismen oder Nadeln von schwach bitterem und zusammenziehendem Geschmack. Es ist löslich in 400 Teilen (1285 Teilen Dragendorff) Wasser von mittlerer Temperatur, 200 Teilen kochendem Wasser, leicht löslich in ammoniakalischem Wasser, in 950 Teilen 80proz. Weingeist, leicht löslich in heissem Weingeist, unlöslich in Äther. Narcein hat nur schwach ausgeprägten alkalischen Charakter, daher reagieren die Narceinsalze sauer. Das Sulfat wird durch kochendes Wasser in Base und Säure geschieden. Die wenigen bekannten Salze sind krystallisierbar.

Beim vorsichtigen Erhitzen entwickelt Narcein Dämpfe vom Geruch des Trimethylamins und giebt nach dem Erkalten einen Rückstand, welcher an Wasser eine Ferrichloridlösung schwarzblau färbende Substanz abgiebt (Pelletier, Hesse). — Konzentrierte Schwefelsäure löst Narcein mit tieferer Farbe, welche beim Erwärmen in Grün übergeht. Diese rote, zuweilen auch blutrote oder blaue Reaktion soll dem unreinen Narcein angehören, indem reines Narcein von konzentrierter Schwefelsäure braun gefärbt und dann mit hellgelber Farbe gelöst werden soll. — Konzentrierte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe. — Ammoniak, ätzende und kohlen-saure Alkalien fällen Narcein. — Phosphormolybdänsäure fällt aus konzentrierter Lösung einen bräunlichgelben, zuletzt harzig werdenden Niederschlag. — Fröhdes Reagens färbt es zuerst gelbbraun, die Färbung geht allmählich in dunkel Olivengrün über und wird mit der Zeit blutrot. Erwärmt man eine etwas grössere Menge Narcein mit Fröhdeschem Reagens in einem Schälchen bis zum Auftreten der Rotfärbung und lässt erkalten, so

nimmt die Lösung vom Rande her eine prachtvoll kornblumenblaue, sehr beständige Färbung an. — Kaliumbichromat erzeugt in saurer Narceinlösung einen gelben krystallinischen Niederschlag, — Kaliumzinkjodid scheidet allmählich haarförmige, nach 24 Stunden blau werdende Krystalle ab. — Mit Jodwasser färbt sich festes Narcein (Dragendorff) blau. — Die Lösung des Alkaloids in Chlorwasser wird auf Zusatz von Ammoniak intensiv rot gefärbt; die Färbung verschwindet weder durch überschüssiges Ammoniak noch durch Erwärmen. — Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Goldchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure geben unter den bekannten Verhältnissen Niederschläge. — Mercurichlorid erzeugt nur in der konzentrierten Lösung eine Fällung. — Es ist milder und weniger giftig wirkend als Morphin. — Chloroform und Amylalkohol entziehen beim Ausschütteln das Narcein aus der alkalischen und sauren Flüssigkeit grösstenteils, Benzol und Petroläther weder aus der alkalischen, noch aus der sauren Lösung.

**Papaverin**\*),  $C_{12}H_{21}NO_8$  oder  $C_{21}H_{21}NO_4$ , kommt nur in sehr kleinen Mengen im Opium vor und bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich wenig in Äther und Weingeist, leicht aber in kochendem Weingeist löst. Es ist ferner in 40 Teilen Benzol, 80 Teilen Amylalkohol und in erwärmtem Petroleumäther löslich, aus welchem letzterem es sich beim Erkalten in Krystallen wieder abscheidet. — Die Papaverinsalze sind neutral und in Wasser schwer löslich. Das Hydrochlorid wird aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure durch konzentrierte Salzsäure als schweres Öl abgeschieden, welches zu einem Haufwerk rhombischer Nadeln erstarrt. (Merk). Die Hydroxyde und Karbonate der Alkalien fällen Papaverin. — Konzentrierte Schwefelsäure färbt es blauviolett und löst es mit violetter, nur langsam verschwindender Farbe (Merk). — Fröhdes Reagens löst es in der Kälte mit grüner Farbe; die Lösung ändert beim Erwärmen ihre Farbe durch Bläulich in prachtvoll Kirschrot. — In 25-proz. Salpetersäure löst es sich farblos. Jodwasser färbt das Alkaloid dunkelrot. — Die Lösung in Chlorwasser wird auf Zusatz von Ammoniak tiefrotbraun, nach einiger Zeit schwarzbraun. — Von Natriumphosphormolybdänat wird es in verdünnter Lösung (charakteristisch) nicht gefällt. — Kaliumquecksilberjodid, Kaliumzinkjodid, Goldchlorid, Pikrinsäure bewirken Fällung. — Platinchlorid giebt einen weisslichen Niederschlag. — Gerbsäure fällt ein gelbliches Tannat, beim Erwärmen in verdünnter Salzsäure

\*) Dieses Alkaloid ist nicht mit dem in den Fruchtkapseln des Mohnes vorkommenden und auch Papaverin genannten Stoffe zu verwechseln. Letzteres ist das indifferentere Papaverin. Es krystallisiert (nach Dechamps) in kurzen farblosen Nadeln von bitterem Geschmack und saurer Reaktion, ist löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Äther und Chloroform. Es enthält Stickstoff und giebt mit jodiertem Jodkalium eine braune, mit Kaliumquecksilberjodid eine gelblich weisse Fällung.

löslich, beim Erkalten wieder ausscheidend. — Kaliumbichromat und Mercurichlorid wirken nur langsam fällend. — Chloroform nimmt das Papaverin beim Ausschütteln sowohl aus saurer als alkalischer Lösung auf (Dragendorff). — Papaverin scheint giftig zu sein.

**Pseudomorphin** (Phormin),  $C_{34}H_{19}NO_8$  oder  $C_{17}H_{19}NO_4$ , nur in unbedeutenden Mengen im Opium vorkommend, unterscheidet sich in seiner chemischen Konstitution vom Morphin durch einen höheren Sauerstoffgehalt. Es verhält sich gegen Reagentien dem Morphin analog, neutralisiert aber die Säuren nicht vollkommen und schmeckt auch nicht bitter. Durch Ammoniak aus heisser Lösung gefällt bildet es ein weisses, glänzendes, krystallinisches Pulver, welches an der Luft zu einer mattweissen Masse eintrocknet, dann 1 Äq. oder  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthält, und auch sich gegen Lackmus neutral verhält. Es ist in Wasser, Weingeist, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verdünnter Schwefelsäure, Natriumkarbonatlösung fast unlöslich, geht aber mit Ätzkali und Ätzkalk in Wasser leicht lösliche Verbindungen ein. Nach Hesse wird es von wässrigem Ammoniak wenig, von weingeistigem dagegen leicht gelöst. — Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit olivengrüner, konzentrierte Salpetersäure mit intensiv orangeroter, in Gelb übergehender Farbe. — Mit Ferrichlorid giebt es die dem Morphin eigene Farbenreaktion.

**Metamorphin**, von Wittstein aus den Rückständen der Opiumtinkturbereitung dargestellt, von Hager viele Jahre vorher in einer lange Zeit an der Luft gestandenen Morphinaacetatlösung beobachtet, bildet nach Wittstein platte, sternförmig vereinigte, säulenförmige Krystalle, welche anfangs geschmacklos sind, aber einen beissenden Nachgeschmack äussern. Es löst sich nach Wittstein in 6000 Teilen kaltem, in 70 Teilen kochendem Wasser, in 330 Teilen kaltem und 9 Teilen kochendem Weingeist, nicht in Äther; Kalilauge löst es leicht, Ammoniak und Alkalikarbonate langsamer. Das Hydrochlorid ist dem Morphinhydrochlorid ähnlich im Geschmack und den Auflösungsverhältnissen. — Konzentrierte Schwefelsäure löst die freie Base mit schwach graubrauner, das Hydrochlorid beim Erwärmen mit schmutzig roter Farbe, — konzentrierte Salpetersäure mit orangeroter, in Gelb übergehender Farbe. — Das Verhalten gegen die übrigen Reagentien ist demjenigen des Morphins ähnlich, nur Ferrichlorid giebt mit dem Hydrochlorid eine graublauere Farbenreaktion. Mit dem freien Alkaloid soll diese Reaktion ausbleiben.

**Opianin**, welches früher als besonderes Opiumalkaloid beschrieben worden ist, hat sich als identisch mit Narkotin herausgestellt.

**Porphyroxin**, Opin, von Merk in indischem Opium zu ca.  $\frac{1}{2}$  Proz., auch im Smyrnaopium, aber nicht im weingeistigen Extrakt der irän-

dischen Mohnkapseln gefunden, ist vielleicht ein Gemisch von Rhoeadin und Opiumbasen. Dass es, mit verdünnten Säuren gekocht, eine purpurot Lösung giebt, verdankt es wahrscheinlich dem Rhoeadingehalt. Nach Merk wird es aus seinen farblosen Lösungen durch Alkalien gefällt, ballt sich beim Erwärmen zusammen und lässt sich dann erkaltet leicht zerreiben. — Konzentrierte Schwefelsäure und salpeterhaltige Schwefelsäure lösen es mit olivengrüner Farbe. Es ist giftig.

Meconidin,  $C_{17}H_{23}NO_8$  oder  $C_{21}H_{23}NO_4$ , wurde 1870 von O. Hesse aus dem Porphyroxin dargestellt und ist ein amorphes Alkaloid, das bei  $58^\circ$  schmilzt und sich mit verdünnten Säuren sehr bald purpurrot färbt.

Kryptopin,  $C_{12}H_{23}NO_{10}$  oder  $C_{31}H_{23}NO_5$ , von Smith in sehr unbedeutender Menge aus Opium abgeschieden, bildet geruch- und farblose, mikroskopische Krystalle von bitterem, hinterher pfefferminzartig kühlendem Geschmack, ist fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Terpenöl, löslich in 1265 Teilen kaltem Weingeist, leichter in kochendem Weingeist, leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Ammoniak und Lösungen der Ätzalkalien. Es ist stark basisch und sättigt die Säuren vollständig, giebt auch krystallisierbare Salze. — Konzentrierte Schwefelsäure färbt es blau, welche Färbung allmählich schwindet und durch Zusatz eines Körnchens Salpeter in bleibendes Grün übergeht (Unterschied vom Papaverin, wo auf Zusatz von etwas Salpeter die Farbe durch Grün in Orange übergeht). — Ferrichlorid bewirkt keine Farbenreaktion (Untersch. vom Morphin, Pseudomorphin, Metamorphin).

Rhoeadin,  $C_{12}H_{21}NO_{12}$  oder  $C_{21}H_{21}NO_6$ , von Hesse in allen Teilen von *Papaver Rhoëas* aufgefunden und dann auch in den Samenkapseln von *Papaver somniferum* und im Opium nachgewiesen. Der konzentrierte, mit Natriumkarbonat übersättigte Klatschrosenauszug wird mit Äther ausgeschüttelt, das Rhoeadin dem Äther durch Natriumbitartratlösung entzogen und aus dieser Lösung mit Ammoniak gefällt. Es bildet gereinigt farblose Krystalle von schwach alkalischer Reaktion, welche bei  $232^\circ$  schmelzen und im Kohlensäurestrom leicht sublimieren. In Wasser, Ammoniakflüssigkeit, dünner Ätzlauge, Natriumkarbonatlösung, Kalkwasser ist es unlöslich; in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol ist es unbedeutend löslich. Vom Äther fordert es fast 1300 Teile zur Lösung.

Die Säuren werden vom Rhoeadin unvollkommen neutralisiert. — Verdünnte Schwefelsäure, auch 25proz. Salzsäure, lösen es mit purpurroter Farbe, verdünnte oder schwache Säuren lösen es mit derselben, nur nach längerem Stehen eintretenden Färbung (unter Zersetzung in Rhoëagenin\*) und roten Farbstoff). Die Färbung wird

\*) Das Rhoëagenin ist dem Rhoeadin isomer und eine starke Base, welche in geschmacklosen, farblosen Prismen krystallisiert, nicht sublimierbar ist, durch Ammoniak gefällt, von Wasser, Weingeist, Äther wenig gelöst, durch Mercurichlorid, Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumquecksilberchlorid gefällt wird.

durch Alkali zerstört, durch Säuren wieder hervorgerufen und ist von einer Intensität, dass bei 200 000 facher Verdünnung noch intensives Rosa auftritt. — Konzentrierte Schwefelsäure löst Rhoeadin mit olivengrüner, — konzentrierte Salpetersäure mit gelber Farbe. — Rhoeadin ist nicht giftig.

Papaverosin, von Deschamps in den unreifen Kapseln von *Papaver somniferum* aufgefunden, scheint nur ein Gemisch von Opiumbasen zu sein.

Landanosin,  $C_{42}H_{27}NO_8$  oder  $C_{21}H_{27}NO_4$ , von Hesse entdeckt, bildet ein wenig bitter schmeckendes, in reinem Zustande weisses, krystallinisches Pulver, das bei  $89^\circ$  schmilzt, alkalisch reagiert und mit Säuren sehr bitter schmeckende Salze giebt. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht in heissem Benzol und Petroläther, Chloroform und Weingeist. Die Laugen der fixen Alkalien lösen es nicht, Ammoniak nur wenig. — Mit Ferrichlorid giebt es keine Färbung. — Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit blassrosaroter Farbe gelöst, die bei  $150^\circ$  in Schmutzigrotviolett übergeht.

Hydrocotarnin,  $C_{24}H_{15}NO_6$  oder  $C_{12}H_{15}NO_3$ , wurde 1871 von O. Hesse im Opium entdeckt und bildet monokline, alkalisch reagierende, farblose Krystalle, die bei  $50^\circ$  schmelzen und sich bei  $100^\circ$  rot färben. Bei dieser Temperatur beginnt es sich zu verflüchtigen unter Verbreitung eines an rohes Phenol erinnernden Geruches. Es entsteht als Zersetzungsprodukt aus dem Narkotin beim Erhitzen desselben mit Wasser. — Es schmeckt anfangs bitter, dann brennend, löst sich leicht in Weingeist, Chloroform, Äther und Benzol. — Durch fixe Alkalilaugen und Ammoniak wird es aus der Lösung seiner Salze gefällt. — Konzentrierte Schwefelsäure löst es bei mittlerer Temperatur mit gelber Farbe, die beim Erwärmen intensiv karmoisinrot, schliesslich schmutzigrotviolett wird.

Codamin,  $C_{40}H_{25}NO_8$  oder  $C_{20}H_{25}NO_4$ , wurde ebenfalls von Hesse im Opium entdeckt. Es ist sublimierbar und bildet farblose Krystalle, die bei  $126^\circ$  schmelzen und in verdünnter Kali- oder Natronlauge löslich sind. — Mit Ferrichlorid sowie mit konzentrierter Salpetersäure färbt sich dasselbe dunkelgrün. — Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine farblose Lösung, die sich bei  $150^\circ$  schmutzigviolett färbt. — Schwefelsäure, die eine Spur Ferrisalz oder etwas Chlor enthält, verursacht eine dunkelgrüne Lösung, die ebenfalls bei  $150^\circ$  dunkelviolett wird.

Laudanin,  $C_{40}H_{25}NO_8$  oder  $C_{20}H_{25}NO_4$ , bildet farblose, sechsseitige Prismen von alkalischem Charakter, die eine dem Strychnin ähnliche Wirkung äussern. — Verdünnte Alkalilaugen lösen dasselbe, durch konzentrierte aber wird es aus seinen Lösungen als Verbindung des



**Übersicht**  
der Reaktionen der wichtigeren Opiumalkaloide.

Opium- Alkaloide.	Konz. Schwefel- säure löst	Konz. Salpeter- säure (30 Proz.) löst oder färbt	Salpeter- säurehal- tige Schwefel- säure löst	Durch Phosphor- molyb- dänsäure entsteht	Kalium- quecksil- berjodid	Platin- chlorid	Mercuri- chlorid fällt	Ferr- chlorid färbt	Gerbsäure fällt	Ammoniak erzeugt	Fixes Alkali	Jodierte Jod- kaliumlösung
<b>Morphin</b>	farblos, spä- ter rötlich	orange	blauviolett; dann blutrot	hellgelber Niederschlag	weisslich gelatinöser Niederschlag	hellgelber schwacher Niederschlag	nicht	blau	ausneutraler Lösung	Fällung	löst	
<b>Narkotin</b>	anfangs farb- los, später rötlichgelb	vorüber- gehend gelb	blutrot	bräunlich- gelber Nie- derschlag	weisser käsi- ger Nieder- schlag	hellgelber Niederschlag	do.	nicht	weisslichen Niederschlag	do.	löst nicht	
<b>Codein</b>	farblos	rot	blau, beim Erwärmen blutrot	in konz. Lös. bräunlicher Niederschlag	do.	do.	weissen Niederschlag	do.	do.	keine Fällung	löst wenig	
<b>Thebain</b>	blutrot, spä- ter gelbrot, braun, dann gelb	gelb	blutrot, spä- ter gelbrot	gelber Nie- derschlag	do.	do.	do.	do.	do.	do.	löst nicht	
<b>Narcein</b>	(tief rot, beim Erwär- men grün, wenn unrein)	—	gelbrot	in konz. Lös. bräunl gelb, Niederschlag wirdend	weissliche Trübung	almählich fallender Niederschlag	nicht	do.	do. in konz. Lös.	do.	löst nicht	Kermesbrannter Niederschlag
<b>Papaverin</b>	tief violett	rot	—	kein Nie- derschlag	selbst weis. Niederschlag	weisslicher Niederschlag	langsam	do.	gelblichen Niederschlag	do.	löst nicht	
<b>Pseudomor- phin</b>	olivengrün	orangerot, später gelb werdend	—	—	—	—	—	blau	—	do.	löst	
<b>Kryptopin</b>	blau	gelb	grün	—	—	—	—	nicht	—	do.	löst nicht	
<b>Rhoeadin</b> Säuren lösen mit purpurroter Farbe	olivengrün	gelb	gelblich	—	—	—	—	—	—	do.	löst nicht	

Alkaloids mit Alkali in krystallinischer Form niedergeschlagen. — Konzentrierte Schwefelsäure giebt bei gewöhnlicher Temperatur eine rosenrote Lösung, deren Färbung bei 150° in eine schmutzig violette übergeht.

**Lanthopin**,  $C_{16}H_{25}NO_8$  oder  $C_{23}H_{25}NO_4$ , ist ein aus dem Opium isolierter Körper ohne alkalische Eigenschaften. Auch er vermag nicht Essigsäure zu neutralisieren und gleicht in dieser Hinsicht dem Pseudomorphin. Es ist ein geschmackloses, weisses, krystallinisches Pulver, das sich wenig in Weingeist, schwierig in Äther und Benzol, aber leicht in Chloroform löst. — Ferrichlorid giebt keine Färbung damit. Es ist vielleicht mit Papaverin homolog.

**Protopin**,  $C_{40}H_{19}NO_{10}$  oder  $C_{20}H_{19}NO_5$ , ist von stark alkalischen Eigenschaften. Es schmilzt erst bei 202° und bildet stark bitter schmeckende Salze. Von Wasser, Weingeist und Benzol wird es in der Kälte nicht und auch in der Wärme nur schwierig gelöst. — In Ammoniak ist es etwas löslich, in den fixen Alkalilaugen nicht. — Ferrichlorid ist ohne färbenden Einfluss.

**Opium**, Mekonium (*Opium*) ist der an der Luft eingetrocknete Milchsaft der Samenkapseln des *Papaver somniferum* L. Es giebt eine Menge von Handelssorten, welche sich in 1. asiatische, 2. afrikanische, und 3. europäische Opiumsorten einteilen lassen.

1. Asiatisches Opium: a) Smyrnaer Opium (*Opium Smyrnacum*) kommt von Smyrna über Triest nach Europa, in Form von 150 bis 500 g schweren, etwas abgeflachten, unregelmässigen Broten, in Mohnblätter eingehüllt und mit den Früchten einer Rumexart bestreut. Die Masse ist nach aussen derb, nach innen ungleich weich, hell bis dunkelbraun, durchmischt mit helleren und dunkleren Schichten und den Bruchstücken von Samenkapseln des Mohns, hier und da, aber nur spärlich, mit kleinen Teilen der Mohnblätter und der Rumexblüten. Charakteristisch ist, dass die innere Masse hauptsächlich aus kleinen Körnern zusammengesetzt erscheint. Diese Handelssorte ist allgemein geschätzt, weil sie die morphinreichste ist; sie wird auch von den Pharmakopoëen bevorzugt. Sie giebt in Prozenten aus: 4—5 Asche, 6—15 Feuchtigkeit, nach dem Trocknen 10—14 Morphin, 5—7 Narkotin, 0,5—1 Papaverin, 0,1—0,2 Narceïn, 0,2—0,4 Codeïn, 4—8 Mekonsäure.

b) Konstantinopel-Opium, Guévé-Opium, kommt aus Konstantinopel meist über London, Hamburg, Holland nach Europa. Es ist von dem Smyrna-Opium dadurch unterschieden, dass in seiner Masse die Bruchstücke der Mohnkapseln und die eihähnlichen Körner fehlen. Die Kuchen sind bald mit, bald ohne Umhüllung von Mohnblatt oder Rumexfrüchten; die beste Sorte bildet glatte, 60—100 g schwere, innen hinsichtlich der Farbe nicht ganz gleichmässige Brote mit einem Mohn-

blatt in der Weise eingehüllt, dass die untere Seite des Blattes dem Brote zugewendet ist und die Mittelrippe die Mitte des Brotes umfasst. Die verschiedenen Arten des Konstantinopel-Opium sind von sehr verschiedenem Werte, der Morphingehalt der getrockneten Ware variiert zwischen 6—15 Prozent.

c) Persisches Opium kommt über Yezd, Bokhara und Chokand in den Handel. Es bildet Brote oder Stangen. Die Brote sind 200 bis 400 g schwer, eiförmig oder länglich, in Platanen- oder andere Blätter gehüllt. Die innere Masse der Brote ist homogen hellbraun, weich, jedoch nicht klebend, und lässt beim Drücken zwischen den Fingern Öltröpfchen hervortreten. Das persische Stangen-Opium bildet 13—15 cm lange, 0,8—1,0 cm dicke dunkelbraune Stangen, jede Stange mit glattem Papier umwickelt, so dass die Enden der Opiumstangen frei sind, und in der Mitte mit einem Faden gebunden. Der Morphingehalt bewegt sich zwischen 2—9 Prozent, der Narkotingehalt zwischen 4—8 Prozent.

d) Ostindisches Opium kommt kaum in den europäischen Handel. Es hat die Kugelform und ist mit Mohnblättern umhüllt. Das bengalische Opium (mit 2—4 Prozent Morphin) ist klebrig, das Patna-Opium (mit 3—9 Prozent Morphin) bildet eckige, 500—1000 g schwere Kuchen und ist nicht klebrig, gewöhnlich in ein gelbliches Papier gehüllt und mit Bindfaden umbunden. Das Malva- oder Punjab-Opium (mit 4—10 Prozent Morphin) bildet 300—500 g schwere, nicht klebrige Kuchen von Mohnspreu umhüllt. Beim Drücken der Masse kommen ölige Tröpfchen zum Vorschein.

2. Afrikanisches Opium. — a) Egyptisches oder Thebaisches Opium, was in länglichen, mit Blech ausgelegten, bis zu 50 und 60 kg schweren Kisten über Konstantinopel und Triest in den Handel kommt, besteht aus 200—300 g schweren, platten, in Mohnblätter gehüllten, aber nie mit Rumexfrüchten bestreuten Kuchen. Die Mittelrippe des Blattes umfasst den Kuchen in seiner Mitte. Die Opiummasse ist etwas derb bis hart und unter dem Hammer zerspringend, im Bruch glänzend, muschelrig und in der Farbe gleichmässig leberbraun, ohne die eihähnlichen Körnchen. Der Morphingehalt beträgt 4—8 Proz. Es soll meist ein in Smyrna fabriziertes Kunstprodukt und häufig mit arabischem Gummi verfälscht sein. — b) Algier-Opium kommt in dicken, 100—200 g schweren Kuchen in den Handel. Die Masse ist homogen dunkelbraun, etwas hart, im Bruch uneben. Der Geruch ist dumpfig, der Geschmack sehr bitter.

3. Europäisches Opium. — a) Macedonisches Opium, um Salonik gewonnen, kommt meist unter anderem Namen in den Handel. Es ist in seiner Masse geschichtet und in der Farbe nicht gleichmässig. Eine Unterart ist das Sofia-Opium in unregelmässigen Kuchen, mit Mohnblättern umhüllt und mit Rumexfrüchten bestreut. Die Mittelrippe des Mohnblattes liegt meist seitlich und nicht in der Mitte des Kuchens.

Eine andere Unterart ist Kutschina-Opium, der vorigen sehr ähnlich. Das macedonische Opium ist übrigens eine gute Sorte und enthält 8 bis 12 Proz. Morphin. — b) Das sogenannte griechische Opium, um Nauplia gewonnen, bildet ungefähr 100 g schwere Kuchen in Mohnblättern. Innen ist es gelbbraun, auf der Schnittfläche wachsglänzend und von kräftigem Opiumgeruch. Der Morphingehalt bewegt sich zwischen 7—14 Prozent. — c) Italienisches Opium (von Carradori und Monticelli) soll nur 6—8 Proz. Morphin enthalten. — d) Französisches Opium, Affium, scheint von geringem Morphingehalt. — e) Englisches Opium enthält 10—18 Proz. Morphin. — f) Deutsches Opium wird noch wenig gesammelt, ist aber häufig sehr morphinreich befunden worden.

Der Gehalt des Opiums an Alkaloiden, sowie auch das Verhältnis, in welchem die einzelnen derselben vertreten sind, ist nicht konstant. Es wirken verschiedene, vorzugsweise klimatische und Bodenverhältnisse hierauf ein; ebenso übt auch die Spielart der Pflanze einen ganz bestimmten Einfluss in dieser Hinsicht aus. Biltz in Erfurt fand in einem Opium, das aus blauem Mohn 1829 gewonnen wurde, 16,5 Proz. Morphin und 9,5 Proz. Narkotin; aus demselben Mohn 1830 gewonnen 20 Proz. Morphin und 6,25 Narkotin; aus weissem Mohn 1829 gewonnen 6,85 Proz. Morphin und 33 Proz. Narkotin. Der Wert des Opiums wird nach dem Morphingehalt berechnet. Ein gutes Smyrnaer Opium enthält beispielsweise: 10—14 Proz. Morphin, 4—8 Proz. Narkotin, 0,5—1 Proz. Papaverin, 0,1—0,4 Narcein, 0,2—0,5 Proz. Codein, 0,001—0,2 Proz. von Paramorphin, Rhoeadin, Mekonin\*) etc., 5—10 Proz. Mekonsäure (nebst Thebolaktinsäure), 1—3 Proz. Fettsubstanz, 3—8 Proz. kautschukartige Substanz, 2—6 Proz. Harz, 25—35 Proz. in Wasser lösliches Pflanzenextrakt, 10—20 Proz. Schleimsubstanz, 10—15 Proz. Feuchtigkeit.

Prüfung des Opiums. Hier kann nur von der Prüfung eines Opiums, das als Medikament verwendet werden soll, die Rede sein. Ein gutes Opium besitzt seinen spezifischen Geruch und einen bitteren, nicht angenehmen, eigentümlichen Geschmack. Die Farbe ist gelbbraun bis hell kaffeebraun (schlechte Opiumsorten sind entweder schwarzbraun oder lehmfarben oder blass braungelb). Beim Kneten zwischen den Fingern erweicht es, sofern es nicht ganz ausgetrocknet ist. Opiumkuchen, welche in ihrer Masse Stücke von Mohnblättern oder Rumex-

\*) Mekonin, Opianil,  $C_{20}H_{19}O_3$  oder  $C_{19}H_{17}O_4$ , ist ein indifferentes im Opium vorkommender Stoff, welcher im reinen Zustande glänzende, weisse Kryställchen bildet, die unter Wasser mit  $77^\circ$ , für sich aber bei  $110^\circ$  schmelzen und bei  $104^\circ$  wieder erstarren, stärker erhitzt sublimieren. Es hat einen schwach bitteren Geschmack, löslich in ungefähr 500 Teilen kaltem, in 20 Teilen kochendem Wasser, auch löslich in Weingeist, Äther, Benzol, Chloroform. Es krystallisiert aus dem ammoniakalischen Opiumauszuge, nach Absonderung von Morphin und Narkotin, bei längerem Stehen. Es wird weder durch Bleisalze noch durch andere Metallsalze gefällt.

früchte enthalten, sind immer eine verdächtige Ware. Ein gutes Smyrna-Opium ergibt die erwähnten eihähnlichen Körner oder Thränchen.

Da das Opium einen ansehnlichen Handelswert repräsentiert, so liegt die Versuchung zur Verfälschung mit wertlosen Substanzen nahe, was noch dadurch verlockender wird, dass die Natur der Opiummasse eine nicht auf den ersten Anblick erkennbare Substitution durch ähnliche Körper mit Leichtigkeit gestattet. Als Verfälschungs- und zum Teil Verunreinigungsmittel sind bekannt: Extrakt aus der Mohnpflanze und anderen Papaveraceen, wie Glaucium- und Chelidoniumarten, ferner Lakritzensaft, Gummi, Dextrin, Stärke, Wachs und Harz; ferner an mineralischen Verfälschungen: Sand, Thon, Gips und Kalkerde, sowie von Pflanzentrümmern übermässige und absichtlich grosse Beimengung der Mohnkapseln etc.

1. In eine flache Porzellanschale giebt man 25 *ccm* destilliertes Wasser, erhitzt bis zum Kochen und schüttet 2 *g* des kleingeschnittenen oder gepulverten Opiums dazu, lässt unter Umrühren mit einem Glasstabe einmal aufkochen und stellt bis zum Erkalten beiseite. Die bräunlichgelbe, trübe Flüssigkeit (A), welche über dem abgesetzten Opium steht, ist zwar schleimig, aber nicht dickschleimig, noch weniger gelatinös oder starr (im anderen Falle sind Stärke, Mehl, Kirschgummi, Salep die etwaigen Verfälschungsmittel des Opiums). Verdünnt man nun die kalte Flüssigkeit mit einem 4 fachen Volum kaltem destillierten Wasser und giesst durch ein tariertes Filter, so hat das Filtrat (B) die Farbe des weissen Weines (eine braune Farbe deutet auf Extrakte des Glaucium, Chelidonium, Süssholzes etc.). Das Filtrat reagiert sauer (ist es neutral, so kann die Verfälschung in Kreide, kalkhaltigem Thon, Bleioxyd bestehen). 40 *ccm* des Filtrats (B) auf 4 *g* oder *ccm* abgedampft und mit 10 *ccm* 90 proz. Weingeist gemischt, sollen höchstens eine Trübung andeuten, nach Verlauf einer Stunde aber noch keinen Bodensatz gebildet haben (ein Bodensatz kann bestehen aus Gummi, Dextrin, und in Weingeist unlöslichen Salzen). Den Rest des Filtrats (B) reserviert man zu verschiedenen Reaktionen, wie mit Kaliumferrocyanid, welches darin keine Farbenreaktion und Fällung hervorbringen darf (Metallsalze).

2. Das bei der unter 1 vorgenommenen Prüfung ausgekochte und im Filter gesammelte Opium, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, darf nicht über 0,9 *g* wiegen. Von gutem, trockenem Opium beträgt es kaum 0,8 *g*.

3. Gut ausgetrocknetes Pulver des Opiums, 1 *g*, wird im Platintiegel eingeäschert. Die Asche darf nicht über 0,06 *g* betragen, widrigenfalls kann eine Verfälschung mit Mineralsubstanzen vorliegen.

4. In zwei enge Probiertgläsern giebt man je eine Messerspitze des vor einigen Stunden gepulverten oder zerriebenen trocknen Opiums und übergiesst in dem einen Probiertgläsern mit 3—5 *ccm* Chloroform, im anderen mit Schwefelkohlenstoff. In der Ruhe sammelt sich das

Opium am Niveau der Chloroformschicht, im Schwefelkohlenstoff sinkt es unter, die eine oder die andere Flüssigkeit wenig färbend.

Giebt man zum Chloroform circa 5 Tropfen Jodwasser schüttelt um und stellt beiseite, so giebt sich alles Opium an die Oberfläche und am Grunde der Chloroformschicht sammeln sich etwa beigemischte Mineralsubstanzen, Sand, auch Stärkemehl, violett gefärbt, wenn es vorhanden war. Giebt man zum Schwefelkohlenstoff 3—4 Tropfen Ammoniakflüssigkeit und schüttelt einige Male um, so entsteht eine gelbbräunlich milchige Flüssigkeit und in der Ruhe setzt sich braune Opiumsubstanz am Grunde des Schwefelkohlenstoffs ab, während dieser durch suspendiertes Alkaloid milchig bleibt.

Auch die mikroskopische Prüfung führt häufig zur Erkennung gewisser Beimengungen. Man bringt etwas von dem gepulverten Opium mit verdünntem Glycerin angerieben, auf den Objektträger und wählt eine 150 bis 200fache Vergrößerung. Zweckmässig ist es, wenn man auch eine Probe des mit Spiritus ausgekochten Pulvers dagegen vergleicht.

5. Prüfung des Opiums auf Morphingehalt. Von allen den bisher bekannten Methoden für diesen Zweck hat sich die neue Hagersche als besonders leicht und schnell ausführbar und gute Resultate gebend erwiesen.

Es gehören zu derselben:

Ätzkalk . . . . .	2,5 g
warmes destilliertes Wasser . . . . .	15 Tropfen
Opiumpulver . . . . .	6,5 g
destilliertes Wasser . . . . .	65,0 g
eine Filtrierpapierscheibe . . . . .	10,5 cm Durchm.
Äther . . . . .	2,0 g
Benzol . . . . .	8 Tropfen
Salmiak (Ammoniumchlorid) . . . . .	4,5 g
Flasche mit Marken für 50 und 65 ccm Wasser.	

Der mit circa 15 Tropfen warmem Wasser zu einem Pulver zerfallene Kalk wird mit dem Opium im Mörser innig gemischt und in einem Kölbchen von 100—120 ccm Kapazität, welches, genau gewogen, 65 g destilliertes Wasser enthält, mit diesem durchgeschüttelt. Hierauf stellt man das lose verkorkte und genau tarierte Kölbchen eine Stunde lang in fast kochend heisses Wasser oder an einen Ort mit einer Temperatur von 80 bis 90° C und schüttelt während dieser Zeit mehrmals um. Dann setzt man ein Filter aus einer genau 10,5 cm (4 Zoll) im Durchmesser haltenden Fliesspapierscheibe in einen entsprechend grossen Trichter und diesen auf ein nicht zu weites, mehr hohes Cylinderglas (von circa 80—90 ccm Kapazität), an welchem man durch einen Diamantstrich das Niveau von 50 g destilliertem Wasser verzeichnet hat. Nachdem man alsdann das während der Digestion verdunstete Wasser

vorsichtig ergänzt hat, giesst man die heisse Opiumflüssigkeit auf dieses Filter und lässt davon gerade soviel in das Cylinderglas ablaufen, bis das Filtrat die Marke von 50 g erreicht hat. Sollten einige Tropfen daran fehlen, so darf man nur gegen den Trichter sanft klopfen oder auf den Filterinhalt sanft drücken, um einige noch etwa fehlende Tropfen zu erhalten. Das nicht zu heisse Filtrat, welches 5 g oder 500 cg Opium entspricht, versetzt man mit dem Äther und dem Benzol, schüttelt um, fügt dann den Salmiak hinzu und verschliesst die Flasche mit dem Stöpsel. Nachdem der Salmiak unter gelindem Bewegen der Flasche gelöst ist, schüttelt man wiederholt kräftig durcheinander und stellt 4 Stunden an einem möglichst kalten Orte (10—15°) beiseite. Nach dieser Zeit wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Hilfe des Tropfglases mit Wasser ausgewaschen, bei 30 bis 40° C getrocknet und gewogen. Von dem Gewicht des trockenen Niederschlages zieht man den 10ten Teil ab, um das Gewicht des reinen Morphingehaltes zu erfahren. Nach Jacobson soll das unreine trockene Morphin (behufs Beseitigung des Narkotins) mit Chloroform abgewaschen und als reines gewogen werden. In letzterem Falle ist nur der 30ste Teil des Morphinniederschlages als Verunreinigung in Abzug zu bringen. Statt des Chloroforms, worin Morphin nicht ganz unlöslich ist, empfiehlt es sich, weingeistfreien Äther zu nehmen.

Das Quantum Morphinkalklösung, welches zur Fällung verwendet wird, entspricht 500 cg (oder 5 g) Opium, das Gewicht des Morphinniederschlages, in Centigramm ausgedrückt, muss also durch 5 dividiert und dann davon der Quotient  $\frac{1}{10}$  (der verunreinigende Teil des Niederschlages) in Abzug gebracht werden. Oder das Gewicht des Morphinniederschlages mit 18 multipliziert ergibt als Produkt den Prozentgehalt des Opiums an reinem Morphin.

Morphin, unreines, entspricht reinem Morphin,

0,556 g	„	10,0 Proz.
0,583 „	„	10,5 „
0,611 „	„	11,0 „
0,640 „	„	11,5 „
0,667 „	„	12,0 „
0,700 „	„	12,5 „
0,723 „	„	13,0 „
0,750 „	„	13,5 „
0,778 „	„	14,0 „
0,792 „	„	14,25 „

Will man das Morphin nach dieser Methode im Opiumkuchen bestimmen, so nimmt man aus demselben einige diametrale Schnitten, knetet sie zu einem Teige zusammen und wägt davon zuerst 1 g ab, drückt diese Menge zu einer recht dünnen Scheibe auseinander und trocknet sie auf einem ausgetrockneten und tarierten Scheibchen Fließpapier an einem Orte von 30—40° C aus. Das Austrocknen ist in

40—50 Minuten geschehen. Verlor das Gramm Opium z. B. 0,12 g, so enthält es 12 Proz. Feuchtigkeit, und man nimmt zur Probe auf 6,5 g Opiumpulver berechnet ( $88 : 12 = 6,5 : x = 0,887$ )  $0,887 \cdot 6,5 = 7,387$  g des feuchten Opiums. — In der vorstehend beschriebenen Methode bezweckt der Ätherzusatz die schnellere Morphinabscheidung und der Benzolzusatz verhindert das feste Ansetzen der Morphinkristalle an die Gefäßwandung. — Die Deutsche Pharmakopoe vom Jahre 1882 schreibt folgende Prüfung für das in den Apotheken zugelassene Opium vor: 8 g des bei 60° getrockneten und dann gepulverten Opiums werden mit 80 g Wasser unter bisweiligem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  Tag stehen gelassen, dann filtriert. Von dem Filtrate werden 42,5 g mit 12 g Weingeist, 10 g Äther und 1 g 10proz. Ammoniakflüssigkeit versetzt und die so gewonnene Mischung in einem verschlossenen Gefäße 12 Stunden lang bei 10 bis 15° unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Alsdann wird der Inhalt des Gefäßes auf ein Filter von 80 mm Durchmesser gegeben, das man in bei 100° getrocknetem Zustande genau gewogen hat. Sobald die Flüssigkeit abgelaufen ist, werden die auf dem Filter gebliebenen Morphinkristalle zweimal mit je einer Mischung von 2 g verdünntem Weingeist, Wasser und Äther ausgewaschen und samt dem Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Das Gewicht der Morphinkristalle soll mindestens 0,40 g betragen, was einem Gehalte von 10 Proz. entspricht. Die Prüfung ist eine quantitative Morphinbestimmung. — Will man den Gehalt an Unlöslichem, Harz, Kautschuk, Morphin und den übrigen Alkaloiden erforschen, so verfährt man wie folgt: In einem Mörser mit Ausguss rührt man 10 g des Opiumpulvers mit wässriger Oxalsäurelösung (aus 3 g Oxalsäure bereitet) zu einem Brei an. Nach Verlauf einer Stunde verdünnt man den Brei mit 100 ccm 90proz. Weingeist, filtriert durch ein mit Weingeist angefeuchtetes Filter, dessen oberster Rand während der Filtration mit Weingeist nass erhalten wird, und wäscht den Rückstand in einem (tarierten) Filter mit demselben Weingeist aus. Das Filtrat wird mit Oxalsäurelösung bis zur stark sauren Reaktion versetzt, 30 ccm Wasser hinzugefügt und das Ganze bis zu 30 ccm Rückstand oder soweit eingedampft, bis aller Weingeist verflüchtigt ist. Diesen Rückstand nimmt man nach dem völligen Erkalten in circa 60 ccm kaltem Wasser auf, sondert nach Verlauf einer Stunde abgeschiedenes Fett, Harz, Kautschuk mittelst eines vorher befeuchteten (tarierten) Filters und wäscht den Filterinhalt gut aus. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 10 g krystallisiertem Natriumkarbonat in 40 ccm Wasser versetzt, einen Tag beiseite gestellt, dann der Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende aufhört, eine Reaktion auf Oxalsäure zu geben (A). Aus dem die Opiumalkaloide enthaltenden Niederschläge können mit Kalkhydrat Morphin (und Pseudomorphin) entzogen und im Rückstande die übrigen Alkaloide bestimmt werden. Das obige Filtrat (A) enthält noch Spuren von Morphin. Man dampft es auf



sein halbes Volum ein, durchschüttelt es nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Äther und stellt es zwei Tage beiseite, worauf sich sein Morphingehalt vollständig abgeschieden haben wird. Die vorstehende Methode der Untersuchung des Opiums lässt sich auf alle, auch auf die geringsten Sorten anwenden.

Opiumreaktionen. Eine wässrige Flüssigkeit, welche Opium, d. h. den Auszug aus einem Konstantinopel- oder Smyrna-Opium enthält, giebt selbst im sehr verdünnten Zustande, mehrere Reaktionen, welche in ihrer Gesamtheit die Gegenwart von Opium (oder einem Auszuge der Mohnfruchtkapseln) erkennen lassen. — 1. Jod-Jodkaliumlösung erzeugt einen braunen, starken Niederschlag. — 2. In der neutralen Lösung erzeugt Gerbsäure einen Niederschlag oder eine starke Trübung. Enthält die Opiumlösung Weingeist, so ist dieser vorher durch Abdampfen zu beseitigen. — 3. Kaliumbichromatlösung, 1—2 Tropfen, mit 10—20 Tropfen des wässrigen Opiumauszuges gemischt, erzeugt einen gelben Niederschlag. — 4. Natriumphosphormolybdänatlösung erzeugt einen grünlichgelben Niederschlag. Giebt man auf eine weisse Porzellanfläche 2—3 Tropfen des Opiumauszuges, auch wenn derselbe sehr stark verdünnt ist und einen Tropfen des Natriumphosphormolybdänats, so ist die gelbe Trübung oder Fällung leicht zu erkennen; auf Zusatz von Ammoniak findet eine Lösung mit grünlich blauer oder blauer Farbe statt. (Diese Farbenreaktion erfolgt bei vielen anderen Alkaloidphosphormolybdänaten auch.) — 5. Verdünnte Ferrichloridlösung erzeugt im Opiumauszuge eine blutrote, beim Erhitzen bis zum Kochen, auch durch verdünnte Säuren und durch Goldchloridlösung nicht verschwindende Färbung (zum Unterschied von Rhodanwasserstoff). Diese Mekonsäurereaktion wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man auf weisses glattes Schreibpapier mit dem Bleistift einige 2 cm weite Kreise beschreibt, die Kreise mit dem fraglichen Opiumauszuge (welcher nicht oxalsauer sein darf) mittels eines Glasstabes benetzt und trocknen lässt. Taucht man nun einen Glasstab in eine verdünnte Ferrichloridlösung (1 Ferrichloridfl. von 1,48 spez. Gew. und 5—6 Wasser) und bereibt damit den Fleck, so findet eine blutrote Färbung statt, welche jedoch nicht die Intensität hat, wie diejenige aus der Einwirkung des Ferrichlorids auf Rhodankalium oder eine andere Rhodanverbindung. Dieser rote Fleck verschwindet beim Betupfen mit 12,5 proz. Salzsäure, während der ähnliche Rhodaneisenfleck dieser Säure widersteht. — 6) Einige *ccm* von 35—45 proz. Salpetersäure mit einigen Tropfen des Opiumauszuges gemischt färben sich gelbrot. Man kann auch hier Tropfen des Opiumauszuges auf weissem Schreibpapier abtrocknen lassen und die trockenen Stellen mittelst eines Glasstabes mit der konzentrierten Salpetersäure bestreichen. Die nassen Striche macht man hier, wie auch in der vorigen Probe über den Opiumfleck hinweg bis auf das Papier, um zugleich das Verhalten des Papiers gegen das Reagens zu erforschen und mit dem Verhalten desselben gegen den Opiumfleck zu vergleichen. —

7. Nachweis des Opiums in Gemischen. Der sichere Nachweis des Opiums beruht auf der Bestimmung der Mekonsäure\*) und des Morphins (welche beiden Stoffe übrigens in den bei uns gesammelten Samenkapseln des Mohns auch vertreten sind, jedoch als wesentliche Bestandteile des Opiums angesehen werden müssen). Werden Mekonsäure und Morphin in dergleichen Flüssigkeit nachgewiesen, so ist die Gegenwart des Opiums oder der Mohnkapseln mit aller Gewissheit zu behaupten. — Die auf einen Gehalt an Opium zu prüfende Substanz wird mit Wasser, das mit Essigsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion versetzt ist, ausgezogen und der Auszug filtriert. (Filtrat A). Ist die Substanz schleimreich, so extrahiert man mit 80proz. Weingeist, den man ebenfalls schwach mit Essigsäure angesäuert hat. Den weingeistigen Auszug dampft man auf ein geringes Volum bis zur Verdampfung des Weingeistes ein, nimmt den Rückstand mit essigsaurem Wasser auf und filtriert (Filtrat A). Das Filtrat (A) wird mit Bleiessig und dann mit wenig Bleizuckerlösung im geringen Überschuss versetzt, der aus Bleimekonat bestehende Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen (Filtrat B) und nun im Filter mit etwas stark verdünnter Schwefelsäure (ein kleiner Überschuss schadet nicht) übergossen, so dass alles Bleioxyd in Sulfat verwandelt wird, das Filtrat aber anfangs einige Male auf das Filter zurückgegossen. (Filtrat C.) Von diesem Filtrat, welches Mekonsäure (und freie Schwefelsäure) enthält, versetzt man je kleine Mengen (circa 20—30 Tropfen) mit einigen Tropfen verdünnter Ferrichloridlösung, um die rote Farbenreaktion zu erzeugen; mehrere Tropfen des Filtrats setzt man auf weisse Porzellanflächen und betupft sie daselbst mit verdünnter Ferrichloridlösung. (Enthält das Filtrat zuviel freie Schwefelsäure, so neutralisiert man es vorher zur Hälfte mit Natriumkarbonat.) Mit diesem mekonsäurehaltigen Filtrat lassen sich noch verschiedene Reaktionen vornehmen und zwar a) besonders die von Liebig angegebene: Man versetzt 5—8 *ccm* des Filtrats mit mehreren Tropfen Silbernitratlösung und 20—30 Tropfen 25prozentiger Salpetersäure und kocht in einem weiten Reagiercylinder mehrere Minuten. Unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung von Oxalsäure entsteht Silbercyanid, welches sich in der Ruhe in der mit einigen *ccm* Wasser verdünnten Flüssigkeit käsig flockig abscheidet. Vor der Probe hat man sich zu überzeugen, dass auf Zusatz von Silber-salz und Salpetersäure überhaupt kein käsiger Niederschlag sich einstellt, welcher bei Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht ausbleiben

\*) In Arzneigemischen kann man neben Mekonsäure, als Bestandteil des Opiums, auch auf Rhoeadinsäure und Klatschrosensäure, farbige Säuren der Blumenblätter des *Papaver Rhoeas*, stossen. Bleirhoeadinat ist in Wasser nicht löslich, dagegen das Bleisalz der Klatschrosensäure. Rhoeadinsäure färbt Wasser intensiv rot, die Klatschrosensäure nur rosenrot. Durch Alkalien wird die Lösung der einen oder der anderen Säure violett gefärbt. Beide Säuren sind unlöslich in Äther, während sich Mekonsäure darin löst.

würde. Silbercyanid unterscheidet sich von dem ähnlich aussehenden Silberchlorid durch seine Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure. — b) Etwas von der mekonsäurehaltigen Flüssigkeit wird mit Kali alkalisch gemacht und mit kalischer Cuprisalzlösung aufgeköcht. Es tritt gewöhnlich keine Reduktion zu Cuprooxyd ein. — 8. Das Filtrat (B) vom Bleimekonat enthält die Opiumbasen und überschüssigen Bleizucker. Man versetzt es mit einem kleinen Überschuss verdünnter Schwefelsäure und filtriert (Filtrat D). Dieses Filtrat enthält nun die Opiumbasen nebst etwas freier Schwefelsäure, ist aber frei von Blei. Man vermischt es mit einem Überschuss von Kalkhydrat, erwärmt, filtriert und versetzt das Filtrat (E) bis zur stark sauren Reaktion mit Oxalsäurelösung, lässt das Calciumoxalat mehrere Stunden hindurch absetzen, filtriert (Filtrat F), dampft nötigenfalls das Filtrat (F) auf ein geringeres Volum ein und versetzt es mit einem geringen Überschuss von Ammoniak. Nach einem halben Tage schüttelt man die etwas erwärmte Flüssigkeit mit Amylalkohol 2—3 mal aus (jede Ausschüttelung erfordert ein abwechselndes Schütteln und Stehenlassen innerhalb einer Stunde). Der abgehobene Amylalkohol wird nun vorsichtig in einer kleinen Porzellanschale abgedampft, zuletzt in der Wärme des Glycerinbades. Es hinterbleibt eine braune Substanz, welche erkaltet einige Male mit Chloroform betropft wird. Chloroform löst die braune Substanz und an der Gefäßwandung bleibt das Morphin hängen, von welchem man die braune Chloroformlösung in ein anderes Porzellanschälchen abgiesst, um sie hier abdunsten zu lassen und den Rückstand auf Narkotin etc. weiter zu untersuchen (Narkotin wird von 5 proz. Essigsäure nicht gelöst). Es ist zweckmässiger die amyalkoholische Lösung in 3—4 kleinen Porzellanschälchen allmählich abdunsten zu lassen und die davon bleibenden Rückstände mit Chloroform behutsam zu behandeln und abzuspülen, um dann auf die bleibenden Morphinreste die Fröhdsche, Husemannsche etc. Reaktion abgesondert vornehmen zu können. Es ist dies besonders erforderlich, wenn man es mit nur unbedeutenden Mengen von Opium zu thun hat. Ist das Material in reichlicher Menge vorhanden, so kann man allerdings von der mit Ammoniak versetzten Morphinlösung über konz. Schwefelsäure das überschüssige Ammoniak abdampfen und das Morphin sich abscheiden lassen, um letzteres in erwärmtem Amylalkohol zu lösen und dann wie vorhin in 3—4 Schälchen zu sammeln. — 9. Aus dem Kalkrückstande (unter 8), von welchem man das Filtrat E abgesondert hat, extrahiert man mit heissem Weingeist die anderen Alkaloide, bringt den weingeistigen Auszug im Wasserbade zur Trockene, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Natriumbikarbonat das Narkotin, um damit die nötigen Reaktionen vorzunehmen. — 10. Als eine Nebenreaktion auf Opium ist zu erwähnen, dass die nicht angesäuerte oder einen Überschuss von Ammoniak enthaltende Opiumflüssigkeit mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt und gekocht reduziertes Silber abscheidet. — Hieran schliesst sich 11. dass das wässrige Opium-

destillat mit Silbernitrat sich opalisierend trübt und beim Aufkochen reduziertes Silber abscheidet.

Vergiftung mit Opium. Opiumvergiftungen sind nicht selten und in Ländern, wo der Opiumverkauf frei betrieben wird, sogar etwas gewöhnliches. Bei kleinen Kindern im Alter bis zu 1 Jahr wirkt Opium bedeutend energischer als bei Erwachsenen, so dass schon sehr geringe Dosen (0,01 g) tödend wirken können. Letale Dosen für Erwachsene sind 0,25—0,75 g, jedoch werden z. B. bei *Delirium tremens* und *Tetanus traumaticus* noch stärkere Dosen ertragen. Sogenannte Opiumesser können oft 4—5 mal so grosse Dosen zu sich nehmen. In Klystieren können schon 0,2 g tödlich wirken. Vergiftungen mit letalem Ausgange nach Anwendung von Opiumtinktur auf Wunden, nach Applikation von Opiumpflastern etc. sind bekannt geworden. Die gebräuchlichsten opiumhaltigen Arzneimittel sind Dover'sches Pulver, Opiumtinktur, Laudanum Sydenhami, Opiumextrakt; auch enthalten verschiedene, vorzugsweise englische Geheimmittel, z. B. Chlorodyne, Opium als wesentliche Bestandteile. Die Symptome der Opiumvergiftung gleichen denen der Vergiftung mit Morphin. Gewöhnlich besteht die erste Wirkung in grosser Erregung, welche in Erschlaffung übergeht und durch Krämpfe, Asphyxie und Apoplexie den Tod in 3—20 Stunden herbeiführt. Gegenmittel sind starker Kaffee, Gerbstoffe, kalte Begiessungen, starke Gaben Bittermandelwasser. — Der Leichenbefund bietet keine besonderen Merkmale, vielleicht eine Hyperämie des Gehirns, blutstrotzende Lungen. Das Opiumgift kann häufig noch nach Monaten in den Leichnamen der damit Vergifteten nachgewiesen werden. Magen, Darm, Contenta, Leber, Harn, Fäces werden Morphin enthalten, die ersteren drei auch Mekonsäure. Im Blut dürfte der Nachweis des Morphins sehr schwierig sein oder nie gelingen. Er ist allerdings dann zu versuchen, wenn in den vorhin erwähnten Körperteilen etc. keine Opiumbestandteile nachweisbar waren. Der opiumhaltige Gegenstand oder die opiumhaltige, auf ein geringes Volum eingedampfte Flüssigkeit wird zuerst mit 90proz. Weingeist, welcher mit Essigsäure nur sehr schwach sauer gemacht ist und damit auch nötigenfalls während der Digestion sauer erhalten wird, extrahiert, der Auszug durch Destillation vom Weingeist teilweise befreit und, zur Extraktstärke eingedampft\*), mit kaltem Wasser, das mit Essigsäure nur schwach (!) sauer gemacht ist, aufgenommen. Das Filtrat versetzt man, wenn es noch essigsauer ist, mit einem Überschuss Bleiessig, — wenn es nur schwach sauer ist, mit Bleizuckerlösung, — sammelt den Bleimekonat enthaltenden Niederschlag nach Verlauf einer Stunde, fällt aus dem dabei resultierenden Filtrat das Bleioxyd mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert nach 2—3 Stunden vom Bleisulfat ab,

\*) Einen Teil dieses Rückstandes löst man in kaltem Wasser, filtriert, dampft das Filtrat im Glycerinbade zur Trockne ein (so dass alle Essigsäure verdampft ist), nimmt den Rückstand mit Wasser auf und führt damit die Reaktionen auf Opium aus.

und giebt zu dem jetzt gewonnenen Filtrat Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion. Nach einigem Erwärmen wird filtriert und das Filtrat, welches die Verbindung von Morphin mit Kalkhydrat enthält, behufs Abscheidung der Kalkerde mit Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Nach mehreren Stunden wird filtriert und das Filtrat, welches Morphinoxalat enthält, mit Ammoniak versetzt und über konzentrierter Schwefelsäure zwei Tage beiseite gestellt. Nach dieser Zeit ist das überschüssige Ammoniak freiwillig abgedunstet und alles vorhandene Morphin abgeschieden. Man kann es auch, was zu empfehlen ist, durch Ausschütteln mit Amylalkohol aus der ammoniakalischen Flüssigkeit sammeln und damit, wie Seite 210 u. ff. erwähnt ist, verfahren. Das Bleimekonat wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und, wie schon erwähnt ist, behufs der Reaktionen auf Mekonsäure weiter behandelt. In dem oben im Filter gesammelten und ausgewaschenen Kalkrückstand, von welchem die Morphin-Kalkerdelösung abfiltriert worden ist, lassen sich durch heissen Weingeist die übrigen Opiumalkaloide ausziehen. Diesen weingeistigen Auszug dampft man zur Trockne ein und prüft ihn, in Oxalsäure gelöst, auf seine alkaloidische Beschaffenheit mit Jod-Jodkaliumlösung, Natriumphosphormolybdänat etc. Als Corpus delicti reserviert man etwas, der Mekonsäurelösung und zwei Porcellanschälchen mit dem Morphin (aus der amyalkoholischen Lösung), um vor dem Richter die Reaktionen mit Ferrichlorid, Fröhdes Reagens (frisch vorbereitetem) und Husemanns Reagens wiederholen zu können.

**Mohnfruchtkapseln, Mohnköpfe** (*Capita Papaveris, Fructus Papaveris immaturi*). Es sind dies die kurz vor der Reife gesammelten, getrockneten und von dem Samen befreiten Früchte des Mohns (*Papaver somniferum*). Sie werden im Aufguss als Schlafmittel für Kinder angewendet, und konzentrierte Aufgüsse wirken auf Kinder unter einem Jahre wie das Opium giftig. Die durch heisses Wasser aus diesen Fruchtkapseln ausziehbaren Stoffe sind auch im Opium enthalten, besonders Mekonsäure, Morphin (circa 0,07 Proz.) und Narkotin, zu welchen noch nach Dechamps das Alkaloid Papaverosin\*) und das nicht alkaloidische Papaverin hinzutritt. Der Gehalt der Kapseln an Alkaloiden ist an und für sich ein äusserst geringer und ein sehr verschiedener. In den Kapseln, welche zur Zeit ihrer Reife gesammelt sind, trifft man die

\*) Papaverosin krystallisiert in farblosen, prismatischen Krystallen, ist fast ohne Geschmack und ohne Geruch, von schwacher alkalischer Reaktion, kaum löslich in Wasser, löslich in Weingeist, Äther, Amylalkohol, Chloroform, Benzol. Seine salzsaure Verbindung ist gummiartig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit violetter, in der Wärme in Rot übergehender Farbe, auf Zusatz von Salpetersäure mit orangeroter Farbe gelöst. Jod-Jodkaliumlösung färbt es gelb, Phosphormolybdänat und Kaliumquecksilberjodid weiss, Platinchlorid weisslich, Kaliumbichromat gelb. Aus seiner sauren Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Ammoniak weiss und amorph aus, wird aber krystallinisch.

Alkaloïde in kaum kleinen Spuren an; in den unreifen Kapseln dagegen ist Morphin häufig in einer solchen Menge enthalten, dass es aus circa 10 g der trocknen Kapseln durch mehrere Reaktionen festgestellt werden kann. Der Modus der Untersuchung richtet sich zunächst auf Nachweis der Mekonsäure und der Alkaloïde des Opiums im allgemeinen, besonders aber des Morphins, und, wenn es sein kann, auch des Papaverosins. Man zieht die Substanz, das Pulver, die eingetrocknete Flüssigkeit mit 80 proz. Weingeist, welcher schwach essigsauer gemacht ist, aus, bringt den Auszug zur Extraktstärke, nimmt das Extrakt mit kaltem Wasser, welches mit wenig Essigsäure angesäuert ist, auf und fällt mit Bleiacetat aus, um aus dem Bleimekonat in der Weise, wie unter „Opium“ (S. 233) erwähnt ist, die Mekonsäure abzuscheiden. Die vom Bleiniederschlage befreite Flüssigkeit wird durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure vom Blei befreit, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Amylalkohol ausgeschüttelt etc., also wie beim Opium verfahren, um Morphin und Narkotin nachzuweisen. Ist hinreichend Material zur Untersuchung vorhanden, so ist Papaverosin in der Weise nachzuweisen, dass man die Substanz mit heissem Wasser extrahiert, dann wieder trocknet und nun mit 60 proz. Weingeist digeriert und erschöpft, den weingeistigen Auszug zur Sirupstärke eindampft, mit Äther behandelt, den Ätherauszug eintrocknet, den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, mit Magnesia versetzt, eintrocknet und dann mit Weingeist extrahiert, welcher nur das Papaverosin enthält. Die unter Opium erwähnten Reaktionen sind sämtlich bei einem Auszuge der Fruchtkapseln des Mohns anwendbar (vergl. S. 231 u. ff.).

**Akonitin**,  $C_{60}H_{47}NO_{11}$  oder  $C_{30}H_{47}NO_7$  (*Aconitium*), ist ein in *Aconitum Napellus*\*) L., *A. Stoerkianum* Reichb., *A. variegatum* L., *A. paniculatum* L., *A. Anthora* L. vorkommendes Alkaloid. Wie es scheint, ist das völlig reine Akonitin wenig gekannt und das bisher dargestellte ein Gemisch von Akonitin mit anderen Alkaloiden. Nach Hübschmann bildet das Akonitin ein weisses, amorphes, körniges Pulver von sehr bitterem und wenig oder kaum brennendem Geschmack, welches unter kochendem Wasser zu einer knetbaren Masse erweicht und beim Erkalten zu einer spröden Masse erhärtet. Es ist im Wasser kaum löslich, löst sich in 5 Teilen Weingeist, 2 Teilen Äther, 2,5 Teilen Chloroform, ist auch löslich in Benzol und in Amylalkohol, unlöslich in Petroleumäther. Diese Lösungen hinterlassen das Akonitin beim Abdampfen als

\*) Im *Aconitum Napellus* fanden ausser Akonitin Hübschmann ein Alkaloid, welches er *Acolyctin* nannte, T. und H. Smith ein Alkaloid, welches sie *Aconellin* nannten. Letzteres hält Jelletet für identisch mit Narkotin. Im *Aconitum Lycoctonum* L. wurde von Hübschmann kein Akonitin, dagegen ein Alkaloid gefunden, welches den Namen *Lycoctonin* erhalten hat.

eine farblose, glänzende Masse. Beim Erhitzen verbrennt es ohne Rückstand. — Seine Salze sind neutral, jedoch meist nicht krystallisierbar.

Reaktionen auf Aconitin. — Jodjodkalium erzeugt in wässriger Aconitinsalzlösung einen rotbraunen, — Phosphormolybdänsäure einen hellgelben, flockigen, — Kaliumbichromat in verdünnten Lösungen keinen, — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid einen weissen, amorphen, — Goldchlorid einen citronengelben, — Mercurichlorid einen weissen, käsigen, später krystallinisch werdenden, — Platinchlorid keinen, — Pikrinsäure in verdünnten Lösungen keinen, in konzentrierten Lösungen einen hellgelben, — Gerbsäure in neutralen Lösungen einen grauweissen, in schwach sauren keinen, jedoch auf Zusatz einer grösseren Menge Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure oder in solchen stark sauren Lösungen einen starken, weissen, flockigen (in Essigsäure löslichen) Niederschlag (Veratrin und Physostigmin verhalten sich ähnlich). — Konzentrierte Schwefelsäure löst das Aconitin mit gelblichbrauner, sehr langsam durch Rotbraun in Violett übergehender Farbe. Nach einem Tage ist die Lösung fast farblos. — Konzentrierte Salpetersäure löst mit hellgelber Farbe. — Ätzalkali, Ammoniak und die Alkalimono-karbonate fällen das Aconitin aus seinen Salzlösungen; durch einen Ammoniaküberschuss wird der Niederschlag wieder gelöst. — Alkalibikarbonate fällen nicht. — Aus alkalischer Flüssigkeit schüttelt man das Aconitin durch Chloroform oder besser mit Benzol aus.

Von den vorstehenden Reaktionen ist die mit Gerbsäure neben einem Überschuss von Mineralsäuren eine charakteristische, denn die Tannate vieler anderer Alkaloide werden durch einen Überschuss verdünnter starker Säuren gewöhnlich gelöst. Etwas schwierig ist folgende charakteristische Reaktion mit Aconitin zu erlangen. Löst man (nach Herbst) das Aconitin in Phosphorsäure und dampft die Lösung im Sandbade in einem Porzellanschälchen langsam (zwischen 80—95°) ab, so färbt sich die bis auf einen gewissen Konzentrationsgrad gekommene Flüssigkeit violett (Delphinin und Digitalin verhalten sich ähnlich).

Vergiftungen mit Aconitin sind schon beobachtet worden. Die in dieser Beziehung ausgeführten Experimente beziehen sich auf drei verschiedene, als Aconitin im Handel vorkommende Präparate, das deutsche, französische und englische Aconitin. In starker Dosis erfolgt der Tod oft plötzlich oder nach vorhergehenden Konvulsionen in wenigen Stunden. Die Vergiftungsdose mit Aconitin liegt noch unterhalb 0,05 g. Eine Pupillenerweiterung soll (nach Pelikan) nicht zu den Symptomen einer Aconitinvergiftung gehören.

Aconitin des Handels. Es werden drei Arten Aconitin unterschieden, deutsches, englisches, französisches, welche in physiologischer, chemischer und physikalischer Beziehung nicht ganz übereinstimmen. In Deutschland bereitet man es aus den Knollen von wildwachsendem *Aconitum Napellus*, in England aus den Knollen des auf dem Himalaya-

gebirge Asiens wachsenden *Aconitum ferox*, in Frankreich aus den oberirdischen Teilen der Aconitpflanze. — Das englische ist von Flückiger mit Nepalin, von Hübschmann Pseudoakonitin, von Morson Napellin benannt worden. Es bildet (aus der Morsonschen Fabrik bezogen) ein (oft schmutzig) weisses, feines, dem Papier stark anhaftendes Pulver, von brennendem, kaum bitterem Geschmack, schmilzt in kochendem Wasser nicht und löst sich unter Abscheidung brauner Flocken in 20 Teilen kochendem Weingeist, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten in farblosen Krystallen wieder abscheidet. Von siedendem Äther braucht es 100, vom Chloroform 230 Teile zur Lösung. Im übrigen wird es von konzentrierter Schwefelsäure farblos gelöst und sättigt es die Säuren vollständig. Es ist das giftigste Aconitalkaloid, da 0,01 g desselben als Dosis letalis für einen Menschen anzunehmen ist. Deutsches und französisches Aconitin sind in betreff ihrer toxischen Wirkung um mehr als das 10fache milder. Ein Teil französischen Aconitins geht aber auch über England nach Deutschland und die Englische Pharmakopöe lässt es aus den Knollen von *Aconitum Napellus* bereiten. Flückiger hat über diesen Gegenstand eingehende Untersuchungen gemacht und fasst die Resultate derselben wie folgt zusammen.

1. Das Aconitum findet sich in den Knollen der europäischen blaublühenden Aconitumarten, besonders in *Aconitum Napellus*. — 2. Ebenso in ähnlichen Arten des Himalaya, welche zum Teil den Namen Bikh führen. Unter denselben kommt auch *A. Napellus* vor. — 3. Nach Hübschmann fehlt das Aconitin in dem (gelbblühenden) *A. Lycoctonum*. — 4. Folgende Eigenschaften kommen dem Aconitin zu: Es erweicht in kochendem Wasser und erteilt der Phosphorsäure, welche im Wasserbade so weit als möglich eingedampft ist und eine Temperatur von 80 bis 100° C besitzt, eine violette, in der Kälte tagelang anhaltende Färbung. Die wässrige Auflösung des Aconitins schmeckt bitter, nicht scharf. Sie wird durch Platinchlorid nicht gefällt, wohl aber erzeugt Kaliumquecksilberjodid darin einen reichlichen, nicht krystallisierbaren Niederschlag. Aconitin löst sich sehr leicht in Äther, Chloroform und Weingeist; 5 Teile eines Weingeistes von nur 75 Volumprozenten Alkohol nehmen bei 15° C schon 1 Teil Aconitin auf. Das Aconitin ist wasserfrei; es schmilzt erst gegen 120° klar, nicht schon bei 80°. Es bildet ein Monochlorhydrat. Das Nitrat krystallisiert gut, die freie Base höchstens in ganz undeutlich ausgebildeten mikroskopischen Kryställchen. — 5. Alles Aconitin aus England, das ich zu prüfen Gelegenheit hatte, verhält sich wie unter 4. erwähnt, mit der Einschränkung, dass dem Aconitin von Hopkin & Williams nicht nur ein bitterer, sondern zugleich auch scharfer Geschmack zukommt. — 6. Es entspricht daher den thatsächlichen Verhältnissen nicht, ein „englisches Aconitin“ zu unterscheiden. — 7. Es giebt einen von Aconitin völlig verschiedenen basischen Körper von unbestimmter Herkunft, der mutmasslich jedoch von Aconit-Knollen (Bikh) aus Nepal und andern Alpenländern am



Himalaya stammt. — 8. Dieses Alkaloid ist mit dem Namen Pseudoakonitin bezeichnet worden. Von Schroff, dem wir die erste genauere Kunde zu danken haben, hatte es als „englisches oder Morsonisches Akonitin“ bezeichnet. Wiggers wollte es Napellin genannt wissen, ich hatte es Nepalin getauft, Ludwig Acrakonitin. — Das Pseudoakonitin erweicht nicht in kochendem Wasser, färbt sich bei 100° C in konzentrierter Phosphorsäure nicht, schmeckt brennend, nicht bitter. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in Äther, Chloroform und Weingeist, krystallisiert aber sehr leicht in grossen Prismen aus den bei Siedehitze gesättigten Lösungen in den genannten Flüssigkeiten. — 10. Das Napellin ist ein von Akonitin und Pseudakonitin verschiedenes Alkaloid. — 11. Das Lycocotonin ist ebenfalls ein selbständiges Alkaloid, vortrefflich gekennzeichnet durch das Verhalten seiner wässrigen Lösungen zu Bromwasser und Kaliumquecksilberjodid. Ebenso auffallend ist die Schnelligkeit, mit welcher vorsichtig geschmolzenes Lycocotonin, nach dem völligen Erkalten, durch Befuchtung mit Wasser wieder in Krystallform übergeführt wird.

*Aconitum*, Sturmhut (*Aconitum Napellus* L.). Diese und die anderen Akonitumarten, welche in den gebirgigen Gegenden Deutschlands wild wachsen, sind giftige Gewächse, dagegen scheinen sie, als Zierpflanzen in den Gärten kultiviert, einen bedeutenden Teil ihrer Giftigkeit einzubüssen. Die wilwachsenden blaublühenden Akonitumarten liefern Arzneimittel, Akonitumkraut (*Herba Aconiti*) und Akonitumknollen (*Tubera Aconiti*), von welchen letztere sich besonders durch Giftigkeit auszeichnen; es ist jedoch in dem frischen Vegetabil das Akonitin nicht allein als das giftige Prinzip zu betrachten. Das Extrakt aus Knollen ist einerseits um das 4—5fache giftiger als das Extrakt aus dem Kraute, andererseits ist das Extrakt aus den Knollen von zweierlei Akonitingehalt, je nachdem die zum Extrakt verwendeten Knollen arm oder reich an Zucker sind, denn diese, zu verschiedenen Zeiten des Jahres gesammelt, geben durch wasserhaltigen Weingeist ausgezogen einmal 17,5 Proz., ein anderes Mal selbst 35 Proz. Extrakt aus, ohne dass im letzteren Falle der Alkaloidgehalt ein entsprechend grösserer wäre; es wird also das Extrakt von der geringeren Ausbeute entsprechend giftiger sein als das Extrakt im Falle der grösseren Ausbeute. Durchschnittlich kann der Akonitingehalt der Knollen zu 0,8 Proz. angenommen werden, aber es kommen auch kleine, zuckerarme Knollen in den Handel, deren Akonitingehalt bis auf 1,25 Proz. steigt. Aus diesen Notizen geht hervor, dass das Extrakt inbetreff seines Akonitingehaltes von grosser Verschiedenheit sein kann. Dieselben Verhältnisse sind auch von Einfluss auf die aus den Knollen bereitete Tinktur. Eine Dosis toxica des Extraktes aus dem Kraute wird zu 0,4—0,8 g, aus den Knollen zu 0,1—0,25 g angenommen. Medizinale Vergiftungen sind öfters vorgekommen, besonders durch Verwechslung des Extraktes aus dem Kraute

mit dem Extrakt aus den Knollen.\*) Das Kraut ist statt anderer un- schuldiger Kräuter angewendet worden und hat auf diese Weise zu Ver- giftungen Anlass gegeben, oder man hat es statt Petersilie, Esdragon, Sellerie zur Bereitung von Speisen gebraucht. Die Wurzelknollen sind fälschlich für geniessbare Wurzeln gehalten und genossen worden und haben Vergiftungen mit letalem Ausgange zur Folge gehabt.

Vergiftungssymptome sind: eigentümliches, prickelndes Gefühl auf der Zunge, in der Mundhöhle und im Schlunde, Kongestionen nach dem Kopf, kriebelnder Schmerz in der Schläfengegend, Ohrensausen, Speichelfluss, Ekel, Magenschmerz, Erbrechen, das Gefühl des Ameisen- laufens in den Fingerspitzen und Zehen, Verminderung der Hautwärme, zuweilen Taubheit und Pupillenerweiterung, Verlust des Sehvermögens und der Sprache, Zittern, beschwerliche Respiration, Verminderung der Pulsschläge, schwacher Puls, bleiche Gesichtsfarbe, kalter Schweiß, Angst, Delirien, gänzlicher Verfall der Kräfte, Konvulsionen, Tod. Letz- terer kann in 2—10 Stunden nach der Einführung des Aconitgiftes in den Magen eintreten. Der Leichenbefund bietet keine besonderen Kennzeichen der Vergiftung als eine venöse Hyperämie der Gehirnhäute, Lungen und anderer Organe.

Gegengifte sind Gerbstoffe, starker Kaffeeaufguss, jodhaltige Jod- kaliumlösung, die letztere aber mit Vorsicht, da Jod selbst giftig wirkt. Untersuchungsobjekte sind Contenta des Magens und Darmtractus, Blut, blutreiche Organe, Harn. Das Aconitin lässt sich noch in Leichen- teilen, welche mehrere Wochen gelegen haben, auffinden.

Der Nachweis fordert entweder die Erkennung der Teile der Aconitpflanze oder der Rudimente derselben, welche als Gift dienen, oder die Sonderung des Aconitins und der Aconitinsäure. Die Aconit- pflanze ist in allen ihren botanischen Teilen so hinreichend charaktéri- siert, dass man eine Verwechslung mit anderen Pflanzen für nicht möglich halten sollte. Selbst die Verwechslung der knolligen Wurzel mit der Meerrettigrübe ist schon vorgekommen, aber um so auffallender, da wenig Ähnlichkeit besteht, denn die Wurzel des Meerrettigs ist cylindrisch, bedeutend länger, aussen braungelblich, zart geringelt und mit Querwarzen besetzt. Die Aconitknollen sind aussen dunkelbraun, nur 5—8 cm lang, am oberen Ende 2—3,5 cm dick und der Geruch der durchschnittenen Knollen reizt nicht zu Thränen. Behufs des Nach- weises des Aconitins extrahiert man das Untersuchungsobjekt mit Wein- geist, welcher mit etwas Oxalsäure angesäuert ist, dampft den Auszug bis auf ein geringes Volum ein, nimmt den Verdampfungsrückstand in mit Oxalsäure angesäuertem, kaltem Wasser auf, filtriert, bringt das Filtrat durch Abdampfen auf ein kleines Volum, vermischt mit Bleioxyd, trocknet ein und extrahiert den Rückstand mit Chloroform.

\*) Sogar infolge eines Druckfehlers in der Dosenangabe in dem in Berlin erscheinenden medizinischen Kalender.

Dragendorff empfiehlt, den gereinigten wässrigen, sauren Auszug zuerst mit Petroleumäther auszuschütteln, diesen abzuheben, die wässrige Flüssigkeit dann mit Ammoniak alkalisch zu machen, nun schnell mit Benzol auszuschütteln, die Benzollösung auf mehrere Uhrgläser\*) zu verteilen und die Rückstände darauf zu den verschiedenen Reaktionen zu benutzen. Lässt es die Menge des gesammelten Alkaloids zu, so sind an Fröschen und kleinen Tieren Versuche zu machen. Wie Dragendorff berichtet, bewirkten 0,002 g bei Fröschen innerhalb weniger Minuten Lähmung der hinteren Extremitäten.

**Atropin** (Daturin),  $C_{17}H_{23}NO_6$ , oder  $C_{17}H_{23}NO_3$ , ist ein Alkaloid, welches in der *Atropa Belladonna* in grösster Menge vorkommt. Das früher als Daturin bezeichnete Alkaloid aus den Samen von *Datura Stramonium* ist (nach v. Planta) identisch mit Atropin. Es scheint auch in anderen *Datura*-Arten vorzukommen. — Das Atropin bildet geruchlose und farblose, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle oder weisse, amorphe Massen von unangenehem, jedoch nicht intensiv bitterem, aber lange anhaltendem Geschmack und stark alkalischer Reaktion. Es löst sich in 300 Teilen kaltem, 60 Teilen kochendheissem Wasser, 2 Teilen Weingeist, 3 Teilen Amylalkohol, 3—4 Teilen Chloroform, 30 Teilen Äther, 50 Teilen Benzol. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es anfangs (bei 90°), sublimiert oder verflüchtigt sich zum Teil (bei 140°), bläht sich beim stärkeren Erhitzen auf und verbrennt endlich mit leuchtender Flamme unter Hinterlassung einer glänzenden, durch starkes Glühen gänzlich verschwindenden Kohle. Beim Kochen wässriger Atropinlösungen verdampft ein geringer Teil des Alkaloids mit den Wasserdämpfen. Lange an der Luft oder unter Wasser liegend soll das Atropin seine Krystallisationsfähigkeit verlieren, gelblich werden, sogar einen unangenehmen Geruch annehmen.

Die Atropinsalze krystallisieren nur bei völliger Abwesenheit von Wasser und sind neutral. Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser und in Weingeist löslich, unlöslich in Äther.

Reaktionen auf Atropin. — Jod-Jodkalium erzeugt einen gelblichen, in dünnen Lösungen einen rötlich braunen, — (Jodkalium jedoch keinen), — Phosphormolybdänsäure einen hellgelben, flockigen Niederschlag; auf Zusatz eines Ammoniaküberschusses wird die Flüssigkeit wieder klar und farblos. — Kaliumbichromat erzeugt anfangs keinen, in nicht zu verdünnter Lösung einen erst später entstehenden, — Kaliumquecksilberjodid einen käsigen, weissen, — Kaliumcadmiumjodid einen ähnlichen, — Goldchlorid einen citro-

\*) Es ist sehr unpraktisch, Benzol oder Petroleumäther auf Uhrgläsern abzudunsten, weil diese Flüssigkeiten an der Glaswand weiter- und über den Rand des Schälchens wegsteigen. Hier sind stets Gläser mit senkrechter Wandung anzuwenden.

nengelben, — Mercurichlorid einen weissen, allmählich sich vermehrenden, — (Rhodankalium keinen), — Platinchlorid nur in konzentrierten Lösungen einen weisslich gelben, harzähnlich zusammenballenden, — Pikrinsäure erzeugt in der verdünnten schwefelsauren Lösung des reinen Atropins keinen, in konzentrierter Lösung allmählich einen gelben krystallinischen Niederschlag. — Gerbsäure giebt eine Fällung nur in neutralen oder schwach alkalischen Lösungen, nicht in sauren, auch nicht auf Zusatz eines grossen Säureüberschusses. Hier muss man in der Weise verfahren, wie unter den „Alkaloiden im allgemeinen“ angegeben ist. — Konzentrierte Schwefelsäure löst das Atropin ohne Färbung und diese Lösung bleibt auch ungefärbt auf Zusatz einiger Tropfen 25 proz. Salpetersäure (Unterschied vom Morphin), und giebt keine besondere Farbenreaktion bei Berührung mit einem Tropfen Kaliumbichromatlösung (Unterschied vom Strychnin). — Ätzalkali, Ammoniak und die Monokarbonate der fixen Alkalien fallen nur aus konzentrierten Lösungen der Atropinsalze Atropin in pulvriger Form, welches allmählich krystallinisch wird, bei einem Überschuss des Fällungsmittels aber wieder in Lösung übergeht. — Ammoniumcarbonat, Alkalibikarbonate bewirken keine Abscheidung.

Besondere Reaktionen sind: Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich der Geruch nach Orangenblüten entwickeln soll (Guglielmo); Erhitzen einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit einem Körnchen Kaliumbichromat oder Ammoniummolybdänat, Zusatz von etwas Atropin und Zugabe von 2—3 Tropfen Wasser. Es soll sich hierbei der Geruch von Bittermandelöl oder der *Spiraea Ulmaria* entwickeln (Pfeiffer, Herbst). — Die charakteristischste Reaktion auf Atropin ist die von Vitalli angegebene, die noch  $\frac{1}{1000}$  mg Atropinsulfat erkennen lassen soll; sie ist spezifisch für Atropin und wird von keinem der bekannteren Alkaloide geteilt. Sie besteht darin, dass man das Alkaloid in möglichst reiner Form in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure zur Trockne verdunstet und zu dem farblosen Rückstande nach dem Erkalten einige Tropfen einer Auflösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol fügt, wodurch sofort eine prachtvoll violette Färbung hervorgerufen wird, die mit der Zeit in Kirschrot übergeht. Zur Kontrolle empfiehlt es sich, die Alkaloidlösung auf ihr physiologisches Verhalten gegen die Pupille zu prüfen.

Atropin ist ein leicht zersetzbares Alkaloid. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure, beim Kochen der verdünnten schwefelsauren Lösung, durch längere Einwirkung rauchender Salzsäure wird es zersetzt. Im letzteren Falle spaltet es sich z. B. in Tropin ( $C_{16}H_{15}NO_2$  oder  $C_8H_{15}NO$ ) und in Tropasäure ( $C_{18}H_{19}O_6$  oder  $C_9H_{19}O_3$ ).

Das Atropin wird aus wässriger, alkalischer Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Chloroform, Äther, Amylalkohol, Benzol aufgenommen. Die Anwendung von Amylalkohol ist nicht zu empfehlen, indem beim Ein-

dampfen der Amylalkohollösung auch stets etwas Atropin abdunstet. Die Ausschüttung mit Benzol geschieht in erwärmter Flüssigkeit, weil Benzol das gelöste Alkaloid leicht fallen lässt. Diesen Lösungen kann das Atropin durch Schütteln mit verdünnten Säuren entzogen werden (Dragendorff).

Trotz der Neigung des Atropins zur Zersetzung hält es sich dennoch längere Zeit in Leichenteilen, so dass der Nachweis noch viele Wochen nach dem Tode möglich geworden ist.

Vergiftung. Atropin ist ein heftiges, narkotisches Gift, von welchem 0,05—0,2 g innerlich, oder ein Fünftel soviel subkutan appliziert bei Menschen eine letale Vergiftung verursachen. (Kaninchen erfreuen sich einer besonderen Immunität vor den Wirkungen des Atropins, insofern sie durch Dosen, welche einen Menschen töten, wenig belästigt werden.) Die Vergiftungssymptome entwickeln sich schon nach 5 bis 10 Minuten und äussern sich durch fieberhafte Aufregung, Röte des Gesichts, funkelnde Augen mit herabhängenden Lidern, injizierte Augenbindehaut, vorstehende glotzende Augäpfel, starke Erweiterung und Unempfindlichkeit der Pupille, gestörtes Sehvermögen, trockene, dann schweissbedeckte Haut, lähmungsartige Schwäche des Sphinkters des Afters und unwillkürlicher Kotabgang, Brechneigung, Trieb zu fortwährender Bewegung der Glieder, Trockenheit im Schlunde, Durst, Schlingbeschwerden, beschwerliches Sprechen, Delirieren, Visionen, oft Lachlust, Aufhören des Hör- und Tastvermögens, Respiration und Puls sehr beschleunigt. Der Tod erfolgt in 6—24 Stunden unter Sopor und Coma meist apoplektisch. Als Gegengift sind Opium, Morphin, Calabarbohnenextrakt, starker Kaffee, Wein mit Erfolg angewendet worden.

— Der Leichenbefund ergibt Hyperämie des Gehirns, flüssiges Blut, erweiterte Pupillen, Schleimanhäufung im Magen, der Speiseröhre und den Respirationswegen, blutreiche Lungen. — Magen, Contenta, Blut, Nieren, Harn sind Untersuchungsobjekte. Man extrahiert mit 80 bis 90 proz. Weingeist, der mit wenig Phosphorsäure sauer gemacht ist, dunstet den Auszug bei gelinder Wärme ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, filtriert, schüttelt das Filtrat mit Benzol, dann, nachdem es mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht ist, mit Chloroform aus. Die Chloroformflüssigkeit hinterlässt beim Abdunsten das Alkaloid, welches mit Wasser, das schwach essigsauer gemacht ist, aufgenommen und zu der entsprechenden Reaktion verwendet wird.

Die Wirkung auf die Pupille (einer Katze) ist vorzugsweise zu erforschen. (Hyoseyamin wirkt ähnlich, unterscheidet sich aber durch die Fällbarkeit mittelst Pikrinsäure.)

Atropin und Atropinsalze des Handels. Im Handel unterscheidet man ein deutsches und ein englisches Präparat. Mit dem letzteren hat man die ersten therapeutischen Versuche ausgeführt. Das anfangs in Deutschland fabrizierte Atropin mag allerdings nicht von der ge-

nügenden Beschaffenheit und Reinheit gewesen sein und sich in seiner Heilwirkung von dem englischen etwas abweichend gezeigt haben; jetzt jedoch beweist sich das deutsche Präparat eben so vorzüglich wie das englische.

Das freie Atropin (*Atropinum purum*) des Handels bildet farblose, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle oder häufiger weisse, krystallinische, scheinbar amorphe, krümlige Massen, im übrigen mit den Eigenschaften, wie sie oben unter Atropin angegeben sind. — Das am meisten gebrauchte Salz ist Atropinsulfat,  $C_{34}H_{23}NO_6 \cdot HO \cdot SO_3$  oder  $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$  (*Atropinum sulfuricum*), welches nur aus völlig wasserfreiem Weingeist in deutlichen, seidenglänzenden, nadelförmigen Krystallen ausscheidet. Gewöhnlich kommt es als ein trockenes, weisses krystallinisches Pulver oder eben solche krümlige Massen in den Handel. Es teilt die chemischen Eigenschaften des freien Atropins. Seine Reinheit ergibt sich daraus, dass es auf Platinblech vollständig verkohlt und die Kohle ohne Rückstand verbrennlich ist, sowie dass es sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos löst, an Chloroform nichts abgibt und seine wässrige Lösung weder durch Kaliumbichromat, noch durch Rhodankalium, noch durch Ammoniumoxalat getrübt oder gefällt wird. Die wässrige Lösung des Atropinsulfats darf durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniakflüssigkeit eine Trübung erleiden. Das sogenannte englische Atropin giebt in der verdünnten Lösung seines Sulfates mit Pikrinsäure nicht sofort eine krystallinische Fällung, wie dies beim deutschen Präparat der Fall ist; es entsteht anfangs eine amorphe Trübung, und in der bis zum Verschwinden der Trübung erwärmten und wieder erkalteten Flüssigkeit schießen schöne, tafelförmige Krystalle an. — Das Atropinvalerianat,  $C_{34}H_{23}NO_6 \cdot C_{10}H_{19}O_4 + HO$  oder  $(C_{17}H_{23}NO_3 \cdot C_5H_{10}O_2)_2 + H_2O$  (*Atropinum valerianicum*) bildet neutrale, farblose oder gelblichweisse Krystalle oder krystallinische Konglomerate, welche an der Luft leicht feucht werden, schon in einer Wärme von  $32^\circ$  schmelzen, nach Baldriansäure riechen und in Wasser, Weingeist und Äther löslich sind. Im allgemeinen zeigt dieses Salz die chemischen Eigenschaften des Atropins und der Valeriansäure. — Ausser diesen Salzen des Atropins wird seit neuerer Zeit noch das Salicylat (*Atropinum salicylicum*) angewendet. Es giebt die Reaktionen des Atropins und der Salicylsäure.

Tollkirsche, Belladonna (*Atropa Belladonna* L.) und Stechapfel (*Datura Stramonium*) sind zwei bei uns in Deutschland heimische Gewächse, welche als Medikament benutzt werden, aber auch schon oft unfreiwillige Vergiftungen veranlasst haben. Besonders ist der Genuss der den Kirschen ähnlichen Früchte der Belladonna und der Samen des Stechapfels durch Kinder kein seltener. Vergiftungen mit der Belladonnawurzel, sowie mit dem Extrakt der Belladonna findet man auch verzeichnet. Wo frühzeitig ärztliche Hilfe eintrat, wurden die Vergifteten am Leben erhalten.

Vergiftungssymptome (Delirien, Mydriasis) durch Einreiben mit Salben, die Belladonnaextrakt enthielten, sowie durch Applikation von Belladonnapflaster, sind schon vorgekommen. Die Vergiftungssymptome sind hier dieselben, wie sie vom Atropin angegeben sind. Auch wendet man die gleichen Gegengifte an, wie bei einer Atropinvergiftung, nur in schwächerer Dosis (S. 243). Der Leichenbefund weicht von demjenigen nach Atropinvergiftung kaum ab, man hat jedoch eine schnelle Verwesung, Aufschwellen des Körpers, schwarzblaue Färbung einzelner Teile und Blutausfluss aus den Körperöffnungen beobachtet. — Nach Schroff entsprechen 0,05 g Atropin in der Wirkung 1,5 g der trocknen Belladonnawurzel im Juli gesammelt, und 3,0 g der im Herbst oder Frühjahr gesammelten Wurzel 3,0 g der trocknen Belladonnablätter. Belladonnablätter im frischen Zustande und die Früchte enthalten durchschnittlich 0,18 Proz., die Samen 0,3 Proz., die frischen Wurzeln 0,005 Proz. Atropin. Frische Stechapfelsamen enthalten circa 0,2 Proz., Stechapfelblätter 0,06 Proz., frische Wurzeln 0,019 Proz.

Der Nachweis dieser giftigen Vegetabilien beruht hauptsächlich in der Konstatierung gegenwärtigen Atropins, welche auf chemischem und physiologischem Wege geschehen muss (vergl. unter Atropin). Ausserdem ist die Aufsuchung und Erkennung der Rudimente der Stechapfelsamen, die Farbe der Belladonnafrucht und der Samen dieser Frucht in dem Erbrochenen, den Contentis, Fäces etc. geboten.

Die Daturasamen sind plattgedrückte, nierenförmige, 3 mm lange, 2,5 mm breite Samen, in reifem Zustande bedeckt mit einer kahlen schwarzen, schwarzbraunen oder bläulichschwarzen, feingrubig punktierten und unendlich netzgrubigen, matten Samendecke, welche einen weissen Eiweisskörper und einen langen, in charakteristischer Weise gekrümmten Keimling einschliesst. Zerrieben haben diese Samen einen unangenehmen Geruch, der Geschmack ist ölig und mässig bitter. — Die Belladonnafrucht ist von der Grösse einer kleinen Kirsche, fleischig, rundlich, um ein Weniges plattgedrückt. Sie ist in unreifem Zustande grün, dann rötlich, bei der Reife schwärzlich, von süsslich widrigem Geschmacke, zweifächerig, mit vielen sehr kleinen, eirunden, netzgrubigen Samen.

Der Farbstoff der Frucht ist dunkelpurpurn und wird durch Alkalien grün, durch Säuren rot. — Die Belladonnawurzel, welche selbst eine Dicke von 7 cm und eine Länge von mehr als 100 cm erreicht, hat aussen eine schmutzig gelblichbraune, zuweilen rötlichbraune Farbe, ist etwas gerunzelt, im frischem Zustande innen weisslich, weich und saftig, von widerlichem Geruche und süsslichem widerlichem, schwach adstringierendem Geschmack. Sie ist äusserst reich an Stärkemehl und ihre Schnittfläche, mit Jodwasser benetzt, färbt sich daher blauviolett. Der wässrige Aufguss der Wurzel giebt mit Gerbsäure, Bleizucker etc.



Fig. 156.

Daturasamen.  
2 $\frac{1}{2}$  fache Vergrösserung.

Fällungen. — Um das Atropin abzuscheiden, wird der Untersuchungsgegenstand mit Weingeist, welcher mit wenig Essigsäure oder besser Phosphorsäure angesäuert ist, extrahiert, der Auszug eingedampft, in kaltem Wasser aufgenommen und nach einiger Zeit filtriert. Das Filtrat wird, wenn es zu stark gefärbt ist, mit etwas Bleiacetatlösung versetzt, nach einigem Stehen vom Bleiniederschlage abfiltriert, dieses Filtrat durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure vom Blei befreit und im sauren Zustande zuerst mit Äther ausgeschüttelt. Nach Beseitigung der Ätherschicht macht man alkalisch und schüttelt mit Chloroform das Atropin aus. Im übrigen vergl. unter Atropin S. 243.

**Hyoscyamin** ( $C_{30}H_{23}NO_6$  oder  $C_{17}H_{23}NO_3$ ) ist ein giftiges Alkaloid, welches sich in *Hyoscyamus niger* und *albus*, und zwar vorwiegend in dem Samen dieser Bilsenkrautgewächse befindet. Frisches Kraut der blühenden Pflanze enthält circa 0,15 Proz., der frische Samen circa 0,25 Proz. Alkaloid. Ausserdem kommt es in *Duboisia Myoporoides*, sowie neben Atropin in der Belladonna und im Stechapfel vor. — Das Hyoscyamin bildet im reinen Zustande glänzende, nadelförmige, geruchlose, widerlich scharfschmeckende Krystalle\*), dagegen ist es in weniger reinem Zustande amorph, schwierig auszutrocknen und von widrigem tabaksähnlichem Geruch. In kaltem Wasser ist das reine Alkaloid schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, löslich in Weingeist, Äther, Chloroform, Amylalkohol, Benzol. Beim gelinden Erwärmen schmilzt es und vorsichtig weiter erhitzt, verflüchtigt es sich oder sublimiert vollständig; im letzteren Falle setzt es sich in seidenglänzenden Nadeln an. Beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung verflüchtigt es sich zum Teil mit den Wasserdämpfen.

Die säurefreien Lösungen des Alkaloids zersetzen sich beim längeren Stehen an der Luft und färben sich dabei braun. In alkalischer Lösung findet die Zersetzung rascher statt. Mit Barytwasser oder den fixen Alkalilaugen behandelt, zerfällt es in Hyoscin und Hyoscinsäure (Höhn). — Mit den Säuren bildet es neutrale und meist gut krystallisierende Salzverbindungen.

Reaktionen auf Hyoscyamin. — Jod-Jodkalium erzeugt einen kermesfarbenen, — Phosphormolybdänsäure einen gelblich weissen, — Kaliumbichromat in nicht zu verdünnter Lösung allmählich einen gelben, — Kaliumquecksilberjodid einen weissen, — Kaliumwismutjodid einen orangefarbenen, — Goldchlorid einen gelblich weissen\*\*), — Mercurichlorid (in neutraler Lösung) einen weissen, — Pikrinsäure in nicht zu verdünnter Lösung einen feinkörnigen,

\*) Nach Thoreys Angabe krystallisiert Hyoscyamin aus der Chloroformlösung in rhombischen Tafeln, aus Benzol in feinen Nadeln; Amylalkohol und Äther hinterlassen es amorph.

\*\*) Sonnenschein sagt: eine milchige gelbe Trübung.



gelben, — Gerbsäure (in neutraler Lösung) einen weisslich-gelblichen flockigen Niederschlag. — Platinchlorid giebt weder in neutraler, noch in saurer verdünnter Lösung einen Niederschlag. In konzentrierter Hyoscyaminlösung fallen spärliche bräunliche Flocken (Unterschied vom Atropin). — Ätzkalkali, Ammoniak, Alkalikarbonat fallen das Hyoscyamin aus seinen Salzlösungen unvollständig, — Konzentrierte Mineralsäuren geben damit keine charakteristischen Reaktionen. — Wie das Atropin bewirkt das ins Auge gebrachte Hyoscyamin Pupillenerweiterung (Mydriasis). — Die Reaktion durch Phosphormolybdänsäure ist eine empfindliche, wird aber von denen durch Jodjodkalium und Gerbsäure um vieles übertroffen. In verdünnten neutralen Lösungen des Hyoscyamins giebt Gerbsäure, wenn alle übrigen Reagentien resultatlos sind, noch einen reichlichen Niederschlag. Ist die Lösung sauer, so setzt man Gerbsäure hinzu und lässt nach und nach je einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit an der Glaswandung auf die Flüssigkeit niederfließen, bis sich nach jedesmaligem Umschütteln eine bleibende Trübung oder Fällung einfindet. — Kaliumcadmiumjodid giebt nur in konzentrierten Hyoscyaminlösungen einen Niederschlag, in verdünnten Lösungen nicht. Letztere Reaktion unterscheidet dasselbe von dem Atropin. — Vergl. auch unter Bilsenkraut.

Hyoscyamin ist ein starkes Gift und es soll schon eine Dosis von 0,08 g genügen, um einen Menschen zu töten.

Hyoscyamin haben die nordamerikanischen Ärzte ein Resinoid oder ein unreines Hyoscyamin genannt, welches sie in Gaben zu 0,002 bis 0,005 g als Sedativum und Hypnoticum anwenden. Es ist ein graubraunes Pulver mit einem tabakähnlichen Geruch und Geschmack. Es ist ein Gift und bewirkt auch Pupillenerweiterung.

**Bilsenkraut** (*Hyoscyamus niger*) liefert in seinen getrockneten Blättern und seinem Samen Arzneistoffe. Aus den frischen Blättern wird ein Extrakt gemacht.

Sein wesentlich giftiger Bestandteil ist das Hyoscyamin. Die Samen werden zuweilen als Räuchermittel gegen Zahnweh angewendet. Das frische Kraut und die jungen Triebe der Pflanze haben dadurch, dass sie aus Versehen mit Küchengewächsen verwechselt und zu Salat und Gemüse verwendet wurden, Vergiftungen hervorgebracht, auch die Wurzel soll mit der Cichorien- und der Pastinakwurzel verwechselt worden sein. Die Dosis toxica von den Blättern ist ungefähr 15 g, von dem Extrakt daraus 2,0 g; von dem Samen 6 g; von dem Extrakt daraus 1 g. Für Schweine, Schafe und Kühe soll Bilsenkraut kein Gift sein. Die Vergiftungssymptome nach grösseren Dosen gleichen (nach Schroff) den durch Belladonna bewirkten: Delirien, bisweilen tobsüchtige Anfälle, Schlafsucht, selten Trismus oder Convulsionen, sardonisches Lachen, Lähmung, Apoplexie. Gegengifte sind Opium, starker Kaffee, Gerb-

stoffsubstanzen. Der Leichenbefund bietet ausser einem entzündlichen Zustand des Magens und des Blinddarmes, einem hyperämischen Zustand des Gehirns, der Lungen und einem flüssigen dunklen Blut, keine besonderen Kennzeichen.

Behufs Nachweises wird das Untersuchungsobjekt (Magen, Contenta, Nieren, Harn, Blut, das Pulver des Krautes oder Samens) mit Weingeist, welchem etwas Oxalsäure zugesetzt ist, ausgezogen, der Auszug zur Extraktkonsistenz eingedampft, in kaltem Wasser aufgenommen, filtriert,



Fig. 157.  
Bilsensamen.  
4fach vergrössert.

mit Bleiessig versetzt und wiederum filtriert. Aus dem Filtrat wird das etwa gelöst gebliebene Blei mit Schwefelsäure ausgefällt, die vom Bleisulfat gesonderte Flüssigkeit teils zu Reaktionen verwendet, teils über Schwefelsäure konzentriert, alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther oder Benzol ausgeschüttelt. Es lässt sich auch das Verfahren, welches unter Belladonna angegeben ist, anwenden. Ein Versuch auf die pupilenerweiternde Wirkung darf nicht unterlassen werden. Die Unterscheidung von Belladonna und Atropin hat ihre Schwierigkeiten, und es sind daher möglichst Überreste des Giftes im Dartractus, im Erbrochenen, in der Umgebung des Leichnams aufzusuchen. Die Hyoscyamussamen sind 1—1,5 mm lang, von graubräunlicher Farbe, nierenförmig, plattgedrückt, fein netzgrubig. Das Eiweiss des Samens umschliesst einen fast peripherischen Embryo. Die Samen sind getrocknet fast ohne Geruch, aber von widrig bitterem, scharfem Geschmack. Die die Samen einschliessende Kapsel ist von der Grösse einer Haselnuss, zweifächrig und deckelartig ungschnitten oder aufspringend. Stengel und Blätter sind klebrig behaart. Der Geruch ist eigentümlich und unangenehm. Vergl. auch Alkaloide im Allgemeinen.

**Strychnin**,  $C_{12}H_{22}N_2O_4$  oder  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  (*Strychninum*), ein sehr giftiges Alkaloid. Strychnin findet sich begleitet von Brucin, Igasurin etc. in verschiedenen Teilen der Strychnosgewächse, besonders in den Samen von *Strychnos Nux vomica* (den sogenannten Krähenaugen oder Brechnüssen), in den Ignatiusböhen (den Samen von *Strychnos Ignatii*), der falschen Angosturarinde (Rinde von *Str. Nux vomica*), dem Schlangenhölze (Wurzel von *Str. colubrina*), dem Borneoschen Pfeilgifte *Upas tieuté* (bereitet aus der Rinde von *Strychnos tieuté*) etc. — Strychnin krystallisiert leicht und bildet farblose, rhombische Prismen, von äusserst bitterem Geschmack, löslich in 6500 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, 2500 kochendem Wasser, 115 Teilen 95proz., 125 Teilen 90proz. Weingeist, 130 Teilen kaltem und 15 Teilen kochendem 75proz. Weingeist, 250 Teilen kaltem und 25 Teilen kochendem 50proz. Weingeist, sehr schwer löslich in absolutem Weingeist. Es ist ferner unlöslich in wasser- und weingeistfreiem Äther, löslich in 1800 Teilen Äther von 0,725 spez. Gewicht, in 1200 Teilen Äther von 0,750 spez. Gewicht

(Brucin ist in absolutem Äther nicht löslich), in 7 Teilen Chloroform, 190 Teilen kaltem Amylalkohol, 160 Teilen Benzol, circa 350 Teilen Petrolenmätber. Fette und flüchtige Öle lösen das Strychnin in kleinen Mengen. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet es sich bei Abdunstung oder langsamer Verdampfung derselben in Kryställchen ab. — Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt das Strychnin anfangs weisse Dämpfe, schmilzt bei  $284^{\circ}$  zu einer braunen Flüssigkeit und verbrennt endlich ohne Rückstand. — Vorsichtig erhitzt, sublimiert ein Teil des Strychnins. — Das Strychnin ist eine starke Base und bildet gut krystallisierbare, mit farblosen Säuren farblose Salze, deren selbst verdünnte Lösungen sich durch einen äusserst bitteren Geschmack auszeichnen. Die Strychninsalze sind in Äther unlöslich. Das Nitrat ist in 90 Teilen kaltem, in 70 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, in 3 Teilen kochendem Wasser, ferner in 70 Teilen kaltem und in 3 Teilen kochendem 90proz. Weingeist löslich, unlöslich in Äther. Sulfat und Chromat des Strychnins existieren als neutrale und saure Salze. Das Sulfat ist in 9 Teilen kaltem, das Acetat und Hydrochlorid ebenso schon in wenig Wasser löslich. Das Hydrorhodanid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich. — Freie Kohlensäure fördert nur die Lösung des Strychnins im Wasser, ein Strychninkarbonat ist jedoch nicht bekannt.

Reaktionen auf Strychnin. Jod-Jodkalium erzeugt in den wässrigen Lösungen des Strychnins und der Strychninsalze einen kermesbraunen, — Jodkalium sofort oder nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen, — Phosphormolybdänsäure einen gelblichweissen Niederschlag und auf Zusatz eines Ammoniaküberschusses wird die Flüssigkeit klar und farblos. — Kaliumbichromat erzeugt in neutraler Lösung sofort, in saurer Lösung nach einiger Zeit einen krystallinischen, gelben, in verdünnter Essigsäure unlöslichen, in konzentrierter Schwefelsäure mit vorübergehend blauer Farbe löslichen Niederschlag. — Ceroxyduloxyd\*) einer Lösung des Strychnins in konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt, bewirkt eine gesättigt blaue Farbenreaktion, welche allmählich in Violett, schliesslich in Kirschrot übergeht (Sonnenschein). — Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen dichten weissen, — Kaliumcadmiumjodid einen weissen flockigen, — Goldchlorid einen schmutzig gelben, amorphen, später krystallinisch werdenden, in verdünnten Säuren unlöslichen, — Mercurichlorid einen weissen, krystallinischen, — Rhodankalium einen alsbald oder nach einiger Zeit entstehenden, weissen, krystallinischen, — Kaliumferricyanid einen grüngelben, krystallinischen, Platinchlorid einen hellgelben, —

\*) Frisch gefälltes Ceroxydulhydrat wird in Kalilauge suspendiert und unter Umrühren mit Chlorgas geschwängert, bis das weisse Oxydulhydrat in das braungelbe Oxyduloxyd verwandelt ist. Dieses bildet ausgewaschen und getrocknet ein hellgelbes Pulver.

Pikrinsäure in der schwefelsauren Lösung (selbst noch bei 0,00004 g Strychnin) einen gelben, langsam krystallinisch werdenden, — Chlorwasser im Überschuss einen weissen amorphen, — Kaliumchlorat einen weissen, krystallinischen, — Gerbsäure in der salz- oder schwefelsauren Lösung einen voluminösen, weissen Niederschlag (noch 0,00003 g Strychnin anzeigend). — Die Hydroxyde und Karbonate der fixen Alkalien fällen das Strychnin zunächst in amorpher, bald krystallinisch werdender Form. — Die Alkalikarbonate fällen nicht, jedoch beim Aufkochen scheidet Strychnin aus. — Ammoniak fällt das Strychnin, löst es aber, im Überschuss zugesetzt, teilweise oder ganz wieder auf, aus welcher Lösung jedoch nach längerem Stehen das Strychnin wieder ausfällt. — Konzentrierte Schwefelsäure löst das reine Strychnin farblos auf; — setzt man zu dieser Lösung, welche sich in einem Porzellanschälchen oder in einem Uhrglase mit weisser Unterlage befindet, ein wenig von einer oxydierend wirkenden Substanz\*), besonders aber mit Hilfe eines Glasstabes einen Tropfen Kaliumbichromatlösung oder ein stecknadelgrosses Krystallstückchen des Bichromats und bewegt die Strychninlösung, so tritt eine zuerst blaue, dann allmählich durch Violett und Rot zuletzt in Grün übergehende Farbenreaktion ein. (Vergl. auch Pikrotoxin). Eine zu grosse Menge Kaliumbichromat kann diese Reaktion ganz verhindern. Die Reaktion tritt am schönsten auf, wenn man etwas von dem feuchten Niederschlag aus der Fällung der Strychninlösung mit Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure einträgt, oder wenn man das durch Verdampfen der Lösung in einem Schälchen gesammelte trockne Strychnin mit einer dünnen Kaliumbichromatlösung übergiesst, diese wiederum ablaufen lässt und dann das gelbgefärbte Strychninchromat mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bedeckt, oder endlich, wenn man den Strychninrückstand mit einigen Tropfen einer konzentrierten Schwefelsäure benetzt, welche in 400 Teilen 1 Teil Kaliumbichromat gelöst enthält. Die Reaktion ist sehr empfindlich und gestattet noch den Nachweis von weniger als  $\frac{1}{100}$  mg. Sie wird durch die Gegenwart vieler Körper, vorzugsweise gewisser anderer Alkaloide (Morphin, Brucin etc.) sehr gestört und kann sogar gänzlich ausbleiben. Anilin und Curarin geben ähnliche Reaktionen, es tritt aber bei Anilin die blaue Färbung langsamer ein und nur beim Verdünnen mit Wasser; auch ist die Färbung andauernd. Die blaue Färbung bei Curarin ist weit andauernder, als beim Strychnin; Curarin wird auch schon von konzentrierter Schwefelsäure mit carmoisinroter Farbe gelöst. Der Niederschlag desselben durch Kaliumbichromat ist amorph. Durch Ausschütteln mit Chloroform, Amylalkohol etc. kann der sauren oder alkalischen Flüssigkeit das Curarin nicht entzogen werden.

Die Abscheidung des Strychnins aus alkalischer Flüssigkeit ge

\*) Kaliumferricyanid, Kaliumjodat, Kaliumchlorat, Manganhyperoxyd.

schiebt durch Ausschütteln mit Äther, Chloroform, Amylalkohol, Benzol, Petroleumäther. (Vergleiche auch Alkaloide im allgemeinen). Nach einer von Graham und Hoffmann empfohlenen Methode scheidet man das Strychnin (und auch andere Alkaloide) durch Digestion der Lösung mit gereinigter Blut- oder Knochenkohle ab und entzieht der Kohle das Alkaloid mit kochendem Weingeist. — Vom Morphin trennt man das Strychnin durch Schütteln der mit Alkali versetzten Lösung mit Chloroform, welches nur das Strychnin aufnimmt. Das Morphin entzieht man dann durch Ausschütteln mittelst Amylalkohols. Morphin wird durch fixes Ätzkali gelöst, Strychnin nicht. — Aus der kalten, schwefelsauren Lösung wird Strychnin durch Alkalikarbonat nicht gefällt, dagegen die Chinaalkaloide und viele andere Alkaloide.

Die Trennung des Strychnins vom Brucin kann entweder mit absolutem Alkohol, worin Brucin allein löslich ist, oder durch Fällung mit Kaliumbichromat aus der neutralen oder sauren Lösung geschehen, aus welcher Brucin nicht gefällt wird. Aus dem Strychninchromat wird mittelst Ätzkalilösung oder Ammoniakflüssigkeit Strychnin abgeschieden.

**Vergiftung.** Strychnin gehört zu den heftigsten, tetanischen Giften und tötet unter Erscheinungen des Starrkrampfes, krampfhafter Kontraktionen der Respirationsmuskeln. Auf Carnivoren scheint es energischer zu wirken als auf Herbivoren, auf Vögel dagegen im milderen Masse. Vergiftungsdosen für Menschen sind 0,06 bis 0,2 g, und der Tod erfolgt in  $\frac{1}{4}$ —3 Stunden. In Form von hypodermatischen Einspritzungen oder direkt in Wunden gebracht, reichen schon sehr kleine Mengen (0,005—0,01 g) hin, um in wenigen Minuten eine Vergiftung mit tödlichem Ausgange zu bewirken. Vergleiche unter Strychnossamen. Gegengifte sind stärkere Dosen Chinin, Opium, Morphin, Chloralhydrat, Chloroform, Gerbsäure, Extrakt des indischen Hanfes. Der Leichenbefund ist ausgezeichnet durch Muskelstarre, krampfhaft zusammengezogene Hände, verbogene Füße, Krümmung des Rückgrats, Kongestionszustand der Lungen, der Leber, des Gehirns, des oberen Teiles des Rückenmarkes, ein schwarzes flüssiges Blut. Vergiftungsursachen können sein: medizinische, durch zu starke Gaben von Strychnin oder infolge von Verwechslung mit anderen krystallisierten Arzneikörpern, z. B. mit Santonin. Ökonomische Vergiftung kann dadurch eintreten, dass die zum Vergiften von Nagetieren bestimmten strychninhaltigen Getreidekörner fahrlässigerweise unter Nahrungsmittel gebracht werden. Häufig ist Selbstmord oder Mord Vergiftungsursache.

— **Nachweis.** Strychnin ist ein der Zersetzung sehr energisch widerstehendes Alkaloid, so dass man es nach vielen Monaten, selbst noch nach einem Jahre, in den Leichenteilen nachweisen kann.

Untersuchungsobjekte der mit Strychnin Vergifteten sind Contenta des Magens, des Dünndarms, der Leber; weniger zum Nachweise des Giftes eignen sich Blut, Harn, Inhalt des Mastdarmes, letztere nur nach einer chronischen Vergiftung. Die Entscheidung, ob die Vergiftung

durch Strychnossamen geschah, ergibt sich durch den Nachweis von Brucin neben Strychnin oder durch die Gegenwart von Formelementen dieser Samen (vergleiche unter Strychnossamen). Das Untersuchungsobjekt wird mit 85 proz. Weingeist, welcher mit etwas Weinsäure, Oxalsäure oder Essigsäure angesäuert ist, extrahiert, die Auszüge bis zur Verdunstung des Weingeistes abgedampft und der Rückstand in kaltem Wasser, welches mit wenig Oxalsäure angesäuert ist, aufgenommen. Nach mehreren Stunden wird filtriert, das Filtrat mit Ätzkali annähernd neutral, alsdann mit Natriumkarbonat stark alkalisch gemacht und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformlösung entzieht man das gelöste Strychnin durch Ausschütteln mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser. Diese Lösung schmeckt, enthält sie Strychnin, ungeheuer bitter und giebt auch mit den Reagentien auf Alkaloide die entsprechenden Reaktionen. Hat man nur wenig von der Lösung, so sind die Reaktionen auf einer weissen Porzellanfläche, bei nicht farbigen Niederschlägen auf einer Glasfläche mit je 2—3 Tropfen auszuführen. Die Gegenwart des Strychnins ergibt sich durch die Farbenreaktion seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit oxydierenden Stoffen. Zu dem Zwecke fällt man die Lösung mit Natriumkarbonat, schüttelt mit Chloroform aus, verdunstet die Chloroformlösung, in 4—5 Teile geteilt, in kleinen porzellanenen und gläsernen Schalen und betropft den Rückstand in einem der Schälchen mit 3—5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. In dem einen Schälchen legt man neben die schwefelsaure Lösung ein nadelkopfgrosses Stückchen Kaliumbichromat und neigt das Schälchen so, dass die Säure das Salz berührt. Bei Gegenwart von Strychnin zeigen sich dann dunkelviolette Streifen, welche vom Kaliumbichromat ausgehen und sich in der Flüssigkeit verbreiten. Beim Umrühren färbt sich das Ganze violett, welche Farbe durch Rot in Grün übergeht. Den Rückstand in einem anderen Schälchen betropft man mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, welcher man 1 Prozent Salpetersäure zugesetzt hat, und wirft ein Körnchen Bleihyperoxyd hinzu. Es wird bei Gegenwart von Strychnin eine violette Farbenreaktion eintreten, welche schnell durch Rot in Zeisiggrün übergeht. — Die übrigen Schälchen mit dem Strychninrückstande werden dem *Corpus delicti* beigelegt, um vor dem Richter die Reaktionen wiederholen zu können. — Ist das Material nicht karg bemessen, so benutzt man einen Teil zu physiologischen Experimenten und je nach der Menge zum Vergiften von Fröschen oder Kaninchen.

Da Strychnin aus der neutralen oder nur schwach salzsauren Lösung durch Gerbsäure vollständig ausgefällt wird, so kann es auch auf diesem Wege als Tannat abgeschieden, noch feucht mit Bleioxyd digeriert und eingetrocknet und dann daraus mit heissem wässrigem Weingeist ausgezogen werden.

**Brucin** (Caniramin),  $C_{46}H_{26}N_2O_8$  oder  $C_{23}H_{13}N_2O_4$ , krystallisiert  $C_{46}H_{26}N_2O_8 + 8HO$  oder  $C_{23}H_{13}N_2O_4 + 4H_2O$ , ist ein gewöhnlicher Begleiter des Strychnins, jedoch ein weniger giftiges Alkaloid als dieses. Krystallisiert bildet es an der Luft verwitternde, farblose Prismen oder perlmutterglänzende Blättchen. Aus der Chloroformlösung scheidet es sich in Krystallen ab. Es ist löslich in circa 900 Teilen kaltem, in 700 Teilen Wasser von 20°, in 500 Teilen kochendem Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist und Amylalkohol, nicht löslich in absolutem Äther. Vom Chloroform erfordert es ungefähr 4 Teile, Benzol 60 Teile, Petroleumäther 120 Teile zur Lösung, auch in Schwefelkohlenstoff ist es etwas löslich. Beim Erhitzen über 100° schmilzt es und erstarrt zu einer wachsähnlichen Masse, im übrigen verhält es sich beim Erhitzen wie das Strychnin. — Es ist eine starke Base und giebt im allgemeinen gut krystallisierende Salze, welche leicht in Wasser, meist weniger leicht in Weingeist löslich sind. Das Oxalat ist in wasserfreiem Weingeist unlöslich, das Acetat krystallisiert nicht. — Gegen Reagentien verhält es sich im allgemeinen dem Strychnin ähnlich, unterscheidet sich von diesem aber durch folgendes Verhalten: Mit Kaliumbichromat giebt es in verdünnter Lösung keine Fällung, es färbt sich die Flüssigkeit aber gelbrot, und erst nach längerem Stehen und bei nicht zu grosser Verdünnung entsteht eine krystallinische Abscheidung. — Gerbsäure erzeugt in neutralen und sauren (nicht essigsäuren) Brucinlösungen einen starken, weisslichen Niederschlag, welcher durch verdünnte Mineralsäure nicht, aber leicht durch Essigsäure gelöst wird. — Wird die mit Schwefelsäure stark sauer gemachte Brucinlösung mit gepulvertem Braunstein mehrere Stunden beiseite gestellt, so gewinnt man ein Filtrat, welches durch eine scharlach- bis blutrote oder, wenn nur wenig Brucin gegenwärtig war, durch eine gelblichrote bis gelbrote Farbe charakterisiert ist. Dieses rote Filtrat giebt mit Pikrinsäure eine gelbliche amorphe Fällung, mit Kaliumbichromat aber keine Trübung oder Fällung (wohl aber, wenn Strychnin gegenwärtig ist), und wird durch Stannochlorid entfärbt. Versetzt man das Filtrat mit konzentrierter Salpetersäure, kocht auf und fügt zu der erkalteten, nunmehr gelben Flüssigkeit Stannochloridlösung, so erfolgt eine violette Farbenreaktion. — Konzentrierte Salpetersäure (30 bis 40 proz.) färbt Brucin und seine Salze schön scharlachrot bis blutrot (in verdünnter Lösung gelbrot), welche Farbe nach einiger Zeit durch Gelbrot in Gelb übergeht. Setzt man der gelbgewordenen Flüssigkeit etwas Stannochlorid oder Ammoniumsulfid zu, so geht, wenn erstere nicht zu verdünnt ist, die Färbung in Violettrot über. Hat man eine dünne Brucinlösung, so kann man auch einige Natriumnitratkrystalle hineinwerfen und dann konzentrierte Schwefelsäure dazu giessen, so dass diese sich am Grunde der Flüssigkeitssäule um den Salzkristall sammelt. Oder man giebt in die Lösung zuerst einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure und dann konzentrierte Schwefelsäure in der Art, dass

letztere Säure sich am Grunde der Flüssigkeit sammelt. An der Berührungsfäche beider Flüssigkeitsschichten wird die rote Farbenreaktion genügend sichtbar werden. — Wird die mit Salpetersäure versetzte und dann erwärmte Brucinlösung mit Wasser verdünnt und dann mit Stannochloridlösung versetzt, so ändert sich die gelbrote Farbe in tiefes Violett. — Chlorwasser färbt Brucinsalzlösungen hellrot. — Alle diese Farbenreaktionen werden durch Strychnin und andere Alkaloide nicht gestört. — Die Hydroxyde und Monokarbonate der freien Alkalien fällen das Brucin aus seinen Lösungen, die Alkalibikarbonate dagegen nicht. — Ammoniak fällt das Brucin in ölähnlichen, bald krystallinisch werdenden Tröpfchen, ein Überschuss jedoch wirkt lösend und der Brucin-niederschlag erscheint erst, nachdem das überschüssige Ammoniak freiwillig abgedunstet ist. — Konzentrierte Schwefelsäure löst Brucin nicht farblos auf.

Vergiftung. Brucin gehört zu den tetanischen Giften, wirkt aber mindestens 10 mal schwächer als Strychnin. Brucinvergiftungen sind noch nicht vorgekommen, es kommt aber in Betracht bei Nachweis von Vergiftungen mit Strychnosamen, der falschen Angosturarinde und anderen Teilen der Strychnosarten. Die Extraktion aus den Untersuchungsobjekten geschieht in gleicher Weise, wie beim Strychnin angegeben ist. Vergleiche auch unter „Strychnosamen“.

**Strychnosamen, Krähenaugen** (*Semen Strychni; Nux vomica*), die Samen eines ostindischen Baumes (*Strychnos Nux vomica* L.), welche als Arzneimittel, sowie zum Vergiften schädlicher Tiere angewendet werden. Sie sind flach, kreisrund, von circa 2,5 cm Durchmesser und 3—4 mm Dicke, zuweilen verbogen, hart, graugelb, oft graugrünlich schimmernd, bedeckt mit weichen, strahlenförmig anliegenden, glänzenden Haaren. Der Mittelpunkt des scheibenförmigen Samens bildet eine warzenförmige Erhöhung, der Rand der Scheibe ist wulstig verdickt. Der Eiweisskörper ist weiss oder weisslich und sehr hart. Der Strychnosamen enthält 0,5—0,6 Prozent Strychnin, circa halb soviel Brucin, ferner Igasursäure (Strychnosäure), fettes Öl, Harze, Eiweiss. Desnoix will noch ein drittes Alkaloid, das Igasurin, darin gefunden haben. — Der Geschmack ist sehr bitter. — Die Vergiftungsdose des gepulverten Samens bewegt sich zwischen 2—8 g; Vergiftungsdosen des wässrigen Extraktes liegen zwischen 0,6—1,5 g, des spirituösen Extraktes zwischen 0,1 und 0,5 g. Auch nach geringeren Dosen hat man zuweilen bedeutende toxische Erscheinungen beobachtet.



Fig. 158.  
Haar vom  
Strychnosamen  
70fach vergr. d.  
Querdurchschnitt.

Da in erster Linie der Gehalt an Strychnin als das giftige Prinzip zu betrachten ist, so sind hier dieselben Gegenmittel ange-



zeigt, wie beim Strychnin, es sind auch die Symptome der Vergiftung denen des Strychnins ähnlich, eben so wären dieselben Leichenteile wie nach einer Strychninvergiftung als Untersuchungsobjekte geeignet. Bei einer Vergiftung mit gepulvertem Strychnosamen ist zunächst eine mikroskopische Untersuchung erforderlich, weil die kleinen Härchen, welche den Samen bedecken, selten in dem Pulver zu fehlen pflegen. In dem Magen und den Gedärmen wird man diese Formelemente immer noch auffinden, wenn der Tod im Laufe eines Tages nach der Vergiftung eingetreten war. Das Untersuchungsobjekt wird unter Digestion mit 80—90 proz. Weingeist, welcher mit Essigsäure schwach angesäuert ist, extrahiert, der Auszug im Wasserbade eingedampft, der erkaltete Rückstand in kaltem, mit Essigsäure versetztem Wasser aufgenommen, nach mehreren Stunden filtriert, das Filtrat auf ein geringeres Volum gebracht und nun nach dem allgemeinen analytischen Gang zur Auffindung der Alkaloide weiter untersucht. Da Brucin in die Reaktion mit eintritt, so ist ein Teil der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen und mit gepulvertem Braunstein, wie oben S. 253 unter Brucin erwähnt ist, zu behandeln. Man fällt das Strychnin mit Kaliumbichromat aus, lässt absetzen, dekantiert einen Teil der Flüssigkeit, verdünnt den Niederschlag mit Wasser, lässt wieder absetzen, dekantiert und überträgt ihn auf dickes Fliesspapier, welches die noch anhaftenden flüssigen Bestandteile einzieht und die Strychninchromatkryställchen zurücklässt. Von diesen Kryställchen bringt man kleine Proben auf konzentrierte Schwefelsäure, oder man verfährt in einer Weise, wie unter Strychnin S. 252 angegeben ist. Die Absonderung der Strychnosalkaloide gelingt auch sehr gut in der Weise, dass man das Untersuchungsobjekt, wie vorhin angegeben, mit 60—80 proz. Weingeist, welcher mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht ist, in der Wärme extrahiert, den filtrierten Auszug bis zur Sirupkonsistenz eindampft, diesen Rückstand mit kaltem und mit Schwefelsäure schwach sauer gemachtem Wasser aufnimmt, filtriert, das Filtrat mit Gerbsäure ausfällt, das feuchte Tannat mit einem Überschuss Bleioxyd mischt und digeriert, darauf eintrocknet und dann diese Bleioxydmasse mit weingeisthaltigem Chloroform extrahiert. Sind die oben erwähnten Härchen aufgefunden, so ist die Vergiftung mit Strychnosamenpulver konstatiert (es wäre denn dasselbe vom Arzte als Arznei gereicht worden). Der Nachweis von Strychnin und Brucin lässt sowohl auf Tinktur und Extrakt aus den Strychnosamen, als auch auf Präparate von Ignatiusbohnen, falscher Angosturarinde, verschiedener Pfeilgifte schliessen.

**Ignatiusbohnen** (*Semen s. Fabae Ignatii*), die Samen von *Strychnos Ignatii* Berg, einem baumartigen Gewächs der Philipinen, sind verschieden gestaltete Samen, circa 2,5 cm lang, 1,5 bis 2 cm breit und 1—1,5 cm dick, meist von ovaler Form und stumpf 3—4kantig, matt,

braun, feinrunzlig, glatt, selten stellenweise mit hellbraunen Haaren bedeckt, und innen mit hornartigem Eiweiss. Sie haben dieselben Alkaloide wie die Strychnossamen, enthalten jedoch eine doppelt so grosse Menge Strychnin und sind deshalb giftiger als diese. Sie werden nur selten noch als Arzneimittel gebraucht. In Betreff der Untersuchung gilt dasselbe, was unter Strychnossamen gesagt ist. Die Haare der Ignatiusbohnen, welche selten in dem Pulver derselben angetroffen werden, sind den Haaren des Strychnossamen ähnlich, nur noch einmal so dick.

**Curarin** ist das giftige Alkaloid in dem Curare oder Urari, einem schwarzen extraktartigen Pfeilgift\*) der Indianer Guyanas und Nordbrasilien.

Es ist dieses Pfeilgift wahrscheinlich aus den Früchten der *Paulinia Cururu* L. (oder einer Strychnosart) bereitet. Das reine Curarin, welches auch schon als Arzneimittel Anwendung gefunden hat, bildet farblose, hygroskopische Prismen von stark bitterem Geschmack, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, weniger löslich in Chloroform, Amylalkohol, nicht löslich in absolutem Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Seine Salze krystallisieren gut. Beim Erhitzen entwickelt es ammoniakalische Dämpfe. — Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blauvioletter, ins Rote übergehender Farbe, — konzentrierte Salpetersäure mit purpurroter Farbe. — Beim Zusammenbringen seiner Lösung in konz. Schwefelsäure (S. 250) mit wenig Kaliumbichromat, Kaliumferricyanid etc. entsteht eine schön violette, in Rot übergehende Färbung, wie bei Strychnin, welche jedoch länger andauert. — Das Curarin lässt sich weder einer sauren noch alkalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther, Chloroform, Amylalkohol, Benzol etc. entziehen. — Nur Phenol nimmt dasselbe aus sauren und neutralen Lösungen auf. — Die übrigen Reagentien auf Alkaloide wirken auch auf Curarin. — Chlorwasser giebt mit Curarin keine Reaktion.

Curarin gehört zu den tetanischen Giften und zeigt, endosmatisch oder durch Wunden in das Blut gebracht, schon in minimalen Quantitäten tödliche Wirkung. Der Nachweis in einem solchen Vergiftungsfalle ist eben wegen der unbedeutenden Menge des Giftes kaum möglich.

**Veratrin**,  $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$  oder  $C_{32}H_{52}N_2O_8$  (*Veratrinum*), ist ein giftiges Alkaloid, welches vorwiegend neben Sabadillin und Sabatrin\*\*)

\*) Curare bildet eine dem Lakrizensaft ähnliche Substanz, welche in Wasser und wässrigen, sauren und alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, deren wässrige oder weingeistige Lösung eine rote Farbe hat.

\*\*\*) Sabadillin krystallisiert aus seiner wässrigen Lösung in nadelförmigen, farblosen Krystallen, ist in Äther unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich, löslich in 150 Teilen kochendheissem Wasser, ungemein leicht löslich in Weingeist. Der Geschmack ist scharf. Es reizt nicht zum Niesen. Es giebt mit Schwefelsäure und Salzsäure dieselbe rote Farbenreaktion wie das

in den Samen und Samenhüllen von *Sabadilla officinalis* Brandt (*Veratrum officinale* Schlecht.) zu ungefähr 0,4 Proz., neben Jervin\*) in dem Rhizom\*\*) von *Veratrum album* Bernh. (weiss. Nieswurz) und von *V. Lobelianum* Bernh., wahrscheinlich auch noch in einigen anderen *Veratrum*-arten vorkommt.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass das Veratrin kein einheitlicher Körper in chemischem Sinne ist und dass dasselbe in eine ganze Reihe von Alkaloiden zerlegt werden kann, wie krystallinisches Veratrin (Cevadin), Veratridin (wasserlösliches Veratrin), Cevadillin (wahrscheinlich identisch mit Weigels Sabadillin) und Veratroin etc.

Das Veratrin bildet ein aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, weisses Pulver. Es ist zwar geruchlos, erregt jedoch, als Staub schon in unbedeutender Menge in die Nase gelangend, ein überaus heftiges, die Gesundheit ernstlich schädigendes Niesen. Der Geschmack ist nicht bitter, aber äusserst heftig scharf und brennend. Es ist kaum in kaltem Wasser, jedoch in circa 1000 Teilen kochend heissem Wasser, in 4 Teilen wasserfreiem Weingeist, 12 Teilen absolutem Äther, 2 Teilen Chloroform löslich. Auch in Benzol, Petroleumäther, Amylalkohol ist es löslich. Beim Erwärmen bis zu 115° schmilzt es zu einer ölähnlichen Flüssigkeit, die zu einer amorphen, gelben, durchscheinenden Masse erstarrt. Stärker erhitzt verflüchtigt sich ein Teil unter Zersetzung, es verkohlt und verbrennt beim Glühen an der Luft ohne Rückstand.

Veratrin neutralisiert die Säuren vollständig, seine Salze sind aber meist amorph und gummiartig, können jedoch aus vielen Lösungen in wasserfreien Lösungsmitteln mehr oder weniger krystallinisch gewonnen werden.

Reaktionen auf Veratrin. — Jod-Jodkalium erzeugt einen rotbraunen, — Phosphormolybdänsäure einen flockigen, gelben Niederschlag. Auf Zusatz eines Ammoniaküberschusses wird die Flüssigkeit farblos und es scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag ab. — Kaliumbichromat (auch in saurer Lösung) erzeugt einen flockigen, gelben, — Kaliumquecksilberjodid einen amorphen, gelbweissen Niederschlag. — Kaliumcadmiumjodid, Mercurichlorid, Platinchlorid bewirken nur in nicht zu verdünnten Lösungen Fällungen. —

Veratrin — Ebenso giebt auch, wie Dragendorff berichtet, Sabatrin dieselbe Reaktion. — Sabadillin und Sabatrin haben in dem Verhalten zu den Reagentien Vieles gemein, unterscheiden sich aber vom Veratrin dadurch, dass sie in 150 Teilen Wasser z. B. gelöst, durch Kaliumbichromat, Rhodankalium, Ferricyankalium, Natriumphosphat, Palladiumchlorür, Pikrinsäure, Mercurichlorid, Platinchlorid und Jodkalium nicht gefällt werden (Dragendorff).

\*\*) Jervin, krystallisiert mit 4 Äq. Wasser, ist kaum in kaltem Wasser löslich, sehr leicht löslich in Weingeist. Es bildet mit Schwefelsäure ein schwer lösliches Salz.

\*\*\*) Dragendorff bezweifelt das Vorkommen des Veratrins in *Veratrum album* und *viride* („Untersuchungen aus dem pharm. Institut in Dorpat“, 1871, Seite 51).

Häger, Untersuchungen.

Goldchlorid erzeugt einen hellgelben, amorphen, — Pikrinsäure einen gelben, amorphen, — Gerbsäure in neutralen oder stark schwefel- oder salzsauren Lösungen einen weissen, käsigen Niederschlag. Wenn man die schwach-saure, verdünnte Veratrinlösung mit Gerbsäure versetzt, so erfolgt oft kein Niederschlag, der aber dann auf Zusatz einer überschüssigen Menge verdünnter Schwefelsäure reichlich entsteht. (Akonitin verhält sich gegen Gerbsäure ähnlich.) — Konzentrierte Schwefelsäure löst das Veratrin mit gelber Farbe, welche allmählich durch Orange und Blutrot in Karmoisin übergeht. Letztere Farbe tritt alsbald ein, wenn auch mit weniger lebhaftem Tone, wenn man die frische Lösung des Veratrin in konzentrierter Schwefelsäure mit einem Tropfen Wasser versetzt. Diese Reaktion ist noch deutlich bei 0,00025 g Veratrin\*). — Mischt man dagegen die Schwefelsäurelösung mit einem gleichen Volum Bromwasser, so färbt sich die Mischung augenblicklich purpurrot. — Konzentrierte (25 — 30proz.) Salzsäure\*\*) löst das Veratrin farblos, aber bei langsamer Erwärmung und 1—2 Minuten langem Aufkochen tritt eine dunkelrote anhaltende Färbung ein (Trapp). Diese Reaktion lässt noch 0,0001 Veratrin erkennen. Die charakteristischste und empfindlichste Reaktion auf Veratrin ist die von Weppen angegebene: Man vermischt eine geringe Menge des Alkaloids mit Rohrzucker und verreibt das Gemisch innig in einem Porzellan- oder Uhrschildchen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Es tritt hierbei anfangs eine gelbliche, nach einiger Zeit vom Rande aus grasgrün, dann prachtvoll blau werdende Färbung auf. Der Übergang der Färbung von Gelb in Blau wird durch Anhauchen beschleunigt. Grosser Säure-Überschuss beeinträchtigt die Reaktion. — Die Hydroxyde und Monokarbonate der fixen Alkalien, sowie Ammoniak fällen das Veratrin in flockiger Form, etwas löslich bei Überschuss von freiem Ammoniak. — Alkalikarbonate bewirken keine Fällung.

Beim Ausschütteln saurer Veratrinlösungen mit Chloroform, Amylalkohol, Benzol geht ein geringer Teil des Veratrin-salzes in diese Lösungsmittel über; aus alkalischen oder ammoniakalischen Veratrin-flüssigkeiten wird es beim Ausschütteln von Chloroform, Amylalkohol, Benzol leicht und vollständig aufgenommen. Dragendorff empfiehlt zum Zweck einer Reinigung der Veratrinlösung ein vorausgehendes Ausschütteln mit Petroleumäther, welcher, obschon ein schwaches Lösungs-

\*) Salicin, Populin, Colocynthin, Syringin und einige andere Glykoside geben eine etwas ähnliche Reaktion, diese Glykoside sind jedoch kaum mit einem Alkaloid zu verwechseln. Andererseits geben sie mit konzentrierter Salzsäure keine Reaktion wie Veratrin.

\*\*) Syringin, Sanguinarin, Rhoeadin geben mit konzentrierter Salzsäure eine rote Farbenreaktion schon in der Kälte, und beim Erhitzen bis zum Kochen verschwindet die Farbe.

Solanin giebt, mit Salzsäure erwärmt, anfangs eine gelbrote, später in Rosa übergehende Färbung. Physostyginin giebt mit Salzsäure eine rote Reaktion, es trübt sich aber die Flüssigkeit.

mittel für Veratrin, aus der schwefelsauren Lösung kein Veratrin aufnimmt, dann nach dem Versetzen mit Ammoniak ein Ausschütteln mit Benzol. Die Veratrinlösungen in Chloroform und Benzol hinterlassen beim Abdunsten das Alkaloid in amorpher, harzähnlicher Form.

Vergiftung. Veratrin ist ein heftiges Gift. Obgleich eine letale Dosis zwischen 0,06 g und 0,12 g liegt und es häufig als Medikament, innerlich und äusserlich, Anwendung findet, so ist noch kein Vergiftungsfall bekannt geworden. Vergiftungssymptome sind besonders Verlangsamung des Herzschlages und Minderung des Pulses, Erbrechen, Angst, Speichelfluss, Zuckungen, Durchfall, Verfall der Kräfte, Krämpfe etc. Das Veratrin ist in den Contentis, Fäces, besonders in den ausgebrochenen Massen, vielleicht auch im Blut und im Harn aufzusuchen. Ausziehen mit angesäuertem Weingeist, Eindampfen des Auszuges, Aufnehmen des Rückstandes mit kaltem angesäuertem Wasser, Filtrieren, Vornahme der Reaktionen. Vergl. auch Alkaloide im allgemeinen und unter weisser Nieswurz.

**Weisse Nieswurz. — Sabadillsamen.** Weisse Nieswurz (*Rhizoma* oder *Radix Veratri* oder *Hellebori albi*) und Sabadillsamen (*Semen Sabadillae*) sind zwei Drogen, welche in gepulvertem Zustande Bestandteile einiger Krätzsalben bilden und zur Vertilgung der Parasiten beim Rindvieh angewendet werden. Ferner ist die Nieswurz das niesen-erregende Prinzip der gebräuchlichen Niespulver, wie des bekannten „Schneeberger Schnupftabaks“.

Als innerliches Arzneimittel ist das Veratrumrhizom nur noch selten im Gebrauch, dagegen sind Tinktur und Extrakt von dem Rhizom des *Veratrum viride* als Mittel bei Keuchhusten, Asthma, Brustenzündung, Scharlach in Aufnahme gekommen, und damit ist eine Gelegenheit zur medialen Vergiftung gegeben. — In Vergiftungsfällen steht hier der Nachweis des Veratrin oben an. Das Untersuchungsobjekt wird mit Weingeist, welcher mit Oxalsäure schwach angesäuert ist, ausgezogen, der Auszug im Wasserbade zur Extraktstärke eingedampft, erkaltet mit kaltem Wasser aufgenommen, filtriert, mit Bleizuckerlösung versetzt, ein etwaiger Überschuss von Blei vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat auf ein geringeres Volum abgedampft, teils mit den verschiedenen Reagentien auf Alkaloidgehalt geprüft, teils alkalisch gemacht und mit Chloroform zweimal ausgeschüttelt.

Die Chloroformlösung hinterlässt beim Eindampfen das Veratrin gewöhnlich in der genügenden Reinheit, um die Schwefelsäure- und Salzsäurereaktion damit vorzunehmen. Eine Spur davon, mit etwas Stärkemehl zerrieben und in die Nase gezogen, erzeugt starkes Niesen.

Die weisse Nieswurz ist durch ihren Bau leicht zu erkennen. Sie ist von den kurzabgeschnittenen Stengel- und Scheideresten geschopft, umgekehrt kegelförmig, am oberen Ende circa 2,5 cm dick, 4—7 cm lang, schwach geringelt und rings mit Narben besetzt, herrührend von

den abgeschnittenen, in ringförmigen Reihen stehenden Nebenwurzeln. Aussen ist sie schwärzlich oder graubraun, innen weisslich. In mikroskopischer Beziehung stellt sie das Bild einer Monocotylenwurzel dar.



Fig. 159.  
weisse Nieswurz.  
a) Längendurchschnitt.



Fig. 160.  
b) Querdurchschnitt.

Der Sabadillsamen bildet ca. 0,9 cm lange und 0,2 cm dicke, glänzende, braunschwarze, längsnervige, unregelmässig kantige Samen. Er kommt auch noch in den Kapseln oder Karpellen eingeschlossen in den Handel. Die Frucht besteht nämlich aus drei an ihrem Grunde verwachsenen, 1,5 cm langen, zugespitzten, trockenhäutigen, gelbbraunen Karpellen, gewöhnlich an der Bauchnaht etwas aufgesprungen. Jede Karpelle enthält mehrere, oft bis zu 6 Samen.

**Colchicin.**  $C_{34}H_{19}NO_{10}$  oder  $C_{17}H_{19}NO_5$  (Hübler) und **Colchiceïn.** — Colchicin ist ein noch wenig genau bestimmtes, giftiges Alkaloid, welches in Begleitung des Colchiceïns in allen Teilen der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*) vorkommt. Nach Angabe einiger Autoren bildet es eine amorphe, weissliche oder gelblichweisse Substanz, welche beim Verreiben harzartig zusammenbackt, von sehr bitterem, anhaltendem Geschmack und schwach aromatischem Geruch. Es schmilzt bei  $140^{\circ}$  zu einer braunen, nach dem Erkalten und Erstarren durchsichtigen, glasartig spröden Masse und ist in allen Verhältnissen, aber langsam in Wasser\*), auch leicht in Weingeist, Amylalkohol und Chloroform, schwierig in Benzol löslich.

Nach Hübler ist es in Äther nicht löslich, dagegen nach den Angaben Geigers und Hübschmanns darin löslich; letzterer giebt sogar an, dass es in 18 Teilen Äther löslich sei. Geiger, Hesse, Schoonbrodt erhielten das Colchicin aus wässrigem Weingeist in nadelförmigen Prismen krystallisiert. Hübler fand an dem Colchicin keine basischen Eigenschaften, Maisch dagegen, dass es die Säuren vollständig sättigt, obgleich die Colchicinsalze leicht zersetzbar und nicht krystallisierbar seien. Diese widersprechenden Angaben lassen vermuten, dass der eine oder der andere Experimentator reines Colchicin nicht in Händen hatte und dass das Colchicin ein leicht zersetzbarer Körper ist. In der That wird Colchicin schon in der Kälte durch verdünnte Mineralsäuren, schneller in der Wärme, in eine grünlichbraune Harzsubstanz und das krystallisierbare, zu den Säuren gehörende Colchiceïn zerlegt. Wie die verdünnten Mineralsäuren wirkt nach Hübler auch Baryumhydroxyd, dagegen soll Ätzkali nur jenes Harz erzeugen.

\*) Die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln und ist gelb gefärbt.

Colchicein krystallisiert (nach Hübler) in farblosen, feinen, kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen, welche nicht so bitter wie Colchicin schmecken und nach Hübler sauer reagierende, nach Oberlin aber neutrale Lösungen geben. Es schmilzt bei 150°, ist in kaltem Wasser wenig, reichlicher in heissem Wasser, auch leicht in Weingeist und Chloroform, schwierig in Äther und Benzol löslich. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren färbt es sich zuerst gelb und scheidet dann ein ähnliches Harz wie das Colchicin ab. Mit den Alkalibasen geht es nicht-krystallisationsfähige Verbindungen ein, aus deren Lösungen es durch Salze der Erden und der meisten Schwermetalle, mit diesen verbunden, in Form von in Wasser schwer oder nicht löslichen Niederschlägen abgeschieden wird. Obgleich die Säurenatur des Colchiceins unverkennbar ist, so giebt es doch mit Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Goldchlorid, Gerbsäure, Pikrinsäure Niederschläge, ähnlich wie die Alkaloide.

Reaktionen. Diese müssen auf das Gemisch aus Colchicin und Colchicein bezogen werden. — Jod-Jodkalium erzeugt einen kermesfarbenen, — Phosphormolybdänsäure einen orangegelben, in Ammoniak mit schwach bläulicher Farbe löslichen, — Kaliumbichromat anfangs keinen, in nicht zu verdünnten Lösungen einen erst mit der Zeit zum Vorschein kommenden, — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid in verdünnten Lösungen keinen, in der (z. B. mit verdünnter Schwefelsäure) sauer gemachten Lösung einen starken, flockigen, gelben, — Goldchlorid in konzentrierten Lösungen einen weisslichen, gelben, in verdünnten Lösungen erst später eintretenden, nach längerem Stehen regulinisches Gold abscheidenden Niederschlag. — Mercurichlorid giebt nur in der konzentrierten, neutralen oder säurefreien Lösung einen weissen, im Überschuss der Mercurichloridlösung, sowie auch in Weingeist löslichen Niederschlag. — Platinchlorid bildet nur in der konzentrierten Lösung allmählich eine Abscheidung. — Pikrinsäure erzeugt nur in der mit Schwefelsäure sauer gemachten Lösung einen starken, gelben Niederschlag, welcher sich nach kurzer Zeit zu dichteren Flocken zusammenballt. — Chlorwasser bewirkt einen gelben, in Ammoniak orangefarben löslichen Niederschlag, — Gerbsäure in der neutralen oder schwach sauren Lösung einen weisslichen käsigen, in kalter verdünnter Schwefelsäure fast unlöslichen, in verdünnter Essigsäure aber löslichen Niederschlag. — Die Hydroxyde und Karbonate der fixen Alkalien bewirken nur in konzentrierten Lösungen Fällungen, erstere veranlassen aber eine teilweise Zersetzung. — Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, — konzentr. Salpetersäure (35—40proz.) mit violetter, eine noch stärkere (salpetrigsäurefreie) Salpetersäure\*) mit intensiv-blauvioletter Farbe, welche allmählich

\*) In Ermangelung einer solchen gelingt die Reaktion auch als Zonenreaktion, wenn man die salpetersaure Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure

in Braungrün, Braun und endlich in Gelb übergeht\*). — Wird die fast farblose oder gelblich gefärbte Lösung der Alkaloide, mit gepulvertem Braunstein und etwas verdünnter Schwefelsäure mehrmals durchschüttelt, einen halben Tag beiseite gestellt, so erhält man ein intensiv gelbgefärbtes Filtrat, welches mit Phosphormolybdänat einen gelben Niederschlag giebt, der sich auf Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit zum Teil mit gesättigt blauer Farbe löst. — Aus der alkalischen und sauren wässrigen Lösung lassen sich diese Alkaloide durch Ausschütteln mit Äther (nicht vollkommen), Chloroform, Benzol, Amylalkohol ausziehen, nicht aber mit Petroläther (Digitalin verhält sich ähnlich). — Ein neues Reagens ist Phenol- oder Carbonsäurewasser\*\*), welches, zu der säurefreien oder doch nur schwach sauren Colchicumalkaloidlösung getropft, eine starke weisse Trübung hervorbringt.

Nikotin erzeugt in seiner säurefreien Lösung mit Phenolwasser eine ähnliche Trübung, Coniin unter gleichen Umständen eine geringe Trübung, bei beiden Alkaloiden bleibt jedoch die Fällung bei Gegenwart von freier Säure aus. Digitalin giebt nur in einer schwach sauren (schwefelsauren) Lösung mit Phenolwasser eine weisse Trübung.

**Colchicum** oder **Herbstzeitlose** (*Colchicum autumnale* L.). Die arzneiliche und giftige Wirkung dieser Pflanze ist durch den Gehalt an Colchicin und Colchicein bedingt. Eine für erwachsene Menschen letale Dosis dieser beiden Substanzen lässt sich zu 0,04 g, die der frischen Colchicumzwiebel zu 10,0 g, die der frischen Samen zu 5,0, des trocknen Samens zu 3,8 g annehmen. Als Arzneimittel kommen ein weiniger und ein alkoholischer Auszug der Zeitlosensamen und mitunter der Zwiebel als *Vinum* oder *Tinctura Colchici seminis* oder *bulbi* zur Anwendung. 10 Teile dieser Flüssigkeiten entsprechen circa 1 Teil der Samen. Symptome der Vergiftung mit Colchicum sind: brennender Schmerz im Munde, Durst, Zusammenschnüren des Schlundes, übermässiges Erbrechen und Abführen schleimig-blutiger Massen unter heftigen Schmerzen in Magen und Unterleib, Hinfälligkeit, Krampf in den Extremitäten, Schwäche, Blässe des Gesichts, eingefallene Augen, Atembeschwerden, kleiner, langsamer Puls, Delirien, selten Konvulsionen. In 12—36 Stunden, nach einer kleinen Vergiftungsdose selbst erst nach 2—3 Tagen kann der Tod erfolgen. Gegengift sind Jodwasser (0,2 Jod, 0,6 Jodkalium, 400,0 Wasser), Gerbstoffsubstanzen, Opium etc. — Der Leichenbe-

unterschichtet, was einer lokalen Konzentration der Salpetersäure an der Berührungsstelle gleichkommt.

\*) Übergiesst man die Chloroformlösung mit ca. 40proz. Salpetersäure, so färbt sich letztere nach einiger Zeit schön violettrot, welche Farbe allmählich in die Chloroformschicht übertritt.

\*\*) Phenolwasser stellt man durch Schütteln von 6 Teilen reinem Phenol mit 100 Teilen kaltem Wasser und nachherige Filtration dar.



fund ergibt als Folge einer Gastroenteritis eine Entzündung der Schleimhäute der Verdauungswege (und zwar sind diese gewöhnlich sehr mürbe und rot), einen hyperämischen Zustand der Leber, Nieren, des Gehirns und Rückenmarks, rechtes Herz mit dickem schwarzen Blut gefüllt, rosenrotes Muskelfleisch und zurückgehaltene Fäulnis, eiweisshaltigen Harn. — Vergiftungsursachen waren meist zufällige, indem Kinder oder unerfahrene Personen Samen oder Zwiebeln (Bulbodium) zerkaute und verschluckten. Viele französische und englische antirheumatische Geheimmittel enthalten Colchicum\*) und es sind auch durch den Gebrauch dieser Mittel tödliche Vergiftungen vorgekommen und konstatiert. In letzter Zeit ist Colchicum öfter Gegenstand des chemischen Nachweises gewesen, indem es in betrügerischer Weise dem Biere zugesetzt worden ist, um demselben betäubende Eigenschaften zu erteilen.



Fig. 161.  
Colchicumsamen.  
b) Höhen-Durchschnitt, 3fache  
Lin.-Vergr.

Der Nachweis der Alkaloide, Colchicin und Colchicein, ist in dem Mageninhalt, dem Erbrochenen und den Fäces, auch in den Nieren zu versuchen. Erfolgte der Tod nach einem Tage, so dürfte das Gift kaum in den Contentis nachweisbar sein. Das Untersuchungsobjekt, wenn flüssig im Wasserbade auf ein geringes Volum eingeeengt, wird mit präpariertem Bleioxyd gemischt einen Tag bei mittlerer Temperatur beiseite gestellt, bei gelinder Wärme eingetrocknet und mit Weingeist extrahiert, der Auszug bei sehr gelinder Wärme, zur Beseitigung des Weingeistes, auf ein geringes Volum gebracht und in kaltem Wasser aufgenommen.

Das wässrige Filtrat wird, mit wenig Natriumkarbonat alkalisch gemacht, mit Chloroform oder Benzol ausgeschüttelt. Die Salpetersäurereaktion ist hier besonders zu berücksichtigen. Im übrigen wirkt die wässrige Lösung des Rückstandes aus der Chloroformlösung in der Siedehitze schwach reduzierend auf kalische Kupferlösung und ammoniakalische Silbernitratlösung.

Die Zwiebel des Colchicum ist von umgekehrter Birnform, innen dicht, weiss, fleischig, saftreich; sie besteht nicht aus trennbaren Zwiebeln, sondern ist ein sogenannter *bulbotuber*, der auf dem Querschnitte konzentrische Ringe aufweist. Zerschnitten hat sie einen rettig-ähnlichen, scharfen Geruch. Der Geschmack scheint nur anfangs süsslich und wird hinterher widrig bitter und scharf. Die Colchicumsamen sind hirsekorngross (1—2 mm lang), rundlich, dunkelbraun, feingrubig, punktiert, matt, etwas runzelig, aussen, wenn sie frisch sind, schmierig und klebrig. Das Eiweiss ist sehr hart, hornartig, grau, eine scheinbar strahlige Masse darstellend, welche am abgerundeten Teile des Samens einen sehr kleinen Embryo einschliesst. Ein Geruch ist kaum wahrzunehmen, der Geschmack ist aber widrig und bitter. Vergleiche Fig. 161.

\*) Z. B. *Eau antigoutteux* d'Husson, Wilson's drops, Lartigue's Pillen.

**Solanin**,  $C_{86}H_{69}NO_{32}$  oder  $C_{43}H_{69}NO_{16}$  (Kraut), ist ein giftiges Alkaloid, welches mehreren Arten der Familie der Solaneen eigen ist. In reichlichster Menge findet es sich in den bei Lichtabschluss anwachsenden, farblosen Keimen der Kartoffelknolle, dann in den Schalen der sogenannten unreifen Kartoffelknollen, im frischen Kraut, in den Beeren der Kartoffel und des schwarzen Nachtschattens (*Solanum nigrum*), auch in den Früchten von *Solanum mammosum* und *verbascifolium*, selbst in mehreren Teilen des grünen Bittersüß (*Solanum Dulcamara*). Aus Weingeist krystallisiert, bildet es mikroskopisch kleine, glänzende, weisse, vierseitige Prismen, es ist jedoch auch amorph und bildet beim schnellen Abkühlen seiner weingeistigen Lösung oder beim Ausfällen seiner Salzlösungen durch ätzende Alkalien und Ammoniak eine gallertähnliche Masse, welche beim Austrocknen zu einer hornartigen Substanz zusammentrocknet. Das krystallisierte Solanin schmilzt bei circa  $230^{\circ}$ , sublimiert zum Teil und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse. Seine weingeistige Lösung schmeckt bitter und brennend, die Reaktion ist eine schwach alkalische. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in 8000 Teilen kochendem Wasser (Desfosses), in 500 Teilen kaltem und 150 Teilen heissem Weingeist von 90 Prozent, noch leichter löslich in Amylalkohol, schwer löslich in Äther (4000 Teilen) und Benzol. Beim raschen Erhitzen in einem Glasrohr wird Solanin unter Ausstossung von, nach verbrennendem Zucker riechenden, Dämpfen zersetzt, und es sammelt sich ein krystallinisches Sublimat (Solanidin) im kälteren Teile des Glasrohres. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit russender Flamme unter Hinterlassung von poröser, leicht verbrennlicher Kohle.

Die weingeistigen und amyalkoholischen Solaninlösungen erstarren oft gallertartig; selbst im Verhältnis von 1 : 2000 findet dies noch in dem Masse statt, dass das die Lösung enthaltende Gefäss nach dem Erkalten beliebig umgedreht werden kann, ohne dass ein Tropfen davon ausfließt. Es ist dies ein spezifisches Verhalten des Solanins, wodurch es sich von allen übrigen giftigen Alkaloiden unterscheidet. — Mit den Säuren bildet es neutrale und saure Salze, welche leichtlöslich sind in Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Äther. Die Lösungen derselben hinterlassen beim Eintrocknen gallertartige oder amorphe Massen und die verdünnten wässrigen Lösungen zersetzen sich an der Luft und beim Erwärmen allmählich, unter Abscheidung von Solaninphosphat, durch Fällung einer Solaninsalzlösung mit Natriumphosphat erzeugt, bildet ausnahmsweise ein krystallinisches und sehr schwerlösliches Pulver.

Hinsichtlich seiner chemischen Konstitution ist das Solanin als Glykosid erkannt worden. Es spaltet sich sehr leicht, selbst durch die Einwirkung von verdünnten Säuren, in Zucker und Solanidin, was für den Nachweis des Solanins insofern von Wichtigkeit ist, als man sich

jederzeit darüber Rechenschaft geben muss, ob nicht schon eine Spaltung stattgefunden haben kann.

Reaktionen auf Solanin. — Jod-Jodkalium bewirkt in einer neutralen oder sauren Solaninlösung keine Fällung, gewöhnlich nur eine dunklere Färbung. — Phosphormolybdänsäure erzeugt eine citronengelbe, pulverige, in einem starken Ammoniaküberschuss farblos lösliche Fällung. — Kaliumbichromat, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Platinchlorid, Goldchlorid, Mercurichlorid, bewirken in verdünnten Solaninlösungen keine Trübungen, noch Fällungen. — Kaliumwismutjodid giebt in nicht zu verdünnten Lösungen eine orangegelbe Trübung und Fällung, — Gerbsäure in nicht zu verdünnten und nur schwach sauren Lösungen eine weisse Trübung, welche durch den geringsten Überschuss Gerbsäurelösung wieder gelöst wird, aber auf Zusatz von einem starken Überschuss verdünnter Schwefelsäure wieder zum Vorschein kommt und sich in einen weissen Niederschlag verwandelt. In stark mineral-sauren Solaninlösungen entsteht daher durch Gerbsäure sofort eine Fällung. (Unterschied von Morphin). — Pikrinsäure bewirkt in verdünnten und nur schwach sauren Lösungen kaum, dagegen in Lösungen, welche mit einem starken Überschuss verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt sind, einen gelben, allmählich stärker werdenden Niederschlag. — Wird die stark schwefelsaure Lösung des Solanins mit gepulvertem Braunstein mehrere Stunden maceriert, so erhält man ein farbloses Filtrat, dessen Niederschlag durch Phosphormolybdänsäure sich mit überschüssigem Ammoniak blau färbt. — Ätzalkalien, Ätzkalk, Ammoniak und die Alkalikarbonate scheiden es gallertartig aus seinen Salzverbindungen aus. Mit Ätzkalilösung gekocht, wird es nicht zersetzt, es reduziert auch nicht kalische Kupferlösung, dagegen soll es in der Wärme aus Silber- und Goldlösungen Metall abscheiden. — In der Wärme wird es von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, auch von Oxalsäure, in Solanidin und Zucker gespalten. — In Salzsäure gelöst setzt es sich in Solanicin um. — Konzentrierte Schwefelsäure löst das Solanin mit rotgelber, später in Braun übergehender Farbe. — Die frischbereitete Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird (nach Dragendorff) auf Zusatz von Natriummolybdanat zuerst kirschrot, dann rotbraun, gelb und grüngelb, unter Abscheidung schwarzer Flocken, auf Zusatz von Kaliumchromat vorübergehend hellblau, in Grün übergehend, durch Bromdämpfe braun. — Salpetersäure von 35–40 Prozent löst das Solanin anfangs farblos, die Lösung färbt sich aber später am Rande blau.

Das Solanidin ( $C_{30}H_{39}NO_2$  oder  $C_{25}H_{39}NO$ ) krystallisiert in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei  $200^{\circ}$  und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Es ist selbst in kochendem Wasser schwierig löslich, leicht in heissem Weingeist und auch in Äther und Benzol löslich. Die weingeistige Lösung schmeckt herb und bitter. Seine Salze krystallisieren gut, sind aber meist in Wasser schwer löslich, es ist

überhaupt eine stärkere Base als Solanin. Konzentrierte Schwefelsäure löst es unter Zersetzung in Solanicin und modifiziertes Solanidin mit dunkelroter Farbe. Die Alkalien fällen es als gallertartige Masse.

Den alkalischen Flüssigkeiten wird nach Dragendorff das Solanin durch Ausschütteln mit heissem Amylalkohol entzogen.

Vergiftung durch Solanin-haltige Teile der Nachtschattengewächse. Vergiftungen dieser Art kommen häufig vor bei Kindern infolge des Genusses der Beeren von *Solanum nigrum* und *S. Dulcamara*, bei Erwachsenen durch den Genuss von Kartoffelbrei aus ungenügend von den weissen Keimen und Schalen befreiten Kartoffeln. Ferner haben Vergiftungen mit grünen oder sogenannten unreifen Kartoffeln, welche gekocht mit ihrer zarten Schale zugleich genossen wurden, stattgefunden, jedoch ohne tödlichen Ausgang. Vergiftungen der Haus- und Nutztiere durch das Füttern derselben im Frühjahr mit den ausgewachsenen und ungenügend von den weissen Keimen befreiten Kartoffeln sind nicht selten. Das wirkende Prinzip in den giftigen Teilen der Nachtschattengewächse ist das Solanin, welches den scharfnarkotischen Giften zugezählt wird und den Tod, wie Coniin und Nikotin, durch Lähmung der Respirationsorgane herbeiführt. Vergiftungssymptome sind Schwere im Kopf, Kopfschmerz, Schwindel, Kratzen im Halse, beschwerliches Atmen, Erbrechen, erhöhte Pulsfrequenz, Mattigkeit, erhöhte Empfindlichkeit gegen äussere Einwirkungen auf Auge, Gehör und Gefühl, Somnolenz, Krämpfe, Konvulsionen. — Der Leichenbefund gleicht demjenigen nach einer Bilsenkrautvergiftung. Als Gegengifte sind Gerbstoffsubstanzen, Kaffee, Brechmittel angegeben. Untersuchungsobjekte sind Erbrochenes und der Inhalt des Magens und Darmtractus. Das Verfahren, das Solanin daraus auszuziehen und zu sammeln, gleicht dem unter „Bilsenkraut“ angegebenen, mit der Abweichung, die alkalische Flüssigkeit durch Amylalkohol auszuschütteln, da das Solanin weder aus der sauren, noch aus der alkalischen Flüssigkeit in Chloroform, Benzol, Petroläther übergeht.

**Physostigmin**, Eserin,  $C_{30}H_{21}N_3O_4$  oder  $C_{15}H_{21}N_3O_2$ , ein Alkaloid aus den Samen des *Physostigma venenosum* Balf., oder Calabarbohne. Es bildet entweder eine farblose, amorphe, einem eingetrockneten Firnis ähnliche Substanz oder krystallinische Krusten oder glänzende, rhombische Blättchen, je nach der Art der Abscheidung. Es ist geschmacklos, schwer in Wasser, leicht in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff löslich. — Es neutralisiert die Säuren vollständig und bildet damit geschmacklose Salze. — Bei einer Wärme von  $100^{\circ}$  und darüber, in saurer Lösung auch schon bei längerem Stehen verändert es sich, wird rötlich und löst sich in Säuren mit roter Farbe, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure, Natriumthiosulfat, Tierkohle wiederum beseitigt werden kann. Aus der ätheri-

sehen Lösung wird das Physostigmin durch Tierkohle nahezu vollständig absorbiert. Es bewirkt Verkleinerung oder Verengung der Pupille.

Reaktionen auf Physostigmin. — Jod-Jodkalium erzeugt einen kermesfarbenen, — Phosphormolybdänsäure einen gelblichen, durch überschüssiges Ammoniak dunkelblau werdenden Niederschlag. — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid bewirken weisse Fällungen, — Pikrinsäure erzeugt in mit Schwefelsäure angesauerter Lösung einen gelben, — Gerbsäure in neutraler oder in einer mit grossem Überschuss von Salzsäure versetzten Lösung einen weiss-graugelblichen, — Mercurichlorid einen allmählich eintretenden, rötlich weissen, — Goldchlorid einen bläulichen oder rotbläulichen, bald metallisches Gold abscheidenden Niederschlag. — Silbernitrat erzeugt einen starken, weissen, in der Wärme löslichen, beim Erkalten mit bräunlicher Farbe wieder erscheinenden Niederschlag. — Wird die mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure sauer gemachte Lösung mit natürlichem gepulvertem Manganhyperoxyd geschüttelt und eine Stunde beiseite gestellt, so erhält man ein schön rotes Filtrat, welches, zu einer Mischung aus Kaliumquecksilberjodidlösung und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit gesetzt, keine Fällung verursacht (Unterschied vom Morphin), aber mit Silbernitrat und überschüssigem Ammoniak gekocht, metallisches Silber abscheidet. — Chlorkalklösung, vorsichtig zugesetzt, färbt anfangs intensiv rot, ein weiterer Zusatz bleicht wiederum. — Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber, in Olivengrün übergehender Farbe, — konzentrierte Salpetersäure mit gelber Farbe. — Die Alkalien, auch die Alkalikarbonate fällen das Physostigmin, welches durch Ausschütteln mit Äther aufgenommen wird. Freies Ammoniak wirkt lösend. — Hauptreaktion ist die Pupillen-verengende Wirkung.

Es ist ein giftiges Alkaloid. — Vergiftungsdosen sind 0,02 bis 0,04 g. Vergiftungssymptome sind: Schwere im Kopf, Kontraktion der Pupille, Undeutlichsehen kleiner Schrift, Übelkeit, Schwindel, Muskelschwäche, konvulsivische Bewegungen, verlangsamte Herzbewegung, Tod. — Der Leichenbefund ergibt blutleere Lungen, schlaffes Herz mit schwarzem Blute. — Gegengift sind gerbstoffhaltige Substanzen, Opium, Strychnin.

Von den Salzen des Physostigmins ist in den Arzneischatz aufgenommen:

Physostigminsalicylat, *Physostigminum* oder *Eserinum salicylicum*,  $C_{30}H_{21}N_3O_4 \cdot C_{14}H_9O_6$  oder  $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_6O_3$ . Es bildet farblose oder etwas gelblich gefärbte, in 150 Teilen Wasser, sowie in 12 Teilen Weingeist lösliche Krystalle. Das trockene Salz ist ziemlich lichtbeständig, während sich die wässrige und weingeistige Lösung am Lichte schon in wenigen Stunden rot färben.

Als Identitätsreaktionen giebt das Präparat mit Ferrichlorid die für Salicylsäure charakteristische Färbung, sowie mit Jod eine Trübung.

Als Einzelgabe für den innerlichen Gebrauch wurde 1 mg, als Tagesgabe das Dreifache normiert.

**Calabarbohne**, Gottesgerichtsbohne, ist der Same von *Physostigma venenosum* Balf., einer Papilionacee des tropischen Westafrikas. Dieser Same ist seit einigen Jahren in den Handel gekommen und das daraus bereitete Extrakt wird als Medikament, infolge seiner pupillenverengenden Wirkung, angewendet. Die Samen sind länglich nierenförmig (bohnenförmig), etwas flachgedrückt, 3—4 cm lang, bis 2 cm breit und 11 mm dick. Eine schwärzlichbraune, wenig glänzende, körnigraube Schale umschliesst die harten, gelblichweissen, etwas spröden Cotyledonen, welche zum Teil der Schale fest ansitzen. Es sind dadurch Vergiftungen vorgekommen, dass beim Verladen Samen zerstreut wurden, welche Kinder fanden und assen.

Ausser dem oben beschriebenen Physostigmin haben Harnack und Witkorsky in der Calabarbohne noch ein weiteres Alkaloid nachgewiesen, das eine dem Strychnin ähnliche Wirkung äussert und Calabarin genannt wurde. Es unterscheidet sich von dem Physostigmin durch seine Unlöslichkeit in absolutem Äther.

Bei einer Vergiftung sind Erbrochenes und Contenta auf Formelemente der Cotyledonen zu untersuchen. Die Extraktion des Giftes geschieht durch Weingeist, welcher nur schwach mit Essigsäure angesäuert ist, bei geringer Digestionswärme. Der Weingeistauszug wird im Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingedampft, mit Bleizucker versetzt, nach einigen Stunden mit Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat vorsichtig durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure von gelöstem Blei befreit und teils zu Physostigminreaktionen benutzt, teils mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt.

**Chinin**,  $C_{20}H_{24}N_2O_4$  oder  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  (*Chininum*), ist ein nicht giftiges, sehr bitter schmeckendes Alkaloid, welches an Chinasäure und Chinagerbsäure gebunden, in Begleitung von Cinchonin und verhältnismässig kleinen Mengen Chinidin und Cinchonidin nur allein in den echten Chinarinden vorkommt und deren therapeutischen und Handelswert bedingt. Es bildet, aus seiner Salzlösung durch Alkali ausgefällt und an der Luft getrocknet, eine farblose, amorphe, leichte und lockere Substanz, welche 6 Äq. Wasser gebunden enthält, dieses Wasser aber durch Austrocknen zum Teil und bei einer Wärme bis zu 130° völlig verliert. Das ausgetrocknete wasserfreie Chinin erfordert 1800 Teile Wasser von 15°, 1700 Teile Wasser von 17,5°, 1650 Teile Wasser von 20° und fast 900 Teile Wasser von 100° zur Lösung. In wässrigen Alkalilösungen ist es weniger löslich, in Natronlauge am wenigsten, in Ammoniakflüssigkeit aber bedeutend löslich. 2200 Teile Kalkwasser lösen (nach Calvert) 1 Teil Chinin. Viele Alkalisalze befördern die Löslichkeit in Wasser. In Weingeist ist es sehr leicht löslich; von

absolutem Äther, Chloroform und Amylalkohol erfordert es ungefähr 50 Teile, von weingeisthaltigem Äther oder Chloroform weniger. Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Glycerin lösen es nicht schwer, das amorphe leichter als das krystallisierte. Diese Lösungsverhältnisse sind nur annähernde und haben auf entwässertes Chinin Bezug. Das amorphe oder frisch gefällte Chinin bedarf im allgemeinen nur  $\frac{2}{3}$  der Mengen der erwähnten Lösungsmittel. Beim Verdunsten der Benzol- und Petrolätherlösung sowie derjenigen in Weingeist und Äther hinterbleibt das Chinin in krystallinischer Form und zwar wasserfrei.

Chinin ist eine starke Base und neutralisiert die Säuren vollständig. Mit einigen Säuren vermag es neutrale und saure Salze zu bilden, von denen die ersteren meist in Wasser schwer, in Weingeist aber leichtlöslich sind. Die sauren Chininsalze sind fast alle leichtlöslich in Wasser. Chininsalzlösungen sind linksdrehend. — Die wässrigen Chininsalzlösungen fluorescieren, am stärksten die schwefelsaure Lösung, selbst wenn dieselbe sehr verdünnt ist. Diese Fluorescenz ist ein Erkennungsmittel des Chinins, jedoch fluorescieren auch die schwefelsauren Lösungen von Chinidin.

Reaktionen auf Chinin. — Jod-Jodkalium erzeugt einen rotbraunen, — Phosphormolybdänsäure einen weissgelblichen amorphen Niederschlag, welcher, mit einem Ammoniaküberschuss versetzt, eine farblose Flüssigkeit giebt, in der sich ein weisslicher Niederschlag absetzt. — Kaliumbichromat bewirkt in sauren Lösungen keinen oder einen alsbald wieder verschwindenden, in neutralen Lösungen dagegen einen gelben Niederschlag oder eine solche Trübung, welche auf Zusatz der geringsten Menge freier Schwefelsäure, sofort verschwindet. — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid erzeugen einen weissen flockigen, — Goldchlorid einen citronengelben, — Mercurichlorid (nur in der neutralen, nicht zu verdünnten Lösung) einen weissen, — Platinchlorid einen weissgelben, — Pikrinsäure einen gelben, — Gerbsäure einen gelblichweissen, in kalter verdünnter Schwefelsäure wenig löslichen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. — Konzentrierte Schwefelsäure löst Chinin farblos, ebenso konzentrierte Salpetersäure. — Wird eine Chininsalzlösung zuerst mit Chlorwasser, hierauf mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, so scheiden grüne Flocken aus, welche sich in einem Ammoniaküberschuss mit smaragdgrüner Farbe lösen. Diese Lösung nimmt eine hellblaue Farbe an, wenn man sie genau mit einer Säure neutral macht, wird aber violett oder rot beim Übersättigen mit der Säure und wiederum grün durch einen Ammoniaküberschuss. Diese grüne, ammoniakalische Lösung verändert sich auf Zusatz einer Lösung des roten Kaliumferricyanids in Rot. Diese letztere Reaktion fällt (nach Duflos) eleganter aus, wenn man die Chininlösung in Chlorwasser zunächst mit wenig der roten Kaliumferricyanidlösung und alsdann mit Ammoniakflüssigkeit versetzt (Thalleoëchinreaction). — Überjodsäure wird von Chinin in saurer

Lösung in der Wärme unter Abscheidung von Jod reduziert. — Ammoniak, die fixen Ätzalkalien und die fixen Alkalimonokarbonate fallen sofort das Chinin als pulverigen oder flockigen weissen Niederschlag; so auch die Alkalibikarbonate, jedoch in verdünnten Lösungen nur nach und nach (Unterschied von Strychnin, Brucin und Morphin). Ein Überschuss von Ammoniak löst Chinin. 10 Volumteile einer bei mittlerer Temperatur gesättigten wässrigen Lösung des basischen Chininsulfats mit 14 Volumteilen 10proz. Ammoniakflüssigkeit gemischt, geben eine klare Flüssigkeit (G. Kerner). Aus den Lösungen des Chinins scheidet Kaliumpentasulfid einen roten, terpeninartig aussehenden Niederschlag ab. Kaliumcyanid färbt Chininlösungen rot. — Behufs Sammlung des Chinins (und der anderen Chinaalkaloide) aus alkalischer (ammoniakalischer) Flüssigkeit kann man mit Amylalkohol ausschütteln, welcher die frisch abgeschiedenen Chinaalkaloide am leichtesten und reichlichsten löst. Mit Chloroform lässt sich dasselbe Resultat erreichen. Äther löst beim Ausschütteln nur Chinin und Chinidin, Petroläther vorzugsweise das Chinin.

Das Chinin wägt man am genauesten als Pikrinat, indem man das durch Ätznatron oder Ätzkali abgeschiedene Chininhydrat im Filtrum sammelt, mit wenig Wasser auswäscht und trocknet, dem Filtrat aber den etwaigen Chininrest mittelst Chloroforms oder Petroläthers durch Ausschütteln entzieht. Das in dieser Art gesammelte Chinin wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, aus dieser etwas sauren Lösung mit einem Überschuss gesättigter Pikrinsäurelösung\*) ausgefällt, im tarierten Filter gesammelt und mit wenig Wasser oder nur soweit ausgewaschen, bis das Ablaufende mit Barytsalzlösung aufhört, eine Reaktion zu geben. Der bei sehr gelinder Wärme getrocknete oder im Wasserbade geschmolzene Niederschlag wird gewogen und ergiebt mit 0,4241 multipliziert die Menge anhydrischen Chinins, mit 0,49477 multipliziert die Menge Chininhydrat, mit 0,5707 multipliziert die Menge des basischen Chininsulfats.

Seit neuerer Zeit hat man auch das optische Verhalten der Chinaalkaloide zu ihrer Identifizierung verwendet und sogar darauf eine quantitative Bestimmungsmethode gegründet, die den Vorteil hat, dass sie sich rasch ausführen lässt und dabei für die Praxis sehr brauchbare Resultate liefert. Zur Ausführung dieser Bestimmung eignet sich besonders der von Dr. Steeg Reuter in Homburg v. d. H. unter dem Namen „optischer Weinprüfungsapparat“ in den Handel gebrachte äusserst handliche Polarisationsapparat. Dem Apparate ist eine kurze Anleitung und eine Tabelle beigegeben, die sich auf Beobachtungen gründen,

\*) Gesättigte Pikrinsäurelösung bereitet man in der Weise, dass man in ein Gefäss mit z. B. 100 g Wasser von mittlerer Temperatur ca. 3 g Pikrinsäure schüttet und während einer Stunde einige Male umschüttelt. Die Lösung lässt sich leicht von den ungelösten Krystallen dekantieren.



welche von Rozsnyay in Arad (Ungarn) mittels einer 200 mm langen Untersuchungsrohre ausgeführt worden sind.

Zur Prüfung der Chinaalkaloide stellt man sich zweckmässig Controllösungen der einzelnen chemisch reinen Alkaloidsalze her, indem man je 1 g des betreffenden Sulfates in 20 ccm destillierten Wassers unter Zuhilfenahme von 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auflöst. Von diesen Lösungen wird die Polarisationssebene abgelenkt wie folgt:

I. Chininlösung	22° links
II. Chinidin (Conchinin Hesse)	31° rechts
III. Cinchonidin	14° links
IV. Cinchonin	25° rechts.

Eine in dem obigen Verhältnis bereitete Lösung eines Chinaalkaloides, die diese Ablenkung nicht zeigt, ist nicht rein, sondern vermutlich enthält dieselbe verschiedene Alkaloide gemischt.

In der Praxis handelt es sich meistens nur um die Ermittlung eines Conchinin(Chinidin)-gehaltes im Chininsulfat oder um eine solche von Cinchonidinsulfat im Conchininsulfat, da anderweitige Verunreinigungen sich durch einfache chemische Reaktionen mit Leichtigkeit konstatieren lassen.

Ergibt z. B. ein zur Prüfung vorliegendes Chininsulfat in dem oben angegebenen Lösungsverhältnisse bei der Beobachtung im Polarisationsapparate statt 22° links nur eine Drehung von 20,94°, so enthält das Präparat etwa 2 Proz. Conchinin(Chinidin)-sulfat, wie aus folgender Berechnung hervorgeht:

$$\begin{array}{r} 0,98 \text{ g Chininsulfat} \quad \text{dreht} \quad 0,98 \times 22 = 21,56^{\circ} \text{ l.} \\ 0,02 \text{ g Conchininsulfat} \quad \text{„} \quad 0,02 \times 31 = 0,62^{\circ} \text{ r.} \\ \text{(Chinidin)} \end{array}$$

$$\text{Differenz} = 20,94^{\circ} \text{ l.}$$

Ein Gemisch von 5 Teilen Conchinin(Chinidin)-sulfat mit 95 Teilen Chininsulfat ergibt folgende Drehung:

$$\begin{array}{r} 0,95 \times 22 \text{ l.} = 20,90^{\circ} \text{ l.} \\ 0,05 \times 31 \text{ r.} = 1,55^{\circ} \text{ r.} \end{array}$$

$$\text{Differenz } 19,35^{\circ} \text{ l.}$$

Ebenso ist ein Conchinin(Chinidin)-sulfat, das die Polarisationssebene statt 31° nur 30,2° nach rechts dreht, mit circa 2 Proz. Cinchonidinsulfat verunreinigt, denn:

$$\begin{array}{r} 0,98 \times 31 \text{ r.} = 30,48^{\circ} \text{ r.} \\ 0,02 \times 14 \text{ l.} = 0,28^{\circ} \text{ l.} \end{array}$$

$$\text{Differenz } 30,20^{\circ}$$

**Chininsalze des Handels.** Das in grösster Menge im Handel vorkommende Chininsalz ist das basische Sulfat, das officinelle *Chinum sulfuricum* ( $C_{40}H_{24}N_2O_4 \cdot HOSO_3 + 7HO$  oder  $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$ ). Es bildet leichte, sehr weisse, zarte, seidenglänzende, biegsame,

locker übereinandergehäufte Nadeln oder, wenn etwas verwittert, ein sehr weisses, lockeres, krystallinisches Pulver, löslich in 800 Teile kaltem Wasser, auf Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure überaus leichtlöslich in Wasser und damit eine bläulich schillernde Flüssigkeit gebend. Dieser bläuliche Schiller (Fluorescenz) erhält sich auch in der mit sehr vielem Wasser verdünnten Lösung.

Verfälschungen und Verunreinigungen können sein: 1. Gips oder vielmehr dem Chininsulfat ähnlich krystallisiertes Calciumsulfat, Natriumsulfat, Borsäuresalze, Ammoniumoxalat etc. Diese Substanzen bleiben ungelöst, wenn man 0,5 g des Chininsulfats in 20 *ccm* absolutem Weingeist löst. Gelinde Wärme kann hierbei angewendet werden. Ein Teil dieser Substanzen ist fix und bleibt daher beim Verkohlen und Verbrennen einer Probe des Chininsalzes auf Platinblech als unverbrennlicher Rückstand. Bei den billigen Chininpreisen der Jetztzeit dürfte eine absichtliche Beimengung dieser Mineralsubstanzen wohl kaum mehr vorkommen. — 2. Ähnlich verhält es sich mit den vielleicht früher einmal vorgekommenen Zusätzen von festen Fettsäuren, z. B. Stearinsäure, Margarinsäure, oder deren Salzen, Magnesia oder Kalkerde. Man löst zu deren Nachweis 0,5 g des Chininsalzes in einem Gemisch von 5 g Wasser und 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung muss vollständig und klar und bläulich schillernd sein. Eine an der Oberfläche der Lösung sich ansammelnde, beim Erwärmen schmelzende und ölige Tropfen bildende Abscheidung ist eine Fettsäure. — 3. Rohrzucker, Salicin und andere Bitterstoffe. Man übergiesst 0,2 g des Chininsalzes mit reiner, farbloser, konzentrierter Schwefelsäure und rührt mit einem Glasstäbchen um. Es erfolgt bei reinem Chininsalz eine farblose Lösung, welche selbst durch Eintauchen des Reagierglases in warmes Wasser keine Färbung annimmt. Bei Gegenwart von Salicin, Phloridzin und einigen anderen Bitterstoffen nimmt die Lösung eine rote Farbe an, bei Gegenwart von Zucker schwärzt sie sich. Auch diese, sowie die nächstfolgende Verfälschung haben mehr nur geschichtliches Interesse. — 4. Traubenzucker, Milchzucker. Die mit Ätzkali alkalisch gemachte Chininsalzlösung reduziert, auch bis auf 80° C erwärmt, kalische Kupferlösung nicht. Dies geschieht bei Gegenwart der erwähnten Zuckersubstanzen. — 5. Cinchoninsulfat. Dieses fehlt in Spuren auch dem besten Chininsulfat selten, und ist dann auch nur als eine unvermeidliche Verunreinigung, aus der Bereitung herrührend zu betrachten. Um mehr als eine Spur Chinchonin im Chininsulfat zu erkennen, verfährt man in folgender Weise: In einem Reagierglase übergiesst man in der angegebenen Reihenfolge 0,2 g Chininsulfat (oder ein anderes Chininsalz) mit 10 Tropfen Weingeist, 7 *ccm* (5 g) Äther von 0,725—0,728 spez. Gewicht und 4—5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Nach genügender Mischung giebt man 20 Tropfen Wasser und 20—25 Tropfen 10proz. Ammoniakflüssigkeit hinzu, schüttelt kräftig durcheinander und stellt eine Viertelstunde beiseite. Es bilden sich zwei klare Flüssigkeitsschichten,

wenn das Chininsalz frei von grösseren Spuren Cinchonin war; bei Gegenwart von Cinchonin lagert sich dieses in Gestalt eines weissen Staubes oder weissen Niederschlages auf der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten ab. Chinin ist nämlich im Äther löslich, Cinchonin nicht. Will man auch die letzte Spur Cinchoninsalz auf diese Art nachweisen, so sind für jene 10 Tropfen Weingeist 10 Tropfen Wasser zu nehmen. Die spezielle Prüfung auf Cinchonin kann unterbleiben, wenn man das folgende Verfahren einschlägt, welches auch von der Pharm. Germ. II zu Prüfung des Chininsulfats vorgeschrieben ist. Es ist die sogenannte „Kernersche Chininprobe“: — 6. Man übergiesst in einem Kölbchen wenigstens 1—2 g des Chininsulfats mit der zehnfachen Menge destilliertem Wasser von 15°, schüttelt kräftig durcheinander und lässt, das Schütteln bisweilen wiederholend, eine halbe Stunde stehen. Von dem Filtrat giebt man in einen Reagiercylinder 5 *cm* und dazu 7 *cm* 10proz. Ammoniakflüssigkeit und schüttelt kräftig durcheinander. Bei reinem Chininsulfat, das auch frei von Bisulfat ist, erhält man nach dem Durchschütteln eine klare Flüssigkeit, an deren Oberfläche sich auch keine weissen Ausscheidungen angesammelt haben. Sind nur unbedeutende Mengen obengenannter Alkaloide zugegen, so ist die Flüssigkeit zwei Minuten nach dem Durchschütteln entweder trübe oder an ihrer Oberfläche, oder an ihrem Grunde haben sich Ausscheidungen gebildet. Diese Probe ist sehr scharf und, da Spuren Cinchonin und Chinidin den Wert des Chininsulfats kaum beeinträchtigen, dahin aufzufassen, dass statt der klaren Flüssigkeit eine schwach opalisierende als Zeichen eines guten Chininsulfats Genüge leistet. Das Chinidin („Conchinin“ Hesse) ergibt sich auch bei der Probe oben unter 5, wenn man die beiden Flüssigkeitsschichten eine Stunde stehen lässt, indem sich dann bei Gegenwart von Chinidin innerhalb der Ätherschicht an der Gefässwandung oder zwischen den Flüssigkeitsschichten Ausscheidungen bilden. Chinidin steht in seinem therapeutischen Werte dem Chinin ziemlich nahe. — 7. Um Aricin, ein Alkaloid aus der falschen Chinarinde, speziell nachzuweisen, dekantiert man die unter 5 erhaltene Ätherschicht, lässt den Äther verdunsten und übergiesst den Rückstand mit einer Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., in welcher sich Aricin mit intensiv grüner Farbe löst. Das Aricin ist in Ammoniak nicht unlöslich und geringe Mengen werden daher bei der Ammoniakprobe unter 6 nicht aufgefunden. — 8. Feuchtigkeit oder Wasser. Wasser lässt sich dem Chininsulfat bis zu 10 Proz. zumischen, ohne dass diese Verfälschung in die Augen fällt oder sich durch das Gefühl zu erkennen giebt. Man legt eine thalerdicke Schicht des Chininsalzes auf eine Scheibe dünnen Fliesspapiers und drückt sie mit Kraft mittelst eines Pistills oder der unteren Fläche eines silbernen Löffels gegen die Papierfläche, welche bei Gegenwart freien Wassers nicht ermangelt wird, nass zu werden. Die Bestimmung des anhydrischen Chiningehaltes giebt in

dieser Hinsicht unzweifelhaften Aufschluss über den Wert des Chininsulfats.

Das Chininhydrochlorat (*Chininum hydrochloratum* oder besser *Hydrochloricum*) und andere Chininsalze kann man in ähnlicher Weise prüfen. In der Ammoniakprobe (sub 6) sind statt 8 *ccm* der 10proz. Ammoniakflüssigkeit 14 *ccm* zu nehmen.

Will man das Chininhydrochlorat auf einen Gehalt an fremden Chinaalkaloiden nach der Kernerschen Probe prüfen, so muss man dasselbe zunächst in Chininsulfat umwandeln. Die Deutsche Pharmakopoe lässt hier in sehr zweckmässiger Weise ein Gemisch des Präparats mit seinem halben Gewicht Natriumsulfat und der 10fachen Menge Wasser zur Trockene verdampfen und den Trockenrückstand durch eine vorgeschriebene Menge Alkohol auskochen. Nach Schlickums Beobachtungen findet jedoch bei der letzteren Prozedur eine Rückbildung in Chininhydrochlorat statt, woher es kommt, dass auch das beste Chininsulfat den von der Pharmakopoe beabsichtigten Anforderungen nicht genügen kann. Man führt deshalb die Umwandlung zweckmässiger in wässriger Lösung bei einer Temperatur von 60—70° aus und lässt das Gemisch nach geschehener Reaktion (wozu etwa eine halbe Stunde erforderlich ist) auf 15° abkühlen. Wolff giebt für den vorliegenden Zweck folgende Gewichtsverhältnisse und Versuchsbedingungen als die besten an: 2 *g* des Chininhydrochlorats werden mit 2 *g* Natriumsulfat und 20 *ccm* Wasser auf 60—70° erwärmt und nach Ersatz des verdunsteten Wassers eine halbe Stunde lang bei 15° stehen gelassen. Von dem Filtrate werden 5 *ccm* mit 10proz. Ammoniakflüssigkeit bis zum Wiederverschwinden des anfangs entstandenen Niederschlags versetzt und es dürfen hierzu, wenn das Chininsalz keine andere Chinabase enthielt, nicht mehr als 7 *ccm* davon gebraucht werden.

Das officinelle Hydrochlorat muss mindestens 80 Proz., das basische Sulfat mindestens 74 Proz., das Citrat mindestens 69 Proz. anhydrieches Chinin enthalten.

**Cinchonin**,  $C_{20}H_{22}N_2O_2$  oder  $C_{19}H_{22}N_2O$  (*Cinchoninum*), ist ein Chinaalkaloid, welches in grösster Menge (bis 3 Proz.) in den braunen Chinarinden vorkommt.

Es krystallisiert (aus einer weingeistigen Lösung) in farblosen, luftbeständigen, nadelförmigen Prismen des klinorhombischen Systems, welche kein Krystallwasser enthalten, bei 220° anfangen zu sublimieren, bei 250° unter Bräunung schmelzen. Es schmeckt im trocknen Zustande sehr wenig bitter, dagegen in Lösung stark bitter. Es ist in circa 3800 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, 2500 Teilen kochendheissem Wasser, in 120 Teilen 90proz. Weingeist, 400 Teilen absolutem Äther, 60 Teilen Chloroform, nicht in kaltem, jedoch in heissem Benzol löslich. Aus der erkaltenden Lösung in Benzol scheidet es sich krystallinisch ab. Im amorphen Zustande ist es nur unbedeutend in Petroläther löslich. In

kalter Ammoniakflüssigkeit und in Lösungen der fixen Ätzkalkalien ist es so gut wie unlöslich.

Cinchonin neutralisiert die Säuren vollständig und bildet mit mehreren derselben basische und neutrale (saure) Verbindungen, welche gut krystallisieren, stark bitter schmecken und in Wasser leichter löslich sind als die Chininsalze. Cinchoninsalzlösungen sind rechtsdrehend. — Die wässrigen schwefelsauren Lösungen desselben fluorescieren nicht (Unterschied von Chinin und Chinidin). Die Cinchoninsalze werden im Sonnenlichte rötlich gebräunt (Pasteur).

Reaktionen auf Cinchonin. Dieselben stimmen mit denen auf Chinin überein, es erzeugen aber — Kaliumferrocyanid in neutraler Lösung einen gelblich weissen, — Rhodankalium einen weissen, käsigen, später krystallinischen, in der Wärme löslichen, — Platinchlorid einen citronengelben Niederschlag. — Überjodsäure wird zwar unter Abscheidung von Jod reduziert, jedoch giebt es mit Chlorwasser und Ammoniak nicht die Farbenreaktion wie Chinin und Chinidin. — Chlorwasser löst Cinchonin und durch Ammoniak entsteht in dieser Lösung ein weisser Niederschlag. — Auch die beim Chinin erwähnte Reaktion durch Chlorwasser, Kaliumferrocyanid und Ammoniak ist auf Cinchonin erfolglos. — Ätzkalkalien, Alkalimonokarbonate, auch Alkalibikarbonate fällen das Cinchonin als weissen, gewöhnlich pulverigen Niederschlag, welcher in einem Überschuss des alkalischen Fällungsmittels nicht löslich oder doch beinahe unlöslich ist.

Vom Chinin und Chinidin lässt es sich durch Äther trennen, worin das Cinchonin nur wenig löslich ist, oder durch Fällung aus der sauren Lösung durch einen Ammoniaküberschuss, welcher ausreicht, das gegenwärtige Chinin in Lösung zu erhalten. Das Cinchonin wird entweder als solches oder auch als Pikrinat gewogen (vergleiche unter Chinin S. 270). Das trockne Cinchoninpikrinat, mit 0,4118 multipliziert, ergiebt den anhydrischen Cinchoningehalt.

Cinchoninsulfat,  $C_{38}H_{22}N_2O_2 \cdot HO \cdot SO_3 + 2HO$  oder  $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2NO_4 + 2H_2O$  (*Cinchoninum sulfuricum*), des Handels bildet ein geruchloses, sehr bitter schmeckendes, neutrales, weisses, krystallinisches Pulver oder farblose, glänzende, klinorhombische Prismen, löslich in ca. 60 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, 5 Teilen Weingeist, 35 Teilen Chloroform; nicht löslich in Äther. Verfälschungen dieses als Arzneikörper wenig gebräuchlichen Salzes sind noch nicht vorgekommen.

**Cinchonidin**,  $C_{38}H_{22}N_2O_2$  oder  $C_{19}H_{22}N_2O$ . Dieses dem Conchinin isomere Chinaalkaloid ist in einigen Chinarinden angetroffen und als Sulfat unter dem Namen *Chinidinum sulfuricum* in den Handel gebracht worden. Es ist das Chinidin der Chemiker Winckler, Leers, Hesse, welches durch Pasteur den Namen Cinchonidin erhielt. Es

bildet, aus Weingeist krystallisiert, wasserfreie, farblose, glänzende Prismen mit gestreiften Flächen, welche bei  $206^{\circ}$  schmelzen und bei  $190^{\circ}$  wiederum krystallinisch erstarren. Der Geschmack ist weniger bitter als derjenige des Chinins. Es ist in circa 2000 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, 12 Teilen 90proz. Weingeist, 150 Teilen Äther löslich und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Es neutralisiert die Säuren vollständig. Seine Salze, welche den Chininsalzen in Betreff ihrer Konstitution gleichen, sind in Weingeist leicht, in Äther kaum löslich. Das neutrale Sulfat ist in 100 Teilen Wasser löslich und zeigt keine Fluorescenz.

Die Reaktionen des Cinchonidin sind in Bezug auf die der anderen Chinaalkaloide nicht abweichend charakterisiert und stimmen mit denen auf Cinchonin im ganzen überein.

**Chinidin**,  $C_{40}H_{24}N_2O_4$  oder  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  (*Chinidinum*), ist ein Chinaalkaloid, welches besonders neben Chinin und Cinchonin in den echten Chinarinden, in grösster Menge in den Pitoyarinden (bis 1,5 Proz.) angetroffen wird. Es ist auch ein Bestandteil des Chinoidins. Dieses dem Chinin isomere Alkaloid wurde von van Heijningen Beta-Chinin, von Hesse Conchinin, von Pasteur Chinidin, von anderen Chinotin, Cinchotin, Pitayin genannt.

Das, was von Winckler, Leers, Hesse „Chinidin“ genannt wurde, nennt Pasteur Cinchonidin und das Chinidinsulfat des Handels ist auch gewöhnlich Cinchonidinsulfat. Das Chinidin krystallisiert aus Weingeist, Äther, auch aus Wasser mit 5 Äq. Wasser, in glänzenden farblosen Prismen des klinorhombischen Systems. Es schmeckt sehr bitter, ist in 2000 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, in 750 Teilen Wasser von  $100^{\circ}$ , in 26 Teilen 80proz. Weingeist, in 4 Teilen kochendem absolutem Weingeist, in 30 Teilen Äther löslich. Das amorphe Chinidin ist nicht unlöslich in Petroläther.

Chinidin neutralisiert die Säuren vollständig und bildet damit meist gut krystallisierende Salze, von welchen die schwefelsaure, wässrige Lösung wie die schwefelsauren Chininlösungen bläulich fluoresciert. Das basische Chinidinsulfat löst sich in circa 100 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur. Die Lösungen des Chinidins sind rechtsdrehend, wodurch es sich hauptsächlich von dem isomeren und auch in fast allen Eigenschaften sehr ähnlichen Chinin unterscheidet.

Das Verhalten des Chinidins gegen Reagentien ist dasselbe wie das des Chinins und nur dadurch, dass es 1. in seiner (genau) neutralen Lösung mit Jodkalium einen starken, weissen Niederschlag giebt, und 2. dass es auch aus der schwach sauren, schwefelsauren Lösung durch Kaliumbichromat gefällt wird, ist es leicht vom Chinin zu unterscheiden. — Natriumbikarbonat fällt in der Kälte das Chinidin nicht, jedoch in der Siedehitze des Wassers.

Chinarinden. Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden. Der Alkaloidgehalt der verschiedenen Handelssorten von Chinarinde ist grossen Schwankungen unterworfen und zwar sowohl hinsichtlich des Gesamtalkaloidgehaltes, als auch in Bezug auf das Verhältnis, in welchem die einzelnen Chinaalkaloide vertreten sind. Den grösseren Chiningehalt findet man bei den gelben Rinden, wie der Calisaya-, Cartagena-, Bogota-Rinde etc. — Die Rinden des Stammes, also die stärkeren und dickeren Rinden, sind chininreicher als die dünneren Rinden der Zweige. Klima und Boden sind ebenfalls auf den Alkaloidgehalt, besonders den Chiningehalt von auffallendem Einfluss. Auch das Sonnenlicht hat eine auffallende Wirkung, indem es den Chiningehalt herunterdrückt und den Chinidin- und Cinchonidin-Gehalt vermehrt, sowohl in der auf dem lebenden Cinchonenstamme noch sitzenden, wie in der vom Stamme gesonderten Rinde. Durch Versuch ist konstatiert, dass die vor Lichteinfluss geschützte Rinde am lebenden Stamme die grössere Menge Alkaloid bereitet. Endlich ist auch der Lufteinfluss von ungünstiger Wirkung, indem der Alkaloidgehalt einer Jahr und Tag gelagerten Rinde geringer geworden ist.

Nach Delondre und Bouchardat geben folgende Chinarinden des Handels an Chinin- und Cinchoninsulfat in Proz. aus:

	Chinin- sulfat.	Cinchonin- sulfat.
Calisaya-China, platte Stücke	3,0—3,2	0,6—0,8
"    "    gerollte "	1,5—2,0	0,8—1,0
Carabaya-China, platte "	1,5—1,8	0,4—0,5
Cusco-China	0,4	1,2
Huanoco-China, platte "	0,6	1,2
"    "    gerollte "	0,2	0,8—1,0
Jaën-China	0,4	1,0
Rote China	2,0—2,5	1,2
Blassrote China	1,5—1,8	0,5—0,6
Graue Loxa-China	0,2	1,0
Condaminea-China	0,8	0,6
Gelbe China von Guajaquil	0,3—0,4	3,0
Bogota-China	3,0—3,2	0,3—0,4
Pitaya-China	2,0—2,5	1,0—1,2
Harte Cartagena-China	2,0	
Rosenrote "    "	1,8	0,4
Maracaibo-China aus Neugranada	1,0—1,2	0,2—0,3.

In Cabinetstücken unbedeckter Calisaya fand Hager bis zu 4 Proz. Alkaloid, und zwar 2,7 Proz. trockenes Chinin, 1,2 Proz. Cinchonin. Eine gute unbedeckte Calisaya des Handels enthält durchschnittlich 3 Proz. Alkaloid. J. Broughton, der von der englischen Regierung nach Ootacamund, dem Mittelpunkte der ostindischen Chinapflanzungen in den Nilagiris gesandt wurde, erwähnt eine schmalblättrige Cinchone dieser

Pflanzungen, welche er *Cinchona mirabilis* nennt, deren Rinde im Jahre 1870 einen Alkaloidgehalt von 13,5 Proz. ergeben habe. Die Rinde derselben Cinchone von 8—9 Fuss Höhe ergab 1869 nach Broughton einen Chiningehalt von fast 7 Proz.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes. Dieselbe besteht im allgemeinen darin, dass man die gepulverte Chinarinde mit Wasser, welches circa 1 Proz. Schwefelsäure oder Salzsäure enthält, durch Auskochen extrahiert, den Auszug auf ein geringeres Volum eindampft, erkalten lässt, filtriert, mit einem geringen Ätzkaliüberschuss versetzt, zweimal mit Chloroform ausschüttelt und die Chloroformlösung bei gelinder Wärme verdunstet, den Alkaloidrückstand einige Stunden im Wasserbade austrocknet und wägt. Um seinen Gehalt an Chinin und Chinidin zu bestimmen, löst man ihn in stark verdünnter Schwefelsäure, fällt ihn mit Ätzalkali und schüttelt mit Äther aus, welcher vorzugsweise das Chinin und Chinidin löst.

Das Schwierigste und Zeitraubende bei Untersuchungen der Chinarinden sind die Filtrationen der Chinaauszüge. Um dieselben zu einer raschen Filtration geeignet zu machen und sie gleichzeitig so einzurichten, dass ihr Volum in einem bestimmten Verhältnis zu der in Arbeit genommenen Rindenmenge steht, verfährt man (nach Hager) wie folgt: 1. In ein geräumiges porzellanenes und genau tariertes Kasserol giebt man 16 g gepulverte (grobgepulverte) Chinarinde, 280 *ccm* heisses Wasser und 25 *ccm* 90proz. Weingeist, kocht circa 8 Minuten, setzt dann 25 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (von 1,115 spez. Gewichte oder 16,6 Proz. Säurehydratgehalt) dazu und kocht solange, bis die Flüssigkeit auf circa  $\frac{1}{2}$  Volum eingedampft ist. Man stellt das Kasserol mit seinem Inhalt bis zum vollständigen Erkalten beiseite und vermischt die Flüssigkeit dann unter Umrühren mit einer kalten Lösung von 8 g Bleizucker in circa 30 *ccm* Wasser. Hierauf mischt man noch soviel kaltes Wasser hinzu, dass das Gewicht des Kasserol-Inhaltes genau 190 g beträgt. Nach Verlauf einer halben bis ganzen Stunde giebt man den Kasserolinhalt in ein trockenes Filter, welches aus einer 15,5 *cm* im Durchmesser haltenden Papierscheibe gefaltet ist. Die ersten 2 bis 3 *ccm* filtrierender Flüssigkeit sind gewöhnlich trübe und müssen daher besonders aufgefangen und auf das Filter zurückgegossen werden. Das Filtrat von der Farbe des Weissweines enthält in je 100 *ccm* (oder 104 g) die Alkaloide aus 10 g Chinarinde. Man fällt aus der Flüssigkeit die Alkaloide entweder mit Pikrinsäurelösung und wägt sie als Pikrinat (vergl. die weiter unten angegebene Methode), oder man fällt mit Kalilauge, sammelt und trocknet die gefällten Alkaloide, löst sie dann in kalter, verdünnter Schwefelsäure, filtriert und fällt sie nochmals mit Alkali, einen Überschuss vermeidend, aus\*); oder man sammelt die

\*) Die durch Alkali gefällten und getrockneten Chinaalkaloide sind hier stark graubraun gefärbt. Um sie rein und fast farblos zu machen, ist es



ausgeschiedenen Alkaloide durch Ausschütteln mit Chloroform oder Amylalkohol; oder man fällt mit einem starken Überschuss (30 *ccm* 10proz.) Ammoniakflüssigkeit (der Ammoniaküberschuss löst das Chinin). Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, wäscht ihn mit 2,5proz. Ammoniakflüssigkeit aus und trocknet ihn, um ihn als Cinchonin zu wägen. Das ammoniakalische Filtrat wird auf circa ein halbes oder ein Drittel-Volum abgedampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure stark sauer gemacht, erkalten gelassen, filtriert und entweder mit Kalilauge oder mit Pikrinsäure ausgefällt und so behandelt, wie S. 270 angegeben. Dieses Pikrinat, mit 0,424 multipliziert, ergibt das Gewicht des anhydrischen Chinins. — Eine andere, ebenfalls von Hager angegebene Methode der Alkaloidbestimmung für pharmaceutische Zwecke ist folgende:

2. In einer geräumigen Porzellanschale werden 10 *g* Chinarinde, grob oder fein gepulvert, mit circa 130 *g* Wasser übergossen und nach der Mischung noch mit 2,5 *g* 10proz. Ammoniakflüssigkeit versetzt. Man erhitzt das Gemisch unter bisweiligem Umrühren mit einem Glasstabe 1 Stunde lang im Wasserbade. Dann giebt man 15 *g* verdünnter Schwefelsäure (1,115 spez. Gewicht) dazu und setzt die Digestion im Wasserbade bei feingepulverter China 15, bei grobgepulverter aber 20 Minuten fort. Man lässt nun erkalten, giebt das Ganze in einen graduierten Cylinder und mischt noch so viel Wasser hinzu, dass Flüssigkeit und Rindenteile ein Volum von 110 *ccm* einnehmen. Aus einer Filtrierpapierscheibe von 10,5 — 11,0 *cm* Durchmesser erhält man ein Filter, in welchem 110 *ccm* Platz haben. Man filtriert und fängt das Filtrat in einem graduierten Cylinder auf. Das Volum des freiwilligen Filtrats (gewöhnlich 60 *ccm*) wird notiert und nun mit 80 *ccm* einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Pikrinsäurelösung vermischt. Nach halbstündigem Stehen sammelt man den Niederschlag in einem trockenen, tarierten Filter, wäscht ihn mit Hilfe eines Salleron-Tropfglases bis zur völligen Beseitigung der Schwefelsäure mit einer Mischung von gleichen Teilen kalt gesättigter Pikrinsäurelösung und Wasser aus und trocknet ihn samt Filter zwischen Fliesspapier bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur. Man multipliziert das Gewicht des getrockneten Pikrinats mit Rücksicht auf verunreinigende Bestandteile mit 0,42, um das Gewicht der anhydrischen Alkaloide (Chinin, Chinidin und Cinchonin), die in 60 *ccm* der Abkochung oder in 6 *g* der Chinarinde enthalten sind, zu erfahren. Ein Trocknen in Wasserbadtemperatur geht deshalb nicht an, weil die Alkaloidpikrinat bei dieser Temperatur schmelzen. Eine annähernde Trennung der Pikrinat des Chinins und Chinidins von denen des Cinchonins und Cinchonidins könnte man durch Behandlung mit der 20fachen Menge Weingeist be-

notwendig, sie im Wasserbade vollständig zu trocknen, dann in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, die Lösung zu filtrieren und nochmals mittelst Alkalis zu fällen.

werkstelligen, in welchem die ersteren leicht, die letzteren fast gar nicht löslich sind.

Wird nur die Bestimmung des Chinin gehaltes bezweckt, so dampft man den nach der einen oder der anderen Methode erlangten und filtrierten Chinaauszug in gelinder Wärme auf  $\frac{2}{3}$  Volum ein, lässt erkalten, filtriert und schüttelt nach Zusatz von einem geringen Überschuss Ätzkali oder Ammoniak zweimal mit Äther aus, welcher hauptsächlich das Chinin löst. Der Verdunstungsrückstand der Ätherlösung (in einem tarierten Glasschälchen mit senkrechter Seitenwandung) giebt, mit 0,98 multipliziert, den durchschnittlichen Chininhydratgehalt an.

Auf diesem Grundsätze beruht die in die Deutsche Pharmakopoe aufgenommene Prüfung der Chinarinde auf Chinin gehalt. Es werden nach ihr 20 g der feingepulverten Chinarinde mit 10 g 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit, 20 g 90 proz. Weingeist und 170 g Äther in einem verschliessbaren Gefässe unter zeitweiligem Umschütteln 1 Tag lang stehen gelassen, alsdann 120 g der klar abgessenen Flüssigkeit abgezogen, der Rückstand nötigenfalls mit noch einigen Tropfen Normal-salzsäure bis zur schwach säuerlichen Reaktion versetzt und das Filtrat in der Kälte mit 3,5 ccm Normalkalilauge ausgefällt. Nach dem Absetzen des Alkaloidniederschlags fügt man noch tropfenweise von der Normalkalilauge hinzu, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Schliesslich werden die auf einem gewogenen Filter gesammelten Niederschläge mit möglichst wenig Wasser solange ausgewaschen, bis die davon abfliessenden Tropfen in einer kalt gesättigten Lösung von Chinin-sulfat keine Trübung mehr hervorbringen. Nachdem dann die Flüssigkeit abgelaufen ist, wird das Filter samt Inhalt zwischen Filtrierpapier sanft gepresst und anfangs über Schwefelsäure, schliesslich zur Wägung auf dem Dampfbade bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

In den „*Chemical News*“ ist folgende Methode angegeben: 50 g der gepulverten Rinde werden 2 mal mit je 250 ccm Wasser unter Zusatz von 2 ccm Schwefelsäure ausgezogen und der Rückstand mit 150 ccm Wasser ausgekocht. Die gemischten, filtrierten Flüssigkeiten werden auf 100 ccm eingedampft, nach dem Erkalten durch Kalkhydrat im Überschuss ausgefällt. Der nach einigen Stunden gesammelte Niederschlag wird ausgewaschen, auf dem Wasserbade getrocknet, zerrieben und mit absolutem Alkohol bei einer Temperatur von 60—70° erschöpft. Der weingeistige Auszug wird durch Destillation im tarierten Kolben von Weingeist befreit, vollends zur Trockene gebracht und (als Gesamtalkaloid) gewogen. Behufs weiterer Trennung in die einzelnen Chinaalkaloide wird der Rückstand in dem Destillationskolben in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung mit Natriumkarbonat gefällt und mit Chloroform ausgeschüttelt, worin sich Chinin, Cinchonin und Chinidin lösen. Die Lösung in Chloroform wird verdunstet und das Gewicht des Rückstandes ermittelt. Dieser giebt an Äther Chinin ab und es

hinterbleibt das darin schwieriger lösliche Chinidin. Löst man dieses in verdünnter Essigsäure und fügt zu der Lösung eine solche von Kaliumjodid, so entsteht ein weisser Niederschlag von Chinidinhydrojodid, welches etwa 63,64 Proz. wasserfreiem Chinidin entspricht. Nach Beseitigung des Chinidinhydrojodids kann man noch aus dem Filtrate das darin enthaltene Cinchonin mittelst Ammoniak oder Natriumkarbonat ausfällen und dessen Gewicht nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° feststellen.

Durch Chinioidin reichhaltig gemachte Chinarinde. Chinarinde von geringem Wert ist mit einer Lösung von Chinioidin in Essigsäure besprengt und mit Chinapulver bestäubt im Handel vorgekommen. Wird eine solche Ware als Calisayarinde verkauft, so liegt darin ein Betrug. Zum Nachweise eines solchen, fällt man den sauren Auszug mit Kalilauge, trocknet den Niederschlag löst ihn wieder in verdünnter Schwefelsäure und fällt nochmals mit Kalilauge; der getrocknete Niederschlag ist braun. Diese Prozedur beansprucht jedoch fast zwei Tage. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man 5 g der grobgepulverten Chinarinde mit 20 *ccm* kaltem Wasser, welchem man 2 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1,115 spez. Gewicht) zugesetzt hat, anreibt und nach genau 20 Minuten in ein kleines Filter bringt. Durch Auftropfen von 5 *ccm* Wasser deplaciert man einen Teil des kalten Auszuges. Von dem Filtrat giebt man zuerst einige *ccm* in einen engen Reagiercylinder und setzt mit Hilfe eines Glasstabes 1 bis 2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu, so dass eine leichte Trübung entsteht, welche man durch Zusatz einiger Tropfen des sauren filtrierten Chinaauszuges wiederum zum Verschwinden bringt (was jedoch nicht ganz vollständig zu erreichen ist), um eine ziemlich neutrale oder doch nur sehr wenig saure Lösung herzustellen. Auf die Oberfläche dieser fast neutralen, klaren (oder doch ziemlich klaren) Flüssigkeit lässt man mit Hilfe eines Glasstabes 2—5 Tropfen gesättigten Phenolwassers behutsam niederfließen. Bei Gegenwart von Chinioidin entsteht eine weisse, dichte Trübung an der Stelle, wo sich beide Flüssigkeiten berühren. Verschwindet die Trübung beim Schütteln, so setzt man wieder einige Tropfen Phenolwasser mit gleicher Vorsicht hinzu, um dieselbe Reaktion aufs neue hervorzurufen. Giebt man mehrere *ccm* Phenolwasser hinzu, so wird die Mischung je nach der Menge gegenwärtigen Chinioidins anhaltend milchig oder nur undurchsichtig trübe. Andererseits giebt man von dem neutralisierten Chinafiltrat 1—2 Tropfen in eine ruhende Schicht Phenolwasser. Bei Gegenwart von Chinioidin sieht man diese Tropfen begleitet von trüben Wolkenstreifen zu Boden sinken und dort eine trübe Schicht bilden. Mit einem durch Kochen bewirkten Auszuge der China kann diese Reaktion nicht vorgenommen werden, da sie dann auch bei reiner China als stärkere Trübung auftritt.

Chinoidin, Chinioidin (*Chinoidinum*, *Chinioidinum*) ist ein Nebenprodukt der Chininfabrikation und besteht zum Teil aus amorphen Umwandlungsprodukten der Chinaalkaloide, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und einer braunen, noch nicht bestimmten alkaloidischen Substanz in abwechselnden Verhältnissen. Es ist ein heute nur noch äusserst selten angewendetes Arzneimittel, besonders ein Fiebermittel, welches nicht selten Verfälschungen ausgesetzt ist. Im Handel unterscheidet man ein *Chinoidinum purissimum* und ein *Ch. depuratum*. Nur die erstere Sorte ist als Arzneisubstanz brauchbar, denn die andere ist trotz der Bezeichnung „gereinigt“ eine sehr unzuverlässige Ware. Der Nachweis von Verfälschungen ist nur bei der ersteren möglich.

Das reinste Chinoidin bildet trockene, spröde, wie Harz glänzende, braune Massen, die gewöhnlich in 3—4 cm dicke Cylinder geformt sind. Es ist in Weingeist leicht, klar und mit brauner Farbe löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Chloroform löst es zum grösseren Teile, jedoch trübe und mit rötlich brauner Farbe. Äther löst gewöhnlich nur eine Spur und bleibt klar und farblos, nimmt jedoch einen bitteren Geschmack an. Wässrige, verdünnte Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure lösen es in der Kälte allmählich, beim Erwärmen schnell und ergeben eine klare, braune Lösung, welche, mit einem Überschuss von verdünntem Ammoniak versetzt, einen weissbräunlichen Niederschlag giebt, der beim Durchschütteln zu einer harzartigen Masse zusammenbackt. Dieser Niederschlag knetet sich zwischen den nassen Fingern wie eine Bleipflastermasse und bildet eine zähe weissgrau-bräunliche Substanz. Das in Säuren gelöste Chinoidin giebt dieselben Reaktionen wie das Cinchonin, hat aber die Eigentümlichkeit, in konzentrierter saurer, besonders schwefelsaurer Lösung, und in verdünnter neutraler Lösung durch Phenolwasser weiss getrübt zu werden. Auch wird der Phosphormolybdänsäureniederschlag durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit schmutzig blau gefärbt.

Prüfung. 1. Man löst 1 g des Chinoidins in einer Mischung aus 8 ccm wasserfreiem Weingeist und 2 ccm Chloroform. Die Lösung erfolgt leicht und ist klar und braun. Was sich nicht löst, kann bestehen in: Zucker, Gummi, Dextrin, Pflanzenextrakte, welche als Verfälschungen dienen. Stammt das Unlösliche (wie beim *Ch. depuratum*) aus der Chininbereitung, so wird es, mit Weingeist abgewaschen, sich in Wasser unlöslich erweisen. — 2. Man übergiesst 1 g zerriebenes Chinoidin und 1 g krystallisierte Oxalsäure mit 20 ccm destilliertem Wasser. Reines Chinoidin löst sich klar und mit brauner Farbe. Bei einer Verfälschung mit Aloë, Aloëextrakt oder Harz ist die Lösung trübe oder hat einen Bodensatz. Man sammelt das etwa Ungelöste in einem nassen Filter, wäscht es mit Oxalsäurelösung aus, macht es vollständig trocken, untersucht es auf Aloë (löst sich in Ammoniakflüssigkeit, nicht in Chloroform, klar und gelbbraun auf), und auf Harz (löslich in Chloroform). Das Filtrat wird mit einem gleichen Volum Ammoniakflüssigkeit gemischt,

kräftig durchschüttelt und nach 15 Minuten filtriert. Bei reinem Chinoidin ist das Filtrat fast farblos, bei Gegenwart von Aloë, Pflanzenextrakt etc. gelb oder gelbbraun oder braun gefärbt. Diesem Filtrate lässt sich durch Ausschütteln mit Chloroform der Rest der Chinaalkaloide entziehen, um es dann näher auf das, was es noch gelöst enthält, zu untersuchen.

Das sogenannte depurierte Chinoidin giebt mit saurem Wasser und Weingeist dunkle, fast schwarzbraune und trübe Lösungen und ist nicht nur als eine schlechte, sondern auch stets als eine verdächtige Ware anzusehen.

**Caffeïn**, Coffeïn, Theïn,  $C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2HO$  oder  $(C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O)$  ist eine schwache alkaloidische Base, welche bis zu 1 Proz. in den Kaffeebohnen, bis zu 2,5 Proz. im chinesischen Thee, bis zu 1,5 Proz. im Paraguaythee, bis zu 6 Proz. in der Guarana und einigen Theilen weniger anderer Pflanzen vorkommt. Künstlich kann es aus dem Theobromin dargestellt werden. Es krystallisiert wasserfrei oder mit 2 Äq. Wasser, und bildet sehr weisse, seidenglänzende, lange, biegsame, nadelartige Krystalle, welche in circa 90 Theilen kaltem, 2 Theilen kochendem Wasser, in 50 Theilen starkem Weingeist, 500 Theilen Äther und in 9 Theilen Chloroform löslich sind, nicht alkalisch reagieren, einen unbedeutend bitteren Geschmack haben und geruchlos sind. Beim Erhitzen schmilzt das Caffeïn bei ungefähr  $200^{\circ}$  und sublimiert unzersetzt in zarten federartigen Krystallen. Der Dampf ist geruchlos.

Es sind mehrere Salzverbindungen des Caffeïns bekannt, jedoch vermag dasselbe nicht, starke Säuren vollständig zu sättigen. Seine Salze reagieren daher meist sauer.

Reaktionen auf Caffeïn. — Jod-Jodkalium erzeugt in der säurefreien Caffeïnlösung keine, in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung eine dunkelbraune Fällung. — Phosphormolybdänsäure einen gelblichen, in Ammoniak klar und farblos löslichen Niederschlag. — Kaliumbichromat, — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid bewirken in neutraler und saurer Lösung keine Fällung. — Mercurichlorid, — Platinchlorid, — Goldchlorid bewirken keine Veränderungen und erst nach 10—20 Stunden scheiden sich krystallinische Gebilde ab. — Pikrinsäure bewirkt nur in der mit Schwefelsäure stark sauer gemachten Lösung einen gelben Niederschlag. — Phenolwasser, — Bromwasser sind indifferent. — Gerbsäure erzeugt in neutraler und saurer Lösung einen starken, weisslichen Niederschlag, der auf Zusatz von viel Gerbsäure wieder verschwindet. — Ammoniak, die fixen, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien bewirken keine Fällung, wirken vielmehr lösend auf Caffeïn. — Das Caffeïn löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, wie auch in konzentrierter Salpetersäure farblos auf. — Wird die mit wenig Salpetersäure bewirkte Lösung vorsichtig eingedampft, oder wird

Caffein mit Chlorwasser (nach Schwarzenbach) eingetrocknet und bringt man den befeuchteten Rückstand in eine Ammoniakatmosphäre, so färbt er sich schön purpurrot (ebenso Theobromin). — Aus seinen neutralen und sauren, kalten Lösungen wird das Caffein durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform, Amylalkohol, Benzol vollständig ausgezogen (Theobromin wird in der Kälte nicht dadurch aufgenommen, Dragendorff). Aus den Lösungen in Chloroform, Benzol etc. krystallisiert es leicht und schön.

Caffein ist kein giftiges Alkaloid, jedoch bewirkt es in Gaben von 0,5 g bedenkliche Vergiftungserscheinungen. Ärzte geben es bis zu 0,2 g pro dosi. Es ist im Blute und im Harne nachweisbar.

**Theobromin** ( $C_{14}H_8N_4O_4$  oder  $C_7H_8N_4O_2$ ) ist ein dem Caffein sehr ähnlicher, alkaloidartiger Körper, welcher in den Cotyledonen der Kakaobohnen bis zu 1,5 Proz., in den Schalen derselben bis zu 0,6 Proz. angetroffen wird. Es bildet ein neutrales, weisses, aus rhombischen Krystallnadeln bestehendes Pulver, löslich in circa 750 Teilen kaltem, in 75 Teilen heissem Wasser, in 1500 Teilen kaltem und 50 Teilen heissem Weingeist und nur in Spuren in Äther. Chloroform löst es leichter, weniger leicht Amylalkohol, Benzol sehr schwer und Petroleumäther gar nicht. In ammoniakalischem Wasser ist das Theobromin um vieles leichter löslich, als in reinem Wasser. Die Reaktionen auf Theobromin weichen nicht wesentlich von denen auf Caffein ab, nur sind Niederschläge und Trübungen wegen der geringen Löslichkeit des Körpers in Wasser auch geringer. — Wird es in Wasser zerteilt, mit wenig Bleihydroxyd und verdünnter Schwefelsäure langsam bis zum Aufkochen erwärmt, so findet Kohlensäureentwicklung statt und das Filtrat giebt auf Zusatz von Kalilauge Ammoniak aus. Dieselbe Flüssigkeit färbt die Haut purpurrot und wird durch gebrannte Magnesia indigblau, durch einen Überschuss davon wieder entfärbt.

**Piperin** ( $C_{34}H_{19}NO_6$  oder  $C_{17}H_{19}NO_3$ ) ist ein schwach basisches Alkaloid, welches im schwarzen, weissen und langen Pfeffer des Handels, im westafrikanischen schwarzen Pfeffer (den Früchten von *Cubea Chusii* Miq.), so wie in wenigen anderen Vegetabilien vorkommt. Im Pfeffer ist es durchschnittlich zu 2,5 Proz. enthalten. Es krystallisiert in farblosen (nicht selten gelblichen), glänzenden, vierseitigen, prismatischen Krystallen, ist ohne Geschmack (wenn unrein, von etwas brennendem Geschmack), ohne Geruch und reagiert nicht alkalisch. In Wasser, selbst in heissem Wasser, so auch in mit Säure versetztem Wasser ist es nur in Spuren löslich, in kochendem Wasser schmilzt es und erstarrt zu einer harzähnlichen Masse. Sein hauptsächlichstes Lösungsmittel ist Weingeist, von welchem es ungefähr 30 Teile erfordert. Es ist ferner in 90 Teilen Äther, aber auch in Chloroform, Benzol, flüchtigen Ölen, Benzin löslich. Verdünnte mineralische und organische Säuren lösen es nur wenig,

überhaupt sättigt es diese Säuren nicht; einfache Piperinsalze sind daher nicht gekannt, es geht aber als Chlorid mit einigen Metallchloriden Doppelverbindungen ein.

Reaktionen auf Piperin. Scharf unterscheidende Reaktionen auf Piperin scheint es nicht zu geben, nur die unbedeutende Löslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren, die Geschmacklosigkeit, das Schmelzen in kochendem Wasser und die Entwicklung von Piperidin daraus lassen es zunächst von den anderen Alkaloiden unterscheiden. — Jodjodkalium erzeugt in der wässrigen, schwach sauren (immer nur äusserst dünnen) Lösung desselben eine braune, — Phosphormolybdänat eine gelbweissliche Trübung, welche auf Ammoniakzusatz unter Entfärbung der Flüssigkeit verschwindet. — Kaliumquecksilberjodid färbung der Flüssigkeit verschwindet. — Pikrinsäure bewirkt kaum eine, — Kaliumbichromat und — Gerbsäure gar keine Trübung oder Fällung. — Phenolwasser erzeugt eine opalisierende Trübung. — Bromwasser ruft in der zum Teil durch Weingeist bewirkten Lösung einen gelblichen Niederschlag hervor. — Ätzalkali und Ammoniak bewirken kaum eine Trübung, fallen jedoch aus der zum Teil weingeistigen Piperinlösung rein weiss. — Konzentrierte Salpetersäure verwandelt es bei geringer Wärme in ein gelbrotes Harz, welches sich, mit Ätzkalilauge übergossen, blutrot färbt und dann gekocht Piperidingeruch (einen gleichzeitig ammoniakalischen und pfefferartigen Geruch) entwickelt. In ein Reagierglas giebt man das fragliche Alkaloid, übergiesst mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, erwärmt gelinde, wobei sich dann die oxydierende Einwirkung von selbst vollzieht. Nach dem Erkalten giebt man ein vielfaches Volum circa 10 proz. Kalilauge hinzu und erhitzt zum Kochen, um die Farbenreaktion und den Geruch des entwickelten Piperidins zu erkennen oder letzteres aufzufangen und durch seine Reaktionen nachzuweisen (vergl. Piperidin). — Durch Kochen mit weingeistiger Ätzkalilösung zerfällt das Piperin (nach v. Babo und Keller) in Piperidin und Piperinsäure.

Piperin ist nicht giftig, kann aber bei forensischen Untersuchungen dem Analytiker in den Weg kommen.

Piperidin ( $C_{10}H_{11}N$  oder  $C_3H_{11}N$ ), eine bei  $106^\circ$  siedende, stark alkalische Flüssigkeit, entsteht entweder durch trockene Destillation aus Piperin mit der dreifachen Menge Ätzkalk, oder durch längeres Kochen des Piperins mit weingeistiger Kalilauge, oder endlich durch Kochen des harzähnlichen Produktes aus der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Piperin mit wässriger Kalilauge. In einem geräumigen Kölbchen übergiesst man das Piperin mit wenig konzentrierter Salpetersäure und erwärmt gelinde, wodurch die Reaktion unter Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen vor sich geht. Hat diese Reaktion trotz gelinden Anwärmens aufgehört, so setzt man noch einige Tropfen Salpetersäure hinzu und erwärmt wieder gelinde. Dies wiederholt man einige Male, bis das Piperin in die rote harzähnliche, in der warmen Flüssigkeit

in dunklen Tröpfchen herumschwimmende Masse verwandelt ist. Nach dem Erkalten giebt man einen Überschuss 10—15 proz. Ätzkalilösung dazu, setzt auf das Kölbchen ein Gasleitungsrohrchen mit einer kugligen Erweiterung im äusseren Schenkel und legt eine Flasche mit Absorptionswasser so vor, dass die Öffnung des Gasleitungsrohres nur das Niveau des Absorptionswassers berührt, oder dadurch abgeschlossen wird. Durch vorsichtiges Erhitzen des Kölbchens und gelindes Kochen seines Inhaltes wird der Piperidindampf entwickelt und von dem Absorptionswasser mit einer gewissen Lebhaftigkeit aufgenommen. Diese Flüssigkeit, in welcher sich beim Stehen oft farblose, nadelförmige Kryställchen bilden, giebt nun folgende Reaktionen: Jodjodkalium erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag, — Phosphormolybdänsäure einen hellgelben Niederschlag, welcher durch überschüssiges Ammoniak gelöst wird und eine hellblaue, klare Flüssigkeit giebt. — Kaliumkadmiumjodid bewirkt eine gelatinöse — und Kaliumquecksilberjodid eine weisse, in verdünnter Schwefelsäure leichtlösliche Fällung; oder beide Reagentien bewirken in der vorher sauer gemachten Lösung keine Fällung. — Mercurichlorid bewirkt einen weissen Niederschlag. — Platinchlorid, Goldchlorid, Rhodankalium sind ohne Einwirkung. — Gerbsäure erzeugt einen weisslichen, durch freie Mineralsäuren leicht verschwindenden Niederschlag. — Pikrinsäure erzeugt eine schnell vorübergehende Trübung, auf Zusatz von einem starken Überschuss verdünnter Schwefelsäure erfolgt aber ein gelber Niederschlag. — Phenolwasser bewirkt keine Veränderung. — Bromwasser bewirkt eine gelbliche, vorübergehende Trübung. — Mit Silbernitrat entsteht ein graubräunlicher Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Ammoniak löst und nun beim Kochen reduziertes Silber fallen lässt.

Die Alkaloide geben als solche mit einer Reihe von Reagentien charakteristische, übereinstimmende Reaktionen, durch welche die Alkaloidnatur derselben festgestellt wird. Behufs besserer Übersicht folgt eine tabellarische Zusammenstellung des Verhaltens der einzelnen Alkaloide gegen diese „Allgemeinen Reagentien“:

A. Reaktion mit Phosphormolybdänsäure oder Natriumphosphormolybdänat. Die Darstellung dieser Lösungen als Reagens ist Seite 149 Bd. I angegeben. Bezüglich ihres Gebrauchs sei erwähnt, dass man immer die neutrale oder mässig saure Alkaloidlösung mit dem Reagenz versetzt.

Es entsteht ein amorpher, meist gelber Niederschlag bei:

Akonitin	Brucin (fahlgelb)	Codein (braungelb)
Anilin (schnell blau werd.)	Caffein	Colchicin
Atropin	Chinin (weissgelb)	Coniin
Bebeerin	Chinolin	Daturin
Berberin	Cinchonin (weissgelb)	Delphinin (graugelb)



Emetin	Narkotin (braungelb)	Strychnin (weissgelb)
Jervin	Nikotin	Theobromin
Methylamin	Piperin (braungelb)	Veratrin.
Morphin	Solanin (citronengelb)	

Der gelbe Niederschlag verschwindet auf Zusatz von sehr viel Ammoniak meistens und die Flüssigkeit färbt sich sofort, oder im Verlauf von 10 Minuten blau bei:

Akonitin	Morphin (dunkelblau, nach einer halben Stunde farblose Flüssigkeit mit geringem schwerem dunkelblauem Bodensatz).
Anilin (wird auch ohne Ammoniak schnell blau und löst sich in Ammoniak dunkelblau).	Nikotin.
Bebeerin.	Opiumalkaloide (blau, nach einer halben Stunde blass graublauer Bodensatz; darüber stehende Flüssigkeit klar und gelbbraunlich).
Berberin.	Physostigmin (dunkelblau).
Colchicin (mässig blau; nach einer halben Stunde klar und schwach grünlich).	Piperidin (hellblau und klare Lösung).
Coniin (blassblau oder grünlich blau. Wird wenig gelöst. Gegen weisses Papier zu betrachten. Nach einer halben Stunde Flüssigkeit klar und farblos mit schwerem hellblauem Bodensatz).	

Durch den Ammoniaküberschuss verschwindet der gelbe Niederschlag die Flüssigkeit wird farblos und klar bei: Atropin, Brucin, Solanin, Strychnin; oder es entsteht Farblosigkeit neben einer weissen, flockigen Fällung bei Chinin, Cinchonin, Veratrin.

Digitalin und Helleborein, zwei Nichtalkaloide, geben mit Phosphormolybdänat ebenfalls gelbe Niederschläge. Beim Erwärmen des Digitalinniederschlags löst sich dieser mit intensiv grüner Farbe und Ammoniak färbt ihn dunkelblau.

B. Kaliumquecksilberjodid fällt nicht, wenigstens nicht aus verdünnten Lösungen: Caffein, Colchicin, Theobromin (Digitalin). Ein Überschuss des Fällungsmittels ist zu vermeiden, da einige entsprechende Niederschläge sich darin lösen. Der Niederschlag bei Nikotin ist charakteristisch (vergl. S. 200). Der Coniinniederschlag verhält sich (nach Dragendorff) ähnlich.

Dieses von Mayer empfohlene Reagens bereitet man aus 13,55 g Mercurichlorid, 50 g Jodkalium in destilliertem Wasser bis zum Liter.

Jeder Cubikcentimeter dieser Titerflüssigkeit fällt nach Mayer aus:

Akonitin . . . . .	0,0268 g	Coniin . . . . .	0,00416 g
Atropin . . . . .	0,0145 „	Morphin . . . . .	0,02000 „
Brucin . . . . .	0,0233 „	Narkotin . . . . .	0,02130 „
Chinin . . . . .	0,0108 „	Nikotin . . . . .	0,00405 „
Chinidin . . . . .	0,0120 „	Strychnin . . . . .	0,01670 „
Cinchonin . . . . .	0,0102 „	Veratrin . . . . .	0,02690 „

Die Titrierung hat ihre Schwierigkeiten, weil der Niederschlag sich nur langsam absetzt. Jedenfalls ist die Fällung in einer nur schwach schwefelsauren oder salzsauren Lösung vorzunehmen, nach jedem Zusatz der Reaktionsflüssigkeit stark zu schütteln, absetzen zu lassen, von der klaren Flüssigkeit ein Tropfen auf eine blaue oder schwarze Glas- tafel zu setzen und mit einem Tropfen des Reagens zu mischen. Aus der hier erfolgenden Trübung lässt sich ein Schluss auf einen weiteren, grösseren oder kleineren Zusatz des Reagens zur Alkaloidlösung ziehen.

C. Kaliumcadmiumjodid (von Marmé zuerst angegeben) erzeugt in der durch Schwefelsäure schwach angesäuerten Alkaloidlösung weissliche, graugelbliche oder gelbliche Niederschläge, welche unlöslich in Äther, leichtlöslich in Weingeist, auch löslich in einem Überschuss des Fällungsmittels sind. Beim längeren Stehen zersetzen sie sich. Gefällt werden:

Akonitin.	Coniin.	Nikotin.
Atropin.	Curarin.	Papaverin.
Bebeerin.	Cytisin.	Physostigmin.
Berberin (gelb).	Delphinin.	Piperin.
Brucin.	Emetin.	Piperidin.
Chinin.	Hyoscyamin.	Sanguinarin (rot).
Chinidin.	Morphin.	Strychnin.
Cinchonin.	Narceïn.	Thebain.
Cocaïn.	Narkotin.	Veratrin.
Codeïn.		

Eine Fällung bleibt, wenigstens in hinreichender Verdünnung, aus, bei: Colchicin, Solanin, Theobromin und ferner bei allen bekannten Glykosiden und indifferenten Bitterstoffen.

Das Reagens bereitet man aus 20 Teilen Cadmiumjodid, 40 Teilen Jodkalium und 120 Teilen Wasser.

Aus der Cadmiumjodidverbindung scheidet man das Alkaloid in der Weise ab, dass man mit einem geringen Überschuss Natriumkarbonat mischt, eintrocknet und das Alkaloid mit Äther, Chloroform, Benzol, je nachdem es in einer dieser Flüssigkeiten löslich ist, extrahiert.

D. Platinchlorid erzeugt in verdünnten ( $\frac{1}{2000}$  bis  $\frac{1}{3000}$ ) Alkaloid enthaltenden Lösungen weissgelbliche, gelbe oder graugelbe Niederschläge, welche sofort oder erst nach einiger Zeit eintreten, entweder in kalter Salzsäure löslich oder darin nicht löslich sind. Physostigmin, Solanin (auch Digitalin) werden gar nicht gefällt, ebenso Anilin, Trimethylamin. Nur in weit konzentrierteren Lösungen werden gefällt: Akonitin, Atropin, Codeïn, Hyoscyamin, Narkotin, Veratrin. Es werden gefällt und die Platinchloriddoppelverbindungen hinterlassen beim Glühen Platinmetall in Prozenten:

- Berberin (gelb, in kalter Salzsäure löslich; 18,1).  
Brucin (wie bei Strychnin; 16,5).  
Caffein (später lange feine Krystalle, unlösl. in kalter Salzs.; 24,5).  
Chinin (weisslich, nicht löslich in kalter Salzs.; 26,2).  
Chinidin (wie bei Chinin; 27,4).  
Cinchonin (citronengelb, amorph, unlösl. in kalter Salzs.; 27,3).  
Cocaïn (weissgelb).  
Codeïn (gelb; 19,1).  
Colchicin (wie bei Morphin).  
Coniin (nur in der weingeist. Lösung gelb; 29,4).  
Curarin (wie bei Strychnin; 32,6).  
Delphinin (graugelbe Flocken, leichtlöslich in kalter Salzs.; 17,4).  
Emetin (gelbweiss).  
Hyoscyamin (bräunliche Flocken).  
Morphin (nach 24 Stunden kryst. Niederschlag, unlöslich in kalter Salzsäure; 19,5).  
Narceïn (später gelber kryst. Niederschlag; 14,5).  
Narkotin (gelb; 15,8).  
Nikotin (weiss, in kalter Salzs. lösl.; 34,2).  
Papaverin (weiss, in kalter Salzs. lösl.; 17,8).  
Strychnin (gelb, unlösl. in kalt. Salzs., krystallinisch werdend; 18,4).  
Thebain (citronengelb; 18,7).  
Theobromin (später braune Flocken; 25,5).

E. Goldchlorid giebt mit Alkaloidlösungen gelbe oder weissliche Niederschläge. Die Goldalkaloidchloride geben beim Glühen metallisches Gold in Prozenten:

- Akonitin (citronengelb, später Reduktion; 22,0).  
Atropin (citronengelb; 31,3).  
Bebeerin (dunkelgelb, in Salzs. nicht unlöslich).  
Berberin (citronengelb; 29,1).  
Brucin (wie Strychnin).  
Caffein (später citronengelb, krystallinisch; 37,0).  
Chinin (citronengelb, amorph).  
Chinidin (wie Chinin; 40,0).  
Cinchonin (wie Chinin).  
Cocaïn (hellgelb).  
Codeïn (keine Fällung).  
Colchicin (später gelbe Flocken; wird reduziert).  
Coniin (wie bei Nikotin).  
Delphinin (citronengelb).  
(Digitalin, später ein gelber kryst. Niederschlag).  
Emetin (citronengelb, amorph; 29,7).  
Hyoscyamin (gelblichweiss; 31,2).  
Morphin (citronengelb, dunkler werdend, in kalter Salzsäure nicht löslich).  
Narceïn (gelb, wird später reduziert).  
Narkotin (wird bald reduziert und bläulich).  
Nikotin (nur in konz. Lösung rotgelber Niederschlag, in kalt. Salzs. schwer löslich).  
Papaverin (dunkelgelb).  
Physostigmin (färbt sich rötlich blau unter Reduktion).  
Solanin (keine Fällung).  
Strychnin (gelblich, amorph, löslich in kalter Salzsäure; 19,1).  
Thebain (rotbraun).  
Theobromin (später wenige nadelartige Krystalle).  
Veratrin (hellgelb, amorph; 21,0).

F. **Kaliumbichromat** giebt mit den meisten Alkaloiden gelbe Niederschläge, es ist jedoch ein grosser Überschuss des Reagens zu vermeiden, da dasselbe oft wieder lösend wirkt; auch dürfen die Alkaloidlösungen nicht zu sauer sein. Nicht gefällt wird Solanin. In verdünnten Alkaloidlösungen entstehen die Niederschläge im allgemeinen erst nach und nach. (Digitalin giebt damit ebenfalls eine, jedoch langsam entstehende, Fällung, welche sogar krystallinisch ist.)

G. **Pikrinsäure** erzeugt in den Lösungen der meisten Alkaloide Niederschläge, besonders in der stark schwefelsauren Lösung. Salzsäure wirkt in hohem Grade lösend auf den Niederschlag.

Nicht gefällt werden aus der sauren schwefelsauren Lösung: Anilin, Caffein, Morphin, Pseudomorphin, Solanin (erst nach längerem Stehen entsteht ein geringer Niederschlag), Theobromin (und alle Glykoside).

Nur in konzentrierter Lösung werden unvollständig gefällt: Aconitin, Atropin, und in nicht saurer verdünnter Lösung: Atropin und Morphin.

Aus der stark schwefelsauren Lösung werden vollständig gefällt: Berberin, die Chinalkaloide, Colchicin, Delphinin, Emetin, die Opiumalkaloide ausser Morphin und Pseudomorphin, die Strychnosalkaloide, Veratrin.

Durch Behandeln mit Ätzalkali lässt sich das Alkaloid von der Pikrinsäure trennen.

H. **Gerbsäure** (eine Auflösung von 1 Teil Galläpfel-Gerbsäure oder Tannin in 8 Teilen Wasser und 1 Teil Weingeist) erzeugt in den neutralen wässrigen Lösungen der allermeisten Alkaloide weissliche, grauweisse oder gelbliche Niederschläge, bei einigen Alkaloiden nur in der stark sauren Lösung. Oft ist der Niederschlag in einem Überschuss der Gerbsäurelösung mehr oder weniger löslich. Will man das Alkaloid durch Fällung mittelst Gerbsäure isolieren, so versetzt man die betreffende wässrige saure Alkaloidflüssigkeit mit wenigen Tropfen verdünnter Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion und dann mit der Gerbsäurelösung, indem man einen etwaigen zu grossen Überschuss der letzteren durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak (am besten durch Überführung des Tropfens Ammoniakflüssigkeit mittelst eines Glasstabes) zum grössten Teile, aber nicht vollständig abstumpft. Bei Atropin ist eine vollständige Neutralisation, selbst ein minimaler Ammoniaküberschuss zweckmässig. Bei den flüssigen Alkaloiden ist vorstehender Modus der Fällung nicht gut anwendbar. Einige Alkaloidtannate sind in verdünnter Essigsäure löslich (z. B. Tannate des Aconitins, Morphins, Atropins, Brucins, Caffeins, Colchicins, Solanins, Veratrin), andere fast unlöslich darin (z. B. die Tannate der Chinaalkaloide).

Einige Tannate entstehen in der neutralen oder schwach sauren

Lösung gar nicht, wohl aber auf Zusatz einer übergrossen Menge verdünnter Salzsäure oder besser verdünnter Schwefelsäure (z. B. Tannate des Solanins, Berberins, Cocaïns, [Digitalins]).

Einige Tannate fallen sowohl aus der neutralen als auch übermässig sauren Lösung (z. B. die Tannate von Akonitin, Veratrin, Physostigmin, Hyoscyamin).

In verdünnter kalter Salzsäure fast oder ganz unlöslich sind die Tannate von Akonitin, Berberin, Caffeïn, Cinchonin, Cocaïn, Delphinin, (Digitalin), Narkotin, Papaverin, Thebaïn, Solanin, Veratrin, denen sich einigermaßen die Tannate des Colchicins, Strychnins und Brucins anschliessen.

Ammoniumsalze wirken auf die Tannate stark lösend.

Behufs der Abscheidung der Alkaloide aus den Tannaten mischt man diese feucht, wie sie sind, mit Bleioxyd oder besser mit basischem Bleikarbonat (Bleiweiss), trocknet ein und entzieht der rückständigen Masse das Alkaloid mit Weingeist, Äther, Chloroform etc.

I. Ceroxyduloxyd, von Sonnenschein als Reagens für mehrere Alkaloide vorgeschlagen, wirkt analog wie Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd, Kaliumbichromat etc., und erzeugt mit den in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Alkaloiden auffallende Farbenreaktionen. Es wird dargestellt durch Einleiten von Chlorgas in Kalilauge, worin sich Ceroxydulhydrat suspendiert befindet, bis sich dieses als braungelbes Oxyduloxyd abgeschieden hat, welches man auswäscht und trocknet. Es bildet dann ein hellgelbes Pulver, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löst.

Spezielles Reagens ist es für Strychnin. Löst man dieses Alkaloid in konzentrierter Schwefelsäure und setzt dann eine unbedeutende Menge Ceroxyduloxyd dazu, so färbt sich die Flüssigkeit blau, welche Farbe langsam in Violett und endlich dauernd in Kirschrot übergeht. Sonnenschein will damit noch 0,000001 g Strychnin nachgewiesen haben. Unter denselben Umständen giebt dieses Reagens mit anderen Alkaloiden folgende Färbungen:

Anilin, allmählich an den Rändern blau.	Coniin, hellgelb.
Atropin, missfarbig gelblichbraun.	Emetin, braun.
Brucin, orange, zuletzt hellgelb.	Morphin, olivenfarben.
Caffeïn, farblos.	Narkotin, braun, kirschrot.
Chinin, blassgelb.	Piperin, welches sich in Schwefelsäure blutrot löst, wird dunkel bis schwarzbraun.
Cinchonin, farblos.	Solanin, gelb, dann bräunlich.
Codeïn, olivengrün.	Veratrin, rötlich braun.
Colchicin, schön grün, dann schmutzig braun.	

K. **Konzentrierte Schwefelsäure** (natürlich völlig reine) löst manche Alkaloide farblos, manche unter besonderer Färbung. Auf 15 Tropfen der Säure genügen 1—2 mg des Alkaloids, welches jedoch möglichst rein sein muss, wenn die Reaktion scharf eintreten soll. Abweichend in der Farbe sind die Lösungen in einer konzentrierten Schwefelsäure, welche in 10 *ccm* gegen 0,01 g Natriummolybdänat enthält. Dies ist das Fröhdesche Reagens, welches jedesmal frisch zu bereiten ist. Dragendorff hat die Farbenreaktionen mit diesem Reagens bestimmt.

Die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und dem Fröhdeschen Reagens sind:

	Konz. Schwefels.	Fröhdes Reag.		Konz. Schwefels.	Fröhdes Reag.
Akonitin	gelb- braun	gelbbraun; farblos.	Digitalin	braun; rot- braun; kirschrot.	orange; kirsch- rot; braun- schwarz.
Atropin	<i>farblos</i>	<i>farblos</i> .	Emetin	bräunlich.	
Bebeerin	olivengrün	braungelb; gelblich.	Morphin	<i>farblos</i> .	violett; grün- gelb; violett.
Berberin	schmutz- ig oli- vengrün	grünlich- braun.	Narcein	braun; gelb	gelbbraun; gelbl.; farblos.
Brucein	blass- rosa	rot; gelb; farblos.	Narkotin	blassgelb; himbeer- farben.	grün; gelb; rötlich.
Caffein	<i>farblos</i>	<i>farblos</i> .	Nikotin	<i>farblos</i> .	gelblich; rötlich.
Chinin	<i>farblos</i>	<i>farblos</i> ; grünlich.	Papaverin	violett; blau	violett; blau; gelbl.; farblos.
Chinidin	fast <i>farblos</i>	<i>farblos</i> ; grünlich.	Physostigmin	gelb; oliven- grün.	
Cinchonin	<i>farblos</i>	<i>farblos</i> .	Piperin	blassgelb; braun	gelb; braun; schwarzbraun.
Cocaïn	<i>farblos</i>		Solanin	rötlichgelb	kirschrot; rot- braun; gelb.
Codeïn	<i>farblos</i>	grün; blau; gelblich.	Strychnin	<i>farblos</i>	<i>farblos</i> .
Colchicin	gelb	gelb.	Tannin	purpurrot. blutrot;	orange; farblos.
Coniin	<i>farblos</i>	blassgelb.	Thebaïn	gelbbraun	<i>farblos</i> .
Curarin	rot; vio- lettrot		Theobromin	<i>farblos</i>	
Delphinin	bräunl.	rotbraun.	Veratrin	orange; blutr.; gelb;	kirschrot. carminrot.