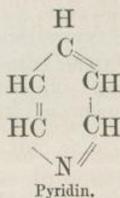
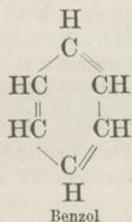


## Pyridinbasen.

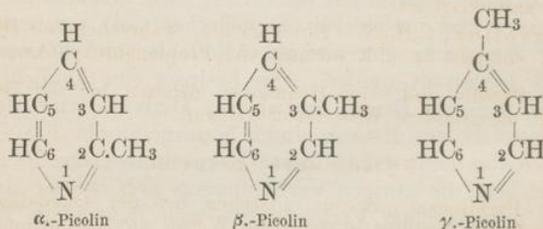
Mit dem Anilin und seinen Homologen haben eine Anzahl stickstoffhaltiger Körper gleiche Zusammensetzung, sind aber durchaus verschieden von diesen. Sie kommen im Steinkohlentheer und im Thieröl (Dippelsches Oel) vor, entstehen bei der Zersetzung der meisten Alkaloïde, und können synthetisch dargestellt werden. Sie besitzen eine ähnliche Constitution wie das Benzol und dessen Derivate, nur dass in ihnen ein CH des Benzols durch N ausgetauscht ist. Daher hat auch das erste Glied dieser Körperklasse, das Pyridin, von welchem die übrigen Verbindungen sich ebenso ableiten, wie die aromatischen Verbindungen vom Benzol, die Zusammensetzung  $C_5H_5N$ :



In ihnen ist, wie schon aus der Figur ersichtlich ist, der Stickstoff mit seinen drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, sie sind also Nitrilbasen.

Sie besitzen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch und bitteren Geschmack, sind unzersetzt flüchtig und haben basische Eigenschaften, d. h. vereinigen sich wie das Ammoniak direct mit Säuren. Die niederen Glieder sind mit Wasser mischbar, die höheren darin löslich. Diese höheren Glieder der Pyridinreihe leiten sich vom Pyridin in derselben Weise

her, wie das Toluol, Xylol etc. vom Benzol, d. h. sie enthalten statt eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Pyridins Methyl, Aethyl etc. Selbstverständlich werden wir bei den Derivaten des Pyridins wiederum einer grossen Zahl von Isomeren begegnen, da ja die gegenseitige Stellung der eintretenden Radicale die Eigenschaften der entstehenden Verbindung zum Theil bedingen. Aber die Anzahl der Isomeren wird bei dieser Körperklasse in den höheren Reihen noch weit grösser sein müssen, als bei den entsprechenden aromatischen Verbindungen, da ja auch die Stellung der den Wasserstoff des Pyridins ersetzenden Gruppen zum Stickstoff von Einfluss sein muss. So werden wir schon drei Methylpyridine, welche man Picoline nennt, vorauszusetzen haben:



und in der That sind ihrer drei bekannt. Aber ebenso werden wir drei Oxypyridine  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{OH})$ , drei Pyridincarbonensäuren  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  etc. erwarten dürfen.

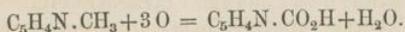
Ferner sind sechs Dimethylpyridine, sechs Dioxypyridine, sechs Pyridindicarbonensäuren möglich. Bezeichnen wir das N des Pyridins mit 1, das nächste Kohlenstoffatom mit 2 etc., so können die zwei  $\text{CH}_3$  etc. die Stellung haben: 1) 2:3; 2) 2:4; 3) 2:5; 4) 2:6; 5) 3:4; 6) 3:5. Alle übrigen Combinationen sind mit einer dieser sechs identisch. Sind zwei H des Pyridins durch zwei verschiedene Radicale ersetzt, wie z. B. in einem Methyloxypyridin  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , so steigt die Anzahl der möglichen Isomeren auf zehn.

Genauer bekannt sind folgende Basen:

Pyridin  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , kommt im Theer etc. vor und kann durch Oxydation von Piperidin, ferner von Aethylallylamin erhalten werden. Es siedet bei  $115^\circ$ , bildet leicht Salze und wird durch Natrium in Dipyridyl  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$  übergeführt.

Picolin,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , kommt als  $\alpha$ - und als  $\beta$ -Picolin im Theer

vor. Die drei verschiedenen Picoline siedend zwischen 134–140° und liefern bei der Oxydation drei verschiedene Pyridincarbonsäuren:



Lutidin. 1) Dimethylpyridin  $C_7H_9N = C_5H_3N.(CH_3)_2$ . Von den sechs theoretisch möglichen Verbindungen sind zwei bekannt, die zwischen 156–159° siedend und bei der Oxydation in Pyridindicarbonsäuren übergehen. 2) Aethylpyridin,  $\beta$ -Lutidin  $C_6H_4N.C_2H_5$ , entsteht bei der Destillation von Cinchonin mit Kaliumhydrat neben anderen Pyridinbasen, siedet bei 166° und liefert bei der Oxydation eine Pyridincarbonsäure (Nicotinsäure).

Collidin,  $C_8H_{11}N$ . Ein Trimethylpyridin  $C_5H_2N.(CH_3)_3$ , Aldehydin, entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak, siedet bei 180° und wird bei der Oxydation in eine Picolindicarbonsäure übergeführt. Ausserdem sind noch mehrere andere Collidine bekannt, deren Natur nicht genügend aufgeklärt ist.

Parvoline,  $C_9H_{13}N$ . Ein Parvolin, wahrscheinlich Diäthylpyridin, entsteht beim Erwärmen von Propionaldehyd-Ammoniak.

Das Pyridin und seine Homologen nehmen bei der Behandlung mit nascentem Wasserstoff 6H auf.

### Pyridincarbonsäuren.

Die Pyridincarbonsäuren entstehen bei der Oxydation der Homologen des Pyridins in derselben Weise, wie die Carbonsäuren des Benzols aus den Homologen des Letzteren, d. h. es wird die Seitenkette stets in die Carboxylgruppe übergeführt, so dass also nicht nur die drei Methylpyridine, sondern in derselben Weise Aethylpyridin, Propylpyridin etc. stets Pyridinmonocarbonsäuren liefern, Dimethylpyridine und alle diejenigen Derivate des Pyridins, welche 2H der Base durch kohlenstoffhaltige Radicale ersetzt haben, in Pyridindicarbonsäuren sich verwandeln etc.

Die Pyridincarbonsäuren verhalten sich wie Säuren und Basen zugleich, d. h. sie vereinigen sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu Salzen. Daher lösen sich dieselben leicht in Salzsäure und in Alkalien und geben damit wie mit den Schwermetallen gut charakterisirte Salze.

o.-Pyridincarbonsäure, Isonicotinsäure  $C_5H_4N.CO_2H$  entsteht neben Kohlensäure beim Erhitzen der Cinchomeronsäure und bildet schwer lösliche Nadelbüschel, die bei 309° schmelzen, aber schon vorher sublimiren.

m.-Pyridincarbonsäure, Nicotinsäure,  $C_5H_4N.CO_2H$ , entsteht bei der Oxydation des Nicotins (s. später) und des  $\beta$ -Picolins und bildet schwer lösliche, bei 225° schmelzende Nadeln.

p.-Pyridincarbonsäure, Picolinsäure,  $C_5H_4N.CO_2H$ ,

entsteht bei der Oxydation des sog.  $\alpha$ -Picolins und bildet leicht lösliche, bei  $136^\circ$  schmelzende Nadeln.

Pyridindicarbonsäuren,  $C_5H_3N(CO_2H)_2$ . Es sind alle sechs von der Theorie vorausgesehenen Dicarbonsäuren des Pyridins bekannt. 1) Cinchomeronsäure (1.2.5) entsteht bei der Oxydation von Chinin und Cinchonin und krystallisirt in Prismen, die bei  $259^\circ$  unter Zerfall in Kohlensäure und  $\alpha$ -Pyridincarbonsäure schmelzen. 2) Isocinchomeronsäure, entsteht bei der Oxydation des Lutidins und krystallisirt mit  $1H_2O$  in fast unlöslichen Blättchen, die bei  $236^\circ$  schmelzen und bei  $245^\circ$  in Kohlensäure und Nicotinsäure zerfallen. 3) Lutidinsäure, entsteht gleichfalls bei der Oxydation des Lutidins und bildet ziemlich leicht lösliche, bei  $219^\circ$  schmelzende Blättchen, die  $1H_2O$  enthalten. Sie giebt mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Ausser diesen beiden entstehen bei der Oxydation des rohen Lutidins noch zwei Säuren, 4)  $\beta$ - und 5)  $\gamma$ -Pyridindicarbonsäure, erstere bei  $245^\circ$ , letztere bei  $241^\circ$  in Kohlensäure und Pyridin zerfallend. 6) Chinolinsäure, entsteht bei der Oxydation von Chinolin und bildet schwer lösliche, bei  $225^\circ$  schmelzende Prismen. Sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und in Nicotinsäure.

$\alpha$ -Pyridintricarbonsäure,  $C_5H_3N.(CO_2H)_3$ , entsteht bei der Oxydation von Chinin und Cinchonin, krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  in Tafeln, die bei  $250^\circ$  schmelzen und dabei in Kohlensäure und Cinchomeronsäure zerfallen.

Berberonsäure,  $C_5H_3N(CO_2H)_3 + H_2O$ , entsteht bei der Oxydation von Berberin und bildet bei  $243^\circ$  schmelzende Prismen, die aber schon bei  $215^\circ$  in Kohlensäure und Nicotinsäure zu zerfallen beginnen.

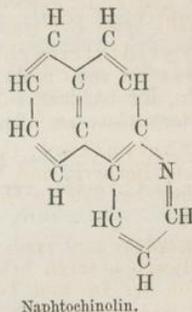
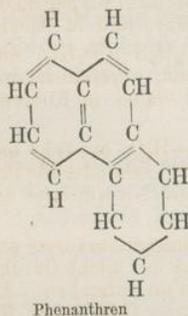
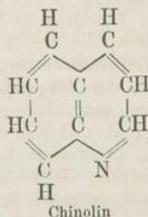
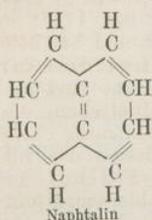
Ausserdem sind noch Methylpyridincarbonsäuren und Methylpyridindicarbonsäuren bekannt, welche bei nicht durchgreifender Oxydation der Di- und Trimethylpyridine entstehen. Eine dieser Picolindicarbonsäuren  $C_8H_7NO_4 = C_5H_3N.CH_3.(CO_2H)_2$  ist durch Condensation der Brenztraubensäure  $CH_3.CO.CO_2H$  mit Ammoniak erhalten und als Uvitoninsäure bezeichnet worden.

### Chinolinbasen.

Wie vom Benzol eine Reihe von Kohlenwasserstoffen sich herleitet, welche um je  $4C$  und  $2H$  wachsend, dergestalt sich aufbauen, dass zwei  $H$  des Benzols durch den Atomcomplex  $\text{—}CH=CH\text{—}CH=CH\text{—}$  ausgetauscht werden, so leitet sich eine Anzahl dem Pyridin sehr ähnlicher Basen von diesem durch den Austausch von  $2H$  durch den Atomcomplex  $C_4H_4$  her. Alle diese Basen besitzen dieselbe Con-

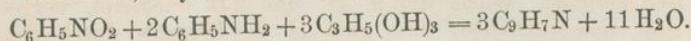
stitution wie jene Kohlenwasserstoffe, nur dass in ihnen statt eines CH ein N enthalten ist:

Benzol:	$C_6H_6$	Pyridin:	$C_5H_5N$
Naphtalin:	$C_{10}H_8$	Chinolin:	$C_9H_7N$
Phenanthren:	$C_{14}H_{10}$	Naphtochinolin:	$C_{13}H_9N$
Chrysen:	$C_{18}H_{12}$	Anthrachinolin:	$C_{17}H_{11}N$



Diese Basen finden sich zum Theil im Steinkohlentheer, zum Theil entstehen sie bei der Destillation mancher Alkaloide, wie z. B. der Chininbasen, mit Kaliumhydrat. Ferner sind sie grösstentheils synthetisch gewonnen worden.

So entstehen Chinolin und seine Homologen, Methylchinolin etc., beim Erhitzen von Anilin, Toluidin etc. mit Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure:



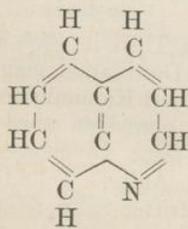
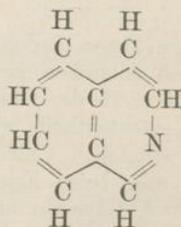
Bei dieser Reaction geht das Glycerin zunächst in Acrolein (s. S. 125) über, welches seinerseits mit Anilin unter Wasserstoffentbindung und Wasserabspaltung zu Chinolin etc. vereinigt. Der Zusatz von Nitrobenzol hat hauptsächlich den

Zweck, den entstehenden Wasserstoff zu oxydiren, um das Auftreten von secundären Reactionen zu vermeiden. Nimmt man daher statt eines Gemisches von Anilin und Nitrobenzol ein solches von Toluidin und Nitrobenzol, so erhält man ein Methylchinolin, bei welchem das Methyl in dem Benzolring sich befindet. Selbstverständlich erhält man aus den drei isomeren Toluidinen drei verschiedene Methylchinoline. In gleicher Weise liefert ein Gemisch von Nitrobenzol und einem der drei Amidophenole beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure ein Oxychinolin etc. So wurden ferner aus den beiden Amidonaphtalinen durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol die beiden Naphtochinoline dargestellt.

Aber ausserdem gelingt es durch Erhitzen eines Gemisches von Anilin und Nitrobenzol mit gewöhnlichem Aldehyd und concentrirter Schwefelsäure ein Methylchinolin zu erhalten, bei welchem das Methyl in dem Pyridinring sich befindet, das sog. Chinaldin. Bei dieser Reaction geht nämlich der Aldehyd zunächst in Crotonaldehyd  $C_4H_6O$ , d. h. Methylacrolein, über.

Durch Oxydation wird das Chinolin in Pyridindicarbonsäure  $C_5H_3(CO_2H)_2$  verwandelt, gerade so wie das Naphtalin in Benzoldicarbonsäure, in Phtalsäure, übergeführt wird.

Chinolin,  $C_9H_7N$ . Der Theorie nach sind zwei Chinoline möglich:

 $\alpha$ -Chinolin $\beta$ -Chinolin.

Das  $\alpha$ -Chinolin entsteht bei der Destillation mancher Alkaloide, namentlich der Chininbasen, mit Kaliumhydrat und wird durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol, Schwefelsäure und Glycerin dargestellt. Es ist eine bei 239°

siedende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Im Steinkohlentheer kommen beide Chinoline vor, können aber nicht gut von einander getrennt werden. Sie haben den Namen Leukolin erhalten. Durch nascirenden Wasserstoff wird Chinolin in eine um 4 H reichere Base übergeführt, Tetrahydrochinolin  $C_9H_{11}N$ .

Von den Oxychinolinen des  $\alpha$ -Chinolins  $C_9H_6N(OH)$  ist die Orthoverbindung erwähnenswerth (zu erhalten aus Orthoamidophenol etc. und aus Chinolinsulfonsäure), welche bei  $70^\circ$  schmelzende Prismen bildet und durch Zinn- und Salzsäure in Tetrahydroxychinolin  $C_9H_{10}N(OH)$  übergeführt wird. Letzteres, welches in bei  $122^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirt, wird als Heilmittel unter dem Namen Kairin verwendet. Ein Oxychinolin, bei welchem das Hydroxyl im Pyridinkern sich befindet, entsteht bei der Reduction der Orthonitrozimmtsäure mit Schwefelammonium und hat den Namen Carbostyryl erhalten.

Methylchinoline  $C_9H_6(CH_3)N$ . Von den sechs von der Theorie vorausgesehenen Methylchinolinen sind diejenigen drei, bei welchen die Methylgruppe im Benzolring sich befindet, aus den drei Toluidinen dargestellt und als Toluchinoline bezeichnet worden. Orthotoluchinolin siedet bei  $248^\circ$ , Metatoluchinolin bei  $259^\circ$ , Paratoluchinolin bei  $258^\circ$ . Von den drei anderen, bei welchen die Methylgruppe im Pyridinring sich befindet, ist nur die  $\alpha$ -Verbindung mit Sicherheit bekannt und aus Anilin, Nitrobenzol, Paraldehyd und Schwefelsäure dargestellt worden. Sie heisst Chinaldin und siedet bei  $239^\circ$ . Mit ihm identisch ist das aus Chininbasen bei der Destillation mit Kaliumhydrat neben Chinolin sich bildende Lepidin  $C_{10}H_9N$ .

Die den Methylchinolinen entsprechenden Chinolincarbonsäuren  $C_9H_6(CO_2H)N$  sind sämmtlich bekannt. Die drei ersten, bei denen das Carboxyl am Benzolring sich befindet, sind aus den drei Amidobenzoensäuren dargestellt worden und heissen Chinolinbenzcarbonsäuren. Die vierte, dem Chinaldin entsprechende Säure ist durch Oxydation dieser Base erhalten worden und heisst Chinaldinsäure  $C_{10}H_7NO_2$ . Dieselbe krystallisirt mit  $2H_2O$  in monosymmetrischen, bei  $156^\circ$  schmelzenden Prismen. Mit ihr isomer ist die durch Oxydation des Cinchonins erhaltene und als Cinchoninsäure bezeichnete Chinolincarbonsäure, welche bei  $254^\circ$  schmilzt. Durch Oxydation des  $\beta$ -Aethylchinolins ist die dritte isomere Chinolincarbonsäure ( $\beta$ -Chinolincarbonsäure) als eine bei  $275^\circ$  schmelzende Verbindung erhalten worden.

Naphtochinoline  $C_{12}H_6N$  sind aus den beiden Amidonaphtalinen (durch Erhitzen derselben mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure) dargestellt worden. Das  $\alpha$ -Naphtochinolin schmilzt bei  $50^\circ$  und siedet bei  $251^\circ$ , das  $\beta$ -Naphtochinolin schmilzt bei  $90^\circ$  und siedet oberhalb  $360^\circ$ . Bei der Oxydation liefern beide

zwei mit einander isomere Phenylpyridindicarbonsäuren  
 $C_{13}H_9NO_4 = C_6H_4(CO_2H).C_5H_3N.CO_2H$ .

Den beiden Naphtochinolinen isomer ist das dem Anthracen  
 in seiner Constitution entsprechende Acridin  $C_{13}H_9N =$

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ N \end{array} \right\rangle C_6H_4$ , welches im Steinkohlentheer vorkommt und bei  
 107° schmelzende Blättchen bildet.

Endlich ist das Anthrachinolin  $C_{17}H_{11}N$ , erhalten durch  
 Erhitzen des Alizarinblaus,  $C_{17}H_9NO_4$ , mit Zinkstaub, ein in bei  
 170° schmelzenden Tafeln krystallisirender Körper.

Im Harn der Hunde findet sich, namentlich bei Fütterung der  
 Thiere mit Fett oder mit Fleisch eine Kynurensäure genannte  
 Verbindung  $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$ , welche bei 258° schmelzende Nadeln  
 bildet und ihrer Constitution nach eine Oxychinolincarbonsäure ist.  
 Beim Schmelzen zersetzt sie sich in Kohlensäure und ein Oxychi-  
 nolin, Kynurin,  $C_9H_7NO + 3H_2O$ , welches nach der Entwässerung  
 bei 201° schmilzt.

### Alkaloide.

Wir gelangen nun zu einer grossen Klasse sehr wich-  
 tiger stickstoffhaltiger Stoffe, welche in manchen Pflanzen  
 vorkommen und in der Medicin wegen ihrer energischen  
 Wirkung auf den Organismus vielfache Anwendung erleiden.  
 Sie besitzen alle basischen Charakter, heissen daher orga-  
 nische Basen im engeren Sinne, oder Alkaloide. Ihre  
 Constitution ist meist noch nicht erschlossen, jedoch sind die  
 Mehrzahl von ihnen Derivate der Pyridinbasen.

Die Alkaloide sind fast sämmtlich in Wasser so gut  
 wie unlöslich, während sie mit Säuren lösliche Salze bilden.  
 Aus den Lösungen ihrer Salze werden sie durch Alkalien  
 und alkalische Carbonate in Freiheit gesetzt und als Alka-  
 loide gefällt. Die Fällbarkeit der Alkaloide wird durch die  
 Gegenwart von Weinsäure beeinträchtigt (Strychnin, Narcotin,  
 Cinchonin ausgenommen). In Alkohol sind sie alle löslich,  
 in Aether zum Theil. Aus ihren Lösungen in Säuren werden  
 sie auch durch Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kalium-  
 wismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid, Phosphormolybdänsäure,  
 Phosphorwolframsäure und Metawolframsäure gefällt (s. an-  
 organ. Chem. S. 350 und 351).

Sie werden in der Weise dargestellt, dass man die zerklei-  
 nerten Pflanzen mit angesäuertem Wasser auszieht und die Lösung,

wenn die Base flüchtig ist, nach Zusatz eines Alkalis destillirt, wenn die Base aber nicht flüchtig ist, wie in der überwiegenden Mehrzahl, mit einem Alkali versetzt und dadurch die freie Base fällt. Die gefällten Alkaloide müssen alsdann durch Wiederlösen in einer Säure, Umkrystallisiren des so entstandenen Salzes und Fällen durch ein Alkali gereinigt werden.

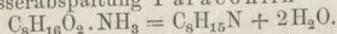
Einige wenige Alkaloide enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die anderen ausserdem noch Sauerstoff; die ersteren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die anderen meist feste, krystallisirende Körper.

**Coniin**, *Coniinum*,  $C_8H_{17}N$ . Das Coniin findet sich fertig gebildet im Schierling (*Conium maculatum*) und wird aus dessen Samen durch Destillation mit Kalilauge gewonnen. Es ist eine farblose, bei  $168^\circ$  siedende Flüssigkeit von betäubendem Geruch und äusserst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in 100 Theilen Wasser, löst seinerseits in der Kälte etwas Wasser auf, nicht aber in der Wärme, weshalb feuchtes Coniin schon beim Erwärmen mit der Hand sich trübt, reagirt in wässriger Lösung stark alkalisch und neutralisirt starke Säuren vollkommen. Am Licht wird es bald braun und dickflüssig und zersetzt sich unter Ammoniakentwicklung. Durch oxydirende Mittel wird es in Buttersäure,  $C_4H_8O_2$ , übergeführt. Es coagulirt Eiweisslösung. Trockenes Salzsäuregas erzeugt anfangs purpurrothe, dann tiefblaue Färbung.

Es absorbirt Salpetersäuregas. Versetzt man mit salpetriger Säure gesättigtes Coniin mit Wasser, so scheidet sich Nitrosoconiin, Azoconydrin,  $C_8H_{16}N.NO$ , als hellgelbes Oel ab, welches durch Phosphorsäureanhydrid in Wasser, Stickstoff und Conylen,  $C_8H_{14}$ , zerfällt.

Das Coniin ist bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt worden, aber ein ihm äusserst ähnlicher Körper, das Paraconiin,  $C_8H_{15}N$ , ist aus Butyraldehyd und Ammoniak erhalten worden.

Normaler Butyraldehyd vereinigt sich nämlich in einem und in zwei Moleculen mit Ammoniak zu  $C_4H_8O.NH_3$  und  $C_8H_{16}O_2.NH_3$ , Dibutyraldin, und das letztere giebt bei der trockenen Destillation unter Wasserabspaltung Paraconiin



Das Coniin ist eine Imidbase, das letzte H am Stickstoff kann durch Kohlenwasserstoffreste ( $CH_3, C_2H_5$  etc.) vertreten werden, und die so erhaltene Base vereinigt sich sowohl mit

Säuren als auch mit Chloriden, Bromiden etc. zu Ammoniumverbindungen.

Neben dem Coniin ist im Schierling ein Oxyconiin enthalten, Conydrin genannt,  $C_8H_{17}NO$ , eine bei  $121^\circ$  schmelzende, bei  $240^\circ$  siedende, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz mit schwach basischen Eigenschaften.

Das Coniin ist wahrscheinlich ein reducirtes Propylpyridin, d. h. Propylpyridin, in welchem durch Addition von  $6H$  die drei doppelten Bindungen zu einfachen gelöst sind.

**Nicotin**,  $C_{10}H_{14}N_2$ . Diese Base findet sich als äpfelsaures Salz in den Tabaksblättern und wird durch Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die verschiedenen Tabaksorten sind verschieden reich an Nicotin, ordinärer Tabak enthält 7—8 Proc., feinsten Havannatabak weniger als 2 Proc. Das Nicotin ist eine farblose, durchdringend nach Tabak riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, bei  $246^\circ$  siedend, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, bräunt und zersetzt sich an der Luft und ist sehr giftig. Es ist eine zweiwerthige tertiäre Base, sein Stickstoff enthält also keinen vertretbaren Wasserstoff mehr. Bei der Oxydation geht es in Nicotinsäure (Pyridincarbonsäure)  $C_5H_4N.CO_2H$  (bei  $224^\circ$  schmelzende Nadeln) über.

Es ist wahrscheinlich ein reducirtes Dipyridyl, d. h. Dipyridyl  $C_5H_4N.C_5H_4N$ , welches sechs H noch aufgenommen hat. Es sind zwei solcher Hexahydrodipyridyle  $C_{10}H_{14}N_2$  bekannt, beide aber dem Nicotin nur isomer.

**Sparteïn**,  $C_{15}H_{26}N_2$ , kommt im *Spartium scoparium* vor und ist ein farbloses, dickes, bitter schmeckendes Oel, siedet bei  $288^\circ$  und ist eine tertiäre zweiwerthige Base.

Noch weniger erforscht ist die Constitution der sehr complicirt zusammengesetzten Alkaloide, welche auch Sauerstoff enthalten. Nur bei einigen ist bekannt, dass der Sauerstoff in ihnen in der Form von Hydroxyl oder als CO enthalten ist.

**Opiumbasen.** Durch Einschnitte in die grünen Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*) fließt ein weißer Milchsaft aus, welcher eingetrocknet das Opium bildet. Das Opium enthält (als mekonsaure und schwefelsaure Salze)

eine grosse Anzahl von Alkaloïden, von denen wir alle bis jetzt untersuchten zwar aufzählen, doch nur die wichtigsten näher betrachten werden. Im Opium ist hauptsächlich ein Alkaloïd von Wichtigkeit, welches seinen Werth bestimmt, das Morphin oder Morphiium.

Basen des Opiums:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	(Methylmorphin)
Codamin	$C_{20}H_{23}NO_4$	
Laudanin	$C_{20}H_{25}NO_4$	
Pseudomorphin	$C_{17}H_{17}NO_3$	
Thebain	$C_{19}H_{21}NO_3$	
Thebenin	$C_{19}H_{21}NO_3$	
Protopin	$C_{20}H_{19}NO_5$	
Papaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$	
Deuteropin	$C_{20}H_{21}NO_5$	
Cryptopin	$C_{21}H_{23}NO_5$	
Mekonidin	$C_{21}H_{23}NO_4$	
Laudanosin	$C_{21}H_{27}NO_4$	
Rhocadin	$C_{21}H_{21}NO_6$	
Rhocagenin	$C_{21}H_{21}NO_6$	
Narcotin	$C_{22}H_{29}NO_7$	
Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$	
Lanthopin	$C_{23}H_{25}NO_4$	(homolog mit Papaverin?).

**Morphin**, *Morphium*,  $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ . Zu seiner Darstellung wird das Opium mit Wasser ausgekocht, wodurch das Morphin in Verbindung mit einigen Säuren (namentlich Mekonsäure) gelöst und aus der Lösung, nachdem man einen Theil der Säuren durch Kalkmilch gefällt hat, durch Salmiak abgeschieden wird.

Das Morphiium wird durch Kalkauflösung zwar gefällt, wird aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst. Zu Alkalien verhält es sich in gleicher Weise, nur in Ammoniakflüssigkeit ist es unlöslich.

Es enthält nämlich das Morphiium wenigstens ein Hydroxyl (wahrscheinlich  $2OH$ ) und besitzt ausser seinen basischen Eigenschaften auch die eines Phenols. Seiner Phenolnatur dankt es seine leichte Löslichkeit in Alkalien und alkalischen Erden, ausserdem seine leichte Oxydirbarkeit.

Das Codeïn ist sein Methyläther.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löslich in 500 Thl. kochenden Wassers und in 40 Theilen Alkohol, in Aether unlöslich. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen, rhombischen Krystallen, welche ein Molecül Wasser enthalten,

verliert sein Krystallwasser beim Erwärmen, nachdem es geschmolzen ist, und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Seine Lösung dreht die Polarisationssebene nach links. Es wird durch Oxydationsmittel sehr leicht in Pseudomorphin  $C_{17}H_{17}NO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$  übergeführt.

Es ist eine starke Base, seine Verbindungen mit Säuren sind in Wasser und Alkohol löslich. Zu erwähnen sind das salzsaure Morphin,  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$ , das essigsäure Morphin,  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 + H_2O$ , das schwefelsäure Morphin,  $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$ , welche alle in feinen Nadeln krystallisiren.

Die Morphinsalze werden mit Salpetersäure übergossen erst roth, dann gelb, durch Eisenchloridlösung tiefblau gefärbt. Die Lösung von Morphin in wenig concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure violett gefärbt.

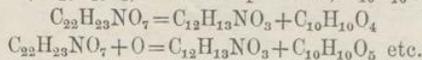
Im Morphin besitzt der Stickstoff keinen unvertretenen Wasserstoff mehr, es ist eine Nitrilbase.

Wird Morphin längere Zeit mit rauchender Salzsäure auf  $150^\circ$  erhitzt, so verwandelt es sich unter Abspaltung eines Molecüls Wasser in Apomorphin,  $C_{17}H_{17}NO_2$ . Das Apomorphin ist ein weisses Pulver, das sich an der Luft schnell grün färbt. Es wirkt stark brechenregend.

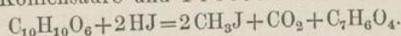
**Codein**,  $C_{18}H_{21}NO_3$ , der Methyläther des Morphins, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, ist in Wasser ziemlich löslich und schmilzt bei  $150^\circ$ . In höherer Temperatur zersetzt es sich. Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen Substitutionsproducte. Es ist ebenfalls eine Nitrilbase.

**Narcotin**,  $C_{22}H_{23}NO_7$ , krystallisirt in bei  $176^\circ$  schmelzenden rhombischen Prismen, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist eine schwache Base, seine Salze werden schon durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Beim Erhitzen mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure spaltet das Narcotin nach einander drei Methylgruppen ab. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Cotarnin,  $C_{12}H_{13}NO_3$ , und Meconin,  $C_{10}H_{10}O_4$ , beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure in Cotarnin und Opiansäure,  $C_{10}H_{10}O_5$ , und Hemipinsäure,  $C_{10}H_{10}O_6$ :



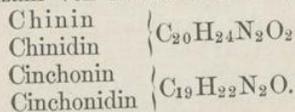
Die Hemipinsäure wird durch Jodwasserstoffsäure zersetzt in Methyljodid, Kohlensäure und Protocatechusäure,  $C_7H_6O_4$ :



Die Constitution der Hemipinsäure ist  $C_6H_2 \cdot (CO_2H)_2 \cdot (OCH_3)_2$ , die Opiansäure ist ein Aldehyd der Hemipinsäure,  $C_6H_2(OCH_3)_2 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CHO \end{matrix}$  und das Meconin das innere Anhydrid des von der Opiansäure sich herleitenden Alkohols  $C_6H_2(OCH_3)_2 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} O$ .

Die Opiumbasen sind im Opium hauptsächlich an eine eigenthümliche Säure gebunden, die Mekonsäure,  $C_7H_4O_7$ , welche mit  $3H_2O$  in farblosen rhombischen Tafeln krystallisirt, in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und in Weingeist löslich ist und dadurch charakterisirt ist, dass sie mit Eisenchlorid eine tiefrothe Lösung bildet. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zerfällt sie in Kohlensäure und Komensäure,  $C_6H_4O_5$ , welche harte, schwer lösliche Körner bildet und bei der Destillation ihrerseits in Kohlensäure und Pyromekonsäure,  $C_5H_4O_3$ , zerfällt.

**Chininbasen.** In der Rinde des Chinabaums kommt eine beträchtliche Anzahl von Alkaloiden vor; namentlich:



Chinin und Chinidin unterscheiden sich von den beiden anderen durch grössere Löslichkeit in Aether und geben auch mit Chlorwasser und Ammoniak eine grün gefärbte Lösung. Am wichtigsten ist das Chinin.

**Chinin**, *Chininum*,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , wird durch verdünnte Schwefelsäure aus der Chinarinde ausgezogen, durch Natriumcarbonat gefällt und durch Lösen in Alkohol oder Aether und Krystallisirenlassen gereinigt. Es krystallisirt mit 3 Moleculen Wasser in seidenglänzenden Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, giebt mit Säuren zwei Reihen von Salzen, von denen für medicinische Zwecke gewöhnlich das salzsaure oder das schwefelsaure Salz verwendet wird.

Salzsaures Chinin, *Chininum muriaticum*,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$

+ 2H<sub>2</sub>O, bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, die in 20 Theilen Wasser löslich sind.

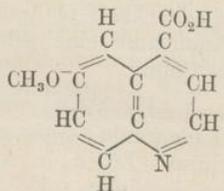
Schwefelsaures Chinin, *Chininum sulfuricum* (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 8H<sub>2</sub>O krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft verwittern und allmählich zu einem weissen Pulver zerfallen, indem sie 6 Molecüle ihres Krystallisationswassers verlieren. Es ist erst in 800 Theilen kalten Wassers löslich, leicht dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol.

Saures schwefelsaures Chinin, *Chininum bisulfuricum*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O, krystallisirt in an der Luft verwittrenden glänzenden Nadeln, die in 10 Theilen Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung fluorescirt stark blau.

Valeriansaures Chinin, *Chininum valerianicum*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, durch Neutralisation einer weingeistigen Chininlösung mit Valeriansäure zu erhalten, bildet farblose, nach Valeriansäure riechende, bitter schmeckende Krystalle.

Gerbsaures Chinin, *Chininum tannicum*, ist ein gelblicher amorpher Niederschlag, der durch Gerbsäurelösung in Chininsalzlösungen hervorgebracht wird, eigenthümlich riecht, bitter und adstringirend schmeckt und in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist.

Das Chinin ist eine Nitrilbase. Es dreht die Polarisationsebene nach links. Mit Kalilauge erhitzt liefert es Chinolin und dessen Homologe, welche mit den aus dem Steinkohlentheer und aus Dippel's Oel erhaltenen isomer, nicht identisch sind. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Pyridintricarbonsäure C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N(CO<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>, durch Chromsäure dagegen wird es zu Chininsäure C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> oxydirt, einer bei 280° unter Zersetzung schmelzenden Substanz von der Constitution



Das Chinin wird namentlich als fiebertreibendes Mittel in der Medicin angewendet. Charakteristisch ist die grüne Färbung, welche es mit Chlorwasser und Ammoniak erzeugt.

Neben Chinin findet sich in manchen Chinarinden das Cinchonin, *Cinchoninum*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, welches ähnliche

Eigenschaften wie das Chinin besitzt, doch nicht in gleichem Maasse fiebertreibend wirkt. Es bildet weisse, glänzende, geruchlose Prismen von anfangs kaum wahrnehmbarem, hinterher aber bitterem Geschmack, ist sehr schwer in Wasser löslich und liefert bei der Oxydation Cinchoninsäure (Chinolinearbonsäure)  $C_{10}H_7NO_2$ , und Pyridintricarbonsäure,  $C_8H_5NO_6$ . Von seinen Salzen heben wir hervor:

Schwefelsaures Cinchonin, *Cinchoninum sulfuricum*  $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ , welches weisse, glänzende, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle bildet.

Statt Chinin und Cinchonin enthalten manche Chinarinden das Chinidin und Cinchonidin. Das Chinidin oder Conchinin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser und dreht die Polarisationssebene nach rechts. Es ist auch eine Nitrilbase. Das Cinchonidin,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , krystallisirt wasserfrei und dreht in seinen Lösungen die Polarisationssebene nach links.

Wesentlich aus Dichinidin  $C_{40}H_{46}N_4O_3$  bestehend ist das amorphe officinelle Chinoidin, welches fast so stark wie reines Chinin fiebertreibend wirkt.

Ausser den erwähnten Basen hat man in den verschiedenen Chinarinden noch folgende Alkaloide aufgefunden:

Chinicin  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , kommt neben Chinin vor und entsteht auch beim Erhitzen des sauren Chininsulfats. Die freie Base ist amorph. Es ist rechtsdrehend.

Chinamin  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , kommt namentlich in den südamerikanischen Chinarinden vor und bildet bei  $172^\circ$  schmelzende Prismen, deren Lösung rechtsdrehend ist. Neben ihm findet sich stets das gleich zusammengesetzte Conchinamin  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , bei  $121^\circ$  schmelzende Prismen bildend. Es ist ebenfalls rechtsdrehend.

Homochinin  $C_{19}H_{22}N_2O_2$ , namentlich in der *China cuprea* vorkommend, krystallisirt mit 1 oder 2  $H_2O$ , schmilzt bei  $177^\circ$  und ist linksdrehend.

Cinchotin  $C_{19}H_{24}N_2O$ , in den meisten Chinarinden vorkommend, schmilzt bei  $177^\circ$  und ist rechtsdrehend.

Hydrochinin  $C_{20}H_{26}N_2O_2$  und Hydrochinidin  $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  kommen beide neben Chinin und Chinidin vor und schmelzen bei  $167^\circ$ .

Ferner kommen in der Cuscorinde vor Cusconin und Aricin, beide  $C_{23}H_{26}N_2O_4$  zusammengesetzt und beide linksdrehend. Vom Cusconin ist das Sulfat, vom Aricin das Oxalat sehr schwer löslich.

In der Chinarinde kommt auch, theils an die Alkaloide, theils an Calcium gebunden, eine Säure vor, die Chinasäure,  $C_7H_{12}O_6$ , welche einbasisch ist, also nur ein Carboxyl enthält und der aromatischen Reihe angehört, demnach sich von einem vollständig reducirten Benzol ( $C_6H_{10}$ ) ableitet:  $C_6H_7(OH)_4COOH$ . Sie bildet farblose, rhombische, bei  $162^\circ$  schmelzende Prismen, ist in Wasser leicht löslich und dreht die Polarisationsebene nach links. Durch Oxydation liefert sie Chinon, durch Reduction Benzoësäure, beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure ( $C_7H_6O_4$ ).

In der Chinarinde (und in der Tormentillwurzel) findet sich ausserdem die sog. Chinovasäure, dann ein Glycosid Chinovin oder Chinabitter, welches durch Säuren in einen Zucker und Chinovasäure zerfällt, endlich eine eigenthümliche Gerbsäure, die Chinagerbsäure, welche mit Eisenoxysalzen eine grüne Fällung erzeugt und durch den Sauerstoff der Luft in einen rothen Farbstoff, das Chinarothe, übergeht.

**Strychnin und Brucein.** In den Krähenaugen oder Brechnüssen (Samen von *Strychnos nux vomica*), in den Ignatiusböhen (*Strychnos Ignatii*) und im Schlangenhölze (Wurzeln von *Strychnos colubrina*) kommen diese beiden Alkaloide vor.

**Strychnin, Strychninum,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ .** Es wird aus den Brechnüssen oder aus den Ignatiusböhen dargestellt, indem man dieselben mit kochendem Weingeist auszieht und nach Fällung der Beimengungen durch Bleioxyd, Strychnin und Brucein mit Magnesia ausfällt und beide durch kalten Alkohol trennt, welcher das Brucein allein löst. Das Strychnin krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, schmeckt sehr bitter, ist fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol, dagegen in gewöhnlichem Weingeist leicht löslich.

Es wird durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure violettblau, durch Salpetersäure, wenn es bruceinfrei ist, nicht gefärbt. Es ist eine Nitrilbase und vereinigt sich mit Säuren zu Salzen.

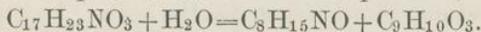
Es ist äusserst giftig (schon geringe Dosen davon bewirken Starrkrampf) und wird in der Medicin angewendet.

Von seinen Salzen erwähnen wir nur das salpetersaure Strychnin,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HNO_3$ , welches farblose, seidenglänzende Nadeln von höchst bitterem Geschmack bildet und in Wasser und kaltem Alkohol wenig, leichter in heissem Alkohol löslich ist.

**Brucin**,  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ , krystallisirt mit 4 Molecülen Wasser in vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es schmeckt sehr bitter, ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, doch leicht löslich in Alkohol. Durch Salpetersäure wird es roth gefärbt, auf Zusatz von Zinnchlorür wird aus der rothen Lösung ein violetter Niederschlag gefällt. Es wirkt weniger heftig wie Strychnin.

Atropin, *Atropinum*,  $C_{17}H_{23}NO_3$ , findet sich in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) und im Stechapfel (*Datura stramonium*). Es krystallisirt in dünnen Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Aether sind, bei  $115^\circ$  schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. Es schmeckt sehr bitter, ist äusserst giftig, geht aber unverändert in den Harn über. Es besitzt die Eigenthümlichkeit, die Pupille des Auges stark zu erweitern und wird deshalb in der Augenheilkunde angewendet. Seine Salze krystallisiren nicht.

Durch Kochen mit starken Basen oder Säuren zerlegt es sich in Tropin,  $C_8H_{15}NO$  und Tropasäure,  $C_9H_{10}O_3$ :



Andererseits liefern Tropin und Tropasäure, wenn sie mit sehr verdünnter Salzsäure längere Zeit auf  $100^\circ$  erhitzt werden, wieder Atropin.

Schwefelsaures Atropin ( $C_{17}H_{23}NO_3$ ) $_2 \cdot H_2SO_4$ , weisses, bitter schmeckendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Hyoscyamin,  $C_{17}H_{23}NO_3$ , ist der wirksame Bestandtheil des Bilsenkrautes (*Hyoscyamus niger*). Es krystallisirt in weichen, feinen seidenglänzenden Krystallen, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei  $90^\circ$  und erweitert stark die Pupille. Es besitzt einen widrigen scharfen Geschmack, ist in reinem Zustande geruchlos, in unreinem Zustande jedoch von stark widrigem, betäubendem Geruch.

Beim Kochen mit starken Basen oder Säuren spaltet es sich in Tropin,  $C_8H_{15}NO$ , und Tropasäure,  $C_9H_{10}O_3$ , liefert also dieselben Zersetzungsproducte wie das Atropin.

Das Hyoscyamin kommt auch in geringer Menge in der Tollkirsche und im Stechapfel neben Atropin vor, während im Bilsenkraut auch etwas Atropin neben Hyoscyamin sich findet. Dagegen kommt lediglich Hyoscyamin in *Duboisia myoporoides* vor.

**Aconitin**, *Aconitinum*, findet sich im Eisenhut (*Aconitum Napellus*) und bildet ein farbloses Pulver, ohne Geruch und von bitterem Geschmack, im Schlunde Kratzen erregend. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

**Veratrin**, *Veratrinum*,  $C_{37}H_{53}NO_{11}$ , findet sich in den Sabadillsamen (*Veratrum sabadilla*) und neben Jervin in der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*) und wird durch verdünnte Salzsäure daraus ausgezogen. Es krystallisirt in rhombischen Prismen, die an der Luft verwittern und bei  $205^{\circ}$  schmelzen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es wirkt sehr giftig und die geringste Menge davon in die Nase gebracht, verursacht heftiges Niesen. Durch concentrirte Schwefelsäure färbt es sich erst gelb, dann carminroth. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine dunkelviolette Lösung, auf deren Oberfläche sich Oeltropfen bilden. Es bildet mit Säuren krystallisirende Salze.

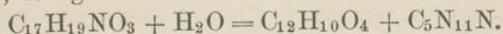
Jervin,  $C_{26}H_{43}NO_2 + 2H_2O$ , findet sich in der weissen Niesswurzel neben Veratrin und bildet farblose, in Wasser unlösliche Prismen. Es bildet mit Säuren meist sehr schwer lösliche Salze.

Berberin,  $C_{20}H_{17}NO_4$ , kommt in der Wurzel von *Berberis vulgaris* und in der Columbowurzel vor. Es krystallisirt mit 5 Molecülen Wasser in feinen gelben Nadeln, die bei  $100^{\circ}$  das Krystallwasser verlieren, bei  $120^{\circ}$  schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Es ist in Wasser löslich. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Hydroberberin,  $C_{20}H_{21}NO_4$ , übergeführt.

Pilocarpin  $C_{11}H_{16}N_2O_2$  kommt neben Jaborin in den Pilocarpusblättern vor. Sein Chlorhydrat  $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$  bildet in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das Jaborin ist amorph und entsteht beim Erhitzen des Pilocarpins.

Piperin. Aus dem Pfeffer wird durch Kochen mit Alkohol das Piperin,  $C_{17}H_{19}NO_3$ , ausgezogen, welches durch

Alkalien in Piperinsäure,  $C_{12}H_{10}O_4$ , und Piperidin,  $C_5H_{11}N$ , zerlegt wird:



Das Piperin bildet farblose Säulen, die bei  $100^\circ$  schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Piperinsäure,  $C_{12}H_{10}O_4$ , ist ein in Wasser unlöslicher, hellgelber, krystallinischer Körper, der beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure,  $C_7H_6O_4$ , liefert. Das Piperidin,  $C_5H_{11}N$ , ist eine farblose, bei  $106^\circ$  siedende, stark alkalische Flüssigkeit, welche mit Säuren gut krystallisierende Salze liefert. Der Stickstoff des Piperidins enthält noch ein vertretbares H, es ist also eine Imidbase,  $C_5H_{10}NH$ , und so sind Methylpiperidin,  $C_5H_{10}N(CH_3)$ , Aethylpiperidin, Benzoylpiperidin etc. dargestellt worden. Beim Erhitzen mit Brom liefert es Dibromoxyppyridin  $C_5H_3Br_2NO$ .

Ausser den angeführten Alkaloïden ist noch eine grosse Anzahl bekannt, von denen wir hier namhaft machen:

Eserin oder Physostigmin,  $C_{15}H_{21}N_3O_2$ , ist eine in der Calabarbohne vorkommende, äusserst giftig wirkende Substanz, welche eine Contraction der Pupille bewirkt. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und zersetzt sich in Lösung sehr leicht an der Luft.

Sinapin,  $C_{16}H_{23}NO_5$ , ist im weissen Senfsamen als sulfocyansaures Salz enthalten. Die freie Base lässt sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht darstellen. Das Sulfocyanat bildet feine, bei  $130^\circ$  schmelzende Nadeln. Beim Kochen mit Alkalien zerlegt sich das Sinapin in Neurin,  $C_5H_{15}NO_2$ , und in Sinapinsäure,  $C_{11}H_{12}O_5$ .

Lycin,  $C_5H_{11}NO_2$ , in den Blättern von *Lycium barbarum*.

Pelletierin,  $C_8H_{13}NO$ , kommt in der Granatwurzel vor und ist eine bei  $195^\circ$  siedende, rechtsdrehende Flüssigkeit.

Curarin,  $C_{18}H_{35}N$ , im Curare, dem indianischen Pfeilgift, enthalten.

Harmalin,  $C_{13}H_{14}N_2O$ , in den Samen von *Peganum harmala*.

Harmin,  $C_{13}H_{12}N_2O$ ,

Cocaïn,  $C_{17}H_{21}NO_4$ , in den Cocablättern.

Colchicin,  $C_{17}H_{19}NO_5$ , in den Samen von *Colchicum*

*autumnale*, ein amorphes Pulver, welches stark Brechen erregend wirkt.

Corydalin,  $C_{18}H_{19}NO_4$ , in den Wurzeln von *Bulbocapnus caeus*.

Chelidonin,  $C_{19}H_{17}NO_4$ , in den Wurzeln von *Chelidonium majus*.

Emetin,  $C_{30}H_{46}N_2O_7$ , ist in der Brechwurzel (*Radix Ipecacuanhae*) enthalten. Es ist ein weisses, bei  $70^{\circ}$  schmelzendes, leicht zersetzbares, Brechen erregendes Pulver.

Ergotin,  $C_{35}H_{40}N_4O_6$ , kommt im Mutterkorn neben einer amorphen Base vor und färbt sich namentlich in alkoholischer Lösung am Licht sehr rasch.

Solanin,  $C_{43}H_{71}NO_{16}$ , in den Kartoffelkeimen enthalten. Farblose, bitter schmeckende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei  $235^{\circ}$  schmelzen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Zucker und Solanidin,  $C_{25}H_{41}NO$ , welches feine seidenglänzende Nadeln bildet, über  $200^{\circ}$  schmilzt und schwer lösliche, gut krystallisirende Salze liefert.

In Leichen kommen mehrere noch nicht bekannte Alkaloïde vor, Ptomaine genannt, welche auch bei der Verwesung von Eiweissstoffen bei Luftabschluss entstehen und zum Theil fest, zum Theil flüssig sind.

#### Auffindung der Alkaloïde.

Die erwähnten Alkaloïde dienen häufig als Mittel zur Vergiftung und gehören deshalb zu den wichtigsten Untersuchungsobjecten bei gerichtlich chemischen Analysen. Um ihr Vorhandensein mit Sicherheit feststellen zu können, ist es unerlässlich, sie in völlig reinem Zustande abzuschneiden, da selbst geringe Verunreinigungen die charakteristischen Reactionen, welche die einzelnen Alkaloïde geben, trüben. Diese Abscheidung in reinem Zustande ist jedoch dadurch mit Schwierigkeiten verknüpft, dass sie gewöhnlich in kleinen Quantitäten mit sehr grossen Mengen anderer organischer Stoffe (Speisebrei, Mageninhalt etc.) vermischt sind.

Da die Alkaloïde meist leicht lösliche Salze bilden, so zieht man sie aus dem Gemisch der Stoffe, in welchem sie sich befinden, in der Form von Salzen aus. Man setzt zu dem Gemenge (Speise, Contenta etc.) das doppelte Gewicht reinen, starken Alkohol, setzt Weinsäure bis zur sauren Reaction hinzu und digerirt einige Zeit bei mässiger Wärme. Nach dem Erkalten filtrirt man, wäscht den Rückstand mit Alkohol aus, dampft bei mässiger Temperatur

ein und trennt die dabei sich stets abscheidenden Beimengungen (Fett, Harz) durch abermalige Filtration durch ein benetztes Filter. Man dampft darauf bis zur Syrupconsistenz ein und zieht mit alkoholfreiem Aether das zurückgebliebene Fett und Harz völlig aus. Dabei lösen sich freilich Digitalin und Colchicin und auch kleine Mengen von Atropin, und es muss daher diese ätherische Lösung zur Prüfung auf diese Stoffe aufbewahrt werden. Wir wollen sie mit A bezeichnen.

Der in Aether unlösliche Rückstand, welcher das weinsaure Salz fast jeden Alkaloïds enthalten kann, wird nach Verjagung des Aethers mit Natronlauge versetzt, um die Alkaloïde in Freiheit zu setzen, und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Jetzt gehen mit Ausnahme von Morphiu, Narceïn, Curarin, Cantharidin, alle Alkaloïde in Lösung. Den Rückstand wollen wir mit B bezeichnen.

Den ätherischen Auszug verdunstet man. Bleibt kein Rückstand, so ist kein in Aether lösliches Alkaloïd vorhanden gewesen; bleibt ein flüssiger Rückstand, so ist Nicotin oder Coniin vorhanden; ist endlich der Rückstand fest, so liegt eins oder mehrere der anderen Alkaloïde vor. Mit diesem Verdunstungsrückstand nimmt man nun folgende Reactionen vor, indem man stets einen sehr kleinen Theil auf ein Uhrglas bringt und ihn prüft.

1) Ein Körnchen übergiesst man mit ein Paar Tropfen Schwefelsäure: kirschrothe Färbung zeigt Veratrin an.

2) Tritt keine Rothfärbung ein, wird dagegen die Schwefelsäurelösung durch ein Stückchen rothen Kaliumchromats violett gefärbt, so ist Strychnin zugegen.

3) Ein anderes Körnchen des Rückstandes wird mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen, Rothfärbung, welche durch Erwärmen in Gelb übergeht und auf Zusatz von Zinnchlorür violett wird, zeigt Brucin an.

4) Ein Körnchen wird in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure hinzugefügt; Rothfärbung zeigt Narcotin an.

Nicotin und Coniin, welche flüssig sind, unterscheiden sich schon durch den Geruch.

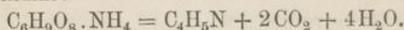
Im Rückstand B kann Morphiu vorhanden sein. Dieses wird mit Amylalkohol ausgezogen und der Auszug verdampft. Charakteristisch ist für dasselbe Rothfärbung durch concentrirte Salpetersäure.

Die Lösung A, welche namentlich Atropin enthalten kann, wird verdunstet und der Rückstand, falls er überhaupt ein Alkaloïd enthält, durch seine physiologische Wirkung auf Atropin (Erweiterung der Pupille) untersucht.

Für Atropin und Aconitin fehlt es an specifischen Erkennungsmitteln, sie werden hauptsächlich durch ihre physiologischen Wirkungen auf den Organismus erkannt.

## Pyrrol.

An die Besprechung des Pyridins nebst den wichtigen von ihm sich herleitenden Alkaloiden mag hier diejenige einer kleinen Körpergruppe von ähnlicher Constitution sich anschliessen, deren Hauptrepräsentant das Pyrrol,  $C_4H_5N$ , ist, eine bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen (Steinkohlen, Knochen) auftretende Verbindung. Das Pyrrol ist eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich ist. Trotzdem ist das Pyrrol keine eigentliche Base, wenigstens kann es aus seiner Lösung in Säuren durch Kochen vollständig entfernt werden. Es färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn purpurroth, und kann daran leicht erkannt werden. An der Luft färbt es sich schnell braun, allmählich scheidet es eine rothe amorphe Substanz ab, das Pyrrolroth,  $C_{12}H_{14}N_2O$ . Pyrrol bildet sich ferner durch Destillation des schleim-sauren Ammoniums:



Durch Destillation der Schleimsäure für sich erhält man die Brenzschleimsäure,  $C_6H_4O_3$ , welche auch durch Kochen von Furfurol (s. unten) mit feuchtem Silberoxyd entsteht. Sie ist eine einbasische Säure, deren Ammoniumsalz beim Erhitzen Pyrrol liefert. Destillirt man Brenzschleimsäure mit überschüssigem Natronkalk, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung Tetrol oder Tetraphenol,  $C_4H_4O$ , eine bei  $32^\circ$  siedende, eigenthümlich riechende, farblose Flüssigkeit. Der Aldehyd der Brenzschleimsäure ist ebenfalls bekannt, es ist das Furfurol,  $C_6H_4O_2$ , welches durch Destillation von Kleie, Mehl, Sägespänen etc. mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Es verbindet sich mit sauren, schwefeligen Alkalien und geht beim Kochen mit Silberoxyd in Brenzschleimsäure über.

Endlich gehört in diese Körperklasse das im Steinkohlen-theerbenzol in geringer Menge vorkommende Thiophen  $C_4H_4S$ , welches eine bei  $84^\circ$  siedende und in ihren Reactionen dem Benzol sehr ähnlich sich verhaltende Flüssigkeit ist.

Die Constitution dieser Verbindungen ist folgende:

