

Umschütteln zusammenballt, und die darüberstehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man alsdann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 25 cc Hundertel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser durchfeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die ganze Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, bringt sie in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung, lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig durchschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 8,5 cc Lauge erforderlich sein.“

Dem in den Aconitknollen enthaltenen Alkaloid, dem Aconitin, werden verschiedene Formeln zugeschrieben: von *Dunstan*  $C^{33}H^{45}NO^{12}$  (Mol.-G. 647,49), von *Freund*  $C^{34}H^{47}NO^{11}$  (Mol.-G. 645,51) etc. Es wird durch Natronlauge in Freiheit gesetzt etc. — Genommen 12 g Pulver; extrahiert mit 120 g Aether-Chloroform. Davon verwendet 100 g = 10 g Pulver. Aufgenommen in 25 cc  $\frac{1}{100}$  HCl und auf 100 cc gebracht. Davon zur Titration 50 cc = 5 g Pulver = 12,5 cc  $\frac{1}{100}$  HCl. Zur Sättigung zulässig bis 8,5 cc  $\frac{1}{100}$  KOH. Es berechnen sich sonach, da  $12,5 - 8,5 = 4$  cc  $\frac{1}{100}$  HCl,  $4 \cdot 0,0064749 = 0,0258996 = 0,518\%$ , resp.  $4 \cdot 0,0064551 = 0,0258204 = 0,516\%$  Emetin.

### Sonstige Bestimmungen.

1. **Bestimmung des Cocaïns in Folia Coca.** 12 g gepulverte Cocablätter übergiesst man in einem Medicinglase von 250 cc Inhalt mit 120 g Aether, fügt nach ca. 10 Minuten 10 cc Ammoniak hinzu und schüttelt die Mischung wiederholt kräftig um. Nach einer halben Stunde giebt man 20 cc Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf giesst man 100 g der

dunkelgrün gefärbten ätherischen Lösung ab und lässt sie einige Zeit stehen, wobei sich eine geringe Menge feinsten Drogenpulvers und Wassertröpfchen am Boden des Kölbchens ablagern, bringt dann die klare Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt sie zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 cc verdünnter Salzsäure (0,5% HCl) aus. Die saure wässrige Lösung wird nötigenfalls filtriert, im Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht und zweimal mit je 40 cc Aether ausgeschüttelt. Die klare ätherische Lösung wird aus einem tarierten Kölbchen abdestilliert, der Rückstand im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Das Alkaloid hinterbleibt in Form eines fast farblosen, nur schwach gelblichen Firnisses, welcher nach einiger Zeit, allerdings oft erst nach Wochen, in prachtvolle, büschelförmig gruppierte Krystallnadeln übergeht.

Da das Cocaïn eine kräftige alkalische Reaktion besitzt, kann es ohne Schwierigkeiten mit  $\frac{1}{20}$  Normalsalzsäure titriert werden; 1 cc  $\frac{1}{20}$  HCl entspricht 0,01515 Cocaïn =  $C^{17}H^{21}NO^4$ . Man löst den Alkaloidrückstand in 5 cc Alkohol, setzt 15 cc Wasser hinzu, färbt mit einem Tropfen Hämatoxylinlösung (1:100) und lässt Säure bis zur Gelbfärbung zufließen.

Die Blätter enthalten 0,2—0,8% Cocaïn.

## 2. Bestimmung des Cornutins in *Secale cornutum*.

100 Teile Mutterkornpulver, in nachstehender Weise geprüft, müssen mindestens 0,15 Teile Alkaloid enthalten.

25 g mittelfein gepulvertes Mutterkorn werden mit Petroleumbenzin vom fetten Oel befreit und bei gelinder Wärme getrocknet. Das Pulver wird darauf mit 100 g Aether 10 Minuten lang maceriert und das Gemisch nach Zusatz einer Abreibung von 1 g gebrannter Magnesia mit 20 g Wasser sofort anhaltend und kräftig geschüttelt. Nachdem das Schütteln während einer halben Stunde öfters wiederholt worden ist, werden 80 g der ätherischen Lösung abgegossen und, wenn nötig, zur völligen Klärung einige Stunden beiseite gestellt. Die völlig klare Flüssigkeit wird in einem Scheidetrichter mit 25, 15 und 10 cc halbpromilliger Salzsäure dreimal ausgeschüttelt. Sollten die vereinigten sauren Flüssigkeiten mehr als flockig getrübt sein, so werden dieselben durch Filtrieren, nötigenfalls nach vorherigem Schütteln mit einer geringen Menge durch Salzsäure ausgezogenen und nach dem Auswaschen getrockneten Talkpulvers geklärt, worauf das kleine Filter mit Wasser nachgewaschen wird. Die saure Lösung wird in einem Scheidetrichter mit einem gleichen Raumteil Aether und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ausgeschüttelt, welche Operation mit geringen Mengen Aether noch zweimal wiederholt wird. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten werden in ein genau tariertes Kölbchen filtriert, worauf der Aether aus dem Wasserbade abdestilliert wird. Der Rückstand wird zweimal mit geringen Mengen Aether übergossen und nach dem Verdunsten

desselben der Kolben bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes darf nicht weniger als 0,03 g betragen.

Einige Körnchen des Alkaloidrückstandes lösen sich in 1 cc Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die nach Zusatz einer Spur Eisenchloridlösung rot und nach längerer Zeit bläulich violett wird.

(Arbeiten der Kommission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches. — *Helfenberger Methode*; *Keller*. — Alkaloidgehalt 0,1—0,34%)

**3. Bestimmung des Coffeins in Kaffee und Thee.** 20 g feingemahlten Kaffees, resp. zerriebenen Thees werden mit 900 g Wasser einige Stunden aufgeweicht und dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers (drei Stunden lang bei Kaffee, anderthalb Stunden bei Thee) vollständig ausgekocht. Man lässt auf 60—80° abkühlen, setzt 75 g Liquor Aluminium acetici Ph. G. IV und unter Umrühren 1,9 g Natriumbicarbonat hinzu, kocht nochmals ca. 5 Minuten und bringt das Gesamtgewicht auf 1020 g. Nun wird filtriert; 750 g des völlig klaren Filtrats, entsprechend 15 g Substanz, werden mit 10 g gefällten, gepulverten Aluminiumhydroxyds und etwas mit Wasser zu Brei ausgeschüttelten Filtrierpapiers unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird im Wassertrockenschranke völlig ausgetrocknet und im *Soxhlet'schen* Extraktionsapparate 8—10 Stunden lang mit reinem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Der Tetrachlorkohlenstoff, der stets völlig farblos bleibt, wird schliesslich abdestilliert und das zurückbleibende Coffein im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen.

*Hilger* und *Juckenack*. Coffeingehalt im Thee 1,0—4,7%, im Kaffee bis zu 2%.

**4. Bestimmung des Coffeins in Coffeinum citricum.** Wird 1 g Coffeincitrat in 20 cc siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach dem Erkalten wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, so sollen nach dem Verdunsten des letzteren und Trocknen des Rückstandes bei 100° annähernd 0,5 g Coffein zurückbleiben.

(Arzneimittel. Coffeinum citricum ist ein Gemenge von Coffein und Citronensäure.)

**5. Bestimmung des Antipyrens in Salipyrin.** Löst man 0,5 g Salipyrin in 20 cc heissem Wasser, setzt 5 cc Normalkalilauge zu und schüttelt nach dem Erkalten 3 bis 4mal mit j 10 cc Chloroform aus, so muss letzteres beim Verdunsten auf dem Wasserbade mindestens 0,28 g eines Rückstandes hinterlassen, welcher die Eigenschaften des Antipyrens zeigt.

Arzneimittel. — Das Salipyrin = salicyls. Antipyrin enthält nach der Formel  $C^{11}H^{12}N^2O \cdot C^6H^4(OH)COOH$  57,7 T. Antipyrin und 42,3 T. Salicylsäure, 0,5 g also 0,2885 g Antipyrin. — Will man neben Antipyrin auch die Salicyl-

säure bestimmen, so löst man nach *Scholvin* eine gewogene Menge Salipyrin im Scheidetrichter in Wasser, versetzt mit einer gemessenen Menge Normalnatronlauge im Ueberschuss und nimmt das Antipyrin, wie oben in Chloroform auf. Der Auszug wird verdunstet, getrocknet und gewogen. (Prüfung durch Bestimmung des Schmelzpunktes; Fp. 113°.) Die im Scheidetrichter zurückgebliebene Lösung von Natriumsalicylat wird mit Normal-Schwefelsäure zurücktitriert, die Salicylsäure mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten des Aetherauszuges der Schmelzpunkt der Salicylsäure (Fp. 155°) bestimmt.

**6. Bestimmung des Digitoxins in Folia Digitalis.**  
28 g der fein gepulverten Fingerhutblätter werden mit 280 g 70% Weingeist 3 Stunden unter öfterem Umschwenken im verschlossenen Kolben maceriert, darauf 207 g des Filtrates (= 20 g Blätter) im Wasserbade auf etwa 25 g eingedampft, mit Wasser in ein Glas von 250 cc gespült und auf das Gesamtgewicht von 222 g gebracht. Zu der trüben Flüssigkeit giebt man 25 g Bleiessig, mischt unter Vermeidung heftigen Schüttelns durch sanftes Umschwenken und filtriert. Zu 132 g des Filtrates setzt man 5 g Natriumsulfat, in 7 g Wasser gelöst, hinzu, lässt das Bleisulfat absitzen und giesst (nach 4—5 Stunden) 130 g der völlig klaren Flüssigkeit (= 10 g Digitalis) in einen Scheidetrichter ab. Man setzt dann 2 cc Ammoniak (10%) zu, schüttelt 4—5mal mit je 30 g Chloroform aus, filtriert die vereinigten Ausschüttelungen in ein gewogenes Kölbchen und destilliert das Chloroform aus dem Wasserbade ab. Das als gelblicher Firnis zurückbleibende Rohdigitoxin, das noch etwas Fett u. s. w. enthält, löst man zur Reinigung in 3 g Chloroform und setzt 7 g Aether und 50 g Petroläther zu, worauf das Digitoxin in farblosen Flocken ausfällt; man schüttelt kräftig um, sammelt auf einem kleinen Faltenfilter, spült Kölbchen und Filter mit etwas Petroläther nach, setzt den Trichter mit Filter wieder auf das Kölbchen, bringt den Filterinhalt durch langsames Aufgiessen von heissem absolutem Alkohol völlig in Lösung, verdampft den Alkohol im Wasserbade, übergiesst den Rückstand mit 5 cc Aether, den man im Wasserbade wegkochen lässt, trocknet schliesslich bei 95° und wägt das Digitoxin.

*Keller; Fromme.* Digitoxingehalt nach *Keller* 0,26 bis 0,62, *Fromme* 0,153—0,391%.

(Zur Bestimmung des gleichzeitig vorhandenen Digitoxins und Digitalins giebt *Keller* dann die Vorschrift:

Die mit Chloroform ausgeschüttelte wässerige Flüssigkeit wird durch ein mit Wasser benetztes Filter gegossen und im Wasserbade auf ca. 80 g eingedampft, mit 10 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert und nach dem Erkalten mit 0,6 g Tannin, in wenig Wasser gelöst, versetzt, worauf ein reichlicher Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird nun abgossen, nötigenfalls abfiltriert, worauf Kölbcheninhalt und Filter

mit 10 cc schwach salzsaurem Wasser nachgewaschen werden. Die Tannate werden unter gelindem Erwärmen in einer Mischung von 15 cc Wasser mit 15 cc Alkohol gelöst. Inzwischen reibt man in einer Glasschale 5 g besten, feingeschlammten Lithargyrum mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei an, giebt die Tannatlösung hinzu und dampft unter Umrühren im Wasserbade zur Trockne ein. Der trockene Rückstand wird 3—4mal mit verdünntem Weingeist extrahiert, indem man 10 cc 70%igen Weingeist in die Schale giebt, diese mit einem Uhrglase bedeckt und auf eine kleine Oeffnung des Wasserbades setzt. Man erhitzt nun, bis die Schale mit Alkoholdämpfen erfüllt ist und Tropfen vom Uhrglase in die Schale zurückfließen, worauf man diese vom Dampfbade nimmt, langsam erkalten lässt und dann filtriert. Die Operation wird 3—4mal wiederholt. Das vereinigte Filtrat wird in einem tarierten Glasschälchen zur Trockne eingedampft. Auf das hinterbleibende Digitonin giebt man 5 cc absoluten Alkohol, den man im Wasserbade wegkochen lässt, wodurch man die Masse leichter trocken erhalten kann; sie stellt einen halb krystallinischen Firnis dar.

Behufs Bestimmung des Digitalins giebt man zu der vom Digitonintannate abfiltrierten Flüssigkeit 1 g in wenig Wasser gelösten Tannins und setzt hierauf  $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$  ihrer Gewichtsmenge reiner konz. Salzsäure (1,19) hinzu, worauf neuerdings die Ausscheidung eines Tannates erfolgt, das man auf einem Filtersammelt. Man trocknet das Filter soweit wie möglich zwischen Filtrierpapier, bringt den Niederschlag in ein Becherglas und löst ihn in ca. 50 g 70%igem Alkohol. Die Tannatlösung giesst man wieder in ein Kölbchen, setzt 5 g mit Weingeist angeriebenen Bleicarbonates hinzu und digeriert im Wasserbade, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr bemerkbar ist und die Flüssigkeit nur noch sehr schwach sauer reagiert. Dann lässt man absitzen, giesst die Flüssigkeit ab, wäscht mit verdünntem Weingeist aus und filtriert. Die Tannatlösung giebt man zu 5 g mit Wasser angeriebenem Bleioxyd und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand extrahiert man mehrmals mit absolutem Alkohol, dampft die Lösung im Glasschälchen zur Trockne ein und nimmt ihn nochmals mit absolutem Alkohol auf. Die Lösung hinterlässt dann nach dem Verdunsten das Digitalin als blassgelben Firnis.)

7. **Tinctura Digitalis.** Man dampft 200 g der Tinktur im Wasserbade auf 20 cc ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, ergänzt auf 222 g und verfährt, wie oben.

8. **Bestimmung des Strophanthins in Samen Strophanthi.** 8 g der möglichst fein zerquetschten oder gestossenen Samen giebt man auf einen durch Watte lose verschlossenen Trichter und entfettet möglichst durch Petroläther. Nach dem Verdunsten des anhängenden Petroläthers maceriert man mit 80 g absolutem Alkohol 10 Stunden in verschlossener

Flasche unter öfterem Umschütteln, filtriert 50,3 g (= 5 g Samen) ab, verdampft im Porzellanschälchen im Wasserbade, löst den Rückstand in 8 g Wasser, setzt 3 Tropfen Bleiessig zu, filtriert, Filter und Schälchen mit Wasser gut nachwaschend, und setzt 6 g frisches Schwefelwasserstoffwasser zu. Nach tüchtigem Umschütteln und einigem Stehen wird filtriert, Filter und Kölbchen nachgewaschen, in einem tarierten Schälchen im Wasserbade eingedampft, bei 95° getrocknet und gewogen. Die erhaltene Menge mit 20 multipliziert, giebt den Prozentgehalt der Samen an Strophanthin.

**9. Bestimmung des Glycyrrhizins in Succus Liquiritiae depuratus.** 5 g Extrakt löst man in 50 cc Wasser, filtriert die Lösung und versetzt das Filtrat mit 3 cc Acidum sulfuricum dilutum. Den entstandenen Niederschlag sammelt man auf einem kleinen Filter und wäscht ihn gut aus. Man löst ihn dann in Ammoniak, dampft die Lösung in gewogenem Schälchen ein und trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. (*Kremel.*) Grenzwerte nach *Dieterich*: 13,18—20,71%.

#### Bestimmung des Harzgehaltes der Tubera Jalapae.

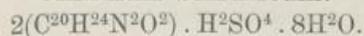
„100 T. Jalapenwurzel sollen, in der bei Resina Jalapae angegebenen Weise geprüft, mindestens 9 T. Jalapenharz enthalten“.

„1 T. grob gepulverte Jalapenwurzel wird mit 4 T. Weingeist 24 Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln bei 35—40° ausgezogen und dann ausgepresst. Der Rückstand wird in gleicher Weise mit 2 T. Weingeist behandelt.

Von den gemischten und filtrierten Auszügen destilliert man den Weingeist ab und wäscht das zurückgebliebene Harz mit warmem Wasser, bis sich letzteres nicht mehr färbt. Das Harz wird dann im Wasserbade unter Umrühren ausgetrocknet, bis es nach dem Erkalten zerreiblich ist“.

#### Prüfung der Chininverbindungen auf Nebenalkaloide.

##### Chininum sulfuricum.



a. 2 g Chininsulfat, welches bei 40—50° völlig verwittert ist, übergiesse man in einem Probierrohre mit 20 cc destilliertem Wasser und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60—65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probierrohr in Wasser von 15° und lasse es, unter häufigem Schütteln 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtriere man durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 cc des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probierröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hiezu