

## Siebente Gruppe.

## Alkaloide und sonstige organische Basen unbekannter Constitution.

Der Begriff und die allgemeinen Charaktere der organischen Basen wurden bereits im allgemeinen Theile Seite 77 erörtert und daselbst auch die Constitution und die Bildungsweisen der künstlich darstellbaren besprochen. Wir haben von der beinahe unübersehbaren Zahl künstlicher organischer Basen diejenigen, welche irgend ein besonderes Interesse beanspruchen, bei den betreffenden Radicales eingeschaltet, um ihren Zusammenhang mit diesen und anderen Verbindungen der Radicales hervorzuheben.

Allgemeines  
darüber.

So wichtig aber auch diese künstlichen organischen Basen in theoretischer Beziehung sind, so wenig praktisches Interesse bieten sie dar.

Gerade umgekehrt verhält es sich mit denjenigen organischen Basen, die in der Natur, im Pflanzenreiche bereits fertig gebildet vorkommen und Alkaloide genannt werden. Bei diesen ist ihre theoretische Bedeutung vorläufig eine geringe, da es bisher noch selten gelungen ist, ihre Constitution erschöpfend zu ermitteln. Die meisten derselben sind aber praktisch wichtig, da sie sehr heftige Gifte und äusserst wirksame Arzneimittel sind, so zwar, dass die Wirkung zahlreicher, als Heilmittel angewandter Pflanzenstoffe, zunächst nur durch ihren Gehalt an gewissen Alkaloïden bedingt erscheint.

So wie die organischen Basen überhaupt, sind auch die natürlich vorkommenden ausgezeichnet durch einen mehr oder weniger ausgesprochenen basischen Charakter. Sie verbinden sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen. Die stärkeren Alkaloïde bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcuma; sie haben meist einen intensiv bitteren Geschmack. Sie sind theils flüchtig, theils nichtflüchtig, in Wasser meist nur schwierig löslich und werden durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid (als dem Platinsalmiak ähnliche Doppelverbindungen) und Jodkalium-Jodquecksilber gefällt.

Allgemeine  
Charaktere  
der  
Alkaloïde.

Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie entweder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und sind daher sauerstofffrei, oder sie enthalten ausser den obigen Elementarbestandtheilen auch noch Sauerstoff.

Die sauerstofffreien Alkaloïde sind flüchtig, die sauerstoffhaltigen nichtflüchtig.

Die flüchtigen und sauerstofffreien sind Ammoniakbasen, d. h. sie leiten sich vom Typus Ammoniak ab, die nichtflüchtigen und sauerstoff-

haltigen sind vielleicht theilweise Ammoniumbasen. Doch ist ihre Constitution noch nicht genügend aufgeklärt. Kein einziges Alkaloïd ist bisher noch künstlich dargestellt und es unterscheiden sich die natürlich vorkommenden Basen: die Alkaloïde, von den künstlichen Basen auch dadurch, dass Erstere circularpolarisirend wirken, eine Eigenschaft, die Letzteren, wie es scheint, abgeht.

Vorkommen.

Die Alkaloïde finden sich in pflanzlichen Organismen ziemlich allgemein verbreitet, doch sind es besonders gewisse Pflanzenfamilien, wie die *Papaveraceae*, *Solanaceae*, *Cinchonaceae* und *Apocynaceae*, in welchen eine besondere Neigung zur Bildung von Alkaloïden sich zu erkennen giebt. Bemerkenswerth ist, dass fast jeder Pflanzenfamilie, so weit sie überhaupt Alkaloïde enthalten, eigenthümliche Alkaloïde zukommen, die Bildung derselben sonach mit ihrer besonderen Organisation im Zusammenhange steht. Einige Alkaloïde sind nach unseren bisherigen Kenntnissen auf eine oder wenige Pflanzenspecies beschränkt, dagegen sind auch in vielen Pflanzenfamilien bisher noch keine Alkaloïde nachgewiesen.

Allgemeine Methoden ihrer Gewinnung.

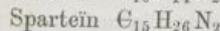
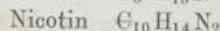
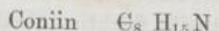
Die flüchtigen Alkaloïde werden im Allgemeinen durch Destillation der sie enthaltenden Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser und einem fixen Alkali dargestellt. Das Kali oder Natron macht sie nämlich aus ihren Salzen, welche eben die betreffenden Pflanzen enthalten, frei und sie gehen dann mit den Wasserdämpfen über. — Die nichtflüchtigen dagegen erhält man gewöhnlich auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser erschöpft, dem etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist. Die das Alkaloïd enthaltenden Auszüge werden eingedampft, und selbes aus dem Rückstand durch kohlsaures Kali, durch Kalk, oder Bittererde gefällt. Der Niederschlag, der das Alkaloïd enthält, wird mit Alkohol ausgekocht, der das Alkaloïd aufnimmt.

Wir handeln die wichtigeren Alkaloïde in folgender Ordnung ab.

Flüchtige Alkaloïde.

## I. Flüchtige Alkaloïde.

Es gehören hierher:



### Coniin.



Conin.

Farbloses, öliges Liquidum von 0,8 specif. Gew. Riecht durchdringend betäubend, schmeckt brennend und ist ein sehr heftiges Gift. Bei 212° C. siedet es. Das Coniin reagirt bei Gegenwart von Wasser stark

alkalisch, ist aber in Wasser wenig löslich und zwar noch leichter in kaltem, als in warmem. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich. Das Coniin ist eine starke Salzbasis, es neutralisirt die Säuren vollständig. Die Coniinsalze sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen sehr zerfließlich.

Coniin-Platinchlorid:  $2(C_8H_{15}N)2HCl, PtCl_4$ , krystallisirt in gelben Prismen, die in kochendem Alkohol löslich sind. Coniin-Platinchlorid.

Behandelt man Coniin mit Aethyljodür im zugeschmolzenen Glasrohr, so erhält man:

Aethylconiin:  $\left. \begin{matrix} C_8H_{14}'' \\ C_2H_5' \end{matrix} \right\} N$ . Behandelt man Aethylconiin nochmals mit Aethyljodäthyl, so geht es in die Jodverbindung einer Ammoniumbase über, welche mit Silberoxyd behandelt, ein Aethylconiin.

Diäthylconiumoxydhydrat:  $\left. \begin{matrix} C_8H_{14}'' \\ C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ H \end{matrix} \right\} N$  liefert. Diäthylconiumoxydhydrat.

Eine substituirte Base Methylconiin findet sich häufig im rohen Coniin des Handels und es kann daraus die Ammoniumbase Methyläthylconiumoxydhydrat dargestellt werden. Endlich erhält man aus dem Coniin durch Behandlung mit salpetriger Säure Azoconydrin:  $C_8H_{16}N_2O$ , ein hellgelbes Oel, welches mit Phosphorsäureanhydrid, unter Entwicklung von Stickgas, einen flüssigen Kohlenwasserstoff: das Conylen,  $C_8H_{14}$ , liefert, welcher sich wie ein zweiatomiges Radical verhält und sich namentlich mit 2 At. Brom verbindet, welcher demnach wahrscheinlich das im Coniin enthaltene Radical ist.

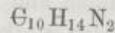
Das Coniin ist, wie aus allen diesen Thatsachen hervorgeht, eine Imidbase, der wahrscheinlich die rationelle Formel  $\left. \begin{matrix} C_8H_{14}'' \\ H \end{matrix} \right\} N$  zukommt.

Vorkommen. Das Coniin findet sich in allen Theilen von *Conium maculatum*, am reichlichsten wie es scheint im Samen, es bedingt die hohe Giftigkeit dieser Pflanze. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das Coniin am leichtesten durch Destillation der Schierlingssamen mit verdünnter Kalilauge. Man neutralisirt das Destillat mit Schwefelsäure, dampft ein, behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das schwefelsaure Coniin löst und zerlegt das durch Verdunsten des Alkohols gewonnene Salz durch Destillation mit Kalilauge. Darstellung.

Conhydrin:  $C_8H_{17}NO$ , ist eine in *Conium maculatum* neben Coniin vorkommende organische Base genannt, die farblose, irisirende Krystallblättchen darstellt, welche schon unter  $100^\circ C$ . vollständig sublimiren. Das Conhydrin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reagirt stark alkalisch und kann das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird es unter Verlust von  $H_2O$  in Coniin übergeführt. Das Conhydrin ist nicht so giftig wie das Coniin. Conhydrin.

## Nicotin.



Nicotin.

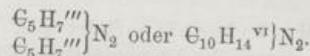
Farbloses, an der Luft bald nachdunkelndes, öliges Liquidum von 1,048 specif. Gewicht. Es schmeckt brennend, hat einen schwachen, beim Erhitzen jedoch betäubenden Tabacksgeschmack und ist höchst giftig. Es siedet bei 250° C. unter partieller Zersetzung, lässt sich aber im Wasserstoffgasstrom unzersetzt destilliren. Das Nicotin löst sich ziemlich schwer in Wasser, ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze.

Nicotin-Platinchlorid.

Nicotin-Platinchlorid:  $2(C_{10}H_{14}N_2)2HCl, PtCl_4$ , ist ein gelber, in Weingeist wenig löslicher Niederschlag.

Aethylnicotin-oxydhydrat.

Das Nicotin muss als eine Nitrilbase betrachtet werden, denn mit Jodäthyl behandelt, geht es in das Jodür einer stark alkalischen, nicht flüchtigen Ammoniumbase: Aethylnicotin-oxydhydrat, über. Seine rationelle Formel dürfte daher sein:



Mit Brom in ätherischer Lösung behandelt, liefert das Nicotin bromwasserstoffsäures zweifach gebromtes Nicotinbromid,  $C_{10}H_{12}Br_2$ ,  $HBr$ , in hellrothen glänzenden Prismen, die beim Kochen mit Wasser in bromwasserstoffsäures Dibromnicotin,  $C_{10}H_{12}Br_2N_2$ ,  $HBr$ , übergehen. Kali scheidet daraus Dibromnicotin ab, welches weisse nadelförmige, in Alkohol leicht lösliche Krystalle darstellt.

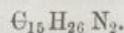
Vorkommen.

Vorkommen. Das Nicotin findet sich in den Blättern und Samen der verschiedenen Tabacksarten (*Nicotiana Tabacum*). Die Menge des Nicotins im Taback scheint zwischen 2 bis 7 Proc. zu schwanken. Schlechtere Tabackssorten sind reicher an Nicotin als edlere. Feiner Havannataback enthält nur etwa 2 Proc. Der Tabacksrauch und der Tabackssaft enthält ebenfalls Nicotin und es rühren die narcotischen Wirkungen des Tabacks jedenfalls zum Theil von seinem Nicotingehalte her.

Darstellung.

Darstellung. Tabacksblätter werden wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung wird eingedampft, hierauf mit kaustischem Kali destillirt und das Destillat mit Aether, welcher das Nicotin aufnimmt, geschüttelt. Man dunstet den Aether ab und destillirt das rückständige Nicotin im Wasserstoffgasstrom.

## Sparteïn.



Sparteïn.

Frisch destillirt ist das Sparteïn ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, von einem Geruch, der an den des Anilins erinnert und von sehr bitterem Geschmack. Es scheint ein narkotisches Gift zu

sein, reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Bei 287° C. siedet es. In Wasser ist das Spartein wenig löslich und wird in Berührung mit Wasser bald opalisirend. An der Luft bräunt es sich.

Die Sparteinsalze sind grossentheils amorph. Das Platindoppelsalz:  $C_{15}H_{26}N_2, 2HCl, PtCl_4$ , krystallisirt in grossen gelben Krystallen.

Auch ein Chlorzink- und ein Jodzinkdoppelsalz sind dargestellt.

Behandelt man das Spartein mit Aethyljodür, so erhält man das Jodür eines äthylirten Diammoniums von der Formel  $[C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2]J_2$ , welches bei der Behandlung mit Silberoxyd das Oxydhydrat dieses Diammoniums:  $C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2O, H_2O$ , liefert.

Lässt man auf dieses Oxydhydrat abermals Jodäthyl und Alkohol einwirken, so erhält man das Jodür eines zweifach äthylirten Diammoniums, welches mit Silberoxyd

Diäthylispartoniummonoxydhydrat  $C_{15}H_{26}(C_2H_5)_2N_2O_2$  giebt.

Das Spartein ist demnach eine tertiäre Diaminbase und enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr.

Seine rationelle Formel kann daher nur sein:  $C_{15}H_{26}N_2$ , d. h. es enthält ein sechsatomiges Radical.

Vorkommen und Darstellung. Das Spartein wurde in *Spartium scoparium* (Pfriemenkraut) nachgewiesen und daraus dargestellt, indem man das wässerige Decoct der Pflanze, welches beim Erkalten gallertartig erstarrt, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser behandelt, die salzsaure Lösung concentrirt und hierauf mit Natronlauge destillirt. Aus dem Destillat wird die Basis durch Kochsalz abgeschieden, durch Natrium getrocknet und durch Rectification gereinigt. Vorkommen und Darstellung.

Ein aus der Rinde von *Cerariba rubrica*, eines in den Urwäldern Aribin. des östlichen Brasiliens wachsenden Baumes, dargestelltes Alkaloid: Aribin, zählt ebenfalls zu den sauerstofffreien und flüchtigen, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirbar. Eine genauere Untersuchung desselben fehlt bislang.

## II. Nichtflüchtige Alkaloide.

Es gehören hierher die meisten arzneilich wichtigen Pflanzenbasen. Sie sind gewöhnlich fest, meist krystallisirbar, geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser wenig löslich, leichter in kochendem Alkohol. Nichtflüchtige Alkaloide.

### Alkaloide des Opiums.

Im Opium, dem durch Einritzen der halbreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* ausfliessenden und nachher eingedickten Milchsaft, einem sehr wichtigen Arzneimittel, sind neben Mekonsäure und anderen Pflanzensäuren, bisher folgende Alkaloide nachgewiesen: Alkaloide des Opiums.

Morphin	$C_{17}H_{19}N O_3$
Pseudomorphin	$C_{17}H_{19}N O_4$
Codein	$C_{18}H_{21}N O_3$
Thebain	$C_{19}H_{21}N O_3$
Papaverin	$C_{20}H_{21}N O_4$
Rhocadin	$C_{21}H_{21}N O_3$
Narcotin	$C_{22}H_{23}N O_7$
Narcein	$C_{23}H_{29}N O_9$

Es ist sehr fraglich, ob alle diese Basen als constante Bestandtheile des Opiums anzusehen sind, oder ob sie nicht vielmehr gewissen Entwicklungsphasen und Bodenverhältnissen der Pflanze, oder vielleicht auch bestimmten Zersetzungen und Uebergängen der constant vorkommenden Alkaloide entsprechen.

Wir werden nur die wichtigeren Opiumalkaloide näher besprechen.

Morphin.

**Morphin.** Syn. Morphiun:  $C_{17}H_{19}N O_3 + H_2O$ . Das Morphin ist das wichtigste aller Opiumalkaloide, da von ihm die Wirkung des Opiums abhängig ist und es eines der wirksamsten und am häufigsten angewandten Arzneimittel darstellt.

Das Morphin krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, schmeckt schwach bitter und besitzt deutlich alkalische Reaction. Beim Erwärmen schmilzt es zuerst unter Verlust seines Krystallwassers und wird in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich (1 Thl. bedarf 1000 Thle. Wasser zur Lösung), in Alkohol dagegen ist es viel leichter löslich, in Aether wenig. In Säuren löst es sich zu Salzen auf, aus diesen Lösungen wird es durch Ammoniak als weisses Pulver gefällt, ebenso durch andere Alkalien, oder alkalische Erden. Im Ueberschuss der Letzteren aber ist der Niederschlag wieder löslich. Das Morphin wirkt rein narcotisch und ist daher in grösseren Dosen ein heftiges, tödtliches Gift. Weil seine Wirkung mit der des Opiums im Allgemeinen übereinstimmt, so wird es jetzt in der Medicin in vielen Fällen statt diesem angewendet.

Seine Auflösungen bewirken eine Drehung der Polarisationssebene nach links.

Eine Auflösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure auf  $100^{\circ} C$ . erwärmt, färbt sich nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, prachtvoll blauviolett (Erkennungsmittel für Morphin). Aehnlich wirkt unterchlorigsäures Natron. Eisenchlorid bewirkt in der schwefelsauren Lösung des Morphins eine vorübergehende, dunkel violettrothe Färbung.

Wird Morphin mit Natronkalk erhitzt, so entwickelt sich Methylamin.

Morphin-  
salze.

Das Morphin bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Dieses Umstandes wegen und da die Wirkungen der Morphinsalze denen des Morphins vollkommen gleichen,

werden in der Medicin gewisse Morphinsalze vorzugsweise angewendet und zwar namentlich das essigsaure und das salzsaure Morphin.

Salzsaures Morphin:  $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3H_2O$ . Krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Platinchlorid erzeugt in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag von Morphin-Platinchlorid:  $2(C_{17}H_{19}NO_3) 2HCl, PtCl_4$ .

Salzsaures Morphin.

Das salzsaure Morphin wird officinell als *Morphium hydrochloricum*, bezeichnet.

Essigsaures Morphin, das unter dem Namen *Morphium aceticum* wohl am häufigsten angewandte Präparat, bildet zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche kleine Nadeln, oder ein weisses, sehr bitter schmeckendes Pulver.

Essigsaures und

Schwefelsaures Morphin krystallisirt mit 5 Mol. Krystallwasser in seidenglänzenden Prismen.

Schwefelsaures Morphin.

Das Morphin ist eine tertiäre Aminbase; es enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr; denn behandelt man es mit Jodäthyl, so erhält man das Jodür einer Ammoniumbase:  $C_{19}H_{24}NO_3, J$ .

Im Uebrigen ist seine Constitution unbekannt.

Darstellung. Es giebt viele Methoden der Gewinnung des Morphins. Eine der zweckmässigsten ist folgende: Man erschöpft das Opium mit Wasser, setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, wodurch das anfänglich mit der Meconsäure und anderen Basen gefällte Morphin wieder gelöst wird und fügt zu der concentrirten Lösung Salmiak, wodurch das Morphin gefällt wird, indem der Salmiak sich mit dem Kalk in Chlorcalcium und freies Ammoniak umsetzt, in welchem das Morphin unlöslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

Darstellung.

Codein:  $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$ . Das Codein, welches im Opium in nur geringer Menge enthalten ist, erscheint, wie obige Formel zeigt, dem Morphin homolog. Doch fehlt die grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften, die wirklich homologen Verbindungen zukommt.

Codein.

Das Codein krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen des rhombischen Systems mit 1 Mol. Krystallwasser. Es zeichnet sich vor den übrigen Opiumalkaloiden durch seine viel leichtere Löslichkeit in Wasser aus; es schmilzt bei  $150^{\circ}C$ , zersetzt sich in höherer Temperatur, reagirt alkalisch und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es scheint ebenfalls narcotisch zu wirken.

Die Codeinsalze sind neutral, krystallisirbar und in Wasser löslich.

Aehnlich dem Anilin, liefert das Codein mit Chlor, Brom, Cyan und Salpetersäure mehrfache Substitutionsproducte, Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt es Methylamin und Trimethylamin.

Darstellung. Das Codein wird durch Ammoniak nicht gefällt, es bleibt daher bei der Darstellung des Morphins in der Lösung, aus der man Morphin und Narcotin durch Ammoniak abgeschieden hat. Die Lösung wird eingedampft, aus der concentrirten Lösung das Codein durch Kali gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, der das Codein aufnimmt und beim Verdunsten in Krystallen absetzt.

Darstellung.

Auch das Codein scheint nach seinem, dem Morphin analogen Verhalten zu Jodäthyl eine Nitrilbase zu sein.

Narcotin.

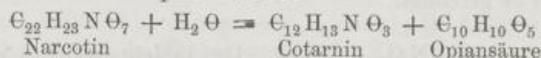
**Narcotin:**  $C_{22}H_{23}N\Theta_7$ . Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, ist ohne Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösungen drehen die Polarisationssebene nach rechts. Bei  $170^{\circ}C$ . schmilzt es, wird aber in höherer Temperatur zersetzt. Die physiologischen Wirkungen des Narcotins sind nicht genügend constatirt, jedenfalls ist es weniger giftig, als das Morphin. Das Narcotin ist eine nur schwache Salzbasis, die mit Säuren krystallisirbare Salze bildet, die theilweise durch Wasser schon zersetzt werden. Sie schmecken bitter und werden aus ihren Auflösungen durch Kali und Kalk gefällt. Auch mit gewissen Metalloxyden verbindet sich das Narcotin, verhält sich daher gewissermaassen wie ein Amid.

Darstellung.

**Darstellung.** Das Narcotin wird aus dem Opiumauszuge durch Ammoniak, zugleich mit Morphin gefällt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether, so löst dieser das Narcotin auf. Ein grosser Theil des Narcotins, welches im Opium enthalten ist, bleibt aber bei der Extraction desselben mit Wasser ungelöst zurück und kann daraus durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen werden. Aus dieser Lösung fällt man es durch kohlensaures Natron aus.

Zer-  
setzungs-  
producte.

**Zersetzungsproducte des Narcotins.** Das Narcotin giebt einige theoretisch sehr interessante Zersetzungsproducte. Behandelt man es mit Oxydationsmitteln, so spaltet es sich unter Sauerstoffaufnahme in eine starke Salzbasis: Cotarnin und in Opiansäure:

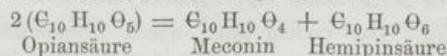


Cotarnin.

**Cotarnin:**  $C_{12}H_{13}N\Theta_3$ , ist eine starke, in farblosen Prismen krystallisirende organische Base, die deutlich alkalisch reagirt, sehr bitter schmeckt, in kochendem Wasser leicht löslich ist und sich mit Säuren zu wohl krystallisirbaren Salzen vereinigt. Das Platindoppelsalz erhält man auch unmittelbar durch Behandlung von Narcotin mit Platinchlorid. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht es in eine stickstofffreie Säure: Cotarninsäure:  $C_{11}H_{12}\Theta_5$ , die wahrscheinlich zweibasisch ist und in salpetersaures Methylamin über.

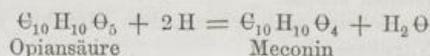
Opian-  
säure.

**Opiansäure:**  $C_{10}H_{10}\Theta_5$ . Farblose, kleine prismatische Krystalle von schwach bitterem Geschmack und saurer Reaction. Die Opiansäure schmilzt beim Erwärmen und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Mit Basen bildet sie neutrale krystallisirbare Salze, die 1 At. Metall enthalten. Sie ist sonach einbasisch. Beim Erhitzen mit Kalilauge spaltet sich die Opiansäure in Meconin und eine andere Säure, die Hemipiansäure:



Bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure liefert die Opiansäure ebenfalls Hemipiansäure.

Behandelt man die Opiansäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so verwandelt sie sich ebenfalls in Meconin:



**Meconin:**  $C_{10}H_{10}O_4$ , stellt in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Kry- Meconin.  
 stalle dar, die bei  $110^{\circ}C$ . schmelzen. Es ist ein indifferenten Körper und  
 wird mit Schwefelsäure erwärmt purpurfarben gelöst. Es findet sich fertig  
 gebildet im Opium.

**Hemipinsäure:**  $C_{10}H_{10}O_6$ . Diese Säure krystallisirt in grossen ge- Hemipin-  
 schobenen vierseitigen Prismen, schmeckt schwach sauer und ist sublimirbar. säure.  
 Sie ist schwer löslich und verbindet sich mit Basen zu zwei Reihen von Sal-  
 zen: neutralen mit 2 At. und sauren mit 1 At. Metall. Sie ist sonach  
 zweibasisch. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure verwandelt sich die  
 Hemipinsäure in Hypogallussäure:  $C_7H_6O_4$ , während gleichzeitig Jod-  
 methyl entsteht.

Beim Erhitzen mit Kalikalk entwickelt das Narcotin Trimethylamin.

Von den übrigen Alkaloiden des Opiums ist zu bemerken, dass sie  
 weniger genau studirt sind als die obigen und auch kein praktisches  
 Interesse bisher darbieten. Wir werden nur ganz kurz ihre allgemeinen  
 Charaktere angeben:

**Thebain:**  $C_{19}H_{21}N O_3$ . Farblose Krystalle, alkalisch reagirend, Thebain.  
 von scharfem Geschmack und wenig löslich in Wasser.

**Narcein:**  $C_{23}H_{29}N O_3$ . Farblose, kleine Prismen von schwach bit- Narcein.  
 terem Geschmack, leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Aether.  
 Bei  $145^{\circ}$  schmelzbar. Wirkt schlafbringend.

**Papaverin:**  $C_{20}H_{21}N O_4$ . In Wasser unlösliche, farblose Prismen; Papaverin.  
 giebt schön krystallisirte Salze, wird mit concentrirter Schwefelsäure  
 blau und ist nicht giftig.

**Oxymorphin (Pseudomorphin):**  $C_{17}H_{19}N O_4$ . Glänzendes aus Oxymor-  
 feinen Nadeln bestehendes Pulver. Nur in Alkalien löslich. Auch die phin.  
 Salze sind schwer löslich.

**Rhoeadin:**  $C_{21}H_{21}N O_3$ . Kleine weisse, bei  $232^{\circ}$  schmelzende Pris- Rhoeadin.  
 men, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ammoniak,  
 Sodalösung und Kalkwasser; theilweise sublimirbar. Nicht giftig. Ist im  
 Opium, aber auch in Papaver Rhoeas enthalten.

#### Alkaloide der Cinchoneen.

In den Rinden verschiedener *Cinchonaarten*, die unter der generel- Alkaloide  
 len Bezeichnung Chinarinden in den Handel gebracht werden und der Cin-  
 sehr wirksame Arzneimittel darstellen, kommen neben Chinasäure, China- choneen.  
 gerbsäure, Chinarothe, anorganischen Salzen u. dgl. sehr wichtige Alka-  
 loide vor, nämlich:

Chinin  $C_{20}H_{24}N_2O_2$

Cinchonin  $C_{20}H_{24}N_2O$

Ausserdem gehören hierher die dem Chinin isomeren Basen: Chini-  
 din und Conchinin, das dem Cinchonin isomere Cinchonidin und  
 die nur in wenigen Chinarinden vorkommende Base Aricin,  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ .

Man nimmt an, dass in den gelben Rinden, besonders *China regia*, das Chinin vorherrsche, in den grauen das Cinchonin, während in den rothen beide Basen etwa in gleicher Menge vorhanden wären. Die anderen Alkaloide scheinen auf einzelne Rinden beschränkt zu sein. Das wichtigste von allen diesen Alkaloïden ist das

Chinin.

**Chinin.** Syn. Chininum:  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ . Aus einer ätherischen Lösung krystallisirt das Chinin mit 3 Mol. Krystallwasser in seidglänzenden Nadeln, aus seinen Lösungen in Säuren wird es aber als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der zu einer weissen erdigen Masse eintrocknet.

In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, auch in kochendem ziemlich schwierig, 1 Thl. Chinin bedarf nämlich 200 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung, leichter löslich ist es übrigens in Kalkwasser und solchem, welches etwas Ammoniak oder Chlorkalium enthält. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Alkoholische Lösungen des Chinins lenken die Polarisationssebene des Lichtes nach links ab.

Das Chinin schmeckt intensiv und nachhaltig bitter, reagirt alkalisch und schmilzt erhitzt zu einer harzartigen Masse, bei etwa 120° C., in höherer Temperatur zersetzt es sich.

Ist ein sehr wichtiges, durch kein anderes zu ersetzen- des Fiebermittel.

Chinin und namentlich seine Salze gehören zu den wirksamsten und segensreichsten Arzneimitteln. Das Chinin wirkt nämlich mit grosser Sicherheit fiebertreibend und dem Gehalte an diesem Alkaloïde verdanken auch die Chinarinden ihren Ruf als Fiebermittel. Aus diesem Grunde werden letztere gegenwärtig, wo es sich um ein Fiebermittel handelt, selten mehr angewendet, da bei dem schwankenden Gehalte der Chinarinden, der Arzt die Dosis an wirklichem Heilmittel, die er giebt, gar nicht kennt. Man wendet daher das Chinin lieber gleich selbst an und zwar gewöhnlich in Form eines löslicheren Chininsalzes.

Chinin-  
salze.

Das Chinin verbindet sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen: neutralen und sauren. Die meisten sind krystallisirbar, sie schmecken intensiv bitter und werden ausser durch Alkalien, Platinchlorid und Gerbsäure, auch durch Oxalsäure gefällt. Die neutralen Salze sind in Wasser ziemlich schwierig löslich, die sauren reagiren sauer und sind leicht löslich.

Reaction  
auf Chinin.

Setzt man zur Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und hierauf sogleich kaustisches Ammoniak, so färbt sie sich schön grasgrün. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Chinins, da es sehr charakteristisch und in hohem Grade empfindlich ist.

Schwefel-  
saurer  
Chinin.

Schwefelsaures Chinin, neutrales:  $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4 + 7H_2O$ . Dieses Salz ist das in der Medicin als *febrifugum* am häufigsten gebrauchte Chininpräparat. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft bald Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. In reinem Wasser ist es schwierig, in angesäuertem leicht löslich, ebenso in Alkohol. Es schmeckt intensiv bitter.

Sel  
krystall  
Es ist  
(schiller

Sa  
in Was  
Medicin  
saure

Ver  
alkohol  
durch i  
gen Ve

Se  
Dasselb  
malin p  
wie die  
man zw  
Winkel

Da  
Königs-  
daraus  
erschöp  
sen aus  
Das sch  
mit sal  
fällt un  
lisirt di  
schwefel  
Mutterl

Da  
Jodäthy

Ch  
det, we  
Chinins  
erhält.  
gewisse

C

viersei  
schwer  
Lösung  
zersetzt  
als das  
Lösung  
das Ch  
Reihen  
sind al  
perlm

Schwefelsaures Chinin, saures:  $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SO_4$ , ist ebenfalls krystallisirbar. Längere Zeit bei  $100^\circ C.$  getrocknet, leuchtet es im Dunkeln. Es ist leicht löslich. Dieses Salz zeigt die Erscheinung der Fluorescenz (schillert blau).

Salzsaures Chinin:  $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl$ , krystallisirt in seidenglänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Auch dieses Salz wird in der Medicin viel verordnet. Von Salzen mit organischen Säuren ist das baldriansaure Chinin ärztlich angewendet. Salzsaures Chinin.

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und alkoholischer Jodtinctur, so scheiden sich alsbald Krystalle einer ebensowohl durch ihre Zusammensetzung, wie durch ihr optisches Verhalten merkwürdigen Verbindung: des

Schwefelsauren Jodchinins:  $C_{20}H_{24}N_2O_2, J_2, H_2SO_4 + 5H_2O$ , aus. Schwefelsaures Jodchinin.  
Dasselbe krystallisirt in grossen dünnen Platten, welche das Licht wie Turmalin polarisiren. Im reflectirten Lichte erscheinen sie grün metallglänzend, wie die Flügeldecken der Canthariden, im durchfallenden fast farblos. Legt man zwei Platten so aufeinander, dass sich ihre Längsrichtungen im rechten Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht mehr durch.

Darstellung des Chinins. Das Chinin ist am reichlichsten in der Königs-Chinarinde: *China regia* von *Cinchona Calisaya*, enthalten und wird daraus gewonnen, indem man die Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, aus der Lösung durch kohlensaures Natron, oder Magnesia die Basen ausfällt und aus dem Niederschlage das Chinin durch Aether auszieht. Das schwefelsaure Chinin erhält man im Grossen, indem man die Chinarinden mit salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, die Lösung durch kohlensaures Natron fällt und den Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Man neutralisirt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und erhält beim Verdunsten schwefelsaures Chinin krystallisirt, während schwefelsaures Cinchonin in der Mutterlauge bleibt. Darstellung.

Das Chinin ist eine tertiäre Diaminbase, denn es giebt mit Jodmethyl und Jodäthyl nichtflüchtige, stark alkalische Ammoniumbasen.

Chinoïdin. Unter dieser Bezeichnung wird ein Fiebermittel angewendet, welches man in den Chininfabriken, durch Fällung der Mutterlaugen des Chinins mit Alkalien als harzartigen, braunen, intensiv bitteren Niederschlag erhält. Das Chinoïdin enthält häufig Chinidin und Chinin, verunreinigt durch gewisse harzartige Stoffe. Chinoïdin.

Cinchonin:  $C_{20}H_{24}N_2O$ . Das Cinchonin krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, die intensiv bitter schmecken, in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, aber gar nicht in Aether löslich sind. Die Lösungen reagiren alkalisch. Bei  $165^\circ C.$  schmilzt das Cinchonin und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es wirkt weniger fiebertreibend als das Chinin, gleicht ihm aber in seinem übrigen Verhalten sehr. Seine Lösungen sind dextrogyr. Mit Kalihydrat erhitzt, liefert es wie auch das Chinin Chinolin und homologe Basen, es bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter löslich sind als diese. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin bildet grosse perlmutterglänzende Krystalle. Cinchonin.

**Darstellung.** Darstellung. Am reichsten an Cinchonin sind die grauen Chinarinden (*China Loza*, *China Huanuco*). Die Darstellung des Cinchonins, resp. die Trennung desselben von Chinin ist beim Chinin angegeben. Sie beruht auf der leichteren Krystallisirbarkeit des schwefelsauren Chinins, oder auf der Löslichkeit des Chinins in Aether.

Auch das Cinchonin ist eine tertiäre Diaminbase.

Mit Chlor und Brom giebt es mehrere Substitutionsderivate.

Behandelt man Dibromcinchonin:  $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$ , mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man eine dem Chinin isomere, aber damit nicht identische Base: das Oxycinchonin.

**Oxycinchonin.**

Dem Cinchonin sehr nahe steht die im Chinoidin und in den Pitoyarinden enthaltene mit dem Chinin isomere Base Conchinin.

**Chinidin.**

**Chinidin:**  $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$ . Diese dem Chinin isomere Basis findet sich vorzüglich in einigen im Handel vorkommenden Chinoidinsorten.

Das Chinidin krystallisirt in grossen glasglänzenden Prismen, die in Aether sehr schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. Die Lösungen drehen die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts.

Die Chinidinsalze unterscheiden sich von den Chininsalzen hauptsächlich dadurch, dass sie in Wasser leichter löslich sind.

Das Chinidin wird aus dem Chinoidin im Grossen in den Chininfabriken dargestellt und dem Chinin nicht selten beigemischt. Ueber seine arzneilichen Wirkungen scheinen keine Erfahrungen vorzuliegen.

**Cinchonidin.**

**Cinchonidin:**  $C_{20}H_{24}N_2O$ . Diese dem Cinchonin isomere Base kommt in einigen Chinarinden des Handels: der *China Bogota* und der *China Maracaibo*, vor.

Wasserfreie, grosse glasglänzende Krystalle, die bei  $175^{\circ}C$ . schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. In Aether sind sie ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Weingeist. Seine Lösungen drehen die Polarisationssebene des Lichtes nach links, während die des damit isomeren Cinchonins dieselbe nach rechts drehen.

Die Darstellung des Cinchonidins entspricht der des Chinins.

**Aricin.**

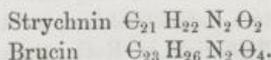
**Aricin:**  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ . Diese Base kommt in der *Cusco*- und *Jaën-China* vor und krystallisirt in langen Prismen, die in Alkohol leicht, in Aether schwierig und in Wasser beinahe gar nicht löslich sind. Das Aricin schmeckt schwach bitter, reagirt alkalisch und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Concentrirte Salpetersäure löst das Aricin mit charakteristisch grüner Farbe. Die Salze des Aricins sind leicht löslich und meist krystallisirbar. Durch Alkalien werden sie gefällt.

Die Darstellung des Aricins ist der der übrigen Basen analog.

## Alkaloide der Strychneen.

In den Früchten und auch anderen Theilen der *Strychnos*arten (Familie *Apocynaceae*), namentlich in den Samen und der Rinde von *Strychnos Nux vomica*, in *Strychnos Tieuté* und *Strychnos Ignatii*, ferner in dem Holze von *Strychnos colubrina* sind zwei sehr giftige Alkaloide enthalten, nämlich:



**Strychnin:** *Strychninum*:  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ . Das Strychnin ist vorzugsweise in den sogenannten Brechnüssen: *Nux vomica* (Krähenaugen), enthalten: den in den Früchten des Krähenaugenbaums (*Strychnos Nux vomica*) liegenden platten Samen, die bekanntlich sehr giftig sind und auch als Arzneimittel gebraucht werden. Der in den Wäldern Java's vorkommende Strauch: *Strychnos Tieuté*, aus welchem die Eingeborenen ein furchtbares Pfeilgift zur Vergiftung ihrer Waffen bereiten, das unter dem Namen *Upas Tieuté* bekannt ist, enthält ebenfalls Strychnin, ebenso ist in den Samen von *Strychnos Ignatii*, eines Schlingstrauches der Philippinen, die unter dem Namen Ignatiusbohnen (*fabae St. Ignatii*) bekannt sind, Strychnin enthalten und zwar reichlicher als in den übrigen Strychneen.

Das Strychnin krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzen und in Wasser und wasserfreiem Alkohol kaum löslich sind, in kochendem wasserhaltigen Alkohol sich dagegen auflösen, beim Erkalten der Lösungen aber wieder herausfallen. Die Lösungen reagiren alkalisch und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Strychnin ohne zu schmelzen. Es ist eines der stärksten Gifte, mit einer besonderen Beziehung zum motorischen Theil des Nervensystems. Schon sehr kleine Mengen genügen, um bei Thieren heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen, wenige Grane tödten Menschen unter den Erscheinungen des Starrkrampfs. In Minimaldosen findet es aber als Arzneimittel bei Nervenlähmungen u. s. w. Anwendung.

Mit Säuren verbindet sich das Strychnin zu krystallisirbaren Salzen, die leichter löslich sind als das reine Strychnin, so wie dieses höchst bitter schmecken und selbem an giftiger Wirkung nicht nachstehen. Schwefelcyanwasserstoff scheidet aus ihren Lösungen schwefelcyanwasserstoffsäures Strychnin in sternförmig gruppirten Krystallen ab.

Von den Strychninsalzen werden folgende ärztlich angewendet:

Salpetersaures Strychnin:  $C_{21}H_{22}N_2O_2, HNO_3$ . Krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Nadeln, verpufft beim Erhitzen schwach und ist in Wasser und Weingeist löslich. Es ist das am häufigsten ärztlich angewendete Strychninsalz.

Alkaloide  
der  
Strych-  
neen.

Strychnin.

Sehr  
giftig, und  
ruft Tetanus  
hervor.Strychnin-  
salze.Salpeter-  
saurer  
Strychnin.

658 Organische Verbindungen unbekannter Constitution.

Schwefel-  
saurer  
Strychnin.

Schwefelsaures Strychnin:  $2(C_{21}H_{22}N_2O_2), H_2SO_4 + 7H_2O$ , stellt kleine, in kaltem Wasser lösliche Prismen dar.

Salzsaures  
Strychnin.

Salzsaures Strychnin:  $C_{21}H_{22}N_2O_2, HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ . In Wasser leicht lösliche Krystallwarzen. Platinchlorid fällt aus der Lösung Strychnin-Platinchlorid:  $2(C_{21}H_{22}N_2O_2) 2HCl, PtCl_4$ .

Essigsaurer  
Strychnin.

Essigsaurer Strychnin ist ein sehr leicht lösliches Salz.

Erkennung  
des Strych-  
nins.

Das Strychnin lässt sich durch zwei sehr charakteristische Reactionen erkennen, auch wenn nur sehr geringe Mengen desselben vorhanden sind. Fügt man nämlich zu reinem Strychnin etwas chromsaures Kali und dann etwas concentrirte Schwefelsäure, so tritt eine schön violett-blaue Färbung ein, die allmählich in Roth übergeht. Durch Bleisuper-oxyd und concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur von Salpetersäure enthält, tritt eine intensive dunkelblaue Färbung ein, die alsbald in Violetthroth übergeht. Auch mit Strychninsalzen treten beide Reactionen ein.

Das Strychnin ist nach seinem Verhalten zu den Jodverbindungen der Alkoholradicale eine tertiäre Diaminbase.

Darstellung.

Darstellung. Man stellt das Strychnin gewöhnlich aus den Krähen-  
augen dar. Dieselben werden gepulvert mit kochendem Wasser erschöpft,  
die Lösung zur Syrupsdicke abgedampft und mit Kalkhydrat vermischt. Der  
Niederschlag, welcher Strychnin und Brucin enthält, wird mit Alkohol ausge-  
kocht und die Lösung verdampft, wobei das Strychnin zuerst auskrystallisirt.

Brucin.

Brucin:  $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$ . Das Brucin ist steter Begleiter  
des Strychnins, findet sich aber besonders reichlich, nach Einigen ohne  
Strychnin in der falschen Angusturarinde.

Das Brucin krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser in farblosen,  
vierseitigen Prismen, die in Wasser wenig, nicht in Aether, aber leicht  
in Alkohol löslich sind. Das Brucin zersetzt sich beim Erhitzen, nach-  
dem es sein Krystallwasser verloren hat, es schmeckt intensiv bitter und  
wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, nur minder  
heftig. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.  
Durch Salpetersäure wird es charakteristisch roth gefärbt, eine Eigen-  
schaft, die dem Strychnin abgeht. Um zu sehen, ob Strychnin Brucin

Erkennung  
von Brucin  
im Strych-  
nin.

beigemengt enthält, hat man daher nur mit Salpetersäure zu behandeln.  
Bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure entwickelt sich dabei  
Salpetrigsäure-Methyläther und auf Zusatz von Wasser scheidet sich  
eine schwache Nitrobase:  $C_{20}H_{22}(NO_2)_2O_5$ : Cacotelin, in gelben Kry-  
stallen aus, während die Lösung Oxalsäure enthält. Beim Erwärmen mit  
Braunstein und Schwefelsäure liefert das Brucin Methylalkohol.

Cacotelin.

Die Salze des Brucins sind krystallisirbar und denen des Strychnins  
sehr ähnlich, nur löslicher.

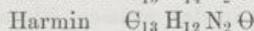
Das Brucin ist eine tertiäre Diaminbase und enthält keinen vertretbaren  
Wasserstoff mehr. Behandelt man es mit Aethyljodür, so verwandelt es sich  
in die Jodverbindung eines Diammoniums, welche durch Kali nicht zersetzt  
wird, aber mit Silberoxyd behandelt, das Oxydhydrat dieses Diammoniums:  
 $C_{25}H_{32}N_2O_5, H_2O$  liefert.

Mit Aethylenbromür vereinigt sich das Brucin ebenfalls zu dem Bromür eines Diammoniums.

**Darstellung.** In der Mutterlauge, aus der bei der Darstellung des Strychnins dieses auskrystallisirt ist, bleibt noch Brucin und ein Theil des Strychnins. Man neutralisirt mit sehr verdünnter Salpetersäure und lässt die Salze auskrystallisiren, wobei ebenfalls wieder zuerst das salpetersaure Strychnin krystallisirt, während das salpetersaure Brucin in der Mutterlauge bleibt. Man löst das salpetersaure Brucin in Wasser und fällt das Brucin durch Ammoniak aus.

### Alkaloide der Harmalasaamen.

In den Samen von *Peganum Harmala*, der in Südrussland heimischen Steppenraute, sind zwei Alkaloide enthalten:



**Harmalin:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . Perlmutterglänzende, farblose Krystallschuppen, allmählich sich röthlich oder bräunlich färbend. Wenig löslich in Aether und Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich dann.

Bildet mit 1 Mol. Säure krystallisirbare Salze.

Behandelt man das Harmalin mit Cyanwasserstoffsäure, so geht es in eine neue Base:

Hydrocyanharmalin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ , über, welche mit Säuren ebenfalls krystallisirbare Salze liefert.

Bei der Behandlung des Harmalins mit Salpetersäure bildet sich eine Nitroverbindung: das Nitroharmalin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}$ . Durch andere Oxydationsmittel wird das Harmalin in einen rothen Farbstoff: das Harmalaroth, verwandelt.

Durch Kochen mit einer Mischung von Salzsäure, Weinsäure und etwas Salpetersäure wird das Harmalin in Harmin verwandelt.

**Harmin:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . Farblose, glänzende, rhombische Prismen, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol.

Das Harmin ist eine schwächere Base wie das Harmalin, bildet aber mit 1 Mol. Säure schwer lösliche, krystallinische Salze.

**Darstellung.** Man erhält Harmalin und Harmin aus den Harmalasaamen, indem man dieselben mit verdünnter Schwefelsäure, oder Essigsäure auszieht und die Lösung mit Kochsalz versetzt, wodurch die Basen als salzsaure Salze ausgeschieden werden. Dieselben werden in Wasser gelöst und nach der Entfärbung mit Thierkohle, durch wenig Ammoniak zuerst das Harmin und durch überschüssiges Ammoniak das Harmalin gefällt.

## Alkaloide der Ranunculaceen und Colchiceen.

Alkaloide  
der Ranun-  
culaceen  
und Col-  
chiceen.

Diese sind gewöhnlich sehr scharf und bewirken heftige Entzündungen der Schleimhäute. Sie finden sich in verschiedenen Theilen der hierher gehörigen Pflanzen, namentlich aber in den Wurzeln und Samen. Es gehören hierher:

Veratrin:  $C_{32}H_{52}N_2O_8$ Jervin:  $C_{30}H_{46}N_2O_3$ Delphinin:  $C_{27}H_{32}N_2O_2$ Colchicin:  $C_{17}H_{19}N O_5$ 

Der Name dieser Alkaloide deutet vielfach schon ihr Vorkommen an. Wir handeln nur das Veratrin ausführlicher ab:

Veratrin.

Veratrin:  $C_{32}H_{52}N_2O_8$ . Dieses Alkaloid kommt im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*) und in der weissen Nieswurzel (*Veratrum album*) vor.

Das Veratrin krystallisirt in farblosen, kleinen, an der Luft verwitternden Prismen, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmeckt scharf, ist sehr giftig und erregt in sehr geringer Menge als Staub und in Auflösung heftiges Niesen. In der Wärme schmilzt es leicht zu einer harzartigen Masse und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Schwefelsäure wird es gelb, roth und zuletzt violett. Seine Salze sind noch wenig gekannt.

Die Darstellung dieser Base ist ähnlich der der vorhergehenden.

Jervin.

Neben dem Veratrin findet sich in *Veratrum album* das Jervin:  $C_{30}H_{46}N_2O_3 + 2H_2O$ . Es krystallisirt in farblosen Prismen, die in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslich sind. Seine Salze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

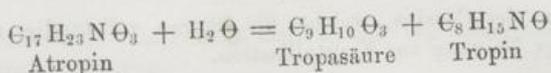
## In ihrem Vorkommen bis jetzt noch vereinzelt stehende Alkaloide.

Atropin.

Atropin:  $C_{17}H_{23}NO_3$ . Das Atropin ist in allen Theilen von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* enthalten, welche beide Pflanzen, namentlich aber der Saft, sehr giftig sind und als Arzneimittel mehrfach angewandt werden.

Das Atropin krystallisirt in feinen weissen Prismen, schmeckt unangenehm bitter und scharf und ist in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erwärmen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Auflösung, auch seiner Salze, ist das Atropin leicht zersetzbar, unter Bildung von Ammoniak.

Mit Barytwasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, spaltet sich das Atropin in Tropasäure:  $C_9H_{10}O_3$ , und in eine neue Base: Tropin, nach folgender Formelgleichung:



Die Tropasäure spaltet sich weiterhin in Atropasäure und Is-<sup>Atropasäure und Tropin.</sup>atropasäure (vergl. S. 517 und 535).

Das Tropin,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}\Theta$ , krystallisirt aus Aether, in auch in Wasser und Alkohol leicht löslichen, farblosen, bei  $61^\circ$  schmelzenden Tafeln. Es bildet gut charakterisirte, krystallisirbare Salze.

Das Atropin ist ein heftiges Gift und bewirkt in kleinster Menge schon Erweiterung der Pupille, wenn es in die Augen gebracht wird.

Die Salze des Atropins sind leicht löslich und nur schwierig krystallisirbar. Sie wirken so wie das reine Atropin.

Das Atropin ist ein mehrfach angewandtes Arzneimittel.

Darstellung. Sie ist eine ähnliche, wie jene der übrigen nichtflüchtigen Alkaloide. Die zu Anfang der Blüthezeit gesammelte Tollkirsche wird ausgepresst, das Albumin des Saftes durch Aufkochen coagulirt und das Filtrat, bis auf ein geringes Volumen eingedampft, mit Kalilauge und Chloroform geschüttelt. Hierbei nimmt das Chloroform das Atropin auf und lässt es nach dem Abdestilliren des Ersteren zurück. Durch Binden an Schwefelsäure, Fällen aus der Lösung durch kohleensaures Kali und Umkrystallisiren aus Weingeist wird es rein erhalten.

Das früher unter dem Namen Daturin bekannte, aus Stechapfel dargestellte Alkaloid ist mit Atropin identisch.

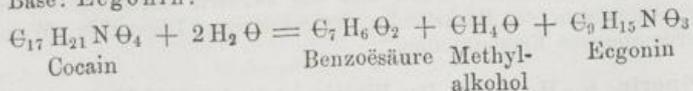
Von den Solaneen liefert *Lycium barbarum* ebenfalls ein Alkaloid:

Lycin:  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}\Theta_3$ . Es giebt gut krystallisirende Salze, ist aber noch wenig studirt.

Cocain:  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}\Theta_4$ . Diese Base ist in der *Coca*, den in Südamerika von den Indianern als Genussmittel benutzten Blättern von *Erythroxylon*arten enthalten, jedoch nur in geringer Menge.

Das Cocain krystallisirt in kleinen farb- und geruchlosen Prismen, ist wenig löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch, schmeckt bitter, schmilzt bei  $98^\circ\text{C}$ . und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Erhitzt man das Cocain mit Salzsäure, so spaltet es sich unter Aufnahme von 2 Mol.  $\text{H}_2\Theta$  in Benzoësäure, Methylalkohol und eine neue Base: Egonin:



Egonin:  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}\Theta_3 + \text{H}_2\Theta$ , krystallisirt in farblosen, glänzenden bei  $198^\circ$  schmelzenden in Wasser leicht löslichen Prismen.

Die Cocablätter enthalten ausserdem noch ein wenig studirtes flüssiges und flüchtiges Alkaloid: Hygrin.

662 Organische Verbindungen unbekannter Constitution.

Die Salze des Cocains, welches die Säuren vollständig neutralisirt, haben geringe Neigung zur Krystallisation.

**Darstellung.** Darstellung. Man erschöpft die Cocablätter mit Regenwasser, fällt den Auszug mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch schwefelsaures Natron, concentrirt die Flüssigkeit, versetzt sie mit kohlensaurem Natron und schüttelt mit Aether, welcher das Cocain aufnimmt und nach dem Verdunsten hinterlässt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

**Physostigmin.**

**Physostigmin.** Syn. Eserin:  $C_{15}H_{21}N_3O_2$ . Diese Base ist in den Calabarbohnen, den äusserst giftigen Samen von *Physostigma venenosum*, einer *Leguminose Calabars* (Ober-Guinea), enthalten.

Gelbe, amorphe, schon bei  $+ 45^\circ$  schmelzende Masse, leicht löslich in Alkohol und Aether, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Wasser, durch kochendes Wasser partiell zersetzt. Ist stark alkalisch, geschmacklos, aber äusserst giftig, lähmt die motorischen Nerven und bewirkt bedeutende Pupillencontraction. Es selbst, so wie auch seine Salze zersetzen sich in wässriger Lösung an der Luft unter Rothfärbung.

**Berberin.**

**Berberin:**  $C_{20}H_{17}NO_4$ . Dieses schwache Alkaloid ist in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, in der Columbowurzel (*Cocculus palmatus*), in *Coscinium fenestratum* und in vielen anderen zu den *Anonacaceen*, *Ranunculaceen* und *Menispermeen* zählenden Pflanzen, namentlich ostindischer, chinesischer oder auch wohl südamerikanischer Heimath, enthalten.

Es krystallisirt mit 6 Mol. Krystallwasser in lebhaft gelben Nadeln, schmilzt bei  $120^\circ C$ . und wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Es löst sich in Wasser und bildet mit Säuren gelbgefärbte Salze, die leicht krystallisiren.

Durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Berberin unter Aufnahme von 2 At. H in eine stärkere, farblose, krystallisirbare Base über: das Hydroberberin:  $C_{20}H_{21}NO_3$ , welches in Wasser unlöslich, aber in Alkohol und Chloroform löslich ist. Es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze und wird durch Oxydationsmittel wieder in Berberin zurückverwandelt.

**Hydroberberin.**

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Berberin zwei stickstofffreie Säuren, von welchen die eine, in ihrem Aussehen der Gallussäure sehr ähnlich, die Formel  $C_8H_8O_4$  hat; sie ist wahrscheinlich der Protocatechusäure (vergl. S. 542) homolog.

**Darstellung.**

Aus der Berberiswurzel erhält man das Berberin durch Extraction mit Wasser; Aufnehmen des Rückstandes der wässrigen Lösung in Weingeist und Verdunsten zur Krystallisation.

**Piperin.**

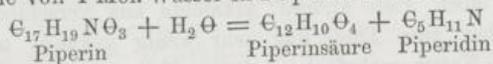
**Piperin:**  $C_{17}H_{19}NO_3$ . Das Piperin ist in den verschiedenen Pfefferarten, namentlich *Piper nigrum* et *P. longum*, enthalten.

Das Piperin krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, ist geruch- und geschmacklos (die bekannten Eigenschaften des Pfeffers sind also davon nicht abhängig), löst sich nicht in Wasser, aber leicht in

Alkohol und Aether. Es reagirt neutral und verbindet sich überhaupt nur schwierig mit Säuren.

Wird Piperin mit Natronkalk erhitzt, so entweicht eine flüchtige organische Base: das Piperidin,  $C_5H_{11}N$  und im Rückstand bleibt eine harzartige, stickstoffhaltige Säure.

Erhitzt man Piperin mit alkoholischer Kalilösung, so spaltet es sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Piperinsäure und Piperidin:



Die Piperinsäure:  $C_{12}H_{10}O_4$ , ist ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol und Aether. Sie ist einbasisch und liefert meist schwer lösliche Salze. Piperin-säure.

Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Protocatechusäure (vergl. S. 542), Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

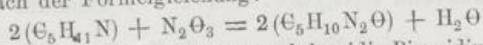
Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht sie unter Aufnahme von 2 At. H in Hydropiperinsäure:  $C_{12}H_{12}O_4$ , über, die farblose, bei  $63^\circ C$ . schmelzende Krystalle darstellt und mit 1 At. Metall Salze bildet. Hydropiperinsäure.

Das Piperidin:  $C_5H_{11}N$ , welches auch direct aus den Senfsamen durch Destillation des alkoholischen Auszuges derselben, mit Kalihydrat vortheilhaft dargestellt werden kann, ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, die bei  $106^\circ C$ . siedet. Piperidin.

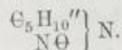
Mit Säuren bildet es meist leicht krystallisirbare, neutrale Salze.

Das Piperidin ist eine Imidbase; es enthält noch 1 At. durch Alkoholradicale vertretbaren Wasserstoffs, wie sein Verhalten zu Aethyljodür ergibt. Es bildet sich nämlich die flüchtige Base Aethylpiperidin:  $C_5H_{10}(C_2H_5)N$ , welche erst bei abermaliger Einwirkung von Jodäthyl in die nichtflüchtige Jodverbindung des Diäthylpiperidinammoniums:  $C_9H_{20}NJ$ , übergeführt wird.

Behandelt man Piperidin mit salpetriger Säure, so werden die Elemente des Stickoxyds aufgenommen, Wasser wird ausgeschieden und es entsteht ein unangenehm aromatisch riechendes Oel, welches in Wasser ziemlich löslich und von neutraler Reaction ist: Nitroxylpiperidin,  $C_5H_{10}N_2O$ . Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:



und man kann annehmen, dass das Nitroxylpiperidin Piperidin ist, in welchem der vertretbare typische Wasserstoff durch  $NO$  ersetzt ist, demnach:



Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Nitroxylpiperidin wieder in Piperidin über, indem Ammoniak und Wasser austreten. Auch durch Salzsäure erfolgt diese Zurückverwandlung. Der vertretbare Wasserstoff des Piperidins kann auch durch Säureradiale, z. B. durch Benzoyl, ersetzt werden (Benzoylpiperidin).

Man erhält das Piperidin durch Auskochen der Piperarten mit Alkohol, Eindampfen unter Zusatz von Kalk und abermaliges Auflösen in Weingeist.

**Sinapin:**  $C_{16}H_{23}NO_3$ . In den Samen von *Sinapis alba* als thiocyan-saures Sinapin enthalten. Ist im freien Zustande nicht bekannt, da es Sinapin.

sehr leicht zersetzbar ist. Seine Salze krystallisiren. Kocht man sie mit Kali- oder Barythydrat, so zersetzt sich das Sinapin in eine farblose, zerfliessliche sehr starke Base: Sinkalin,  $C_5H_{15}N\Theta_2$ , die wahrscheinlich identisch ist mit Neurin und Cholin (Trimethyl-Oxäthylammoniumhydroxyd vergl. S. 291) und in Sinapinsäure:  $C_{11}H_{12}\Theta_5$ , eine krystallisirbare zweibasische Säure.

Es sind noch viele andere Alkaloide aus verschiedenen Pflanzen dargestellt, aber zum Theil nur sehr wenig gekannt und namentlich ihre Alkaloid-Natur mehrfach noch zweifelhaft. Wir führen namentlich auf: Hyoscyamin aus *Hyoscyamus niger* und *albus*, Emetin aus der Wurzel von *Cephalëis Ipecacuanha*, Aconitin aus *Aconitum Napellus*, Delphinin aus den Samen von *Delphinium Staphisagria*, Corydalin aus den Wurzelknollen von *Carydalis tuberosa*.

### Pyridin- und Chinolinbasen.

#### Pyridinbasen.

Pyridin-  
basen.

Diese Basen finden sich im Steinkohlentheer und in dem, durch trockne Destillation thierischer stickstoffhaltiger Stoffe erhaltenen sogenannten Thieröle: *Oleum Dippelii animale*.

Sie sind mit den Basen der Anilinreihe in der Zusammensetzung vollkommen übereinstimmend, ihnen sonach isomer, wie aus nachstehender Parallele sich ergibt:

		Anilinreihe.
Pyridin	$C_5H_5N$	. . . . . unbekannt
Picolin	$C_6H_7N$	. . . . . Anilin
Lutidin	$C_7H_9N$	. . . . . Toluidin
Collidin	$C_8H_{11}N$	. . . . . Xylidin
Parvolin	$C_9H_{13}N$	. . . . . Cumidin

Alle diese Basen sind Nitrilbasen, wie ihr Verhalten gegen Jodäthyl, mit dem sie die Jodüre von Ammoniumbasen geben, zeigt. Ihre Radicale sind aber grossentheils noch unbekannt.

Man erhält diese Basen aus dem rectificirten Steinkohlentheer und dem Thieröl, indem man mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Lösung bis zur Austreibung nicht basischer flüchtiger Stoffe kocht und hierauf mit Kalihydrat destillirt, wobei die gemengten Basen übergehen; man befreit sie durch Schütteln mit Kalihydrat von Wasser und trennt sie hierauf durch fractionirte Destillation. Zuerst destilliren Methylamin, Trimethylamin, Butylamin und Amylamin, hierauf folgen sich in nachstehender Ordnung die Basen:

Pyridin.

Pyridin:  $C_5H_5N$ . Farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche, und bei  $118,5^\circ C$ . siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche Salze.

Mit Bromäthylen vereinigt es sich zu einer krystallisirten Verbindung:  
 $C_2H_4 \cdot \left[ \begin{array}{c} (C_5H_5''')N \\ (C_5H_5''')N \end{array} \right] Br_2$ , Aethylendipyridyldiammoniumjodür, es kommt  
 demnach dem Pyridin die rationelle Formel  $C_5H_5''' \} N$  zu.

**Picolin:**  $C_6H_7N$ . Diese mit Anilin isomere Base kommt zugleich Picolin.  
 mit diesem und Leucolin im Steinkohlentheer und Knochenöl vor. Es ist  
 eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch  
 und brennend bitterem Geschmack, die bei  $135^\circ C$ . siedet, aber schon bei  
 gewöhnlicher Temperatur allmählich verdunstet. Es löst sich in allen  
 Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt alkalisch und  
 bildet mit Säuren schwierig krystallisirbare, in Wasser und Weingeist  
 leicht lösliche Salze. Chlorkalk färbt es nicht violett wie Anilin.

**Lutidin:**  $C_7H_9N$ . Bei  $154^\circ C$ . siedendes, leichtes, in Wasser wenig Lutidin.  
 lösliches Oel, aromatisch riechend, mit Säuren leicht lösliche Salze  
 bildend.

**Collidin:**  $C_8H_{11}N$ . Farbloses, bei  $179^\circ C$ . siedendes, in Wasser Collidin.  
 unlösliches Oel, von alkalischer Reaction, leicht löslich in Alkohol und  
 Aether, mit Säuren zerfließliche Salze bildend.

**Parvolin:**  $C_9H_{13}N$ . Ist, noch nicht genau studirt, in den bei höhe- Parvolin.  
 rer Temperatur übergelenden Antheilen der obengenannten Oele enthalten.

### Chinolinbasen.

Bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und verschied- Chinolin-  
 ener anderer nichtflüchtiger Basen mit Kalihydrat erhält man als De- basen.  
 stillat eine ölige Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Man hat sie  
 früher für eine bestimmte Base gehalten und Chinolin genannt, es hat  
 sich aber später gezeigt, dass es ein Gemenge mehrerer Basen ist, worun-  
 ter Picolin, Lutidin und Collidin, die bei der fractionirten Destillation  
 zuerst übergehen; über  $200^\circ C$ . aber destilliren andere flüchtige Basen  
 über, nämlich:

**Chinolin (Leucolin):**  $C_9H_7N$ . Bei  $238^\circ C$ . siedende, in Wasser Leucolin.  
 unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von 1,085 specif.  
 Gewicht, mit Säuren meist leicht krystallisirende Salze bildend. Bei  
 $260^\circ C$ . destillirt

**Lepidin:**  $C_{10}H_9N$ , und bei  $268^\circ C$ . Lepidin und

Cryptidin.

**Cryptidin:**  $C_{11}H_{11}N$ . Beides ölige Flüssigkeiten von basischen Ei-  
 genschaften.

Erwärmt man Chinolin mit Amyljodür, so erhält man Amyl-  
 Chinolinjodür:  $C_5H_{11}$ ,  $C_9H_7NJ$ , welches beim Erwärmen mit Kali einen  
 schönen blauen Farbstoff:  $C_{28}H_{35}N_2J$  liefert. Derselbe krystallisirt in  
 prachtvoll grünen Blättchen mit metallischem Reflex, die bei  $100^\circ$  schmelzen,

Cyanin.

in Wasser und Aether unlöslich, in warmem Alkohol aber leicht löslich sind. Lepidin liefert einen ausserordentlich ähnlichen Farbstoff,  $C_{30}H_{39}N_2J$ . Beide werden unter dem Namen Cyanin in den Handel gebracht und können als sehr empfindliche Reagentien auf Säuren und Basen benutzt werden. Die intensiv dunkelblaue weingeistige Lösung derselben wird durch alle, auch die schwächsten Säuren entfärbt und die farblose, nur eine Spur von Säure enthaltende Lösung durch alle Basen wieder blau gefärbt.

## Achte Gruppe.

## Amidartige stickstoffhaltige Verbindungen.

Unter dieser Bezeichnung fassen wir eine Gruppe stickstoffhaltiger, meist krystallisirbarer organischer Verbindungen zusammen, die zum grossen Theile bisher entweder nur im Thierorganismus aufgefunden wurden und diesem eigenthümlich zu sein scheinen, oder die als Zersetzungsproducte gewisser, dem Thierorganismus eigenthümlicher Verbindungen auftreten. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Amide und der Amidosäuren. Sie verbinden sich nämlich meistentheils, ebensowohl mit Säuren wie mit Basen, einige davon auch mit Salzen. Bei einigen ist der basische Charakter so ausgebildet, dass man sie zu den eigentlichen organischen Basen zählen könnte, bei anderen wieder ist dies nicht der Fall und verhalten sich dieselben eher wie schwache Säuren.

Diese Verbindungen sind sehr wahrscheinlich Amide und Amidosäuren unbekannter Radicale.

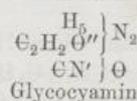
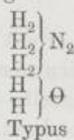
Wir zählen hierher folgende Verbindungen:

Glyco-  
cyamin.

**Glycoeyamin:**  $C_3H_7N_3O_2$ . Kleine weisse Krystalle, löslich in Wasser, namentlich in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Das Glycoeyamin verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu krystallisirbaren Salzen, besitzt demnach basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz.

Man erhält das Glycoeyamin durch Einwirkung von Cyanamid auf Glycin, welche sich beide direct mit einander zu Glycoeyamin vereinigen.

Nach dieser Bildungsweise könnte man das Glycoeyamin als ein Amid betrachten, welches die Radicale Cyan und Glycolyl enthält und seine Zusammensetzung durch nachstehende typische Formel ausdrücken:



Gl  
stalle v  
und bil  
in gelbe  
Man  
auf 160°  
din ver  
Silberox  
Die

Kr  
durchsi  
matt w  
leicht i  
in Alko  
wässer  
etwas l  
höheren  
ken Sä

W  
und H

M  
von Qu  
thylur

2 (C  
I

A  
felsäure

Da  
stallinis

V  
streifte  
serdem  
gefunde

Da  
licht v  
kocht, c  
und die