

Zweite Abtheilung.

Von den organischen Salzbasen, Alkaloide.

1) Alkaloide des Opiums.

Morphium.

Chemische Bezeichnung Mo.⁺

Morphium purum, Morphinum, Morphia, Morphina; Morprium, Morphin, Papaverin. Pharm. boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Morprium findet sich mit den anderen unten angeführten basischen Körpern des Opiums, mit Mesconsäure, öfliger Opiumsäure, Saoutchouc u. s. w. (s. Bd. 1. den Art. Opium) verbunden in dem Opium und in dem Milchsaft des in Deutschland wachsenden Mohns (Papaver somniferum und orientale). Es wurde im Jahr 1804 von Serturner entdeckt, welcher das wässerige Opiumextrakt mit Ammoniak übersättigte und dabei einen grauen Niederschlag erhielt, an dem er zwölf Jahre später, im Jahr 1816, nachdem er diesen Niederschlag durch wiederholte Lösung in Weingeist, Wasser u. s. w. gereinigt hatte, die höchst merkwürdige Eigenschaft entdeckte, daß er trotz seiner organischen Beschaffenheit (nämlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehend), im Stande sei, die Säuren vollkommen zu sättigen, um krystallisirbare Salze zu bilden. Hierdurch wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker im hohen Grad erregt und führte diese zur Entdeckung der anderweiten organischen Salzbasen, die wir jetzt kennen und von denen mehrere officinell geworden sind, welche den wirkenden Bestandtheil der Heilmittel, aus denen sie gewonnen werden, ausmachen; Liebig wies endlich im dritten Decennium unseres Jahrhunderts nach, daß alle Pflanzenalkaloide nicht mehr und nicht weniger Stickstoff enthalten, als nothwendig ist, um mit in denselben enthaltenem (jedoch überschüssigem) Wasserstoff Ammoniak zu bilden. — Nach dem Serturner'schen, so wie nach den von einigen Chemikern später angegebenen Verfahren erhielt man jedoch kein reines Morprium, da diesen die übrigen alkalischen Stoffe des Opiums noch unbekannt waren; mit der Entdeckung dieser aber gelang es den Forschungen der sich mit der Darstellung der Basen des Opiums und der Ermittlung der Eigenschaften derselben beschäftigenden Chemikern und Pharmaceuten, das Morprium selbst nicht nur rein, sondern auch auf eine möglichst einfache Weise darzustellen, wie in Folgendem angegeben wird. Elementarisch wurde das Morprium zuerst von Pelletier und Dumas und dann von Regnault und Liebig untersucht.

Darstellung. Das Morprium wird nach Wittstock's verbessertem und von der Pharm. boruss. und hannov. aufgenommenem Verfahren auf folgende Weise gewonnen: 4 Theile Opiumpulver werden mit einer Mischung aus 32 Theilen destillirtem Wasser und 1 Theil reiner Salzsäure unter öfterem Umschütteln sechs Stunden lang in gelinder Wärme digerirt, dann

die helle Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand ausgepresst und in derselben Weise und mit derselben Menge Wasser und Salzsäure noch dreimal behandelt; die vereinigten sauren Auszüge werden mit 16 Theilen Kochsalz so lange geschüttelt, bis sich dieses gelöst hat, und dann so lange der Ruhe überlassen, bis sich alles Abgeschiedene abgesetzt hat, dann filtrirt und das Filtrat so lange mit Aezammoniak vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht (ein geringer Ueberschuß von Aezammoniak ist nicht nachtheilig, größere Mengen derselben lösen aber den abgeschiednen Morphinum zum Theil wieder auf). Man überläßt hierauf die Flüssigkeit mit dem Niederschlag zwei Tage der Ruhe, sammelt dann letzteren auf einem Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und übergießt ihn so lange mit heißem Alkohol, als dieser etwas löst; die geistige Lösung wird in einer Retorte abdestillirt und der Rückstand der Krystallisation überlassen, wobei sich Morphinum (und Narkotin) ausscheidet; dieses wird mit kaltem Weingeist abgewaschen und hierauf in der hinreichenden Menge heißer Salzsäure, die zuvor mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden ist, gelöst; nach dem Filtriren und Erkalten geht die Flüssigkeit in eine krystallinische Masse über, welche durch Pressen zwischen Leinwand von dem flüssig bleibenden salzsauren Narkotin getrennt, dann aber in der hinreichenden Menge kochendem Wasser gelöst und die Lösung durch Aezammoniak zersetzt wird; das sich hierbei ausscheidende Morphinum wird durch Lösen in der hinreichenden Menge kochendem Alkohol und Krystallisiren gereinigt und nach dem Trocknen in gelinder Wärme vorsichtig aufbewahrt. — Die frühere Methode Wittstock's zur Darstellung des Morphinums besteht darin, das Opium wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser aufzuziehen, die Lösung durch Zusatz von salzsaurer Zinnauflösung von färbenden Theilen zu befreien, das Morphinum durch Ammoniak aus der Flüssigkeit niederzuschlagen, den Niederschlag wieder in Salzsäure zu lösen und der Krystallisation zu überlassen, das salzsaure Morphin durch Pressen zwischen Leinwand von dem salzsauren Narkotin zu scheiden, den ausgepressten Rückstand in Wasser zu lösen, die Lösung durch Ammoniak zu zersetzen und das ausgeschiedene Morphinum nach dem Auswaschen in kochendem Alkohol zu lösen und krystallisiren zu lassen. — Auch Henry und Blisson gaben eine der vorige ähnliche Vorschrift der Darstellung des Morphins; der salzsäurehaltige Auszug des Opiums wird nämlich mit Aezammoniak oder Aeznatron gefällt, die Mutterlauge und das Waschwasser des Niederschlages wieder mit etwas Salzsäure versetzt eingedampft, dann mit Ammoniak gefällt, sämmtlicher mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Krystallisation verdunstet, die krystallisirte und ausgepresste Masse wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit gereinigter Thierkohle behandelt, nach dem Filtriren durch Ammoniak zersetzt und der Niederschlag durch Lösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren gereinigt. — Statt der verdünnten Salzsäure kann man sich auch anderer verdünnten Säuren, wie z. B. nach Serturmer's Angabe der verdünnten Essigsäure, bedienen; man fällt den Auszug mit Ammoniak und reinigt das unreine Morphinum entweder durch Lösen in verdünnter Essigsäure, dampft die Lösung zu wiederholten Malen vorsichtig zur Trockene und löst den Rückstand wieder in Wasser, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt (wobei Farbstoff und Narkotin abgeschieden wird), schlägt das Morphinum mit Ammoniak nieder und verfährt nochmals wie zuvor oder man löst das mit kaltem Wasser und Weingeist gewaschene unreine Morphinum

in kochendem Alkohol, filtrirt heiß, überläßt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung und reinigt das auskrystallisirende Morphinum durch wiederholtes Lösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren. — *Winkler* entfernt aus dem Morphinum das Narkotin und die färbenden Theile durch kalte Digestion mit der 8fachen Gewichtsmenge Schwefelätherweingeist, wäscht das Unge löste mit kaltem Weingeist und löst es dann in 36 Theilen kochendem Alkohol von 0,823 spec. Gewicht, filtrirt und läßt erkalten. — Statt der verdünnten wässerigen Säuren hat man auch angesäuerten Alkohol behufs der Ausziehung des Morphiums aus dem Opium vorgeschlagen; nach *Staple* soll man das Opium erst mit verdünnter Essigsäure einige Zeit digeriren, dann aber Alkohol zusetzen und weiter digeriren, den filtrirten Auszug mit Ammoniak vermischen, und das nach einigen Tagen sich vollständig abscheidende Morphinum durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Lösen in Alkohol, und Krystallisiren reinigen; nach *Dulos* soll man das Opium mit absolutem Alkohol, dem $\frac{1}{96}$ Schwefelsäure zugesetzt ist, ausziehen, den Alkohol abdestilliren, den Rückstand in Wasser aufnehmen, die Flüssigkeit mit Thierkohle behandeln, nach dem Filtriren mit überschüssiger Kalkmilch zersetzen, den gewaschenen Niederschlag mit heißem Alkohol ausziehen, das etwas verdampfte Filtrat mit Wasser vermischen, um das Narkotin auszuscheiden, und um das beim Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit sich absetzende Morphinum durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Krystallisiren reinigen.

Man nahm früher an, daß das Opium durch wiederholtes Behandeln mit reinem Wasser nicht alles Morphinum an dieses abgäbe und besonders *Berzelius* behauptete, daß das mit Wasser erschöpfte Opium noch Morphinum und Narkotin enthalte, doch haben neuere Erfahrungen gelehrt, daß wiederholtes Behandeln mit Wasser dem Opium alles Morphinum extrahire und ein Säurezusatz eher schädlich als nützlich wirke, und deshalb haben viele neuere Vorschriften zur Darstellung des Morphiums den Zusatz von Säure zu dem zur Ausziehung des Opiums dienenden Wasser verworfen. Wir setzen hier voran die von *Dulos* angegebene Methode, welche von der Pharm. slesv.-hols., saxon. und badens. aufgenommen worden ist und in Folgendem besteht: Opiumpulver wird zu wiederholten Malen (gewöhnlich dreimal) mit der hinreichenden Menge Wasser extrahirt und der Rückstand ausgepreßt, der vereinigte Auszug mit $\frac{1}{3}$ des in Arbeit genommenen Opiums doppelt kohlensaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur so lange geschüttelt, bis sich dieses vollständig gelöst hat, von dem sich hierbei Abscheidenden abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung der überschüssigen Kohlensäure aufgekocht, das nach dem langsamen Erkalten innerhalb 24 Stunden herauskrystallisirende Morphinum mit kaltem Wasser abgewaschen und in der hinreichenden Menge sehr verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit dem doppelten Gewicht Weingeist vermischt, so daß ihr ganzes Gewicht ohngefähr $\frac{3}{4}$ des in Arbeit genommenen Opiums beträgt, dann durch einen geringen Ueberschuß von Ammoniak zersetzt, 24 Stunden der Ruhe überlassen, das sich dabei abscheidende Morphinum mit kaltem Wasser gewaschen, zum zweiten Male in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Ammoniak abgeschieden und nach dem Waschen mit kaltem Wasser bei $+25^{\circ}$ bis 30° getrocknet. Die Pharm. saxon. schreibt vor, 1 Unze des nach dem Entfernen der Kohlensäure sich abscheidenden Morphiums in 8 Unzen Wasser aufzunehmen, dann tropfenweise so viel concentrirte Schwefelsäure zuzusetzen, bis Alles gelöst ist, die Lösung mit 20 Unzen Alkohol zu vermischen, diese Mischung

durch Ammoniak zu fällen und das nach 24 Stunden abgesehene Morphinum nach dem Waschen mit Wasser zu trocknen, die Pharm. badens. aber, die Lösung 1 Theiles des aus der Flüssigkeit nach Entfernung der Kohlensäure sich abgesehene Morphinums in 8 Theilen Wasser und der hinreichenden Menge Schwefelsäure, welche jedoch etwas vorwaltend und nachher noch mit 12 Theilen Alkohol vermischt sein muß, mit ohngefähr 3 Theilen gereinigter Knochenkohle bei $+50^{\circ}$ zu digeriren, dann abzufiltriren, mit Ammoniak zu fällen und das niedergeschlagene Morphinum entweder nochmals nach dem Lösen in schwefelsaurem Wasser und Vermischen mit Weingeist mit Kohle zu behandeln und durch Ammoniak zu fällen oder durch Lösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren zu reinigen. Die bei Befolgung dieser Methode enthaltenen geistigen Flüssigkeiten enthalten vorzugsweise Narkotin u. s. w., aber nur wenig Morphinum. — Aehnliche Methoden sind vorgeschlagen worden: von Robiquet, welcher den wässerigen Opiumauszug entweder mit Magnesia digerirt oder mit Ammoniak fällt und den Morphinum weiter reinigt; von Hottot, welcher den durch wiederholtes Behandeln des Opiums mit Wasser erhaltenen Auszug bis zu einem spec. Gewicht von 1,104 verdampft, die halb erkaltete Flüssigkeit vorsichtig mit Aezammoniak vermischt, bis sie neutral oder kaum alkalisch ist, wozu auf 2 Pfund Opium nur 3 Drachmen Aezammoniak erforderlich ist, dann filtrirt und so lange wieder Aezammoniak zusetzt, als ein Niederschlag entsteht; hiermit stimmt auch im Ganzen die von Anichini angegebene Methode überein; Girardin behandelt das unreine Morphinum mit verdünnter Schwefelsäure, zerlegt das Filtrat durch Aezammoniak und zieht aus dem gewaschenen und getrockneten Niederschlag das Narkotin durch Aether aus. — Die besten Methoden zur Gewinnung des Morphinums aus dem kalt bereiteten wässerigen Auszug des Opiums sind die von Merck und Mohr; nach ersterem soll in kleine Stücke zerschnittenes Opium mit kaltem Wasser wiederholt (ohngefähr 4 mal) ausgezogen und sämtliche Auszüge bis zur Syrupconsistenz verdunstet, die rückständige Flüssigkeit aber noch warm mit einem bedeutenden Ueberschuß von gepulvertem kohlensaurem Natron versetzt werden, und zwar so lange, als noch Ammoniakentwicklung stattfindet; man läßt hierauf das Ganze erkalten, wäscht den nach 24 Stunden in der Flüssigkeit sich gebildeten Niederschlag so lange mit kaltem Wasser, als dieses noch gefärbt wird, trocknet ihn und behandelt ihn hierauf im zerriebenen Zustand mit kaltem Weingeist von 1,85 spec. Gewicht, trocknet ihn wieder und behandelt ihn nun in der Kälte mit sehr verdünnter Essigsäure, so lange diese etwas löst, mit der Vorsicht, immer nur wenig neue Säure zuzusetzen und jedesmal abzuwarten, bis die Flüssigkeit neutralisirt ist, ehe man wieder zusetzt, und daß sie zuletzt auch nur schwach sauer reagirt; man läßt dann die Flüssigkeit durch ein Kohlenfilter laufen und schlägt aus der wasserhellen Flüssigkeit das Morphinum mit Aezammoniak nieder, löst den gewaschenen Niederschlag in heißem Alkohol auf und läßt die Lösung erkalten, wobei das Morphinum rein herauskrystallisirt. Nach Mohr, dessen Verfahren in die Pharm. univ. aufgenommen worden ist, wird das zerschnittene Opium drei- bis viermal mit der dreifachen Menge Wasser macerirt und jedesmal scharf ausgepreßt und der sämtliche Auszug in einen Kalkbrey gegossen, welcher ohngefähr $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ des in Arbeit genommenen Opiums Kalk enthält und einige Minuten hiermit gekocht (gießt man umgekehrt den Kalkbrey zu dem Opiumauszug, so setzt sich an die Wand des

Gefäßes eine zusammenbackende Masse an, welche sich schwierig löst); hierdurch wird zwar zuerst das Morphinum gefällt, aber im Ueberschuss des Kalks wieder gelöst, während das Narkotin vollständig und die Farbstoffe größtentheils niedergeschlagen werden. Die dunkelweingelbe Flüssigkeit wird durch ein leinenes Colirtuch gegossen und der kalkige Bodensatz mit kochendem Wasser ausgewaschen und gepreßt, die Flüssigkeit und das Waschwasser eingedampft, bis sie das Doppelte des Gewichts von dem in Arbeit genommenen Opium betragen, hierauf filtrirt, zum Kochen erhitzt und auf jedes Pfund Opium eine Unze Salmiakpulver zugefetzt. War die Flüssigkeit sehr concentrirt, so entsteht bei Zusatz des Salmiaks augenblicklich eine Fällung, in weniger concentrirtem Zustand aber krystallisirt das Morphinum gewöhnlich erst nach einiger Zeit, beim ersten Schütteln oder Umrühren dann jedoch augenblicklich, und fällt die Hälfte der Flüssigkeit in feinen Krystallnadeln an; es wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, in Salzsäure und Wasser gelöst, in Kalkmilch gegossen, damit einige Minuten gekocht, filtrirt und durch Zusatz von Salmiak abgeschieden. Auch Thiboumery fällt zuerst die anderen Basen des Opiums zugefetzt mit Kalhydrat, scheidet aber das Morphinum aus der vom Kalk abfiltrirten Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure und längeres Stehen an einem kühlen Orte als salzsaures Morphinum ab.

Nach Gregory wird das Opium mit der hinreichenden Menge Wasser zu wiederholten Malen und bis zur Erschöpfung bei $+30^{\circ}\text{C}$. digerirt, der sämmtliche Auszug vorsichtig bis zur Sättigung der vorhandenen Säure mit Marmorpulver versetzt, dann bis zur Syrupsdicke eingedampft, die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von eisenfreiem salzsaurem Kalk vermischt, das Ganze einige Minuten gekocht, dann in ein weites Gefäß gegossen und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, wobei sich sehr viele harzähnliche Flokken abscheiden (es muß jedoch die gehörige Menge Wasser getroffen sein, da bei zu viel oder zu wenig die Flüssigkeit unrein bleibt); die klare Flüssigkeit wird unter Zusatz eines Stückchen Marmors wieder verdampft, aufs Neue von dem gebildeten Absatz getrennt und geprüft, ob die hinreichende Menge salzsaurer Kalk vorhanden ist, indem man etwas davon mit der beim ersten Verdampfen erhaltenen concentrirten Flüssigkeit vermischt und dabei sich mekonsaurer Kalk abscheiden muß; ist dieses nicht der Fall, so muß noch salzsaurer Kalk zugefetzt werden. Man läßt dann erkalten, wobei sich salzsaures Morphinum abscheidet, welches zur Absonderung einer schwarzen Flüssigkeit scharf ausgepreßt, bei $+15^{\circ}$ in Wasser gelöst, durch feine Leinwand colirt und aufs Neue mit Zusatz von ein wenig salzsaurem Kalk zur Krystallisation befördert wird; das nachmals durch scharfes Pressen gereinigte salzsaure Morphinum wird wiederum in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salzsäure vermischt, wodurch die färbende Substanz löslicher gemacht wird, und zur Krystallisation befördert, das krystallisirte salzsaure Morphinum aber nachmals scharf ausgepreßt, in kochendem Wasser gelöst, die Lösung durch Zusatz von Kreide von der überschüssigen Salzsäure befreit, mit Thierkohle versetzt und mit so viel Wasser vermischt, daß das Morphinumsalz auch bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleibt, dann 24 Stunden bei einer $+88^{\circ}\text{C}$. nicht übersteigenden Temperatur digerirt und zuletzt filtrirt; ist das Filtrat nicht völlig wasserklar, so vermischt man es mit etwas Salzsäure, wodurch es entfärbt wird, und verdunstet zur Krystallisation, welche durch die überschüssige Säure, ohne Bildung eines sauren Salzes,

befördert wird. Die Krystalle werden in 6 Unzen schweren Parthieen zwischen Baumwollenlappen scharf ausgepreßt, in einer Trockenkammer bei $+38^{\circ}\text{C}$. getrocknet, die Kuchen von der äußeren etwas gefärbten Rinde durch Abschaben befreit, diese Schmutzhelle bei einer neuen Arbeit benützt, dann die gereinigten Kuchen, welche noch Codein enthalten, in Wasser gelöst und die Lösungen durch Ammoniak zerlegt. — Abgesehen von der zeitraubenden Arbeit fand Merck, daß diese so sehr angepriesene Methode eine geringere Menge Morphinum gebe, als nach seiner Methode erhalten wird.

Das Morphinum wird auch durch salzhaltiges Wasser aus dem Opium gezogen, wobei man zwar nicht die ganze Menge, sondern nur ohngefähr $\frac{7}{8}$ desselben, aber ziemlich schnell sehr rein erhält. Nach Robinet soll man das Opium zu wiederholten Malen mit der sechsfachen Gewichtsmenge einer Kochsalzlösung von 1,1155 spec. Gewicht behandeln, bis es erschöpft ist, und den Auszug verdampfen, wobei sich das unreine Morphinumsalz als eine braune harzige Materie auf der Oberfläche abscheidet; diese wird abgenommen und nach dem Lösen in Alkohol durch Krystallisation gereinigt, nach Merck aber erst mit ein wenig Alkohol behandelt, wobei sie sich in eine krystallinische Substanz verwandelt, und hierauf durch wiederholtes Lösen in Wasser und Krystallfieren gereinigt; die krystallinische Masse, welche Robinet als codeinsaures Morphinum betrachtete, aber in der Wirklichkeit salzsaures Morphinum ist, wird in Wasser gelöst und die Lösung durch Negammoniak zerlegt, das abgeschiedene Morphinum aber durch Lösen in kochendem Alkohol und Krystallfieren gereinigt.

Nach Schindler soll man 1 Theil Opium mit 5 Theilen Wasser unter Kneten mit einem Bistill kochen, den erhaltenen Brei verdünnen, coliren und auspressen, den Rückstand aber noch einige Male mit heißem Wasser behandeln, die sämmtlichen Flüssigkeiten bis auf 3 Theile eindampfen und kochend mit so viel Negammoniak vermischen, daß die Flüssigkeit noch schwach sauer ist; es scheidet sich hierbei Harz, Narfotin und mekonsaure Kalkerde oder Magnesia ab, welche durch Filtriren entfernt werden; das Filtrat wird kochend mit Ammoniaküberschuß versetzt, wobei Morphinum niederfällt, welches so lange mit Wasser gewaschen wird, bis dieses farblos abläuft; es wird bei $+60$ bis 80° getrocknet, dann in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und nochmals in der Siedhize die Lösung erst durch wenig Ammoniak und nach dem Filtriren durch überschüssiges Ammoniak zerlegt und das abgeschiedene Morphinum auf eine der oben angegebenen Weise weiter gereinigt.

Die Pharm. austriac. hat in der Darstellung des Morphinums das von Guillemond angegebene Verfahren im Wesentlichen aufgenommen; man soll 1 Theil Opium mit 4 Theilen Weingeist von 1,91 (nach G. von 0,875) spec. Gewicht 8 Tage digeriren, dann die Flüssigkeit abgießen, den Rückstand auspressen und nochmals mit 2 Theilen Weingeist digeriren, die Tinkturen mit Wasser verdünnen, filtriren und das Gemische durch Ammoniak fällen, das abgeschiedene Morphinum aber durch Lösen in kochendem Alkohol von 0,85 spec. Gewicht und Krystallfieren reinigen.

Noch andere Chemiker und Pharmaceuten, wie Berzelius, Pelletier, Geiger, Lange, Bucholz, Pettenkofer, Choulant, Brandes und Pfendler u. A. haben Methoden zur Darstellung des Morphinums bekannt gemacht, die aber mehr oder minder umständlich sind und

kein reines Präparat liefern, und deshalb übergangen werden können. Schließlich ist jedoch noch derjenigen Methoden zu erwähnen, denen zu Folge nicht allein das Morphinum im Kleinen dargestellt, sondern auch seine absolute Menge im Opium bestimmt werden kann. Nach Merck soll man $\frac{1}{2}$ Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen Branntwein auskochen, die Tinktur abgießen, und den Rückstand nochmals mit 4 Unzen Branntwein auskochen, sämtliche Auszüge filtriren und mit 2 Drachmen kohlensaurem Natron vermischt zum Trocknen verdunsten, die rückständige braune Masse aber mit kaltem Wasser aufweichen, in einem schmalen Cylinderglas setzen lassen und abgießen, den Bodensatz nochmals mit etwas Wasser waschen, ihn aber dann mit 1 Unze Weingeist von 0,85 spec. Gewicht eine Stunde in Berührung lassen, hierauf das Ganze auf ein Filter bringen, hier noch mit Weingeist waschen, das Angelöste trocknen, in einem Gemische von $\frac{1}{2}$ Unze destillirtem Essig und eben so viel Wasser auflösen, durch das nämliche Filter laufen lassen, das Filter mit $\frac{1}{2}$ Unze derselben essigsauren Mischung auswachen, dann das Filtrat in einem hohen Cylinderglas mit Ammoniak in geringem Ueberschuß vermischen und hierbei die Wände des Glases mit einem Glasstock stark reiben, wobei Morphinum niederfällt, welches nach 24 Stunden gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen wird; von gutem Opium müssen auf diese Weise 30 bis 40 Gran aus $\frac{1}{2}$ Unze erhalten werden. Nach Duflos soll man behufs der quantitativen Bestimmung des in dem Opium enthaltenen Morphiums eine kleine, bestimmte Menge von jenem zu wiederholten Malen mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser ausziehen, die Auszüge mit dünner Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction vermischen, das Ganze auf ein Filter bringen, nach dem Ablauf der Flüssigkeit das auf jenem Zurückbleibende mit Kalkwasser auswachen, dann sämtliche Flüssigkeiten mit Salzsäure neutralisiren, bis auf die Hälfte oder den vierten Theil eindampfen, die rückständige Flüssigkeit mit Alkohol vermischen, abermals filtriren und nun durch einen geringen Ueberschuß von Ammoniak das Morphinum ausfällen, welches nach dem Waschen und nachherigen Trocknen gewogen wird.

Die Rückstände, welche bei der Ausziehung des Opiums behufs der Tinktur oder Extraktbereitung erhalten werden, sind nicht vollkommen von Morphinum erschöpft und können daher, wenn sie sich in gehöriger Menge angesammelt haben, nach einer der oben angegebenen Vorschriften auf Morphinum bearbeitet werden.

Erklärung. Das Morphinum ist in dem Opium an Mekonsäure gebunden enthalten und kann aus diesem sowohl als solches durch reines Wasser oder in Verbindung mit Essigsäure, Salzsäure u. s. w. durch Wasser und diese Säure entzogen werden; durch die Alkalien werden die Morphinumsalze, welche in Wasser nicht schwer löslich sind, zerlegt und Morphinum abgeschieden, welches sich wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in Wasser als pulverförmiger Niederschlag darstellt. Es werden aber auch zugleich durch diese Behandlung Narkotin, Harz, Farbstoff u. s. w. niedergeschlagen und das Waschen mit Wasser, Verbinden mit Säuren, Zerlegen durch Alkalien, Auflösen in Alkohol, Krystallisiren u. s. w. haben bloß zum Zweck, diese Verunreinigungen zu entfernen. Das Digeriren des Opiums mit Kochsalzlösung, wie es von Robinet angegeben worden ist, oder das Vermischen des Auszugs mit salzsaurem Kalk, wie Gregory vorgeschlagen hat, bezweckt, die Reinigung des Morphiums zu erleichtern, da die färbenden

Theile des Opiums, so wie auch das Morphin in solchen Salzlösungen schwer oder gar nicht löslich sind. Das Vermischen des Opiumauszuges mit Zinnauflösung bezweckt ebenfalls die Niederschlagung der farbigen Stoffe.

Eigenschaften. Das Morphin bildet im reinen und krystallisirten Zustande weiße, glänzende, durchsichtige, rechteckige Säulen, die entweder gerade oder schief abgestumpft und auch mit zwei Flächen zugespitzt sind, oder kubische — wahrscheinlich kurze, rechteckige — Säulen oder Oktaeder und enthält 2 Misch-Gewichte Krystallwasser, welches es in gelinder Hitze unter Schmelzung entläßt; sehr oft stellt das Morphin auch nur ein krystallinisches, mehr oder minder graulich weißes Pulver dar. Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, werden aber in gelinder Wärme unter Verlust von Krystallwasser undurchsichtig; nach dem Erstarren des bei gelinder Wärme geschmolzenen Morphiums stellt es eine krystallinische Masse dar. Das Morphin hat keinen Geruch und im feinzertheilten Zustand einen starken und anhaltend bitteren Geschmack und löst sich in ohngefähr 1000 Theilen kaltem und 400 — 500 Theilen kochendem Wasser, sehr schwierig in kaltem Weingeist, nach Bucholz in 24 Theilen kochendem Alkohol von 85%, nach Merck in 90 Theilen kaltem Alkohol von 96% zu einer sehr bitter-schmeckenden und alkalisch reagirenden Flüssigkeit, gar nicht oder nur sehr wenig in Aether und auch nur wenig in ätherischen Oelen, aber ziemlich leicht in alkalischen Flüssigkeiten und selbst in Kalkwasser, weshalb bei seiner Bereitung immer darauf gesehen werden muß, daß das Alkali, wenn es als Fällungs- und nicht als Lösungsmittel benutzt wird, nur wenig im Ueberschuß angewendet wird. Die wässrige Lösung des Morphiums färbt Jodsäure gelb, Goldauflösung blau, Silberauflösung in kurzem schwarzgrau und die violette Lösung des mineralischen Chamäleons schön grün; Morphin in Substanz färbt Jodsäure oder ein Gemische von jodsaurem Alkali und Schwefelsäure rothbraun wie Kermes und unter Entwicklung von Joddämpfen, (selbst bei 7000facher Verdünnung tritt noch gelbe Färbung ein) und Eisenchlorid dunkelblau, welche Färbung aber bald verschwindet; concentrirte Salzsäure wird roth gefärbt. An der Luft erhitzt verbrennt das Morphin mit Flamme und bei der trocknen Destillation gibt es die Produkte stickstoffhaltiger organischer Substanzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Morphin auf und färbt jene, je nach der Dauer der Einwirkung, grün, braun bis weinroth; die wässrige Lösung des Morphiums wird durch Gallustinktur, wenn diese frisch bereitet worden ist, gefällt; nur nach längerem Stehen der Gallustinktur tritt, selbst wenn sie auf die Lösungen anderer Alkaloide noch fällend wirkt, keine Fällung ein und dahin ist die Angabe der preussischen Pharmacopöe, daß das Morphin nicht durch Gallustinktur gefällt werde, zu berichtigen. — Das Morphin ist den neuesten Untersuchungen Liebig's und Regnault's nach der Formel $C_{33}H_{20}NO_6$ zusammengesetzt und enthält im krystallisirten Zustand 2 Anquiv. Wasser.

Prüfung. Das Morphin muß in den angegebenen Formen krystallisirt sein oder sich, wenn es pulverförmig ist, durch Auflösen in kochendem Alkohol und langsames Erkalten dahin überführen lassen; die Krystalle dürfen keine breiten Nadeln bilden, müssen bitter schmecken und sich in ägenden Alkalien auflösen und dürfen nichts oder nur wenig an Aether abgeben. Mit Essigsäure muß es ein in Wasser leicht lösliches und mit Salzsäure

ein etwas schwer lösliches, leicht krystallisirbares, bitteres Salz bilden; die Lösungen dieser Salze müssen durch Ammoniak stark gefällt werden.

Anwendung. Abgesehen davon, daß das Morphinum einen Haupt- oder besonders wirkenden Bestandtheil des Opiums (s. d. Wirkung desselben Bd. 1.) ausmacht, ist es auch für sich oder in Verbindung mit Säuren in der neueren Zeit als ein wichtiges Heilmittel erkannt worden und eignet sich in allen den beim Opium angeführten Krankheiten, wenn man die stark erhitende, blutauftregende und verstopfende Wirkung des letzteren vermeiden will, besonders aber in allen sehr schmerzhaften und krampfhaften Affektionen, wo es um rasche Linderung der heftigen Zufälle zu thun ist. Man gibt es innerlich in Pulver, Pillen, Bissen, Auflösungen und Schüttelmixturen zu $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Gran und äußerlich endermatisch zu $\frac{1}{4}$ bis 2 Gran, als Reizmittel zu Linimenten und Salben bei akuten und chronischen Nervenschmerzen, bei krampfhaften Nervenkrankheiten, chronischen Rheumatismen, chronischem Erbrechen und Purgiren (Cholera), Lungenschwindsucht als Palliativmittel, theils gegen den quälenden Husten und die Brustbeklemmung mit steckendem Auswurf, theils gegen die wechselnden Schweiß- und Darmausleerungen, ferner bei großer Aufregung im Nervensystem mit Schlaflosigkeit, schmerz- und krampfartige Augenleiden und als Antidot bei Strychninvergiftungen.

Das Morphinum bewirkt bei fortgesetzten größeren Gaben Uebelkeit, Magenschmerz, Erbrechen, Verstopfung, später Diarrhöe, allgemeine Schwäche, Kopfweh und Schlaflosigkeit, aber keine Pulsveränderung und Temperatursteigerung, wohl aber Hautjucken und Verminderung der Harnabscheidung, in noch größeren Gaben die allgemeinen Erscheinungen der Opiumvergiftung, aber in minder heftigem Grade. Da es jetzt häufig im Handel anzutreffen ist, so ist es ein leicht zugängliches Pflanzengift, welches zu Mißbrauch Veranlassung geben oder absichtslos statt eines anderen Mittels verabreicht und deßhalb ein Gegenstand gericht-chemischer Untersuchungen werden kann. Zur Ermittlung des Morphiums dienen dann, wenn es rein oder im unvermischten Zustand gelöst ist, die oben angegebenen Eigenschaften, denen zu Folge es leicht nachgewiesen werden kann. Schwieriger ist aber seine Erkennung in einem Gemisch von organischen Substanzen z. B. in Speisen, in dem Inhalt oder Erbrochenen des Magens u. s. w. Duflos schlägt für diese Fälle folgendes Verfahren vor: man extrahirt den zu untersuchenden Körper mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden ist, feiht den Auszug durch, verdunstet ihn in gelinder Wärme zur Honigconsistenz, zerrührt den Rückstand genau mit 10 bis 12 Granen gebrannter Magnesia, je nachdem mehr oder minder freie Säure vorhanden ist, übergießt dann das Ganze mit der vier- bis sechsfachen Gewichtsmenge Alkohol, schüttelt es gut untereinander und erhitzt es nach und nach beinahe bis zum Sieden, filtrirt noch heiß, wäscht das Unlösliche mit etwas Alkohol ab und läßt die geistigen Flüssigkeiten in einem mit Löschpapier bedeckten Glase an einem warmen Orte verdampfen, wo sich, wenn Morphinum vorhanden war, dieses in Krystallen von der oben angegebenen Form ausscheidet und weiter geprüft werden kann. Enthält die zu untersuchende Substanz keine fettigen oder harzigen Theile, so kann man sie sogleich mit so viel gebrannter Magnesia vermischen, daß alle vorhandene Säure gesättigt wird, dann in gelinder Wärme zur Honigconsistenz verdunsten oder, wenn der zu untersuchende Körper fest ist, ihn mit Wasser zur Honigconsistenz anrühren und dann auf

die angegebene Weise mit Alkohol ausziehen. Ist es aber darum zu thun, in einem Gemenge die Anwesenheit des Opiums selbst nachzuweisen, so muß man die beiden vorzüglichsten Bestandtheile desselben, das Morphinum und die Mekonsäure, isoliren und aus deren Eigenschaften die Untersuchung constatiren; man soll dann, ebenfalls nach Duflos, die Flüssigkeit mit so viel Essigsäure vermischen, daß eine merkliche saure Reaction eintritt, dann durch Leinwand seihen und zu der Flüssigkeit so lange eine kalt bereitete Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali setzen, bis das Gemische geröthetes Lakmuspapier blau färbt, hierauf filtriren, das Filtrat einige Minuten aufkochen und dann ruhig erkalten lassen; in dem sich bildenden Niederschlag wird das Morphinum aufgesucht und nachgewiesen, die überstehende Flüssigkeit aber mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, dann in reinem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt, durch Eindampfen concentrirt und durch Vermischen mit einer verdünnten Lösung von salzsaurem Eisenoryd auf Mekonsäure geprüft wird, die in dieser Lösung eine schöne rothe Färbung verursacht.

Narcotinum.

Chemische Bezeichnung. Na.[†]

Opianum Narcotin, Opian, Pharm. univ.

Allgemeines. Dieser in dem Opium und dem Saft mehrerer Papaver-Arten, nach Berzelius und Brandes an eine Säure gebundene, nach Pelletier und Robiquet im freien Zustand enthaltene basische Körper wurde im Jahr 1803 von Derosne im unreinen Zustand dargestellt und nach ihm Derosne'sches Salz genannt, von Serturner lange als ein basisches Morphinumsalz betrachtet und von Robiquet endlich im Jahr 1832 als eigenthümliches Pflanzenalkaloid erkannt und von Regnault und später von Liebig elementarisch untersucht. Es wird am einfachsten auf die Weise erhalten, daß man Opiumpulver mit Aether zu wiederholten Malen digerirt und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung an der Luft überläßt, wobei das Narcotin in reinen und großen Krystallen anschießt. Oder man kocht den durch wiederholte Behandlung mit Wasser behufs der Morphinumbereitung erschöpften Rückstand von Opium mit starker Essigsäure, wodurch das Narcotin gelöst wird, filtrirt den Auszug und fällt ihn mit Ammoniak, wodurch jenes im gefärbten Zustand erhalten wird; der Niederschlag wird in kochendem starkem Alkohol, dem etwas gereinigte thierische Kohle zugesetzt ist, aufgelöst und kochend heiß filtrirt, wo dann das Narcotin beim Erkalten auskrystallisirt. Oder die durch Wasser erschöpfte Opiumrückstände werden mit Alkohol von 80 % zu wiederholten Malen digerirt, die Flüssigkeiten nach dem Filtriren bis zu $\frac{1}{3}$ abdestillirt, und noch kochend heiß in ein flaches Gefäß gegossen; nach 24 Stunden ist das Narcotin zum größten Theil in gefärbten Nadeln auskrystallisirt und kann durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt werden; auch aus dem nach Duflos durch Vermischen des

wässerigen Opiumauszuges mit doppelt kohlensaurem Kali erhaltenen Niederschlag kann das Narkotin durch Behandeln mit siedend heißem Alkohol u. s. w. erhalten werden. Ist das Opium behufs der Morphinumgewinnung mit salzsäurehaltigem Wasser extrahirt und der Auszug mit Ammoniak gefällt worden, so geht auch das Narkotin in die Lösung und in den Niederschlag mit über, kann aber durch Behandlung desselben mit sehr verdünnter Essigsäure ausgezogen werden oder bleibt bei dem nachherigen Lösen des Morphiums in Salzsäure und Krystallisiren aus verdünntem Weingeist gelöst und kann durch Ammoniak abgetrennt und durch Behandlung mit Aether gereinigt werden. — Es bildet im reinen Zustand entweder farblose, durchsichtige, glänzende, büschelförmig vereinigte, gerade rhombische Säulen oder platt gedrückte große Nadeln oder ein zartes, lockeres, weißes Pulver, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in kaltem und nur in 500 Theilen kochendem Wasser, aber in 20 Theilen kochendem Weingeist von 80° und in 50 Theilen kochendem Aether, so wie auch etwas in ätherischen und fetten Oelen, aber nicht in wässerigen Alkalien und Kalkwasser; die weingeistige und ätherische Lösung schmeckt sehr bitter und reagirt nicht alkalisch, obgleich das Narkotin mit den Säuren krystallisirbare Salze bildet, die jedoch auch sauer reagiren. Es schmilzt bei +170°, wobei es 7% Krystallwasser verliert, und erstarrt bei +130°, beim langsamen Abkühlen krystallinisch, beim raschen zu einer durchsichtigen zerspringenden Masse; beim Schmelzen und Erhitzen bis zu 222° bildet sich nach Wöhler neben einer noch nicht näher untersuchten, aber von dem Gotarnin (s. unten) und Narkotin bestimmt verschiedenen alkalischen Substanz eine eigenthümliche Säure, welche er *Humopinsäure* nennt; sie ist nach der Formel $C_{40}H_{10}O_{14}$ wahrscheinlich zusammengesetzt, bildet eine dunkelbraune amorphe Masse, ist schmelz- und brennbar, löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, mit tiefgelber Farbe in Alkohol und bildet mit den Alkalien safrangelbe Lösungen, welche in Baryt- und Bleisalzen dunkelbraune, gelatinöse Niederschläge bewirken. — Das Narkotin wird in noch höherer Temperatur vollständig zersetzt. Es färbt Eisenoxydsalze nicht blau und röthet nicht die concentrirte Salpetersäure, färbt sich aber mit concentrirter Schwefelsäure, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist, blutroth. Das Narkotin zeichnet sich besonders dadurch aus, daß eine mit sehr verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung desselben, welche möglichst damit gesättigt ist, beim vorsichtigen Verdampfen bis zur Trockne einen Rückstand gibt, welcher bei weiterem allmähligem Erhitzen citronengelb, dann roth und zuletzt schön grün wird und sich auch mit dieser Farbe in Wasser löst. Wird das Narkotin nach Wöhler bei Gegenwart einer Säure oxydirenden Einflüssen ausgesetzt, so zerfällt es unter Entwicklung von Kohlensäure in stickstofffreie Säure und in eine organische Base, nämlich beim Kochen einer Lösung desselben in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit fein geriebenem Braunstein in *Opiansäure* = $C_{20}H_4O_9 + HO$, welche schwierig in kaltem Wasser löslich ist und in dünnen, schmalen, oft baumwollenförmig verzweigten oder concentrisch strahlig vereinigten Prismen anschießt, und beim Kochen der schwefelsauren Lösung des Narkotins mit Bleihyperoxyd in *Hemipinsäure* = $C_{10}H_2O_5 + HO$, welche löslicher in Wasser ist und in farblosen vierseitigen Prismen krystallisirt; die alkalische Substanz hat Wöhler *Gotarnin* genannt; sie ist im Wasser und Weingeist leicht löslich und eine großstrahlige, tiefgelbe Masse. Durch Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge wird das Narkotin, ebenfalls nach Wöhler, eigenthümlich, ohne

anscheinenden Verlust von Kohlenstoff und Stickstoff, und zwar in eine Art Säure verwandelt, die aber sehr leicht wieder in Narkein übergeht und noch nicht isolirt dargestellt werden konnte. — Das Narkein ist nach Liebig der Formel $C_{48}H_{24}NO_{15}$, nach Regnault aber der Formel $C_{44}H_{23}NO_{15}$ entsprechend zusammengesetzt. — Es äußert zwar keine auffallende Wirkungen als Heilmittel, ist jedoch als Bestandtheil des Opiums von Interesse.

Codeinum.

Chemische Bezeichnung $Co.$

Codeinum, Codein. Pharm. univ.

Allgemeines. Dieses ebenfalls in Opium enthaltene und im Jahr 1832 von Robiquet entdeckte, zuerst von diesem und Couerbe, später von Regnault, Gregory, Will und Liebig elementarisch untersuchte Alkaloid kann bei der Bereitung des Morphins als Nebenprodukt gewonnen werden, indem es wegen seiner größeren Löslichkeit in den weingeistigen Mutterlaugen zurückbleibt, aus welchen das Morphin gefällt worden ist; diese werden eingedampft, der Rückstand mit etwas Wasser und gebrannter Magnesia zerrieben, von Neuem eingedampft, der Rückstand mit Aether digerirt, die ätherische Lösung mit so viel Wasser vermischt, als sie zu lösen vermag und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Codein ankrystallisirt. Oder das nach Gregory's Methode erhaltene salzsaure Morphin wird, nach der Angabe Robiquet's, in Wasser gelöst, das Morphin durch Ammoniak niederschlagen und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet, wobei ein Doppelsalz von salzsaurem Ammoniak und salzsaurem Codein anschießt; dieses wird ausgepreßt, mit wenig Wasser gewaschen und mit Kalilauge behandelt, wo unreines Codein als eine klebrige, aber bald erhärtende und krystallinisch werdende Masse abgetrennt und durch Behandlung mit Aether und freiwillige Verdunstung gereinigt wird. — Wird der nach Merck in dem wässerigen Auszug des Opiums durch kohlensaures Natron gebildete Niederschlag von unreinem Morphin mit kaltem Weingeist extrahirt, die weingeistige Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure gesättigt, nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser versetzt, so lange Trübung entsteht, sodann filtrirt, das Filtrat zur Syrupconsistenz verdunstet, nun mit einem gleichen Volumen mäßig starker Kalilauge und seinem vierfachen Volumen Aether in verschlossenem Gefäß geschüttelt und die oben aufschwimmende ätherische Flüssigkeit abgenommen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt ebenfalls reines Codein, wovon noch ein Theil in der alkalischen Flüssigkeit zurückbleibt und durch mehrmalige Behandlung derselben mit Aether gewonnen werden kann. — Das Codein krystallisirt aus Wasser in sehr regelmäßigen, farblosen, durchsichtigen Octaedern, welche 2 Misch-Gewicht oder 5,8% Wasser enthalten, und aus Aether in kurzen, durchsichtigen, weißen Nadeln, welche bei $+150^{\circ}C.$ ohne Gewichtsverlust schmelzen; es schmeckt für sich, wie in seinen Lösungen, stark bitter und reagirt stark alkalisch, löst sich in 80 Theilen kaltem und in 17 Theilen heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in wässerigen Alkalien und röthet sich nicht mit Salpetersäure. Nach den Untersuchungen Reg-

nault's, Gregory's und Will's ist das Codein der Formel $C_{35}H_{20}NO_5$, entsprechend zusammengesetzt, was auch Liebig bestätigt, während die Resultate Regnault's und Couerbe's zur Aufstellung der Formel $C_{32}H_{20}NO_5$ führten. — Das Codein ist für sich nicht officinell, ist aber ein Bestandtheil des Opiums und der daraus bereiteten Heilmittel; es verdient jedoch für sich angewendet zu werden, da es Kranken einen ruhigen, sanften Schlummer ohne nachherige Schwere des Kopfes gewähren soll und es auch ein Bestandtheil des nach der Gregory'schen Methode bereiteten salzsauren Morphiums ist, welches die schottischen Aerzte allen übrigen Opiumpräparaten vorziehen.

Paramorphium.

Chemische Bezeichnung. Th.⁺

Paramorphium, Thebainum; Paramorphium, Thebain.

Allgemeines. Dieses von Thiboumery zuerst dargestellte, von Pelletier und später von Couerbe, nachher von Kane elementarisch untersuchte Alkaloid findet sich im Opium nur in sehr geringer Menge und läßt sich nur bei Behandlung größerer Menge desselben darstellen, wo es sich dann zum größten Theil im Rückstand vom wässerigen Auszug befindet und mit Narkotin aus diesem gezogen wird, wegen seiner größeren Löslichkeit aber in der Mutterlauge der geistigen Lösung bleibt. Man erhält es auch, wenn man den durch Kalkmilch im wässerigen Opiumauszug erhaltenen Niederschlag mit Wasser bis zur Farblosigkeit desselben wäscht, dann in verdünnter Salzsäure löst und die Flüssigkeit durch Ammoniak zersetzt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und mit Alkohol oder Aether auszieht; aus diesen Lösungen krystallisirt das Paramorphium in farblosen körnigen oder nadelförmigen Krystallen, welche durch Reiben stark negativ elektrisch werden; es schmeckt scharf und metallisch, reagirt stark alkalisch, löst sich schwierig in Wasser, aber leicht in kaltem Alkohol und Aether, schmilzt bei $+130$ bis 150° und erstarrt bei $+110^\circ$, wird in höherer Temperatur zersetzt und durch concentrirte Säure verharzt; durch salpetersäurehaltige Schwefelsäure wird es roth, aber nicht durch bloße Salpetersäure; es färbt Eisenoxydsalze nicht blau. Das Paramorphium ist nach Kane der Formel $C_{25}H_{14}NO_5$, nach den früheren Untersuchungen von Pelletier und Couerbe aber der Formel $C_{25}H_{14}NO_4$ entsprechend zusammengesetzt. — Man kennt seine medicinischen Wirkungen noch wenig oder gar nicht, doch verdient es hierauf, wie die übrigen Bestandtheile des Opiums, genauer geprüft zu werden.

Pseudomorphium, Pseudomorphium.

Allgemeines. Dieses Alkaloid wurde von Pelletier im Jahr 1832 entdeckt und elementarisch untersucht und nur zweimal bei der Verarbeitung größerer Quantitäten Opium dargestellt, ist aber nicht in jedem Opium enthalten; er stellte es auf diese Weise dar, daß er das wässerige Opiumextrakt mit Ammoniak fällte, den Niederschlag in Natriatron löste (wobei Pseudomorphium und Morphinum gelöst wird, Narkotin aber ungelöst bleibt), die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigte, die Lösung zur Ent-

fernung des Morphioms mit Ammoniak fällte und die abfiltrirte Flüssigkeit verdampfte, wobei das Pseudomorphium in glimmerartigen Blättern krystallisirte und durch Lösen in kochendem Wasser und Versetzen mit Ammoniak gereinigt wurde. Es stellt glänzende Blättchen dar, löst sich schwierig in Wasser, nur wenig in verdünntem Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether, leicht in den Lösungen der fixen ägenden Alkalien, aber in Ammoniakflüssigkeit nicht mehr als in Wasser, nur wenig in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, leichter in Salzsäure und besonders in Essigsäure und färbt sich mit Eisenorydsalzen blau, wie das Morphiom, die Verbindung wird aber beim Kochen grün. — Es soll nach Pelletier der Formel $C_{27}H_{18}NO_{14}$ entsprechend zusammengesetzt sein.

Anderweite nicht alkalische Stoffe des Opiums.

Narceinum, Narcein.

Allgemeines. Dieser ebenfalls im Opium vorkommende Körper wurde im Jahr 1832 von Pelletier entdeckt und von ihm, so wie später auch von Souerbe elementarisch untersucht und findet sich in dem magnesiahaltigen Rückstande nach dem Ausziehen des Codeins mittels Aether, aber nur in sehr geringer Menge und, wie es scheint, nicht in allen Opiumsorten. Man erhält es aus dem wässerigen Opiumextrakt, wenn man dasselbe durch Lösen in Wasser, Filtriren, Versetzen des Filtrates mit etwas überschüssigem Ammoniak, Aufkochen zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks, Erkaltenlassen, Filtriren, Concentriren der Flüssigkeit und Versetzen mit Barytwasser von Mekonsäure, Mekonin, Morphiom und Narkotin geschieden und dann das Filtrat durch Versetzen mit überschüssigem kohlen-saurem Ammoniak vom Baryt befreit hat; man dampft dann das Filtrat bis zur Syrupsdicke ab, wo nach einigen Tagen unreines Narcein auskrystallisirt; dieses wird durch Abtröpfeln und Abpressen von der Mutterlauge getrennt, dann kochend in Alkohol von 0,823 spec. Gewicht gelöst, die Lösung filtrirt, durch Verdampfen oder Destillation von dem größten Theil des Weingeists befreit und der Rückstand der Krystallisation überlassen, die erhaltene Krystallmasse aber zu wiederholten Malen in Alkohol umkrystallisirt und endlich von anhängendem Mekonin und Codein durch Behandeln mit Aether, in welchem das Narcein unlöslich ist, getrennt. — Es krystallisirt in weißen, seidenartig glänzenden, zarten, zum Theil (aus der wässerigen Lösung) platten und verfilzten Nadeln, hat einen schwach bitteren Geschmack mit einem dem durch Galvanismus erregten ähnlichen metallischen Nachgeschmack, löst sich in 375 Theilen kaltem und 230 Theilen kochendem Wasser, leichter als das Narkotin in Weingeist, gar nicht in Aether; die wässerige Lösung reagirt weder sauer noch basisch und wird mit hinreichenden Mengen Chlorcalcium vermischt erst roth, dann violett und zuletzt dunkelblau gefärbt. Es schmilzt bei ohngefähr $+92^{\circ}C$. und wird in höherer Temperatur unter Bildung eines sauren Destillats zersezt. Durch starke concentrirte Mineralsäuren wird es zerstört, mit etwas Wasser verdünnte rauchende Salzsäure färbt die Krystalle azurblau, sie lösen sich aber farblos in Wasser und geben beim Verdampfen der Lösung dieselbe Farbenerscheinung, wie die mit Chlorcalcium versetzte wässerige Lösung; in Eisenorydsalzen bewirkt es keine blaue Färbung. In verdünnten Säuren löset sich das Narcein, ohne dieselbe zu neutralisiren, und beim Verdampfen

der Lösung setzt sich unverändertes Narcein ab. Es ist nach Pelletier nach der Formel $C_{32}H_{24}NO_{16}$, nach Souerbe aber nach der Formel $C_{28}H_{20}NO_{12}$ zusammengesetzt.

Meconium, Meconinum, Meconin.

Allgemeines. Diese Substanz wurde von Souerbe im Jahr 1832 im Opium entdeckt, elementarisch untersucht und wird erhalten, indem man Opium mit Wasser erschöpft, den Auszug bis auf 8°B. concentrirt, durch Ammoniak fällt und mit Wasser wäscht; sämtliche ammoniakalische Flüssigkeiten werden zur Syrupconsistenz verdampft und 2 bis 3 Wochen an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, wo dann unreines Meconin mit meconsauren Salzen auskrystallisirt; die Krystalle werden zwischen Filtrpapier gepreßt, dann in kochendem Alkohol von 36°B gelöst, der Alkohol bis zu $\frac{1}{3}$ abdestillirt und der Ruhe überlassen, wobei Meconin krystallisirt und noch eine größere Menge desselben durch weiteres vorsichtiges Verdampfen der Mutterlange erhalten werden kann. Man reinigt nun die Krystalle wiederum durch Pressen und bringt sie mit kochendem Wasser in Berührung, wobei das Meconin ölarartig schmilzt und sich in dem Wasser löst; man setzt so viel Wasser zu, bis Alles durch Kochen gelöst ist, behandelt die braune Auflösung mit Thierkohle, filtrirt und läßt erkalten, wobei Meconin krystallisirt, das durch Umkrystallisiren in Aether gereinigt wird. — Das dem unreinen Morphinuniedererschlag anhängende Meconin kann man auf die Weise gewinnen, daß man jenen mit Aether behandelt, wodurch dieses und Narkotin gelöst wird; das vom Aether befreite Meconin wird mit Wasser und thierischer Kohle gekocht, wodurch Narkotin und die färbenden Stoffe entfernt werden. — Es stellt weiße, sechsseitige, mit zwei Flächen zugespitzte Prismen dar, hat keinen Geruch und anfangs keinen, hintennach aber einen scharfen Geschmack, reagirt weder sauer noch basisch, löst sich in 266 Theilen kaltem und 18 Theilen kochendem Wasser, wobei es zuvor ölarartig schmilzt, viel leichter in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen und in den fixen Alkalien, aber nicht in Ammoniak; die wässerige Lösung wird durch Bleiesfig gefällt, die weingeistige gibt mit Bleisalzen, Zinnsalzen und Alaun schöne Lackfarben. Es schmilzt bei $+90^{\circ}$ und ist bei $+155^{\circ}$ ohne Zersetzung flüchtig und brennt an der Luft erhitzt mit heller Flamme. Es löst sich in der mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnten Schwefelsäure klar und farblos auf, beim Erwärmen und Verdunsten wird die Flüssigkeit dunkelgrün und auf Zusatz von Alkohol roth; beim Verdunsten dieses aber wieder grün; Wasser fällt daraus braune Flecken unter rother Färbung der Flüssigkeit, die durch Ammoniak noch erschöpft wird. Das Meconin löst sich auch in Essigsäure oder Salzsäure, ohne dieselbe zu neutralisiren und wird durch concentrirte Salpetersäure in Meconinsalpetersäure, Acidum meconitrosum, und von Chlor in Mechloinsäure, Acidum mechloricum, verwandelt. — Das Meconin ist nach Souerbe der Formel $C_{10}H_5O_4$, die Meconinsalpetersäure der Formel $C_{20}H_9NO_{12}$ und die Mechloinsäure oder Mechlorsäure der Formel $C_{14}H_7Cl_3$ entsprechend zusammengesetzt, die Meconinsalpetersäure oder Nitromeconinsäure bildet gelbe, regelmäßige Krystalle, reagirt sauer, schmilzt bei $+150^{\circ}$ und sublimirt bei $+190^{\circ}C.$ zum Theil unverändert unter Entwicklung nach bitteren Mandeln riechender Dämpfe, löst sich in Wasser, Alkohol und ohne Farbe

in Aether, ohne Zersetzung in concentrirten Säuren und mit intensiv rothgelber Farbe in Alkalien und fällt in der wässrigen Lösung Eisensalze röthlichgelb und Kupfersalze grün. Die Mechloinsäure oder Mechloresäure bildet im reinen Zustand weiße, perlmutterglänzende Blättchen oder kurze, vierseitige Prismen, schmilzt bei $+160^{\circ}$ und verflüchtigt sich bei $+165^{\circ}\text{C.}$, reagirt stark sauer, löst sich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, wird durch Salpetersäure, aber nicht durch Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt und wirkt auf Blei- und Kupfersalze fällend.

Porphyroxinum, Porphyroxin.

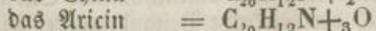
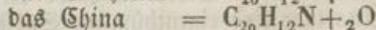
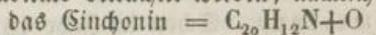
Allgemeines. Diese Substanz wurde von Merck einmal in einem bengalischen Opium aufgefunden und auf diese Weise erhalten, daß Opiumpulver zuerst mit Aether und nachher mit Wasser, dem etwas kohlensaures Kali zugesetzt ist, ausgezogen, der getrocknete Rückstand aber wieder kochend mit Aether behandelt und die ätherische Lösung verdampft wird, wobei Porphyroxin mit Codein und Thebain zurückbleibt; der Rückstand wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, wobei Porphyroxin und Thebain niederfallen und durch Behandlung mit Weingeist getrennt werden. — Es bildet feine glänzende Nadeln, ist weder sauer noch basisch, löst sich in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren ohne Farbe und wird aus den sauren Lösungen durch Alkalien als eine lockere, voluminöse Masse niedergeschlagen, die beim Erwärmen harzartig zusammenschmilzt und dann leicht zerreiblich ist; die sauren Lösungen werden beim Kochen roth, aber durch Alkalien dann noch weiß gefällt, der Niederschlag löst sich aber dann in Essigsäure mit rother Farbe, während die Lösung des unveränderten Porphyroxins in Essigsäure selbst beim Kochen nicht roth wird. In concentrirten Mineralsäuren löst sich das Porphyroxin mit olivengrüner Farbe, in Salzsäure mit purpurrother Farbe; letztere Lösung wird durch Gerbstoff und Zinnfalz lactartig, durch Goldchlorid schmutzig roth und durch Bleizucker rosenroth gefärbt.

Obgleich diese drei Stoffe nicht alkalischer Natur sind, und keine medicinische Anwendung haben, so sind sie doch als Bestandtheile des Opiums von Interesse.

2) Alkaloide der Chinarinden.

Geschichtliche Vorbemerkung. Schon im Jahr 1811 entdeckte Dr. Comès in der grauen Chinarinde eine eigenthümliche Substanz, welche krystallisirbar ist und von ihm als der wirkende Bestandtheil der Rinde erkannt wurde; er nannte sie Cinchonin, nach dem Gattungsnamen der Stammpflanze der ächten Chinarinde. Houtton Labillardiere stellte es im Auftrag Lhenard's nach der von Comès angegebenen Methode dar und bemerkte dabei eine große Aehnlichkeit mit den damals bekannten Pflanzenalkaloiden, wurde jedoch durch anderweite Arbeiten von den weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand abgehalten, theilte aber seine Resultate mit der Bitte einer weiteren Verfolgung seiner Beobachtungen an Pelletier und Caventou mit, welche auch darauf eingingen, das Cinchonin darzustellen und sich durch ihre Untersuchungen bald überzeugten, daß dieser Körper wirklich die Eigenschaften einer Basis besitze. Hierdurch wurden diese beiden Chemiker veranlaßt, die verschiedenen Sorten der Chinarinde,

welche bereits von Fourcroy, Vauquelin und anderen Chemikern untersucht worden waren, neuen, genaueren Untersuchungen zu unterwerfen, um zu ermitteln, an welche Säure diese Salzbasen gebunden sei; sie dehnten ihre Untersuchungen auch auf die gelbe und rothe Chinarinde aus und fanden in ersterer noch eine zweite, von dem Cinchonin verschiedene Salzbasen, welche sie Chinin nannten, und in letzterer eine größere Menge Cinchonin, als in der grauen Chinarinde, jedoch mit dem neuentdeckten Chinin gepaart. Infolge später angestellter Untersuchungen fanden sie in den verschiedenen Sorten der ächten Chinarinden beide Salzbasen, wiewohl in verschiedenen Verhältnissen, zusammen und zwar hauptsächlich an Chinasäure und Gerbstoff gebunden. Auch das Chinin wurde bald und zwar als der noch mehr wirkende Stoff der Chinarinden erkannt und beide Basen sowohl für sich, als in Verbindung mit Säuren als Arzneimittel aufgenommen. Sie wurden anfangs nach der von Pelletier und Caventou angegebenen Methode dargestellt, nämlich das geistige und eingedampfte Extract durch mit Salzsäure angeäuertes Wasser auszuziehen, die Flüssigkeiten mit überschüssiger Magnesia zu kochen und aus dem Niederschlag die Pflanzenbasen mit Alkohol auszuziehen und diese durch Aether zu trennen, man überzeugte sich aber bald, daß diese Methode zu kostspielig sei, ohne eine absolute Reinheit der Präparate und die gehörige Ausbeute zu erzielen, indem die natürlichen Salze der Chinabasen, das chinasäure und gerbsäure Chinin und Cinchonin durch Weingeist oder reines Wasser nicht vollständig extrahirt werden. Baretton führte zuerst das rationellste Verfahren zur Gewinnung der Chinabasen ein, welches darin besteht, die natürlichen Salze derselben durch Behandlung mit wässerigen Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) zu zerlegen und als salzsaure oder schwefelsäure Sätze zu extrahiren, und Henry, Herrmann, Wittstock, Stolze, Duflos und andern Chemikern und Pharmaceuten sind manche Verbesserungen dieser Methode und die Erfahrung zu danken, daß sich die Salzsäure besser als die Schwefelsäure zur Extraktion der Chinarinden eigne, indem letztere in der Wärme leicht auf die aufgelösten Pflanzenbasen zerstörend wirkt. Elementarisch wurde das Chinin und Cinchonin zuerst von Pelletier, welcher auch das Aricin zerlegte, und später von Liebig und Regnault untersucht. Den von diesen Chemikern erhaltenen Resultaten zu Folge können die drei verschiedenen Chinaalkaloide als die verschiedenen Dryde ein und desselben zusammengefügten Radikals betrachtet werden, nämlich



Durch die Entdeckung des Chinins und Cinchonins wurden viele Chemiker veranlaßt, dieselben auch in anderen Chinarinden oder andern eigenthümlichen Salzbasen aufzufinden; so fanden Pelletier und Corriol in der Susco-China oder Aricarinde das Suscochin oder Aricin, wovon weiter unten, Mill in der Rinde von China blanca Mutis das Blanquinin, von dem jedoch weiter nichts bekannt ist, Pirelli in der China Pitoya das Pitoyin, welches bei etwas über 100° schmilzt und zum Theil in seinen Nadeln unverändert sublimirt, für sich nicht, aber in Verbindung mit Säuren bitter schmeckt, Gruner in der Carthagenachina eine in Nadeln krystallisirbare, geschmacklose, in Alkohol und Aether, nicht in Wasser lösliche, mit Säuren bitter schmeckende Salze bildende Pflanzenbasis und in

der China nova eine andere, welche auf 100 Theile 13,3 Theile Schwefelsäure zur Sättigung bedarf, und vom Mons in der Rinde von Cinchona montana (*Exostema floribundum*) das Montanin, welches weiß und krystallisirbar ist und mit Essigsäure ein neutrales, in größeren Gaben brechen-erregendes Salz bildet. Ueber Serturmer's drittes Alkaloid der Chinarinden vergl. man Chinoidin.

In Beziehung auf den Gehalt an Alkaloiden kann man die Chinarinden in folgender Ordnung aufstellen:

	Huanoco - China mit dem Maximum von 43,750 Ungen Sinderonin und fein Chinin auf 100 pfund	China rubra	China regia	Huamales	China flava	China de Loxa	Ten - China
	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"
	"	38,333	0,417	19,742	7,083	—	—
	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"
	"	und 1,875 Unge Schwefel-Chinin	33,333	—	6,250	11,104	0,208
	"	"	"	"	"	"	" gallusäuriges Chinin.

Chinium.
 Chemische Bezeichnung. Ch.

Chininum, Chinium s. Chininum purum, Quinium, Quininum; Chinin, reines Chinin, Quinin, Kinin. Pharm. boruss., saxon., badens. et univ.

Darstellung. Das Chinin wird bei seiner Gewinnung aus der Chinarinde gewöhnlich in Verbindung mit Schwefelsäure gewonnen und aus der Lösung des schwefelsauren Salzes durch Alkalien abgeschieden. Das schwefelsaure Chinin wird auf folgende Weise und gewöhnlich nur aus der Königschina gewonnen.

Pharm. Hass. 4 Pfund gepulverte Königschina werden mit einem Gemische aus 20 Pfd. gemeinem Wasser und $1\frac{1}{2}$ Unze concentrirter Schwefelsäure in einem irdenen glasureten Gefäß übergossen und unter öfterem Umrühren bei mäßigem Feuer eine Stunde lang digerirt, dann die Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz auf einen leinenen Sack gebracht, nach dem Abtröpfeln stark ausgepresst und nachher noch zweimal in derselben Weise, das erste Mal mit 10 Pf. Wasser und 1 Unze Schwefelsäure, das zweite Mal mit 6 Pf. Wasser und 1 Unze concentrirter Schwefelsäure behandelt. Die Flüssigkeiten werden der Ruhe überlassen, nach dem Absetzen abgegossen und so lange mit Kreide vermischt, bis alle überschüssige Säure gesättigt ist; man läßt dann das Ganze in der Ruhe wieder setzen, gießt die Flüssigkeit von dem Bodensatz ab, presst diesen gehörig aus und vermischt nun die filtrirte Flüssigkeit mit so viel Kalkmilch, daß sie bleibend alkalisch reagirt. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die Flüssigkeit abgegossen und jener auf ein Filter gebracht, mit 6 Pf. Wasser gewaschen, dann gepresst, getrocknet und zerrieben, der getrocknete und gepulverte Niederschlag in einen Kolben gebracht, mit 5 Pf. Alkohol übergossen und im Sandbad bei gelinder Wärme digerirt; ist der Alkohol gesättigt, so wird er noch heiß von dem ungelösten Theil abgegossen und dieser wieder mit $2\frac{1}{2}$ Pf. frischem Alkohol digerirt, nach beendigter Lösung aber auf ein leinenes Colirtuch gebracht und nach dem Abtröpfeln ausgepresst; nach dem Zusammengießen beider geistigen Lösungen wird die Flüssigkeit filtrirt und in einer Retorte mit kühlgehaltener Vorlage von dem Alkohol befreit, das zurückbleibende unreine Chinin aber mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure, die zuvor mit der 50fachen Gewichtsmenge Wasser vermischt worden ist, bis zur Lösung digerirt, der Ueberschuß der in der Flüssigkeit enthaltenen Säure durch Kreide entfernt, der gebildete Gyps durch Filtriren entfernt und das Filtrat in gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet. Nach beendigter Krystallisation wird die bräunliche Mutterlauge von der Krystallmasse abgegossen, diese selbst mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, die Mutterlauge und das Waschwasser zusammengewaschen, mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit der gehörigen Menge gereinigter thierischer Kohle gekocht, filtrirt, die Kohle mit kochendem Wasser ausgewaschen und das ganze Filtrat zur Krystallisation verdampft. Die beim Abkühlen dieser und beim weiteren Verdampfen der abgegossenen Mutterlauge erhaltenen Krystalle werden mit dem ersten vereinigt und in starkem Alkohol

gelöst, die Lösung filtrirt und durch gelindes Verdampfen in einer Retorte mit Vorlage zur Krystallisation befördert.

Pharm. boruss., hannov. et saxon. 2 Pf. gröblich gepulverte Königschina werden in einem irdenen Gefäß mit 12 Pf. heißem Wasser und $1\frac{1}{2}$ Unze Salzsäure übergossen und unter öfterem Umrühren 6 — 8 Stunden digerirt, dann der saure Auszug abgegossen, der Rückstand ausgepreßt und mit derselben Quantität Wasser und Salzsäure noch 2 oder 3 mal behandelt; man vermischt dann sämtliche Auszüge und setzt ihnen nach dem Klären so viel Kallilauge zu, daß die Säure nur noch schwach vorwaltet; diese Flüssigkeit wird dann bei gelindem Feuer bis zu 4 Pfund eingedampft und nach dem Erkalten mit 1 Unze Aegkalk, der zuvor gelöscht und mit der hinreichenden Menge Wasser zu einer Milch angerührt worden ist, vermischt, dann das Ganze 24 Stunden unter öfterem Umrühren sich überlassen, hierauf die Flüssigkeit abgegossen und der Bodensatz auf ein Filter gebracht, wo er gewaschen und nach dem Trocknen gepulvert wird; man digerirt ihn dann 2 bis 3 mal mit der 8fachen Gewichtsmenge Alkohol, destillirt die gesammten Lösungen des Chinins bis auf 4 Unzen ab, vermischt diesen Rückstand mit 5 Drachmen oder der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, läßt erkalten, wobei die Krystallisation eintritt, oder verdampft nöthigen Falles zur Krystallisation, preßt die Krystallmasse aus und rührt sie noch einige Male mit wenig kaltem Wasser an und preßt sie wieder aus, läßt den Rückstand in 9 bis 10 Pf. kochendem destillirtem Wasser und bringt die Lösung durch Verdunstung zur Krystallisation.

Pharm. slesv-hols. Sie schreibt dasselbe Verfahren vor, läßt aber die durch Behandeln des Kalkniederschlags mit Alkohol erhaltene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuß und 1 Pf. destillirtem Wasser vermischen, $1\frac{1}{2}$ Unze gereinigte thierische Kohle zusetzen und dann erst in einer Retorte mit Vorlage der Destillation unterwerfen, dann den wässerigen Rückstand in der Retorte heiß filtriren, die Kohle mit Wasser auskochen und sämtliches Filtrat zur Krystallisation verdunsten.

Pharm. austriac. 3 Pf. gröblich gepulverte Calisaya-Königschina werden mit 18 Pf. heißem Wasser und 1 Unze Salzsäure übergossen und nach 12stündiger Digestion diese Operation noch zweimal mit derselben Menge Wasser und Salzsäure wiederholt und der Rückstand jedesmal gut ausgepreßt; die gesammte helle Flüssigkeit wird hierauf auf 6 Pf. eingedampft und nach dem Erkalten und Filtriren mit der hinreichenden Menge Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaction vermischt, das Ganze unter öfterem Umrühren einen Tag lang digerirt, dann die helle Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und zerrieben, mit 4 Pf. Alkohol von 0,85 spec. Gewicht ausgekocht, die Lösung durch Schwefelsäure schwach übersättigt, mit 6 Drachmen gereinigter thierischer Kohle und $1\frac{1}{2}$ Pf. Wasser in einer Retorte mit Vorlage der Destillation unterworfen, der wässerige Rückstand heiß filtrirt, die Kohle mit Wasser ausgezogen und das ganze Filtrat durch Verdunstung zur Krystallisation befördert.

Pharm. badens. 10 Pf. gepulverte Königschina werden entweder zu

wiederholten Malen mit einem Gemische aus 40 Pf. Wasser und 4 Unzen Salzsäure bei $+25$ bis 30° digerirt oder in einer Real'schen Presse kalt mit Wasser, dem $\frac{1}{50}$ Salzsäure zugesetzt worden ist, ausgezogen und die erhaltenen Flüssigkeiten bei gelindem Feuer bis zu 20 Pf. eingedampft; der Rückstand wird dann einige Tage der Ruhe überlassen, die helle Flüssigkeit abgegossen und mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaction vermischt, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag auf ein Filtrir gebracht, ausgewaschen und gepreßt, mit 6 Pf. Alkohol digerirt, die Lösung abgegossen und der Rückstand so lange mit Alkohol gewaschen, als sich Chinin löst, die gesammte geistige Flüssigkeit mit ihrem gleichen Gewicht Wasser vermischt und in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction vermischt, dann die andere Hälfte zugesetzt, durch Destillation in einer Retorte mit Vorlage des Alkohol abgeschieden, dann der wässerige Rückstand mit gereinigter thierischer Kohle digerirt, heiß filtrirt, die Kohle kochend ausgewaschen und das Filtrat durch Verdunstung zur Krystallisation gebracht.

Pharm. univ. 10 Pf. gepulverte Königschina werden mit einem Gemische aus 10 Pf. kaltem Wasser und 4 Unzen Salzsäure gleichförmig angerührt und das Ganze unter öfterem Umrühren einige Tage stehen gelassen; dann wird das Gemenge in eine Real'sche Presse gebracht und hier mit so viel warmem Wasser, dem $\frac{1}{50}$ Salzsäure zugesetzt worden ist, ausgezogen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr bitter schmeckt; der Auszug wird im Wasserbad bis zu ohngefähr 20 Pf. eingedampft, dann einige Tage an die Luft gesetzt, filtrirt und mit 10 Unzen oder der hinreichenden Menge Aetzalk, der zuvor mit Wasser gelöscht und zu einem dünnen Brei angerührt worden ist, vermischt, um alles Chinin auszuscheiden. Nach Abscheidung des Niederschlages wird ausgepreßt, mit Wasser befeuchtet und wieder ausgepreßt und mit 6 Pf. Alkohol vermischt in gelinder Wärme digerirt, nach Sättigung des Alkohols dieser abgegossen und der ungelöste Theil gehörig mit Alkohol gewaschen; dann gibt man die geistige Lösung in eine Retorte und zieht im Wasserbad den Alkohol ab; nach Abkühlung des wässerigen Rückstandes wird das ausgeschiedene unreine Chinin erst mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann mit 8 Pf. Wasser warm gemacht und so lange verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis sich das Chinin gelöst hat, wobei aber ein Ueberschuß von Säure vermieden werden soll. Ist die Lösung des nun gebildeten schwefelsauren Chinins gefärbt, so wird sie kurze Zeit hindurch mit 2 Unzen oder der hinreichenden Menge gereinigter Thierkohle gekocht und schnell heiß filtrirt, die Kohle aber mit kochendem Wasser ausgewaschen. Nach dem Erkalten des Filtrates krystallisirt der größte Theil des schwefelsauren Chinins und der Rest wird aus der Mutterlauge, die zu diesem Zweck nochmals mit thierischer Kohle und dem Waschwasser der ersten Kohle gekocht, filtrirt und zur Krystallisation verdampft wird, gewonnen.

Das Chinin wird aus dem schwefelsauren Salze auf die Weise gewonnen, daß man dieses in der hinreichenden Menge Wasser löst, und nach der Pharm. boruss. et saxon. so lange mit einer Mischung aus 1 Theil Aetzatronlauge und 3 Theilen destillirtem Wasser, nach der Pharm. univ. aber mit Aetzammoniak vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher

mit kaltem Wasser gewaschen, in gelinder Wärme getrocknet und in einem dunklen Gefäße aufbewahrt; zur weiteren Reinigung soll man nach der Pharm. univ. den Niederschlag bei gelinder Wärme in Alkohol lösen und die Lösung mit so viel Wasser vermischen, daß sie anfängt, milchig zu werden, worauf man die Flüssigkeit einige Tage der Luft aussetzt, wobei das anfangs harzige Chinin in Krystallisation übergeht. Nach der Pharm. badens. soll man die Lösung des schwefelsauren Chinin in ungefähr 50 Theilen Wasser durch Zutropfeln von etwas Schwefelsäure befördern und dann das Chinin durch überschüssiges zuvor verdünntes Ammoniak niederschlagen. — In Fällen, wo man es mit cinchoninhaltenem Chinin zu thun hat, muß der aus den Lösungen des schwefelsauren Chinins erhaltene Niederschlag mit Aether, in welchem das Cinchonin unlöslich ist, behandelt, und die ätherische Lösung verdampft werden.

Zur Darstellung des schwefelsauren Chinins sind noch viele Vorschriften angegeben worden, die im Wesentlichen mit den von den Pharmacopöen aufgenommenen, oben angegebenen Vorschriften übereinstimmen, gewöhnlich aber auch die Gewinnung des Cinchonins, wenn beide Alkaloide zusammen in der Chininarinde vorkommen, und eine schnellere Reinigung der Alkaloide bezwecken. So wird statt der Kalkmilch zur Sättigung und Präcipitation des sauren Auszuges das Vermischen mit kohlensaurem Natron vorgeschrieben, um nicht zu viel Flüssigkeit zu erhalten, in welcher das Chinin ziemlich löslich ist; es muß aber dabei ein großer Ueberschuß angewendet und darf nicht eher mit dem Zusetzen des kohlensauren Natrons aufgehört werden, bis die Flüssigkeit auf weiterem Zusatz vollkommen klar bleibt; der Ueberschuß des Fällungsmittels kann durch Verdampfen der von dem gebildeten Niederschlag abgegoßenen Flüssigkeit und nachheriges Glühen wieder gewonnen werden. Ist der unreine Chininniederschlag zugleich cinchoninhalrig, so wird die Lösung desselben in Alkohol von 80 bis 90%, nachdem es mit gereinigter Thierkohle behandelt worden ist, erst bis zu $\frac{1}{4}$ abdestillirt und der Abkühlung überlassen, wo dann das weit unlöslichere Cinchonin herauskrystallisirt, das beim weiteren Verdampfen erhaltene Chinin wird aber durch Lösen in Aether von dem letzten Antheil Cinchonin befreit. Auf diese Weise kann man besonders aus der China flava dura und fibrosa, so wie auch aus den in Apotheken von der Bereitung der Chinabekotte vorkommenden Abfällen, welche durch die bloße Behandlung mit heißem oder kochendem Wasser nicht vollkommen werden, das Chinin nebst Cinchonin erhalten, welche auch dadurch geschieden werden können, daß man die aus beiden bestehende, durch Verdampfen der geistigen Lösung erhaltene krystallinische Masse genau mit verdünnter Schwefelsäure sättigt und krystallisiren läßt, wobei anfangs nur schwefelsaures Chinin auskrystallisirt, in der Mutterlauge aber vorzüglich schwefelsaures Cinchonin enthalten ist.

Sehr zweckmäßig ist es, die sauren Auszüge der Chinarinden gleich von vorn herein möglichst vom Farbstoff zu befreien, zu welchem Zweck Seiger das Fällen mit essigsaurem Bleioryd und Wittstock und Hermann das Vermischen mit Zinnchlorürlösung in dem concentrirten Auszug vorgeschlagen haben. Hermann's Verfahren zur Darstellung des Chinins besteht darin, 50 Theile feingepulverte Königschina mit 15 Theilen concentrirter Salzsäure zu befeuchten, das Gemenge vier Wochen an der Luft liegen zu lassen und dann auf die Weise auszulaugen, daß man es in 8 Gefäßen (im Großen in Bottichen) vertheilt und mit Wasser in der Art

auslaugt, daß die von der ersten Portion erhaltene Flüssigkeit auf die zweite, diese auf die dritte und so fort auf die achte Portion gegossen und so oft wiederholt wird, bis die Flüssigkeit von dem achten Gefäße 8% fester Theile am Aräometer anzeigt; die späteren Auszüge werden besonders gesammelt, bis sie nicht mehr sauer reagiren, dann alle mit $\frac{1}{2}$ Theil in Wasser gelöstem salzsaurem Zinnorydul vermischt und der gebildete Niederschlag ausgelaugt, so lange die Flüssigkeit bitter schmeckt, hierauf diese mit kohlen-saurem Kali gefällt, der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen und auf die oben angegebene Weise mit Alkohol u. s. w. behandelt. Der Chinarrückstand selbst wird getrocknet, wieder gemahlen, mit den zuerst erhaltenen stärkeren Auszügen gewaschen und dieselbe Operation noch 2 bis 3 mal wiederholt, und die Auszüge mit Zinnsalz, von dem man aber jetzt nur die Hälfte bedarf, versetzt. Nach einer früheren Angabe vermischte Herrmann die durch Zinnchlorür gefällte Lösung mit Schwefelkalium (auf 120 Gran von jenem 71 Gran des ersten Schwefelkaliums), wobei durch das gebildete Schwefelzinn die zuvor weingelbe Farbe der Flüssigkeit fast gänzlich verschwindet. — Pelletier hat auch vorgeschlagen, das Chinin aus dem Kalkniederschlag mit Terpentinöl, statt mit Alkohol auszuziehen, was jedoch ganz unzuweckmäßig ist. — Die Verfahren von Cassola und Badollier und das von Stolze, nämlich nach beiden ersteren die Chinarrinden erst mit kalkhaltigem, nach letzterem mit kalkhaltigem Wasser auszukochen, um Säuren, Farbstoff u. s. w. auszuziehen, und nachher durch sauerhaltiges Wasser das Chinin zu extrahiren, sind wenig oder gar nicht gebräuchlich geworden.

Zur Prüfung der Chinarrinden auf ihren Gehalt an Chinin (und Cinchonin) verfährt man am zweckmäßigsten auf die Weise, daß man etwa 1 Unze derselben mit salzsäurehaltigem Wasser durch wiederholte Digestion vollkommen erschöpft, den Auszug bis auf etwa 4 Unzen verdampft, filtrirt und mit überschüssigem kohlen-saurem Natron fällt, den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag mit heißem Alkohol erschöpft, den geistigen Auszug mit thierischer Kohle behandelt, dann abfiltrirt, die Kohle auswäscht und eindampft, wo dann das Chinin beim Erkalten auskrystallisirt; dieses wird nun entweder mit Aether behandelt oder in schwefelsaures Salz verwandelt, und im ersteren Fall das Chinin in Lösung zu nehmen und Cinchonin abzuscheiden oder durch Krystallisation schwefelsaures Chinin und schwefelsaures Cinchonin zu trennen. — Berzelius schlägt den Chinaauszug mit Gallusauszug nieder, löst den mit Wasser gewaschenen Niederschlag in Weingeist, fällt die Lösung mit Bleizucker, scheidet aus der Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoffwasser, dampft die Flüssigkeit ein und fällt die Chinabasen durch ein Alkali, worauf sie weiter getrennt werden.

Erklärung. In der China ist das Chinin (und Cinchonin) an Chinasäure (Chinaroth und Gerbstoff) gebunden; wird jene mit reinem Wasser behandelt, so wird das chinasäure Chinin nur zum Theil aufgenommen, indem sich zugleich basisches chinasäures Chinin bildet, welches wie die Verbindung mit dem Farbstoff und Gerbstoff in Wasser unlöslich ist; wird hingegen dem zur Ausziehung dienenden Wasser eine Säure zugesetzt, welche mit dem Chinin ein in Wasser lösliches Salz bilden kann, so werden die natürlichen Verbindungen des Chinins zerlegt und dieses in Auflösung übergeführt. Die Behandlung der Chinarrinden mit Alkalien bezweckt ebenfalls eine Zerlegung der natürlichen Verbindungen, indem sich das Alkali mit

dem Farbstoff und Gerbstoff verbindet und Chinin abgeschieden wird, welches aber wegen seiner schweren Löslichkeit in Wasser nicht in die alkalische Flüssigkeit übergeführt, sondern erst durch die nachherige Behandlung mit verdünnten Säuren in Auflösung genommen wird. — Durch die Behandlung der säurehaltigen Chininlösungen mit Alkalien werden diese wieder zerlegt, indem sich die Säure mit dem Alkali verbindet und Chinin (und Cinchonin) abgeschieden wird; zugleich fällt aber auch ein Theil Farbstoff mit nieder, welcher beim Behandeln des Niederschlages mit Alkohol zum größten Theil ungelöst bleibt, der in Lösung übergegangene Theil aber durch die Behandlung mit thierischer Kohle entfernt wird. Da das Cinchonin schwerer in Alkohol löslich ist, als das Chinin, so krystallisirt es beim Verdunsten des Alkohols zuerst heraus und kann durch Behandlung mit Aether von Chinin und dieses von jenem getrennt werden.

Eigenschaften. Das reine Chinin krystallisirt aus seiner Lösung in fast wasserfreiem Alkohol beim freiwilligen Verdampfen und aus seiner heißen, etwas ammoniakhaltigen Lösung in Wasser beim langsamen Verdampfen in büschelförmig vereinigten, sehr feinen, seidenartig glänzenden Nadeln, ist aber gewöhnlich nicht krystallisirt und bildet eine poröse, schmutzig weiße Masse, die beim Zerreiben ein weißes Pulver gibt; aus seinen Lösungen in Säuren wird es durch Alkalien in weißen kästigen Flocken niedergeschlagen, welche getrocknet, wie das krystallisirte, ein Hydrat des Chinins bilden und $4,5\frac{5}{16}$ Wasser enthalten, das beim gelinden Erhitzen bis zum Schmelzen, welches bei $+120$ stattfindet, entweicht; beim Erstarren bildet es eine durchscheinende harzähnliche und nach dem Schmelzen im luftleeren Raum eine krystallinische Masse; bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich zum Theil unverändert; bei der trocknen Destillation zerfällt es in die gewöhnlichen Verkohlungsproducte stickstoffhaltiger Substanzen. Das Chinin hat keinen Geruch, aber einen sehr bitteren Geschmack, löst sich in ohngefähr 400 Theilen kaltem und 250 Theilen kochendem Wasser, in 2 Theilen siedendem Alkohol von 90 % und 60 Theilen kaltem Aether und wird auch von ätherischen und fetten Oelen etwas aufgelöst; die heiß bereitete, gesättigte Lösung in Alkohol läßt beim Erkalten nichts fallen und reagirt stark alkalisch; die wässrige Lösung reagirt ebenfalls alkalisch, wird im concentrirten Zustand durch Alkalien gefällt, durch Jodtinctur braun, von salpetersaurem Quecksilberorydul und Silberoryd weiß, von Goldlösung gelblichweiß und von Platinchlorid gelblich getrübt, färbt die violette Lösung des mineralischen Chamäleon schön grün und wird durch Gallustinctur stark weiß gefällt. In kalter concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sich das Chinin ohne Färbung auf; beim Erhitzen wird die schwefelsaure Mischung erst roth und dann schwarz. Wird Chinin mit Jod zusammengerieben und die Mischung in Alkohol aufgelöst, so erhält man beim Verdunsten theils eine safrangelbe, schwach bittere, schmelzbare, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche, durch Alkalien und Säuren zerlegbare Verbindung von Jod und Chinin, theils warzenförmig gruppirte Krystalle von jodwasserstoffsäurem Chinin. Durch Chlor wird das Chinin eigenthümlich zerlegt; leitet man nämlich durch die schwefelsaure Lösung desselben Chlorgas, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, roth und grün und setzt endlich Flocken ab; unterbricht man die Reaction während der rothen Färbung, so scheidet sich eine rothe zähige Masse ab, welche sich auch bei Behandlung der reinen Chininlösung mit Chlorgas bildet; wird

die mit Chlorgas bis zu einem gewissen Punkt mit Chlor behandelte Chininlösung mit Ammoniak vermischt, so färbt sie sich smaragdgrün; diese Farbe verschwindet auf Zusatz von Schwefelsäure, entsteht aber wieder durch Ammoniak; Brandes, welcher dieses Verhalten am genauesten untersucht hat, fand, daß sich dabei eine stickstoffhaltige Substanz, den er Vallochin nennt, und ein anderer Körper, das Rusiochin bilde. In verdünnten Säuren löst sich das Chinin und sättigt dieselben. Das Chinin ist zu wiederholten Malen elementarisch zerlegt worden; die eben in der geschichtlichen Vorbemerkung angegebene Formel ist nach den Resultaten Liebig's und Regnault's berechnet worden.

Prüfung und Anwendung. Das reine Chinin wird wie das schwefelsaure Chinin geprüft und angewendet; bei seiner Prüfung hat man insbesondere darauf zu sehen, daß es sich in verdünnter Schwefelsäure, Alkohol und Aether vollkommen löse, sich beim Uebergießen mit kalter concentrirter Schwefelsäure nicht roth färbt und beim Erhitzen und Verbrennen auf dem Platinlöffel nichts Feuerbeständiges hinterlasse. Gegenwart von Sincanonin erkennt man an der geringeren Löslichkeit desselben in Wasser und Unlöslichkeit in Aether.

Cinchonium.

+
Chemische Bezeichnung Ci.

Cinchonium, Cinchonia, Cinchonina; Sincanonin. Pharm. univ. et badens.

Darstellung. Nach den beiden angegebenen Pharmacopöen erhält man das Sincanonin auf die Weise, daß man gröblich gepulverte gelbe oder graue Huanoco-China nach der Pharm. badens. eben so, wie von dieser Pharmacopöe für die Ausziehung der Königschina angegeben ist, mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, nach der Pharm. univ. aber zu wiederholten Malen mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser, dem $\frac{1}{50}$ Salzsäure zugesetzt ist, auskocht und den ganzen Auszug im Wasserbad bis zur Hälfte einkocht, dann die Flüssigkeit einige Tage an der Luft stehen läßt und hierauf mit der nöthigen Menge Kalkmilch oder kohlensaurem Natron fällt; der gehörig ausgewaschene Niederschlag wird nach der Pharm. badens. getrocknet und zerrieben mit der zehnfachen, nach der Pharm. univ. aber nur ausgepreßt mit der achtfachen Gewichtsmenge Alkohol von 0,82 spec. Gewicht siedend digerirt, die Lösung abfiltrirt und der Rückstand so lange mit Alkohol gewaschen, als diesem noch ein bitterer Geschmack mitgetheilt wird, daß beim Erkalten aus dem Filtrat sich abscheidende Sincanonin gesammelt, die hiervon abgegoffene Flüssigkeit bis auf $\frac{2}{3}$ abdestillirt und wieder der Abfällung überlassen, die Mutterlauge von den Krystallen abgegoffen und mit Wasser vermischt, so oft eingedampft, als sich beim Erkalten noch deutliche Krystalle abscheiden. Diese werden dann sämmtlich wieder in Alkohol gelöst, die Lösung, wenn sie farbig war, mit thierischer Kohle behandelt, die Flüssigkeit kochend filtrirt, die Kohle mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat auf gleiche Weise nach und nach wieder zur Krystallisation gebracht. — Nach Stratingh soll man die China mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser, dem $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure und $\frac{2}{500}$ Salzsäure zugesetzt sind,

zu wiederholten Malen auskochen und den Auszug durch Kalkmilch fällen u. s. w.; oder man behandelt graue China dreimal mit Wasser, dem $\frac{1}{20}$ Salzsäure zugesetzt ist, versetzt den Auszug mit $\frac{1}{20}$ der in Arbeit genommenen China an schwefelsaurer Magnesia, fällt die Flüssigkeit mit der hinreichenden Menge Aeskali und behandelt den Niederschlag auf die angegebene Weise weiter mit Alkohol u. s. f. Wittstock versetzt den salzsäurehaltigen Auszug mit etwas Kali (auf 6 Theile Salzsäure 2 Theile Kali), um die vorwaltende Säure etwas zu sättigen, dampft dann die Flüssigkeit bis zum doppelten Gewicht der in Arbeit genommenen China ein, filtrirt dann, wobei viel unlöslich gewordenes Chinarothe u. s. w. zurückbleibt, und behandelt das Filtrat mit Kalkmilch und den Niederschlag mit Alkohol u. s. w. Herrmann behandelt den bis zu einem spec. Gewicht von 1,1091 eingedampften salzsauren Auszug der China mit Zinnauflösung und die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit so viel Schwefelkaliumlösung, als zur Fällung des aufgelösten Zinns gerade nothwendig ist (denn ein Ueberschuß von Schwefelkalium fällt auch einen großen Theil oder alles Sinchonin), schlägt nach einigen Tagen die Alkaloide aus der fast wasserhellen Flüssigkeit durch Aeskali nieder und trennt diese auf die oben beim Chinin angegebene Weise. Auch fand Stratingh sehr vortheilhaft, den schwefelsauren klaren Auszug mit $\frac{1}{12}$ der angewendeten China an Alaun zu versetzen, die Flüssigkeit durch die hinreichende Menge von kohlensaurem Kali zu fällen und den Niederschlag mit Alkohol u. s. f. zu behandeln, jedoch ist die von der Pharm. hadens. und univ. aufgenommene Methode vorzuziehen.

Zur Darstellung des schwefelsauren Sinchinins schreibt die Pharm. slesv.-hols. daselbe Verfahren vor, welches sie für die des schwefelsauren Chinins gegeben hat, nur soll man braune oder gelbe China in Arbeit nehmen; auch die Pharm. horuss., hannov. und saxon. wenden daselbe Verfahren, was sie zur Darstellung des schwefelsauren Chinins vorgeschrieben haben, an und verordnen, das aus dem Alkohol krystallisirte Sinchonin mit verdünnter Schwefelsäure zu sättigen, die Flüssigkeit zur Krystallisation zu verdampfen, diese durch Umrühren zu stören und die klein krystallinische Masse durch wiederholtes Lösen in Wasser und Umkrystallisiren zu reinigen; diese letzteren Pharmacopöden haben aber nur das schwefelsaure Salz aufgenommen.

Erklärung. Diese stimmt mit der für die Chiningewinnung, da aber das Sinchonin aus der China etwas schwieriger zu ziehen ist, so muß zur Extraktion eine etwas höhere Temperatur angewendet werden. Da das Sinchonin in kaltem Alkohol minder löslich ist, als das Chinin, so krystallisirt es leichter aus der heiß bereiteten Lösung in Alkohol und kann so vom Chinin geschieden und der letzte Rückhalt von diesem kann durch Behandlung mit Aether getrennt werden.

Eigenschaften. Das Sinchonin krystallisirt in ansehnlichen, wasserhell durchsichtigen, glänzenden, vierseitigen Prismen oder feinen Nadeln, welche luftbeständig sind, kein Wasser enthalten und das Licht stark brechen. Es ist geruchlos und anfangs auch fast schmacklos, entwickelt aber einen schwachen Chinageschmack, wodurch es sich vom Chinin unterscheidet. Es löst sich fast gar nicht in kaltem und erst in 2500 Theilen kochendem Wasser, aber leicht in absolutem Alkohol, schwierig in kaltem, mehr in heißem wasserhaltigem Alkohol und gar nicht in reinem Aether; die wässerige Lösung wird opalisirend und von Gallustinktur nur etwas getrübt,

aber von den anderen beim Chinin angeführten Reagentien nicht verändert; die weingeistige Lösung schmeckt bitter und reagirt alkalisch. Das Cinchonin schmilzt bei $+165^{\circ}\text{C}$., also schwieriger als das Chinin, verliert dabei kein Wasser, und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen fast vollständig, unter Entwicklung eines aromatischen Geruches (wodurch es sich wiederum vom Chinin unterscheidet) in weißen Nebeln, die sich an kalten Stellen in sehr lockeren Flocken oder in glänzenden, der Benzoesäure ähnlichen Nadeln verdichten; an der Luft erhitzt, entzündet es sich flammend; durch concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelöst oder verändert, in der Wärme aber von letzterer erst braunroth und dann schwarz gefärbt; gegen Jod verhält es sich wie das Chinin und auch von Chlor wird es diesem ähnlich, aber minder bemerkbar, zersetzt. In verdünnten Säuren löst sich das Cinchonin, besonders unter Mitwirkung von Wärme, und sättigt dieselben vollständig. Es ist, wie oben angeführt, nach der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NO}$ zusammengesetzt.

Prüfung und Anwendung. Diese stimmen mit den des schwefelsauren Cinchonins überein und in Beziehung auf erstere ist besonders darauf zu sehen, daß es außer den angeführten Eigenschaften beim Erhitzen sich vollkommen verbrennen lassen muß und nach der Digestion mit Aether beim Verdampfen desselben keinen Rückstand hinterlassen darf.

Chinoidum, Chinoidin. Pharm. univ.

Allgemeines. Mit diesem Namen bezeichnete Serturmer im Jahr 1828 entdecktes, angeblich neues drittes Alkaloid der Chinarinden, welches er in der gelben und rothen China aufgefunden haben wollte. Andere Chemiker glaubten ebenfalls früher oder gleichzeitig, daß die Mutterlauge des Chinins und Cinchonins ein eigenthümliches Alkaloid enthalte oder fanden von dem Chinin und Cinchonin in den Eigenschaften abweichende Alkaloide, wie z. B. Thiel schon 1823, Bucholz der Sohn, Pelletier und Caventou u. A., wodurch die Existenz eines dritten Alkaloids immer wahrscheinlicher wurde, obgleich schon im Jahr 1824 Geiger nachwies, daß das Thiel'sche Alkaloid durch gehörige Behandlung in Chinin, Cinchonin und zweierlei Harze zerlegt werden könne. Im Jahr 1830 wiesen aber sowohl Henry und Delondre, als auch Guibourt nach, daß sich das Serturmer'sche Chinoidin in Chinin, Cinchonin und ein gelbes Harz zerlegen lasse. Bemerkenswerth bleibt aber immer die große Sättigungscapacität desjenigen Chinoidins, welches aus den Mutterlängen der Chinin- und Cinchoninbereitung abfällt und es ist daher sehr möglich, daß wirklich noch ein drittes Alkaloid in derselben enthalten sei, das bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt werden konnte. — Nach Serturmer erhält man das Chinoidin auf folgende Weise: 20 Pfund gepulverte gelbe China werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dieser mit so viel Neskallilauge vermischt, daß die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, worauf man das Ganze $\frac{1}{4}$ Stunde kocht, die Abkochung abgießt, den Rückstand auspreßt, mit kaltem Wasser wäscht und zur möglichsten Entfernung der färbenden Theile nochmals mit alkalischem Wasser auskocht und hierauf wäscht; das so behandelte Pulver wird nun mit dem 16fachen Gewicht Wasser, dem so viel Schwefelsäure zugesetzt ist, daß es sauer schmeckt, dreimal gekocht und jedesmal rasch ausgepreßt; der ganze saure Auszug wird dann erwärmt und so lange mit Kreide vermischt, als Brausen erfolgt, dann noch $\frac{1}{30}$ der verwendeten Kreide von dieser zugesetzt und mit etwa $\frac{1}{2}$ Unze aus Eisenvitriol frisch

niebergeschlagenen und noch breiförmigen Eisenorydul vermischt, worauf man ablagern läßt und filtrirt. Das Filtrat wird dann mit geschlagenem Eiweiß von 30 bis 40 Eiern vermischt, bis zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten wieder filtrirt, das Durchgelaufene mit Aetzkali bis zur vollständigen Fällung vermischt, der Niederschlag mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen, noch feucht in gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure gelöst, so daß diese etwas vorherrscht, von dem Gyps durch Filtriren getrennt und hierauf mit Kreide gesättigt; nach einigen Tagen krystallisirt aus derselben Flüssigkeit schwefelsaures Chinin heraus, welches abgewaschen wird; die Mutterlauge und das Waschwasser enthält das sog. schwefelsaure Chinoidin und wird mit Aetzkali gefällt, der entstandene Niederschlag nach dem Waschen an der Luft getrocknet, hierauf in Alkohol gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure gesättigt, mit einigen Pfunden Wasser vermischt durch Destillation vom Weingeist befreit, der wässerige Rückstand nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat durch Aetzkali zerlegt; der Niederschlag soll nach dem Waschen und Trocknen eine gelbe durchscheinende Masse bilden, welche zur Sättigung eine größere Menge Säure bedürfe, als das Chinin oder Cinchonin und unfrystallisirbare, braune, lebende Salze bildet. — Das Chinoidin wird jetzt auch sehr häufig als Arzneimittel gebraucht und gewöhnlich auf die Weise dargestellt, daß man die bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins vorkommende Mutterlauge entweder bloß verdampft und als Chinoidin in den Handel bringt oder zweckmäßiger (und nur allein zulässig) durch Alkalien fällt und den Niederschlag so viel wie möglich reinigt. Koch verdünnt diese Mutterlauge so lange mit Wasser, als noch eine Trübung entsteht, wobei sich eine große Menge dunkelbraune harzige Masse abscheidet, versetzt die filtrirte Flüssigkeit so lange mit Alkali, als ein Niederschlag entsteht, wäscht diesen mit kaltem Wasser aus, löst ihn in der geringsten Menge Weingeist, wobei unreines Cinchonin zurückbleibt, filtrirt, entfernt den Weingeist durch Destillation und verdampft die rückständige Flüssigkeit so weit im Wasserbad, daß sie alle Feuchtigkeit verliert und beim Erkalten leicht zerreiblich wird. — Das Chinoidin bildet eine braune harzglänzende, in dünnen Lamellen durchscheinende, colophonähnliche, trockene, spröde Masse, welche geruchlos ist, aber sehr bitter schmeckt und beim Zerreiben ein schmutzig gelbbraunes Pulver gibt; es löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht und schmilzt in heißem Wasser zu balsamartigen Tropfen, wobei sich etwas mehr löst; in Weingeist ist es leicht und in Aether schwierig und nur zum Theil löslich; die heiß bereitete wässerige Lösung schmeckt bitter, reagirt alkalisch und verhält sich gegen Reagentien wie die des Chinins; die weingeistige Lösung wird durch Aether weißlich getrübt und schlägt schwarzbraune Flocken nieder. Es ist in der Hitze leicht schmelzbar, wird aber nicht flüchtig, und verbrennt an der Luft erhitzt ohne Rückstand. — Seine Prüfung ist wegen seiner zusammengesetzten Natur schwierig und man hat darauf zu sehen, daß es ziemlich hellbraun glänzend, luftbeständig, stark und rein bitter-schmeckend, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und wässerigen Säuren und stark alkalisch ist, d. h. eine große Menge Schwefelsäure zur Sättigung bedarf (nach Koch ohngefähr 16%); schwarzbraunes, klebriges, theilweise in Wasser lösliches, beim Erhitzen einen terpentinartigen Geruch verbreitendes und beim Verbrennen Asche hinterlassendes Chinoidin ist zu verwenden. — Man wendet das Chinoidin, besonders seine Lösung in Alkohol als Chinoidintinctur, *Tinctura Chinoidinae*, bereitet durch Lösen von

1 Theil Chinoidin in 8 Theilen Alkohol, in denselben Fällen, wie die China und seine Alkaloide, an, und es soll nach Dreyer noch intensiver als diese wirken; es versagte seine Dienste selbst bei jahrelangen Rückfällen mit Leber- Milzaufstrebungen nicht, wo China und deren Alkaloide nicht mehr wirkten, und hob jedesmal das Fieber, besonders wenn es noch einige Zeit in kleinen und abgebrochenen Gaben fortgesetzt wurde. Es wirkt weniger tonisirend, als das Chinin, und kann deshalb bei geschwächtem Magen und Fortdauer gastrischer Zeichen, die durch Fieber unterhalten werden, eher gegeben werden, als das Chinin, und ganz vorzüglich eignet es sich für solche Fälle von Wechselfieber, wo die Patienten um den anderen Tag oder im Quarantantypus, zu bestimmten Tagen und Tageszeiten, jedoch auch mit unregelmäßiger Wiederkehr, große Mattigkeit, Traurigkeit des Gemüthes, Schneiden und Ziehen im Körper, Gähnen, Kopfweh und Lendenschmerz verspüren, worauf ein leichter, flebriger, säuerlicher, sehr ermattender Schweiß eintritt.

Aricinum.

Chemische Bezeichnung Ar. ⁺

Aricium, Cusco - Cinchonium; Aricin, Cusco - Cinchonin, Cuscochin. Pharm. univ.

Allgemeines. Pelletier und Corriol stellten dieses Alkaloid auf dieselbe Weise aus der Cusco-China dar, wie das Chinin oder Cinchonin aus der Chinarinde. Es ist dem Cinchonin sehr ähnlich und krystallisirt wie dieses in weißen, durchscheinenden, glänzenden Nadeln, ist luftbeständig, hat keinen Geruch und anfangs keinen Geschmack, schmeckt aber hinten nach bitter und zugleich erwärmend herb. Es löst sich nicht in Wasser, aber leichter als das Cinchonin in Weingeist, und auch in Aether und wird von concentrirter Salpetersäure dunkelgrün gefärbt, in sehr verdünnter Salpetersäure aber farblos gelöst; durch die grüne Färbung mit Salpetersäure, so wie auch dadurch, daß es nicht flüchtig ist, sondern in der Hitze zerstört wird, unterscheidet es sich vom Cinchonin hinreichend und das schwefelsaure Aricin, welches zur Verfälschung des schwefelsauren Chinins dienen könnte, wird ebenfalls durch die Reaction gegen Salpetersäure erkannt. Es ist, wie bereits oben erwähnt, nach der Formel $C_{20}H_{12}NO_3$ zusammengesetzt. Man schreibt dem Aricin tonische und fiebertreibende Kräfte zu, seine Wirkungen sind jedoch noch nicht erkannt worden.

3) In einzelnen Pflanzengattungen vorkommende Alkaloide.

Aconitium.

Chemische Bezeichnung Ac. ⁺

Aconitium, Aconitin. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Aconitin findet sich im Aconitum Napellus und wohl auch in den übrigen scharfen Aconitum - Arten.

Bucholz, welcher *Aconitum medium* im Jahr 1812 analysirte, fand nur die gewöhnlichen Bestandtheile der Pflanzen, bemerkt jedoch in Rücksicht eines flüchtigen Principes, daß beim Zerquetschen des frischen Krautes die Ausdünstungen desselben heftiges Kopfweh, Schwindel, Zittern und Rückenschmerzen verursacht haben; deutlicher unterschieden Geiger und Hesse dieses scharfe, flüchtige, leicht zerstörbare Princip von einem nicht scharfen Bestandtheil, welcher selbst in der Pflanze noch in der höchsten Intensität vorhanden ist, wenn schon nach der Blüthezeit die Schärfe vollkommen verschwunden ist, der die narкотischen Wirkungen des Krautes bedingt und eine Pflanzenbase ist, welche von Hesse im Jahr 1833 rein dargestellt wurde. Das Aconitin ist noch nicht elementarisch untersucht worden.

Darstellung. Man gewinnt das Aconitin nach Hesse auf die Weise, daß man das getrocknete oder gepulverte Kraut von *Aconitum Napellus* in der Realschen Presse (oder besser in einem Verdrängungsapparat) mit Weingeist auszieht, die Tinktur mit Kalkhydrat zusammenreibt, dann die Flüssigkeit von dem Bodensatz abfiltrirt, den größten Theil des Alkohols abdestillirt, den Rückstand mit etwas Wasser vermischt, den letzten Antheil von Alkohol in der gelindesten Wärme verdunstet und die Flüssigkeit ruhig absetzen läßt; die klar abgessene Flüssigkeit wird nun durch kohlensaures Kali gefällt, der Niederschlag öfters zwischen vielfach zusammengelegtem Fliesspapier ausgepreßt, hierauf getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen; die geistige Lösung des Aconitins wird mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und mit etwas Wasser vermischt der Selbstverdunstung überlassen; ist das sich ausscheidende Aconitin noch nicht farblos, so löst man es wieder in verdünnter Schwefelsäure, zerlegt die schwefelsaure Lösung durch Kalkhydrat, zieht den ausgepreßten Niederschlag mit Aether aus, destillirt den Aether ab, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und läßt die Lösung mit etwas Wasser vermischt verdampfen. — Nach Turnbull wird 1 Theil frisch getrocknetes Kraut mit 2 Theilen Alkohol 7 Tage lang digerirt, die Tinktur noch heiß abfiltrirt und das Filtrat bei sehr gelinder Wärme zur Extractconsistenz verdunstet; das Extract wird mit Ammoniak im schwachen Ueberschuß versetzt und nun die Masse entweder mit kochendem Alkohol oder mit kaltem Wasser behandelt; im ersteren Fall wird das Aconitin gelöst, im letzteren Fall bleibt es ungelöst; es wird durch mehrmaliges Lösen in Alkohol gereinigt. Noch reiner erhält man aber das Aconitin, wenn man das Extract ohne Ammoniak mit Wasser auszieht, die Flüssigkeit abgießt, filtrirt und durch Ammoniak fällt, das niedergeschlagene Aconitin mit Wasser wäscht und durch wiederholtes Lösen in Alkohol reinigt. — Nach Berthelot wird das getrocknete Kraut in einem passenden Apparat mit Aether (später wendete er Alkohol an) ausgekocht, bis sich dieser nicht mehr färbt, dann der ätherische Auszug abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angerührt, die Flüssigkeit durch Filtriren vom Harz befreit, das etwas eingedampfte Filtrat mit überschüssiger Kalkmilch vermischt, der Niederschlag ausgepreßt und mit Alkohol extrahirt, die geistige Lösung eingedampft und das abgeschiedene Aconitin durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Behandeln mit thierischer Kohle, Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak und Waschen mit kaltem Wasser gereinigt. — Nach Henry soll man das Kraut mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahiren, den Auszug mit Gerbstoff fällen, den Niederschlag auswaschen, noch feucht mit Kalkhydrat behandeln und dann mit Alkohol extrahiren.

Eigenschaften. Das Aconitin krystallisirt aus seinen geistig-wässrigen Lösungen mitunter in weißen Körnchen, bildet aber gewöhnlich eine amorphe, durchscheinende oder durchsichtige, glasglänzende, farblose Masse, welche im völlig trockenen Zustand brüchig ist. Es hat keinen Geruch, aber einen bitteren, dann anhaltend scharfen und kratzenden Geschmack, schmeckt jedoch so brennend und mehrere Stunden andauernd scharf, wie das Kraut. Es löst sich in 150 Theilen kaltem und in 50 Theilen heißem Wasser, sehr leicht in Weingeist und auch in Aether; die heiß bereitete wässrige Lösung trübt sich nicht beim Erkalten, reagirt, wie schon das feuchte Aconitin, alkalisch und wird im verdünnten Zustand durch Jodtinktur kermesfarben verdickt, von Goldchlorid unter Bildung kleiner, gelber, körniger Krystalle stark weißlich getrübt und von Gallustinktur stark in weißlichen Flocken gefällt, aber nicht durch Platinchlorid verändert. Das Aconitin wird von Salpetersäure und mit anfangs gelber, später amaranthrother Farbe von concentrirter Schwefelsäure gelöst und sättigt die verdünnten Säuren vollständig ohne Zersetzung. Es ist leicht schmelzbar, aber nicht flüchtig und wird daher in erhöhter Temperatur zersetzt.

Anwendung. Das Aconitin verdient in mancher Beziehung den bisherigen, oft sehr unsicheren Präparaten vor Aconitum Napellus vorgezogen zu werden, besonders wenn man die rein narkotische Wirkung der Pflanze haben will. Es wirkt höchst giftig und schon $\frac{1}{60}$ Gran wurde für hinreichend gefunden, einen Sperling in wenigen Minuten und durch $\frac{1}{10}$ Gran augenblicklich zu tödten; äußerlich aufs Auge gebracht, bewirkt es eine kurze Zeit dauernde Pupillenerweiterung.

Atropium.

Chemische Bezeichnung At.^+

Atropinum; Atropin. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Atropin findet sich in allen Theilen des Tollkrautes (*Atropa Belladonna*) und wahrscheinlich in anderen Arten dieser Pflanzengattung. Die Geschichte desselben ist interessant, indem nämlich Brandes nach der Entdeckung des Coniins durch Seiger und Hesse auch aus dem Tollkraut auf gleiche Weise ein ebenfalls flüchtiges und öliges Alkaloid (auch ein anderes aus *Hyoscyamus niger* und Bley aus *Datura Stramonium*) dargestellt haben wollte. Mehrere Chemiker beschäftigten sich mit diesem Gegenstand, konnten aber nicht zu den von Brandes mitgetheilten Resultaten gelangen, bis endlich Seiger und Hesse nachwiesen, daß das Alkaloid des Tollkraut, wie auch das des Stechapfels und Bilsenkrautes mit ganz anderen Eigenschaften begabt seien, als Brandes von seinem angeblichen Atropin und Hyoscyamin mitgetheilt hatte, daß sie gar nicht in dem Grade flüchtig wären und bei der Berührung mit Alkalien, alkalischen Erden und Bleioryd in der Wärme zersetzt würden und demnach gar nicht auf die von Brandes und Bley angegebene Weise dargestellt werden könnten; Ersterer widerrief hierauf seine in Beziehung auf Atropin und Hyoscyamin bekannt gemachten Angaben, während Bley dieses nicht gerade zu that. Kurze Zeit vor Seiger und Hesse hatte auch Mein, unabhängig von Beiden, das Atropin entdeckt

und Erstere empfahlen später des Letzteren Verfahren zur Gewinnung des Atropins als das zweckmäßigere. Elementarisch wurde das Atropin von Liebig und später von Will und Varrentrapp untersucht.

Darstellung. Das Atropin wird nach der von Mein angegebenen und von Seiger und Hesse am zweckmäßigsten gefundenen Methode aus der Belladonnawurzel auf folgende Weise gewonnen. Die frisch getrocknete Wurzel wird gepulvert und durch Alkohol von 90 %, am besten in der Realschen Presse, erschöpft, der geistige Auszug mit $\frac{1}{24}$ der angewendeten Wurzeln oder etwas mehr Kalkhydrat vermischt, hiermit unter öfterem Umrühren 24 Stunden in Berührung gelassen, dann die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat mit so viel Schwefelsäure vermischt, daß diese etwas vorwaltend ist, aufs Neue filtrirt und nur etwas über die Hälfte des Weingeistes abdestillirt, der Rückstand mit $\frac{1}{3}$ der in Arbeit genommenen Wurzeln Wasser vermischt, hierauf durch Destillation noch mehr vom Weingeist befreit und endlich in einer weiten offenen Schale bei sehr gelinder Wärme, aber so schnell wie möglich, verdunstet, bis aller Weingeist verflüchtigt und nur noch $\frac{1}{12}$ der angewendeten Wurzeln an Flüssigkeit übrig ist. Zu der erkalteten Flüssigkeit wird unter beständigem Umrühren so lange tropfenweise eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali zugesetzt, bis eine schmutziggroße Trübung entsteht, aber noch keine alkalische Reaction eintritt, dann das Ganze nach einigen Stunden auf eine Filter gebracht und das Filtrat so lange mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali vermischt, als noch eine Trübung entsteht. Nach 12 bis 24 Stunden wird das herauskrystallisirende Atropin auf ein Filter gebracht, zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier ausgepreßt, getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben und mit so viel kaltem Wasser vermischt, daß ein Brei entsteht, welcher wieder zwischen Fließpapier ausgepreßt und getrocknet wird. Diesen gereinigten Niederschlag löst man nun in der fünffachen Gewichtsmenge starkem Alkohol und versetzt die filtrirte Lösung unter tüchtigem Schütteln in kleinen Mengen mit gereinigter Blutlaugenkohle, bis sie nach einigen Stunden nur noch wenig gefärbt erscheint, filtrirt dann die Flüssigkeit und verdampft sie anfangs in einer Retorte und später, wenn der größte Theil des Weingeistes übergegangen ist, in offenen Gefäßen bei gelinder Wärme, wo zuletzt das Atropin anschießt; oder man destillirt von der mit Kohle behandelten Lösung die Hälfte Weingeist ab und vermischt den Rückstand nach und nach mit so viel Wasser, daß eine stark milchige Flüssigkeit entsteht, welche bis zum Kochen erhitzt, wobei sich Alles lösen muß, und dann der langsamen Abkühlung überlassen wird; oder man gießt die mit Kohle behandelte geistige Lösung des Atropins in ihr sechsfaches Volumen kaltes Wasser, so daß eine stark milchige Flüssigkeit entsteht und läßt diese 12 bis 24 Stunden stehen, wo Atropin auskrystallisirt. Auf diese letztere Weise hat man jedoch Verlust an Atropin, und trübt sich die Flüssigkeit nicht durch das Vermischen mit Wasser, und scheidet sich nach einigen Stunden noch kein Atropin aus, so muß man sie wieder mit Schwefelsäure neutralisiren, eindampfen, durch kohlensaures Kali zerlegen u. s. w. Das sich ausscheidende Atropin wird durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt und durch wiederholtes Drücken zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier getrocknet, der in der alkalischen Lauge, in den Abwaschflüssigkeiten der Filter und von der Kohle angezogene Rest von Atropin aber durch wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen und durch Abdestilliren

des Aethers, Sättigen mit Schwefelsäure, Zerlegen mit kohlensaurem Kali u. s. f. gewonnen. — Auf gleiche Weise kann das Atropin aus dem Kraut von *Atropa Belladonna* dargestellt werden; die Ausbeute ist aber geringer als die der Wurzeln, welche auf 12 Unzen von der Behandlung mit thierischer Kohle gegen 20, nach der Behandlung mit dieser aber nur gegen 12 Gran Atropin liefern, indem die Kohle, besonders bei längerer Digestion, zerstörend darauf wirkt.

Zur Gewinnung des Atropins aus dem *Belladonna*ertract kann man nach Seiger und Hesse eine der folgenden Methoden anwenden. Man behandelt das Ertract mit Wasser, versetzt das Filtrat mit überschüssigem Nagnatron, schüttelt das Ganze sogleich mehrere Male mit Aether, nimmt den Aether ab und läßt ihn verdunsten, wobei Atropin anschießt, dessen letztere Theile aber noch sehr unrein sind; die mit Aether behandelte Flüssigkeit behandelt man nun mit Aetherweingeist, filtrirt, zieht den Aether ab, sättigt sie dann mit Schwefelsäure, destillirt nun den Weingeist ab und behandelt den Rückstand wieder mit Nagnatron und wiederholt mit Aether, und verdunstet die abgenommene ätherische Flüssigkeit, wobei eine zweite, aber nicht austrocknende Portion Atropin erhalten wird. Das durch beide Operationen erhaltene Atropin (auf 2 Pfund Ertract gegen 125 Gran) wird nun mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und, mit einem kleinen Säureüberschuß versehen, vorsichtig und kurze Zeit mit ein wenig thierischer Kohle behandelt, die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat durch Nagnatron gefällt, der Niederschlag aber wiederholt mit wenig kaltem Wasser gewaschen, bis er hart und pulverig wird, dann mit dem, was sich aus der Mutterlauge und den Waschwässern abgesetzt hat, auf ein Filter gebracht, nochmals ausgewaschen, gelinde gepreßt und getrocknet, wo dann nur noch gegen 55 Gran Atropin übrig geblieben sind. — Oder man vermischt das *Belladonna*ertract mit kohlensaurem Natron im Ueberschuß, behandelt die Mischung wiederholt mit Aetherweingeist, versetzt die filtrirten Auszüge mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, filtrirt von dem abgeschiedenen Chlorophyll ab, sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, entfernt den schwefelsauren Baryt durch Filtriren, dampft das Filtrat ein, löst den Rückstand in wenig Wasser, schüttelt die Lösung mit wenig nasser gereinigter thierischer Kohle, fällt das Filtrat durch kohlensaures Kali, löst das gefällte Atropin in verdünnter Schwefelsäure, schüttelt die Lösung wieder mit nasser Kohle und fällt das Filtrat mit kohlensaurem Kali; die von dem Niederschlag abgeessene Flüssigkeit wird zur Abscheidung alles in ihr gelösten Atropins mit Kochsalz gesättigt und das sich nach oben abscheidende Atropin mit dem Niederschlag durch Auspressen und Waschen mit wenig kaltem Wasser gereinigt. — Oder man verdampft den wässerigen Auszug der *Belladonna*blätter in gelinder Wärme bis zur Extractdicke, löst dieses in Wasser und setzt von diesem so lange zu, als Trübung entsteht, verdampft das Filtrat zur dünnen Syrupconsistenz, versetzt es mit $\frac{1}{4}$ mit Wasser zu Milch abgeriebenen Kalkhydrat, läßt das Gemenge unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen, setzt dann das Doppelte des angewandten Extractes an Alkohol zu, schüttelt hiermit tüchtig, mischt dann die Hälfte des angewandten Weingeistes an Aether zu, gießt die ätherisch-weingeistige Flüssigkeit von dem entstandenen Coagulum ab, preßt dieses und wäscht es noch mit Aetherweingeist aus, versetzt den Auszug noch mit derselben Menge Aether, sondert die dunkelbraune wässerige Flüssigkeit ab, neutralisirt die

ätherisch-weingeistige Lösung mit Schwefelsäure, filtrirt die Flüssigkeit, zieht den größten Theil des Aetherweingeistes in gelinder Wärme ab, vermischt den Rückstand mit etwas Wasser, entfernt den Rest des Weingeistes durch Verdampfen in einem offenen, flachen Gefäße in der gelindesten Wärme, filtrirt den Rückstand, verdampft ihn noch weiter, neutralisirt die Flüssigkeit vorsichtig durch kohlensaures Kali, filtrirt wieder und fällt nun durch kohlensaures Kali im Ueberschuß das Atropin, welches, wie oben angegeben worden ist, weiter gereinigt wird.

Nach Richter soll man 8 Pfund grob gepulverte Belladonnawurzel mit Wasser erschöpfen, den Auszug durch Bierhefe und gelinde Erwärmung in Gährung versehen, nach 3 Tagen filtriren, bis zum Kochen erhitzen, wieder filtriren und bis zur Honigconsistenz verdunsten, das Evaporat aber mit einer Mischung aus 8 Unzen Ammoniakflüssigkeit und 4 Pfund Weingeist 1 Tag lang digeriren, die Flüssigkeit abfiltriren, den Weingeist durch Destillation entfernen, den wässerigen Rückstand bis zur Extractdick verdunsten und wiederum mit 2 Unzen Ammoniak und 1 Pfund Weingeist schütteln, hierauf mit $\frac{1}{2}$ Pfund Aether vermischen und wieder schütteln, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abgießen, den Aether und Weingeist abdestilliren und aus dem Rückstand durch Ammoniak das Atropin ausfällen, welches nun unter wenig Wasser im Wasserbad geschmolzen und dadurch von Ammoniak befreit, hierauf mit viel Wasser erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit aber mit thierischer Kohle behandelt, bis zum Kochen erhitzt, heiß filtrirt, zur Syrupsdick verdunstet, mit Ammoniak zerlegt und das abgeschiedene Atropin wiederum durch Schmelzen unter warmem Wasser von anhängendem Ammoniak befreit wird.

Bei der Darstellung des Atropin muß wegen der leichten Zersezbarkeit des Atropins darauf gesehen werden, daß man alle Arbeiten möglichst beschleunigt und allzugroße Wärme so viel wie möglich vermeidet, um nicht das Atropin theilweise oder gänzlich aus der Arbeit zu verlieren. — Der Samen der Belladonna eignet sich wahrscheinlich in Beziehung auf quantitative Ausbeute besser zur Darstellung des Atropins, als das Kraut oder die Wurzel.

Erklärung. Das Atropin findet sich in der Belladonna an Säuren gebunden und ist mit anderen Stoffen, am wenigsten jedoch mit diesen in der Wurzel vermischt. Alkohol nimmt das Atropinsalz sowohl aus den einzelnen Theilen der Pflanze, als auch aus dem wässerigen Extract in Verbindung mit extractiven Theilen (beim Kraut auch Chlorophyll und Fettsäuren) auf; durch das Vermischen mit Kalkhydrat wird aber nicht allein das Atropinsalz zerlegt, sondern auch der größte Theil der mit in Lösung befindlichen Substanzen als eine in Weingeist unlösliche Verbindung niedergeschlagen, deren Löslichkeit noch durch den Zusatz von Aether vermindert wird, während das Atropin in die Lösung übergeht und durch das Sättigen mit Schwefelsäure nicht allein noch mehr färbende Theile mit dem sich bildenden schwefelsauren Kalk niedergeschlagen werden, sondern auch das Atropin gegen die Einwirkung der Alkalien, die es in der Wärme zersetzen, gesichert wird; die gelindeste Wärme muß beim Abdampfen deßhalb angewendet werden, weil selbst die Lösungen der Atropinsalze, besonders wenn sie mit anderen Stoffen verunreinigt sind, in der Wärme eine Zersezung erleiden. Der Zusatz von kohlensaurem Kali dient zur Entfernung einer harzähnlichen Substanz, welche der geistigen Lösung die Eigenschaft ertheilt, blau zu schillern (wahrscheinlich

von zeretztem Atropin herrührend) und die Krystallisation verhindert; der nachherige große Ueberschuß von kohlensaurem Kali zu der concentrirten Lösung dient nicht allein zur Zeretzung des Atropinsalzes, sondern auch dazu, das Atropin so schnell wie möglich fest abzuschneiden, in welcher Weise auch ein Zusatz von Glaubersalz oder Kochsalz wirkt, da bei längerer Berührung des Alkaloides mit wässriger Flüssigkeit dieses wieder verschwindet. Es ist deshalb unbedingt nothwendig, die Arbeit möglichst zu beschleunigen und daß die geistige Atropinlösung beim Vermischen mit der angemessenen Menge Wasser stark milchig werde, denn beim Klarbleiben dieser Mischung bilden sich später nur wenige oder gar keine Krystalle von Atropin und die entstandenen verschwinden wieder, indem dasselbe in einen veränderten, in Wasser löslichen Zustand übergeht, weshalb auch beim Verdampfen der Mutterlauge kein krystallisiertes Atropin erhalten werden kann und diese, wenn man das Atropin daraus gewinnen will, schnell mit Säuren gesättigt oder durch Aether ausgezogen werden muß. — Durch die Behandlung des wässrigen Auszugs der Belladonnawurzel mit Hefen in mäßig erhöhter Temperatur wird der vorhandene Zucker zerstört und in Kohlensäure und Alkohol verwandelt, durch das Erhitzen der gegohrnen und filtrirten Flüssigkeit aber die noch vorhandene Hefe und ein eiweißartiger Stoff zum Gerinnen gebracht; die übrige Erklärung stimmt mit der zuvor angegebenen überein.

Eigenschaften. Das reine Atropin krystallisirt aus der concentrirten heißen wässrigen oder geistigen Lösung in büschelförmig vereinigten, weißen, durchsichtigen, seidenglänzenden Prismen, aus der wässrig-geistigen Lösung aber zum Theil in sehr zarten, weißen, sehr locker zusammengehäufeten, dem schwefelsauren Chinin sehr ähnlichen Nadeln und bildet beim langsamen Verdunsten der geistigen Lösung öfters eine farblos = durchsichtige, glasähnliche Masse; im reinen Zustand ist es nicht krystallisirbar, gelblich oder bräunlich gefärbt und theils trocken und luftbeständig, theils nicht trocken hygroskopisch bleibend. Es ist schwerer als Wasser und hat im reinen Zustand keinen Geruch, riecht aber im unreinen Zustand höchst widerlich, wie unreines Hyoscyamin und Daturin; sein Geschmack ist äußerst widerlich bitter mit einem fragend-scharfen, gleichsam metallischen Nachgeschmack. Es löst sich in ohngefähr 200 Theilen kaltem und in 54 Theilen heißem Wasser, ohne daß etwas beim Erkalten herauskrystallisirt; beim längeren Kochen braucht es nur 30 Theile Wasser zur Lösung, welche beim Erkalten einen großen Theil des Atropins in schönen Krystallen fallen läßt; in Weingeist löst sich das Atropin sehr leicht, denn es bedarf in der gewöhnlichen Temperatur nur $1\frac{1}{2}$ Theil absoluten Alkohol zur Lösung und läßt sich beim Erhitzen in jedem Verhältniß mit Alkohol vermischen, von Aether bedarf es aber bei gewöhnlicher Temperatur 25 Theile und beim Sieden 6 Theile zur Lösung. Die wässrige Lösung des Atropins reagirt wie das feuchte Atropin stark und bleibend alkalisch und wird durch Jodtinktur kernesfarben gefärbt und verdunkelt, durch Gallustinktur fast gänzlich in ein festes weißliches Coagulum verwandelt und durch Goldchlorid stark weißlich gefällt, aber nicht durch Platinchlorid verändert; die geistige Lösung gibt beim Verdampfen oder Erkalten zum Theil krystallisiertes Atropin, zum Theil aber eine dickliche, gallertartige, wasserhell durchsichtige, krystallinische Verbindung von Atropin und Alkohol und die heiß bereitete ätherische Lösung erstarrt beim Erkalten in verschlossenen Gefäßen zu einer wasserhellen gelatinösen

Verbindung von Atropin und Aether, hinterläßt aber an der Luft verdampft das Atropin zum Theil krystallisirt. Das Atropin schmilzt ohngefähr beim Siedepunkt des Wassers und ist in höherer Temperatur etwas flüchtig, der größte Theil zerfällt sich aber unter Entwicklung ammoniakalischer, zum Theil noch narfotisch giftig wirkender Produkte und mit Hinterlassung vieler stickstoffhaltiger, schwer einzuäschender Kohle. Es ist überhaupt sehr leicht zersezbar; schon krystallisirtes Atropin verschwindet wieder, wenn es mit der wässerigen oder weingeistigen Flüssigkeit, aus welcher es krystallisirt ist, längere Zeit stehen bleibt und die Flüssigkeit färbt sich gelb und gibt beim Verdampfen, so wie auch beim Verdampfen der Mutterlauge, ein gelbliches, nicht krystallisirbares, widerlich riechendes, aber noch stark alkalisch reagirendes Atropin, welches sich in jedem Verhältniß in Wasser löst; auch die geistigen und ätherischen Lösungen entwickeln beim Verdampfen an der Luft, besonders gegen das Ende hin, den widerlichen Geruch des unreinen Atropins, was auf eine theilweise Zersezung hindeutet. Noch rascher zersezend wirken die feuerbeständigen Alkalien, denn schon die wässerigen Lösungen derselben bewirken in der Kälte eine Zersezung des Atropins, die in der Wärme noch weit rascher und unter Entwicklung von Ammoniak vorschreitet; Azammoniak und wässerige kohlensaure Alkalien scheinen jedoch nicht stärker darauf zu wirken, als reines Wasser. Die Säuren wirken entweder gar nicht oder nur wenig zersezend auf das Atropin; durch concentrirte Salpetersäure wird es mit bläugelber Farbe gelöst und die Lösung wird beim Erhitzen erst orange, entfärbt sich aber später mit schwacher Entwicklung von salpetriger Säure und die farblose Lösung wird durch Gallustinktur stark gefärbt, verursacht aber nur eine geringe Pupillenerweiterung beim Auftragen in ein Kagenauge; durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte ohne Färbung gelöst, beim Erhitzen färbt sich aber die Mischung erst roth und dann, unter Entwicklung schwefeliger Säure, schwarz; selbst Chlor wirkt nur wenig verändernd auf das Atropin, denn es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, die größtentheils aus salzsaurem Atropin besteht. Das Atropin soll nach der neueren Untersuchung Liebig's der Formel $C_{24}H_{23}NO_3$ entsprechend zusammengesetzt sein.

Anwendung. Das Atropin und dessen Salze haben bis jetzt noch keine medicinische Anwendung gefunden, obgleich sie es verdienen, mit Vorsicht angewendet zu werden. Es wirkt höchst giftig, ohne in der Regel Starrkrampf zu erregen; anfangs findet Zusammenziehung des Schlundes, Trockenheit im Munde, Schwindel, heftiges Kopfweh u. s. w. statt und dann tritt der Tod ein, aber langsamer wie beim Coniin; vorzüglich bewirkt es starke Erweiterung der Pupille und übertrifft hierin das Hyoscyamin und wohl auch das Daturin, da $\frac{1}{2000}$ Gran hinreichend ist und größere Menge eine 2 bis 10 Tage lang andauernde Erweiterung zu bewirken; bei Kagen tritt beim Auftragen in das Auge anfangs ein auffallendes Kauen und Schaumbildung am Mund mit zuckenartigem Herumwerfen des Kopfes und dann erst die Pupillenerweiterung ein.

Brucium.

Chemische Bezeichnung Br.

Brucinum, Caniraminum; Brucin, Caniramin. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Brucin findet sich mit Gallussäure oder Milchsäure verbunden in den verschiedenen Strychnosarten neben Strychnin und wurde von Pelletier und Caventou bei der Untersuchung der falschen Angusturarinde (von Strychnos nux vomica) zuerst entdeckt, dann auch in den anderen Strychnosarten aufgefunden und von Regnault und Liebig elementarisch untersucht.

Darstellung. Pelletier und Caventou stellten das Brucin aus der falschen Angusturarinde zuerst auf die Weise dar, daß sie das Pulver vorläufig mit Aether extrahirten und dann mit Alkohol erschöpften, die geistige Lösung bis zur Consistenz eines Extractes verdunsteten, dieses wieder in Wasser aufnahmen, die wässerige und filtrirte Lösung durch basisch essigsaures Bleioryd zersetzten, das Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas von dem vorhandenen Blei trennten und nach dem Filtriren mit Magnesia behandelten, die Flüssigkeit mit Dralsäure sättigten und zur Trockene verdunsteten, das trockene oralsaure Brucin aber mit bis zu 0° abgekühltem absolutem Alkohol (dem nach Magendie noch Aether zugesetzt wird), dann in Wasser lösten, die Lösung mit Kalk oder Magnesia behandelten, das Filtrat zur Trockene verdunsteten, den Rückstand in Alkohol auflösten und das Filtrat mit wenig Wasser vermischt, der freiwilligen Verdunstung überließen. — Thenard gab hierauf zur Gewinnung des Brucins eine einfachere Methode, welche darin besteht, daß man die falsche Angusturarinde mit Wasser erschöpft, den Auszug mit Dralsäure sättigt, die Flüssigkeit bis zur Consistenz eines Extractes verdampft und dieses mit bis zu 0° abgekühltem absolutem Alkohol zu wiederholten Malen digerirt, das zurückbleibende oralsaure Brucin aber auf die von Pelletier und Caventou angegebene Weise weiter behandelt. — Bei der Bereitung des Strychnins (s. d. Art.) erhält man das Brucin als Nebenprodukt in den Mutterlaugen und Abwaschflüssigkeiten, aus welchen man es am besten auf diese Weise gewinnt und von Strychnin zu befreien sucht, daß man die sämtlichen Flüssigkeiten bis zur Syrupconsistenz verdunstet, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt, dann die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet, die Krystalle auspreßt, mit kaltem Wasser abwäscht, hierauf in kochendem Wasser löst, die Lösung mit gereinigter thierischer Kohle behandelt und das Filtrat durch Ammoniak zersetzt. — Nach Wittstock sättigt man die das Brucin enthaltenden Mutterlaugen des Strychnins mit Salzsäure oder Schwefelsäure, destillirt den Weingeist ab, zersetzt den wässerigen Rückstand durch Kalkmilch, zieht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit Alkohol aus, neutralisirt die Lösung wieder mit einer Säure, reinigt sie durch thierische Kohle, überläßt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, stört die regelmäßige Krystallisation durch Umrühren, preßt die Krystalle aus, reinigt sie durch weitere Krystallisation, zersetzt die wässerige Lösung durch Ammoniak und reinigt das ausgeschiedene Brucin durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Krystallisation. — Nach Duflos dampft man die mit Schwefelsäure gesättigten Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten so weit ein, daß sie ungefähr

1% Brucin enthalten, versetzt dann die Lösung mit doppelt kohlensaurem Kali bis zur schwachen alkalischen Reaction, filtrirt und schlägt durch überschüssiges Ammoniak das Brucin, welches sich nach weniger Zeit krystallisirt ausscheidet, nieder.

Erklärung. Bei Behandlung der falschen Augusturarinde mit Aether wird Fett ausgezogen, durch die mit Alkohol aber Brucinsalz mit Farbstoff; durch Vermischen des wässerigen Auszuges des geistigen Extractes mit Bleiessig wird der Farbstoff und die Gallussäure, durch die nachherige Digestion mit Magnesia aber das Strychnin niedergeschlagen, während Brucin gelöst bleibt und durch Binden an Drallsäure in ein im kalten Alkohol unlösliches Salz verwandelt wird und deshalb leicht gereinigt werden kann. Die Gewinnung des Brucins bei der Darstellung des Strychnin beruht auf der größeren Löslichkeit des ersteren in Wasser und starkem Weingeist.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässriggeistigen Lösung in weissen, durchsichtigen, geraden, rhombischen, zuweilen einige Linien dicken Säulen, häufig aber auch in sternförmig gruppirten Nadeln oder in unregelmässig zusammengehäuften, perlmutterglänzenden Blättern; beim Fällen seiner Lösungen in Säuren wird es als eine zähe Masse, zuweilen aber auch als flüssiges Del abgeschieden, geht aber nach einiger Zeit in Berührung mit Wasser unter Aufschwellung in den krystallinischen Zustand über; es enthält im krystallisirten Zustand nach Liebig 16,6, nach Regnault nur 15,55% Krystallwasser, ist luftbeständig, reagirt alkalisch, hat keinen Geruch und einen stark bitteren, zugleich scharfen Geschmack und löst sich in 850 Theilen kaltem und 500 Theilen kochendem Wasser, leicht in Alkohol von jeder Stärke und auch etwas in ätherischen Oelen, aber nicht in fetten Oelen und Aether. Die wässrige Lösung des Brucins wird durch fixe Alkalien gefällt, durch Gold- und Platinlösung gelb getrübt, von Sublimat- und Zinnlösung und noch reichlicher durch Gallustinktur gefällt, aber nicht durch Schwefelcyanalkium verändert. Das Brucin schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, entläßt dasselbe und erstarrt beim Erkalten zu einer wachsähnlichen Masse, welche gepulvert in Wasser geworfen in einigen Tagen wieder Krystallwasser aufnimmt; eine ähnliche Erscheinung zeigt die klebrige Masse, welche aus dem Krähenaugenertract durch Aetzkali ausgeschieden wird und aus unreinem, aber wasserfreiem Brucin besteht und in Wasser gebracht aufschwillt und zu Brucinhydrat zerfällt. In höherer Hitze wird das Brucin zerstört; rauchende Salpetersäure löst es unter starkem Aufbrausen mit amaranthrother Farbe auf; durch Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht wird es mit nach und nach zunehmender braunrother Farbe gelöst, die Flüssigkeit durch Zinnlösung erst violett gefärbt und dann eben so gefällt; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich erst mit rosenrother, dann rothbrauner, orangegelber und endlich mit olivengrüner Färbung. Von Chlor wird das in Wasser vertheilte Brucin erst in salzsaures Brucin verwandelt, bei längerer Einwirkung aber zerlegt und aus der Flüssigkeit durch Alkalien ein nicht giftiger Stoff niedergeschlagen. Gegen Jod verhält es sich wie das Strychnin. Das Brucin ist nach Liebig $C_{44}H_{25}N_2O_7$ entsprechend zusammengesetzt und soll im krystallisirten Zustand 10 Aequir. Krystallwasser enthalten.

Anwendung. Das Brucin wird wie das Strychnin angewendet und

besonders gegen Gliederlähmungen empfohlen, muß aber mit großer Vorsicht gegeben werden, da es, wenn auch weniger als das Strychnin, giftig wirkt und leicht Starrkrampf erzeugt.

Chelidonium und Chelerythrinum.

Chem. Bezeichn. Che.⁺ und Chly.⁺

Allgemeines. Bereits im Jahr 1825 machte Godesroy die Existenz eines in *Chelidonium majus* vorkommenden Alkaloides bekannt, dem aber die von L. Meyer im Jahr 1827 über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen widersprachen, bis in neuerer Zeit wieder Poler, so wie auch Probst nachwies, daß diese Pflanze wirklich ein Alkaloid enthalte, welches auch von Will elementarisch untersucht worden ist. Zugleich mit diesem Alkaloid entdeckten Probst und Poler ein zweites in dieser Pflanze vorkommendes, welches sie Chelerythrin oder Pyrrhorin nannten und auch in der Wurzel von *Glaucium luteum* fanden. — Um diese beiden Alkaloide darzustellen, wird die frische oder getrocknete Wurzel von *Chelidonium majus* mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgefüßt, durch Pressen möglichst entwässert und noch feucht in schwefelsäurehaltigem Weingeist gelöst, die Lösung filtrirt, der Weingeist abdestillirt und der wässerige Rückstand wiederum mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, möglichst schnell bei gelinder Wärme getrocknet und zerrieben. Er enthält nun der Hauptsache nach Chelidonin und Chelerythrin; um diese beiden zu trennen, wird er zuerst mit Aether ausgezogen, wodurch letzteres gelöst wird, das Chelidonin aber ungelöst bleibt; der Rückstand wird nun in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die Lösung mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure gemischt, wo sich nach einiger Zeit ein körnig krystallinischer Niederschlag bildet, welcher mit kaltem Wasser abgewaschen und durch Digestion mit Ammoniak entsäuert wiederum in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Salzsäure gefällt, nach dem Waschen mit Wasser und Entsäuern durch Ammoniak nochmals in Schwefelsäure gelöst und dann durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunsten in den krystallinischen Zustand übergeführt wird. — Um aus der ätherischen Lösung des unreinen Chelerythrins dieses rein darzustellen, wird sie verdampft, wobei eine graue flebrige Masse zurückbleibt, die man in möglichst wenig wässriger Salzsäure auflöst, von der darin unlöslichen harzartigen Materie abfiltrirt und das tiefrothe Filtrat eindampft; der Rückstand wird mit Aether zu wiederholten Malen digerirt, das zurückbleibende salzsaure Chelerythrin in der möglichst wenigen Menge kaltem Wasser gelöst, wobei noch etwas salzsaures Chelidonin zurückbleibt, die Lösung zur Trocke verdunstet und so oft noch in Wasser gelöst und wieder eingedampft, als salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt. Zuletzt wird der Rückstand entweder in absolutem Alkohol gelöst und durch freiwilliges Verdunsten das salzsaure Chelerythrin in Krystallen dargestellt, oder er wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag in Aether gelöst, bei dessen Verdunsten das reine Chelerythrin

terpentinartig zurückbleibt und sich schwer zu einer zerreiblichen, glänzenden Masse eintrocknen läßt, während es aus seinen Lösungen in Säuren durch Alkalien als ein grauweißer, käsiger Niederschlag abgetrieben wird, der, bei gelinder Temperatur getrocknet, ein zerreibliches, heftig Niesen erregendes Pulver darstellt; aus der geistigen Lösung kann man es warzenförmig krystallförmig erhalten; es löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und reagirt zwar nicht alkalisch, wird aber beim Uebergießen mit Säuren prächtig oranienroth gefärbt und bildet damit meist in Wasser lösliche, schön gefärbte und schon in kleinen Gaben narkotisch giftig wirkende Salze; bei $+65^{\circ}$ erweicht es harzartig und wird in höherer Temperatur zerlegt. — Das Chelidonium krystallförmig aus seiner Lösung in Alkohol in farblosen Täfelchen, welche 4,8% Wasser enthalten, das sie bei $+100^{\circ}\text{C}$. vollständig verlieren, hat keinen Geruch und einen bitteren Geschmack, ist nach Reuling mit Wasser destillirbar und löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether und in verdünnten Säuren; die Lösungen in Säuren bleiben sauer, lassen, wenn diese von schwacher und flüchtiger Natur sind, das Chelidonium beim Verdunsten auskrystallisiren, geben dieses auch schon an thierische Kohle ab und werden durch Alkalien und Gallustinktur flockig, durch Jodtinktur kermesfarbig, durch chromsaures Kali gelb und von Storgold dunkelrothgelb niedergeschlagen; es schmilzt bei $+130^{\circ}\text{C}$. ohne Zersetzung zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche in höherer Temperatur zerlegt wird. Das essigsaure Chelidonium soll nach Probst nicht giftig sein, die anderen? Das Chelidonium ist nach Will der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ entsprechend zusammengesetzt, das Chelerythrin aber noch nicht zerlegt worden.

Colchicum.

Chem. Bezeichn. Co.^+

Colchicium, Colchicin. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Colchicin wurde zuerst von Pelletier und Caventou aus der Wurzel von *Colchicum autumnale* dargestellt, aber von diesen Chemikern mit Veratrin zusammengeworfen, bis in neuerer Zeit von Geiger und Hesse nachgewiesen wurde, daß es ein von diesem verschiedenes und eigenthümliches Alkaloid sei, welches sich in der größten Menge in den Samen der Zeitlose und wohl auch in den übrigen *Colchicum*-Arten findet.

Darstellung. Man erhält das Colchicin aus den Blüthen, der im Juli gegrabenen Wurzel, am besten aber aus den Samen auf die Weise, daß man die zerkleinerten Pflanzentheile mit durch Schwefelsäure angesäuerten Alkohol in der Wärme erschöpft, den Auszug mit Kalfbrei bis zur alkalischen Reaction vermischt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Schwefelsäure schwach übersättigt, aufs Neue filtrirt und das Filtrat in gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt, dann den Rückstand mit etwas Wasser vermischt und in der gelindesten Wärme allen Weingeist entfernt. Nach dem Abkühlen der wässrigen Flüssigkeit entfernt man das sich abgeschiedene fette Del (bei Verarbeitung von Sem. *Colchici*) mittels Filtriren durch ein genäßtes Filter, versetzt das concentrirte Filtrat mit überschüssigem

Kohlensauren Kali, preßt den Niederschlag zwischen vielfach zusammengelegtem Fliesspapier aus, trocknet und digerirt ihn mit absolutem Alkohol, behandelt die abfiltrirte Flüssigkeit mit thierischer Kohle, bis sie entfärbt ist, und verdampft das Filtrat in der gelindesten Wärme; ist das sich abscheidende Colchicin noch nicht rein genug, so muß es noch zu wiederholten Malen in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit thierischer Kohle behandelt werden oder es wird mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit mit überschüssigem Aeskalk behandelt, der Niederschlag ausgepreßt und getrocknet, mit Weingeist extrahirt, die Lösung nöthigen Falles nochmals mit thierischer Kohle behandelt und das Filtrat mit etwas Wasser vermischt eingedampft.

Erklärung. Das Colchicin ist in der Zeitlose an Gallussäure gebunden und wird durch den schwefelsäurehaltigen Weingeist gelöst und durch die Behandlung des Auszuges mit Kalk einige andere Stoffe, die jedoch mit dem Kalk schwer oder unlösliche Verbindungen eingehen, niedergeschlagen, das Colchicin bleibt aber gelöst und wird durch das Sättigen mit Schwefelsäure beständiger gemacht: Das vorhandene fette Del muß sich, wenn der Weingeist aldehyllirt ist, wegen Mangel eines Lösungsmittels abscheiden und das Colchicin wird wegen der größeren Verwandtschaft des Kalkes zur Säure abgeschieden und durch Behandlung der geistigen Lösung gereinigt; der Weingeist ist deshalb als Lösungsmittel nothwendig, weil das Colchicin in seiner wässerigen Lösung durch die Einwirkung der thierischen Kohle zerstört wird. Da das Colchicin in Wasser ziemlich löslich ist, so läßt es sich nicht ohne bedeutenden Verlust durch Fällen seiner Lösungen in Säuren mittels Alkalien abscheiden.

Eigenschaften. Das Colchicin krystallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung in farblosen Prismen und Nadeln und bleibt beim Verdampfen seiner geistigen oder ätherischen Lösung zum Theil als eine durchsichtige, firniskartige Masse zurück; es reagirt nur schwach alkalisch, ist luftbeständig, hat keinen Geruch, verursacht aber in Staubform Niesen, jedoch schwächer als das Veratrin, hat einen sehr bitteren, hintennach anhaltend krazenden scharfen, jedoch nicht brennenden Geschmack und löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch und wird durch Jodtinktur schnell schon kermesfarben verdickt, durch Galläpfeltinktur stark in weißen Flecken und durch Platinchlorid gelb gefällt; nur die concentrirten Lösungen in Säuren werden durch die Alkalien gefällt. Das Colchicin schmilzt in gelinder Hitze, läßt sich aber nicht verflüchtigen und brennt an der Luft erhitzt mit heller Flamme und mit Hinterlassung einer schwierig zu verbrennenden Kohle; von concentrirter Salpetersäure wird es dunkel violett oder blau, später grün und zuletzt gelb und von concentrirter Schwefelsäure gelbbraun gefärbt.

Anwendung. Das Colchicin wird jetzt noch nicht medicinisch angewendet, verdient aber dieses in hohem Grade, da es eine weit sicherere Gabenbestimmung gewährt, als alle Präparate von *Colchicum autumnale*; es wirkt purgirend, brechenenerregend und wirkt giftig, aber nicht so energisch wie das Veratrin; $\frac{1}{10}$ Gran ist jedoch hinreichend gewesen, eine junge Katze unter kolikartigen Krümmungen, Erbreehen und Purgiren binnen 12 Stunden zu tödten.

Conium.

Chem. Bezeichn. Cn.^+

Cicutinum; Coniin. Sicutin. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Bereits Bertrand, so wie auch Brandes und Peshier wollten in dem Schierling eine basische organische Substanz gefunden haben, doch gelang es weder Trommsdorff noch Pfaff, dieselbe darzustellen; im Jahr 1826 aber machte Giesecke, welcher ebenfalls auf die von Bertrand und Brandes angegebene Weise keine alkalische Substanz auffinden konnte und nach ihm Brandes die Entdeckung, daß frischer Schierlingsfaß mit Aegfalk vermengt, der Destillation unterworfen, ein Destillat gäbe, dessen alkalische Reaction nicht durch Ammoniak bedingt sei, und diesen Weg verfolgend, stellte Geiger im Jahr 1831 das Coniin rein dar, welches in dem Kraute und den Samen des Schierlings an eine Säure gebunden ist; die elementare Zusammensetzung dieses interessanten Körpers wurde von Liebig und später von Ortiogosa ermittelt.

Darstellung. Man erhält das Coniin nach Geiger am besten aus den reifen und unreifen Samen und den Blüthenheilen, so wie aus dem frischen, schon in Stengel geschossenen Kraut von *Conium maculatum* auf folgende Weise. Man übergießt die zerquetschten Pflanzentheile in einer Destillirblase mit der 4 bis 6fachen Gewichtsmenge Wasser und setzt $\frac{1}{4}$ der in Arbeit genommenen Substanz Aegkalilauge oder ein Gemenge von $\frac{1}{6}$ Pottasche und $\frac{1}{8}$ Kalkhydrat zu und destillirt nach gehörigem Umrühren so lange ab, als noch ein stark riechendes alkalisches Destillat erhalten wird; dieses wird mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, das sich dabei abscheidende ätherische Schierlingsöl entfernt und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz eingedampft; der Rückstand, bestehend aus schwefelsaurem Coniin und Ammoniak und der durch den Einfluß der Luft auf das Coniin entstandenen Produkte, wird wiederholt mit einer Mischung aus 1 Theil Aether und 2 Theilen Alkohol von 90% behandelt, so lange diese noch etwas auflöst, dann die helle Flüssigkeit durch Destillation zum größten Theil von dem flüchtigen Bestandtheile getrennt und zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser der letzte Weingeist durch Verdampfen in einer offenen Schale im Wasserbad entfernt, worauf man den syrupdicken, wässerigen, coniinartig riechenden Rückstand in eine Retorte bringt, mit der Hälfte concentrirter Kalilauge vermischt und nun rasch im Chlorcalciumbad in eine durch Eis abgekühlte Vorlage bis zur Trockene abdestillirt; das in zwei Schichten sich trennende Destillat wird geschieden, die obere enthält das Coniin und wird zur weiteren Reinigung nochmals mit einem neuen Zusatz von Aegkali rectificirt, und so ein für medicinische Zwecke hinreichend reines Coniin dargestellt; die Rückstände in den Retorten enthalten immer noch etwas Coniin, welches auf die Weise gewonnen werden kann, daß man etwas Kalk und Wasser zusetzt und wiederum destillirt, was so oft wiederholt wird, als ein coniinartig riechendes Destillat auftritt, welches wie die vom Coniin abgeschiedene wässerige Schicht mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt, eingedampft und wie angegeben behandelt wird. — Um das Coniin vollkommen zu reinigen, muß es mit

zerkleinertem, frischgeschmolzenem, salzsaurem Kalk so lange in Berührung gesetzt werden, als dieser noch Wasser anzieht, worauf man es in einen trockenen Destillirapparat abgießt und bei abgeschlossener Luft unter etwas starkem Feuer in eine trockene, kühl gehaltene Vorlage abdestillirt; das Destillat wird dann in einer offenen Schale unter der Glocke einer Luftpumpe neben Bitriolöl gestellt und wallt beim Auspumpen durch das entweichende Ammoniak auf; es wird dann in hermetisch verschlossenen Gefäßen, am besten in zugeschmolzenen Glasröhren, aufbewahrt.

Erklärung. Das Coniin ist in den genannten Pflanzentheilen an eine Säure gebunden, aber doch nicht so sehr fixirt, daß es nicht schon beim Trocknen des Krautes durch den Einfluß der Luft und der Wärme zum größten Theil zerlegt werden sollte, weshalb dieses sowohl, wie der in einer hohen Temperatur eingedampfte Saft gar kein Coniin enthält, während selbst längere Zeit aufbewahrter Samen an Alkohol reichliche Mengen von Coniin abgibt. Das Coniinsalz wird bei der Destillation durch die Einwirkung des Aëkalis zerlegt und das Coniin als ein flüchtiger Körper in das Destillat übergeführt, hier durch Binden an Säuren gegen den Einfluß der Luft geschützt und von dem zugleich vorhandenen schwefelsauren Ammoniak durch die Behandlung mit Aetherweingeist, in welchem dieses unlöslich ist, getrennt, die eingedampfte Lösung des schwefelsauren Coniins aber wiederum durch Einwirkung von Aëkali und Destillation getrennt; der salzsaure Kalk zieht das Wasser und die Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe das Ammoniak an.

Eigenschaften. Das Coniin stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine tropfbare, farblos durchsichtige, gewöhnlich örtartige Flüssigkeit von 0,89 spec. Gewicht dar, ist aber noch nicht fest dargestellt worden; es ist flüchtig und bewirkt auf Papier gebracht einen Delfleck, der bei sehr gelindem Erwärmen verdunstet, bei langsamem Verdunsten aber braun wird, reagirt nur im wasserhaltigen Zustand alkalisch und hat einen durchdringend widerlich stechenden, zum Theil dem Schierling ähnlichen, doch auch abweichenden, in der Nähe den Kopf sehr einnehmenden und zu Thränen reizenden, in der Ferne und in geringer Menge mehr mäuseähnlichen Geruch und einen höchst scharf widerlichen, tabacksähnlichen Geschmack. Es löst sich in kaltem Wasser mehr als in heißem, denn 100 Theile Wasser nehmen 1 Theil Coniin zu einer Flüssigkeit auf, die sich beim Erwärmen trübt, und umgekehrt nimmt Coniin bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{4}$ Wasser auf, welche Mischung sich aber schon beim Erwärmen durch die Hand trübt; beim Erkalten bis -6° nimmt es mehr als sein gleiches Gewicht Wasser auf und die völlig helle Lösung entläßt beim Erwärmen den größten Theil ihres Wassers; in Weingeist löst es sich in jedem Verhältniß und die Mischung ist weit löslicher in Wasser, als das reine Coniin und ein Gemische von 1 Theil Coniin und 4 Theilen Weingeist wird durch Wasser gar nicht getrübt; das Coniin löst sich auch in 6 Theilen kaltem Aether und leicht in ätherischen und fetten Oelen; in wässerigen Alkalien ist es aber weniger löslich als in reinem Wasser. Die wässerige Lösung des Coniins reagirt stark alkalisch und wird durch Gallustinctur in starken, käsigen, in Alkohol löslichen Flocken und die weingeistige Lösung durch Jodsäure weiß gefällt. Das Coniin destillirt in verschlossenen Gefäßen und bei Abschluß der Luft bei $+170^{\circ}\text{C}$., in Verbindung mit Wasser aber bei einer weit niederen Temperatur unverändert über; an der Luft erhitzt, entzündet es sich,

verbrennt mit rußender Flamme und seine Dämpfe geben mit Salzsäuredämpfen weiße Nebel. Das Coniin ist sehr leicht zersezbar; schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft schnell braun und verwandelt sich nach und nach, unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak, in eine dunkelbraune harzähnliche Masse, welche sich auch in den wässerigen, wasserig-alkalischen, weingeistigen und sauren Lösungen, besonders beim Erwärmen der letzteren an der Luft, bildet und gar keine giftigen Eigenschaften hat; auch bei der Destillation für sich oder mit Wasser in luftgefüllten Räumen wird es gebräunt und zum Theil zerlegt, jedoch um so weniger, je reiner es ist und je rascher und gleichförmiger die Destillation betrieben wird, wobei sich aber immer Ammoniak entwickelt, welches sich in dem unveränderten Coniin löst; durch concentrirte Salpetersäure wird das Coniin schön blutroth gefärbt, durch größere Menge kommt die Mischung zum Kochen und es entwickelt sich unter oranger Färbung der Flüssigkeit salpetrige Säure; durch concentrirte Schwefelsäure wird es erst purpurroth und dann olivengrün gefärbt. Bei Berührung mit Chlorgas bildet das Coniin erst weiße Nebel und dann unter Erhitzung eine dickliche, erst grüne, später braune Masse, welche zugleich nach Coniin und Chlor schmeckt, aber nur nach letzterem riecht, mit Natrium einen unreinen Chlorgeruch entwickelt und sich in Wasser mit Zurücklassung harzähnlicher, in Weingeist und verdünnter Schwefelsäure löslicher Flocken löst; wird die wässerige Coniinlösung mit Chlorgas behandelt, so entsteht Trübung und Abscheidung von Flocken unter Entwicklung des Geruches von Chlorstickstoff (ob auch bei ammoniakfreiem?) und beim Uebergießen mit Alkalien tritt der stärkste Coniingeruch hervor. Trockenes Salzsäuregas wird von Coniin unter Bildung einer erst purpurrothen, später indigblauen Masse absorbiert. Jod bildet, wie das Chlor, mit dem Coniin, sogleich dicke weiße Nebel unter Erwärmung und blutrother, bei mehr Jod dunkelolivengrüner Färbung und schimmernden Metallglanz der Mischung, welche dick und extraktartig und bei durchfallendem Licht schwarzroth ist, einen widerlichen Geruch nach Jod und Coniin hat und sich im Wasser nur zum Theil farblos löst. In verdünnten Säuren löst sich das Coniin und sättigt dieselben vollständig; die Lösungen sind aber nur unter der Luftpumpe ohne Zersezung zu verdampfen. — Nach Ortiga sa kocht das wasserfreie Coniin bei $+212^{\circ}\text{C}$. und läßt sich ohne Rückstand destilliren, während nur das wasserhaltige einen harzartigen Rückstand giebt; es reducirt die Silbersalze, fällt Zinnorydul-, Quecksilberorydul- und Eisenorydulsalze wie Ammoniak und giebt mit schwefelsaurem Kupferoryd einen wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslichen, mit Quecksilberchlorid einen weißen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen und mit Platinchlorid einen in Alkohol und Aether unlöslichen, aber in Wasser löslichen, orangegelben Niederschlag. Liebig fand das Coniin der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}$, Ortiga sa aber sauerstofffrei und der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}$ entsprechend zusammengesetzt.

Anwendung. Das Coniin ist zwar bis jetzt noch nicht officinell, doch verdient es gewiß mit großem Nutzen in den Arzneischatz eingeführt zu werden, da es bestimmt den wirksamen Bestandtheil des Schierlings ausmacht, welcher in den aus diesem bereiteten Heilmitteln durch die Art ihrer Bereitung zum großen Theil schon zersez ist und sie nur unsichere Mittel sein können. Es wirkt höchst energisch giftig, schon in Gaben von $\frac{1}{8}$ — 1 Gran Starrkrampf erregend und leicht schnell tödtend; seine

Wirkungen sind jedoch bald vorübergehend und wo nicht der Tod erfolgt, erholen sich die damit vergifteten Thiere schnell wieder vollständig; auch wirkt es, auf das Auge gebracht, nicht pupillenerweiternd, weshalb auch Dull bemerkt, daß es nicht als der die Wirkungen des Schierlings bedingende Stoff angesehen werden könne, wogegen aber die von Christisen angestellten Versuche sprechen und es wirklich das wirksame Princip des Schierlings sei.

Corydalinum.

Corydalinum

Chem. Bezeichn. Cr.

Corydalin.

Allgemeines. Das Corydalin wurde von Wackenroder in den Wurzeln von *Corydalis bulbosa* und *tuberosa* (*Radix Aristolochiae cavae* und *sabaceae*) aufgefunden, von ihm als ein in seinen Wirkungen dem Chinin sich anreihender Stoff aufgestellt und von Fr. Döbereiner einmal elementarisch untersucht. Man erhält es nach Wackenroder auf die Weise, daß man das Pulver der Wurzeln erst mit reinem und dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, wo sich dann in beiden Auszügen Corydalin findet; der wässerige, sauer reagirende, wie der schwefelsäurehaltige, wird mit Kalilauge in schwachem Ueberschuß vermischt, wobei sich aus beiden Flüssigkeiten Niederschläge von unreinem Corydalin abscheiden, wovon der aus dem rein wässerigen Auszug am leichtesten zu reinigen ist, und daher für sich gereinigt wird; man behandelt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag zu wiederholten Malen mit Alkohol, destillirt aus der geistigen Flüssigkeit den Alkohol ab, dampft den wässerigen Rückstand ein, sättigt ihn mit verdünnter Schwefelsäure und zerlegt das Filtrat mit Kalilauge, wobei anfangs noch eine gefärbte Materie, die man durch Filtriren entfernt, später aber das Corydalin niedergeschlagen wird; es ist hierbei ein zu großer Ueberschuß an Alkali zu vermeiden, weil dadurch ein Verlust an Corydalin entsteht. — Eine hiervon abweichende Vorschrift zur Darstellung giebt Winkler, nach welchem der ausgepreßte und durch Erhitzen gellärte Saft der frischen und zerquetschten Wurzeln durch Bleizucker gefällt, das Filtrat durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas von überschüssigem Blei befreit und vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit durch Ammoniak zerlegt, der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag aber mit Alkohol ausgezogen, die geistige Lösung mit gereinigter thierischer Kohle behandelt und das Corydalin durch Abkühlen des Filtrates oder Verdampfen und Vermischen mit Wasser abgeschieden werden soll. Es bildet nach dem Trocknen graulichweiße, abfärbende, nicht zusammenhängende, leichte Massen, welche sich mit grünlichgelber Farbe in Alkohol lösen, krystallisirt aus der heiß bereiteten alkoholischen Lösung in farblosen, prismatischen Kryställchen, beim Verdunsten in Schuppen, hat weder Geruch noch Geschmack, wird an der Luft ziemlich gelb, reagirt deutlich alkalisch und löst sich nur wenig in Wasser, schmilzt beim Kochen mit Wasser zu in die Höhe steigenden öligen Tropfen, und löst sich auch in Aether und wässerigen Alkalien. Die wässerige Lösung wird durch Gallustinctur vollständig gefällt und durch Salpetersäure roth gefärbt. Es schmilzt schon unter dem Siedepunkt des Wassers, färbt sich dabei grünlich gelb, und wird in höherer

Temperatur zerfällt. — Das Corydalin ist nach einer einzigen Untersuchung von Fr. Döbereiner der Formel $C_{34}H_{22}NO_{10.5}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden worden.

Daturium.

Chem. Bezeichn. Da.

Daturinum; Daturin. Pharm. univ.

Geschichte. Bley wollte zuerst auf eine der Gewinnung des Coniins analoge Weise in den Samen von Datura Stramonium ein flüchtiges Alkaloid dargestellt haben, wogegen sich aber dieselben Zweifel erhoben, wie über das von Brandes dargestellte Atropin, welcher ebenfalls bei einer Untersuchung der Blätter von genannter Pflanze eine eigene Pflanzenbase auffand, die aber erst später von Geiger und Hesse wirklich dargestellt worden ist; das von Kunze aufgefundenene Daturin und der von Lindbergson in Datura Tatula aufgefundenene Stoff ist entweder gar kein Daturin oder nur ein Gemenge gewesen.

Darstellung. Man gewinnt das Daturin nach Geiger und Hesse auf folgende Weise: der zerquetschte Stechapfelsamen wird mit Weingeist, dem ohngefähr $\frac{1}{50}$ Schwefelsäure zugemischt worden ist, heiß extrahirt und nach dem Abgießen der Tinktur gepreßt, der gesammte Auszug filtrirt, mit gepulvertem Aegkalk bis zur bleibenden alkalischen Reaction vermischt, der Niederschlag durch Filtriren und Auswaschen mit Weingeist entfernt, das Filtrat und die Waschlüssigkeit mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuß versetzt, das Ganze filtrirt, bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt und der Rückstand mit etwas Wasser vermischt bis zur Entfernung des Weingeistes verdampft; aus der abgekühlten wässerigen Flüssigkeit wird das abgeschiedene fette Del durch Filtriren entfernt und das Filtrat mit überschüssigem kohlensaurem Kali vermischt, wobei sich das Daturin in Flocken abscheidet; der Niederschlag wird zwischen vielfach zusammengelegtem, öfters zu erneuerndem Fliesspapier ausgepreßt, in absolutem Alkohol oder Aetherweingeist gelöst, die filtrirte Lösung durch Destillation vom Alkohol oder Aether befreit, der Rückstand in verdünnter wässriger Schwefelsäure aufgenommen und das Filtrat mit seinem gleichen Gewicht Alkohol vermischt so lange mit thierischer Kohle behandelt, bis es vollkommen entfärbt ist, worauf die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdunsten vom Alkohol befreit, der wässrige flüssige Rückstand mit überschüssiger concentrirter Kalilauge vermischt, das abgeschiedene Daturin zwischen vielfach zusammengelegtem und oft erneuertem Fliesspapier ausgepreßt, in der 4- bis 5fachen Gewichtsmenge absolutem Alkohol gelöst und das Filtrat nach und nach mit so viel Wasser vermischt wird, bis es ein milchiges Ansehen erhält; beim langsamen Verdampfen dieser Mischung schießt das reine Daturin in Krystallen an.

Erklärung. Das Daturin ist in den Stechapfelsamen an eine Säure gebunden und im reinen Zustand flüchtiger Natur; da es aber mit den Dämpfen des kochenden Wassers gar nicht oder nur wenig flüchtig und zugleich durch Einwirkung von Alkalien zerstört wird, so läßt es sich nicht auf die beim Coniin angegebene Weise abscheiden, sondern es muß seine natürliche salzige Verbindung durch die Behandlung mit einer mäch-

tigeren Säure, wie die Schwefelsäure ist, zerlegt und das Daturin selbst in ein in Alkohol lösliches Salz verwandelt werden, aus dessen geistiger Lösung erst durch Kalk die fremden Beimengungen und dann nach dem Verjagen des Alkohols und Entfernen des dadurch unlöslich gewordenen fetten Deles durch überschüssiges kohlen-saures Kali das Daturin, welches ziemlich unlöslich ist, niedergeschlagen und dieses dann durch die angegebenen Operationen vollkommen gereinigt wird, wobei der Zusatz von Weingeist oder Aetherweingeist bei der mit Kohle zu behandelnden Lösung die Ausscheidung des Daturins an diese verhindert.

Eigenschaften. Das reine Daturin krystallisirt aus seiner wässrig-geistigen Lösung in ausgezeichneten, farblosen, stark glänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen und stellt beim Fällen seiner sauren wässrigen Lösung weiße, zu zähen, wachsartigen Klümpchen zusammenballende Flocken dar; es ist geruchlos, besitzt aber im unreinen Zustand einen höchst widerlichen narkotischen Geruch, und hat anfangs einen bitterlichen, später aber sehr scharfen, taback-sähnlichen Geschmack; es ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, reagirt im wasserhaltenden Zustand stark alkalisch und löst sich in 280 Theilen kaltem und 72 Theilen kochendem Wasser, in 3 Theilen Weingeist und 21 Theilen Aether bei gewöhnlicher Temperatur. Die kochend bereitete wässrige Lösung trübt sich zwar nach dem Erkalten, scheidet aber kein Daturin ab, hellt sich sogar nach einiger Zeit wieder auf und gibt beim Verdampfen eine farblose, firnis-artige Masse und erst später bilden sich an der Luft Krystalle; die kalt bereitete wässrige Lösung wird durch Jodtinktur kermesfarben verdickt und durch Gallustinktur flockig weiß und durch Goldchlorid stark weißlich gefällt, aber nicht durch Platinchlorid verändert; die weingeistige und die ätherische Lösung hinterlassen beim Verdunsten glasartige durchsichtige Verbindungen (?) von Daturin mit Alkohol oder Aether. Das Daturin schmilzt schon bei $+100^{\circ}$ zu einem farblosen Del, welches zum Theil auf dem Wasser schwimmt, verflüchtigt sich in stärkerer Hitze fast vollständig in weißen, fast geruchlosen Nebeln unzerlegt und brennt, an der Luft erhitzt, mit sehr heller ruhender Flamme; durch wässrige fixe Alkalien wird es in der Wärme zerlegt, indem sich unter Braunwerden und Entwicklung von Ammoniak eine dunkle harzartige, nicht giftig wirkende Substanz bildet. In verdünnten Säuren löst sich das Daturin leicht und sättigt dieselben vollständig.

Anwendung. In Beziehung auf diese ist von dem Daturin dasselbe zu bemerken, was für die narkotischen Alkaloide im Allgemeinen gilt und es verdient vor den übrigen aus den Stechapfel bereiteten Heilmitteln den Vorzug; bloß die Tinctura Seminis Stramonii möchte das empfehlenswertheste Heilmittel sein, da es eine ziemliche Menge Daturin enthält und Righini wendet dieselbe auch zur Darstellung des Daturins an; dieses wirkt sehr giftig und $\frac{1}{8}$ Gran ist schon hinreichend, einen Sperling binnen 3 Stunden zu tödten; auch in der geringsten Menge in's Auge gebracht, verursacht es eine sehr anhaltende Erweiterung der Pupille.

Neben dem Daturin fand H. Trommsdorff in den Stechapfelsamen einen anderen Stoff, welchen er Stramonin nennt und auf die Weise einmal darstellte, daß er das bei der Bereitung des Daturins sich abscheidende fette Del stehen ließ, wobei sich spießige Krystalle abschieden, die nach dem Waschen mit kaltem Aether durch Auflösen in heißem Aether und Krystallisiren gereinigt wurden. Diese Substanz ist farb-, geruch-

geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leichter in Aether, in ätherischem und fettem Del und Kreosot (die Lösungen sind jedoch nicht alkalisch), schmilzt bei $+150^{\circ}$, und ist in etwas höherer Temperatur fast vollständig flüchtig, verbrennt an der Luft erhibt, mit stark rußender Flamme und wird von concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst und durch mäßig concentrirte Salpetersäure selbst in der Kochhitze nicht, wohl aber durch kochende Salzsäure zerlegt.

Delphinium.

Chem. Bezeichn. De^+

Delphininum; Delphinin. Pharm. univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Delphinin wurde fast gleichzeitig von Lassaigue und Feneulle und Brandes in den Körnern von Delphinium Staphisagria entdeckt und Henry, so wie Berzelius gaben Vorschriften zu seiner Ausziehung, doch erst Couerbe, welcher es auch elementarisch untersuchte, lehrte es von einem anderen mit ihm vorkommenden Stoffe trennen und rein darstellen.

Darstellung. Man erhält das Delphinin nach Couerbe, wenn man die grauen bräunlichen Stephanskörner (nicht die schwärzlichen, welche fast gar kein Delphinin enthalten) im zerstoßenen Zustand mit Alkohol erschöpft, den geistigen hellen Auszug abfiltrirt, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die filtrirte saure Flüssigkeit durch ein Alkali fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet, in Alkohol löst, mit thierischer Kohle behandelt und das Filtrat verdunstet, wo auf ein Pfund Stephanskörner ohngefähr 55 bis 60 Gran unreines Delphinin hinterbleiben; dieses wird nun in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung tropfenweise mit Salpetersäure vermischt, wodurch eine dunkelbraune Substanz gefällt und die Flüssigkeit entfärbt wird; nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit geklärt und wird nach dem Abgießen durch verdünnte Kalilösung gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung wieder zur Trockne verdampft, wobei ein harzähnlicher, schwarzgelblicher und stark alkalisch reagirender Rückstand bleibt, der aus Delphinin und dem von Couerbe entdeckten Staphisain besteht und, nachdem er durch Spülen mit Wasser von anhängendem Salpeter befreit worden ist, mit Aether digerirt wird, wobei sich das Delphinin löst und das Staphisain zurückbleibt.

Eigenschaften. Das Delphinin ist nicht krystallisirbar (?), sondern stellt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung eine schwachgelbliche, harzähnliche Masse dar, welche zerrieben ein fast weißes Pulver gibt; es hat einen brennenden, sehr anhaltenden Geschmack und löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, auch in verdünnten Säuren, welche davon gesättigt werden; es schmilzt bei $+120^{\circ}\text{C.}$ und wird in höherer Temperatur zerlegt; in gewöhnlicher Temperatur wird es nicht von Chlor verändert, bei $+150^{\circ}\text{C.}$ aber färbt es sich damit, unter Entwicklung von Salzsäure, erst grün und dann dunkelbraun. — Das Staphisain ist ebenfalls nicht krystallisirbar, schwach gelblich, schmilzt bei $+200^{\circ}$ und ist fast unlöslich in Wasser, theilt

demselben aber einen scharfen Geschmack mit; es wird durch Chlor bei $+150^{\circ}$ zerseht und sein scharfer Geschmack zerstört, durch Salpetersäure in der Wärme verharzt und löst sich in verdünnten Säuren, ohne dieselben zu neutralisiren. — Nach Couerbe ist das Delphinin nach der Formel $C_{27}H_{19}NO_2$, das Staphisain aber nach der Formel $C_{32}H_{23}NO_2$ zusammengesetzt.

Emetium.

Emetinum; Emetin, Brechstoff. Pharm. univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Emetin wurde fast gleichzeitig, im Jahr 1817, von Bucholz und Pelletier in den unter dem Namen Ipecacuanha bekannten Wurzeln von Cephaëlis Ipecacuanha, Psychotria emetica, Richardsonia Scabra und Solea Ipecacuanha entdeckt und als der brechenregende Stoff derselben erkannt; erst 1820 lehrten es Pelletier und Dumas rein darstellen, erkannten seine alkalische Natur und ermittelten seine elementare Zusammensetzung.

Darstellung. Behufs dieser sind von verschiedenen Chemikern Vorschläge gemacht worden; nach Bucholz soll das geistige Extrakt der Ipecacuanha mit Aether erschöpft und der Rückstand nach dem Lösen in Wasser und Filtriren zur Trockne verdunstet werden, wonach aber ein sehr unreines Präparat erhalten wird; nach Pelletier's erster Vorschrift soll die Brechwurzel erst mit Aether erschöpft und dann mit Alkohol extrahirt, der geistige Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung vom abgeschiedenen Wachs abfiltrirt, das Filtrat etwas verdunstet, die freie Säure mit getrockneter Magnesia gesättigt und das Filtrat zur Trockne verdunstet werden; Pelletier und Dumas änderten später dieses Verfahren dahin ab, daß der wässrige Auszug des geistigen Extractes in der Siedhize mit überschüssiger gebrannter Magnesia behandelt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit Alkohol ausgezogen, die filtrirte geistige Lösung verdunstet, der Rückstand in verdünnter Säure aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle behandelt, aus dem Filtrat das Emetin durch Kochen mit überschüssiger Magnesia ausgeschieden, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit heißem Alkohol ausgezogen wird, bei dessen Verdunsten das Emetin erhalten wird. Nach Solmet wird die Ipecacuanha mit kochendem Wasser erschöpft, der eingedampfte Auszug mit kohlensaurer Magnesia gesättigt, dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand pulverisirt, zu wiederholten Malen mit Aether digerirt und dann das Emetin aus dem Rückstand durch Alkohol ausgezogen. — Nach allen diesen Vorschriften, so wie nach den, von Flashof und Büchner angegebenen, dem Solmet'schen ähnlichen Verfahren wird jedoch kein reines Emetin erhalten, welches man am besten nach der von Merck angegebenen Methode darstellt. Die zerstosene Wurzel wird mit kochendem Wasser extrahirt, der helle Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Alkohol zu wiederholten Malen digerirt, die filtrirte geistige Lösung durch Destillation von dem größten Antheil Alkohol befreit und hierauf in einem offenen Gefäß zur Trockne verdunstet, wo man unreines Emetin in Form einer festen, durchscheinenden, muschlich-brüchigen, sehr hygroscopischen, geruchlosen, sehr scharf bitter und ekelregend schmeckenden, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslichen Masse erhält, die mit Säure

und Farbstoff verbunden ist; um dieses Emetin vollkommen zu reinigen, wird es in der vierfachen Menge Salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung so lange mit Quecksilberchloridlösung vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher sehr voluminös ist und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in Alkohol gelöst, die Lösung zur Entfernung des Quecksilbers (und des Farbstoffes größtentheils) mit Schwefelbarium gefällt, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelsäure von dem überschüssigen Baryt getrennt, das Filtrat mit noch mehr Wasser verdünnt und bis zur Entfernung des Weingeistes erhitzt wird; durch Vermischen des wässerigen Rückstandes mit Ammoniak wird das Emetin rein niedergeschlagen und nach dem Waschen mit kaltem Wasser in gelinder Wärme getrocknet. Schwieriger gelingt die Reinigung des unreinen Emetins nach der Methode, wo man die Lösung desselben in Wasser zur Entfernung der färbenden Theile mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas von überschüssigem Blei befreit, die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit mit überschüssiger Magnesia digerirt, den mit kaltem Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Weingeist extrahirt, den geistigen Auszug verdampft, den Rückstand in verdünnter Salzsäure aufnimmt, die Lösung mit gereinigter thierischer Kohle behandelt, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und durch ein Alkali (oder Magnesia) fällt, das niedergeschlagene Emetin aber durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Verdampfen, Lösen in saurehaltigem Wasser, Digeriren mit thierischer Kohle und Fällen mit Alkali reinigt.

Erklärung. Das Emetin ist in der Ipecacuanha an eine Säure (von der man annimmt, daß sie Gallussäure sei) zu einem in Wasser löslichen Salz gebunden und kann daher schon durch kochendes Wasser extrahirt werden, wobei sich aber auch verändertes Stärkmehl, Gummi und Farbstoff lösen; durch die Behandlung des eingedampften Auszuges mit Alkohol bleibt das veränderte Stärkmehl und Gummi ungelöst, und nur der Farbstoff geht mit dem Emetin in die Lösung über, welcher aber durch die einfache Behandlung mit Magnesia nicht unlöslich gemacht werden kann; wird aber die unreine Lösung in Wasser durch Quecksilberchlorid gefällt, so bildet sich eine in Wasser unlösliche Verbindung von diesem mit Emetin, welche nur wenig Farbstoff mit niederreißt und bei ihrer Zersetzung durch Schwefelbarium durch das entstehende Schwefelquecksilber vollständig entfärbt wird. — Wegen der Löslichkeit des Emetins in Wasser muß man die Waschlösungen sammeln, um nach dem Verdampfen durch geeignete Behandlung noch eine Portion Emetin zu erhalten.

Eigenschaften. Das reine Emetin stellt ein weißes, luftbeständiges, geruch- und geschmackloses, deutlich alkalisch reagirendes Pulver dar; es löst sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, aber fast gar nicht in Aether, Oelen und ägenden alkalischen Laugen; die wässrige, so wie die Lösung in Säuren wird durch Alkalien (erstere nur im concentrirten Zustand) weiß, durch Jodkalium, Gold- und Platinchlorid braun, durch Quecksilberchlorid in weißen Flocken und durch Gallustinctur grauweiß niedergeschlagen. Das Emetin löst sich in verdünnten Säuren und sättigt dieselben vollständig, aber nur die sauren Salze sind krystallisirbar; es schmilzt bei $+50^{\circ}$ und ist nicht flüchtig; durch concentrirte Salpetersäure wird es erst in einen braunen, harzartigen, bitteren Stoff und dann in Dralsäure verwandelt. — Das zum medicinischen

Gebrauch bestimmte Emetin ist selten rein und hat die oben angegebene Beschaffenheit. — Das Emetin ist nach Pelletier der Formel $C_{27}H_{27}NO_{10}$ entsprechend zusammengesetzt; die Analyse muß aber wiederholt werden, da jene mit einem unreinen Präparat angestellt war.

Anwendung. Das Emetin wird hin und wieder als brechenerregendes Mittel angewendet, wobei man jedoch mit großer Vorsicht verfahren muß, da schon $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Gran diese Wirkung äußert und Gaben von 2—4 Gran giftig wirken; als Gegenmittel dient der Gallusauszug. Das leicht zerfließliche, unreine Emetin, nach Pelletier's erster Vorschrift erhalten, ist in Frankreich unter dem Namen *Emetine colorée officinale*.

In *Viola odorata* fand Boullay eine eigenthümliche Pflanzenbasis, die er *Violin* nannte; dieses wirkt ebenfalls brechenerregend und unterscheidet sich von dem Emetin dadurch, daß es geröthetes Lakmuspapier grün färbt und leichter in Wasser, aber schwieriger in Weingeist löslich ist, als dieses. Man stellt es, aber noch unrein, auf die Weise dar, daß man das geistige Extrakt der ganzen Pflanze mit Aether extrahirt, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure auskocht, die Lösung durch Bleioryd fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und das Violin durch Alkohol auszieht, bei dessen Verdunsten es als ein blaßgelbes, in Aether und ätherischen Oelen unlösliches, leicht schmelzbares, nicht flüchtiges Pulver hinterbleibt, dessen Lösung in Schwefelsäure durch Gallustinktur gefällt wird.

Hyoscyaminum.

Chem. Bezeichn. Hy.⁺

Hyoscyamin. Pharm. univ.

Geschichte und Vorkommen. Bereits Brandes, später Bescher und Kunge wollten in dem Bilsenkraut einen alkalischen Stoff aufgefunden haben, auf welches sich aber dasselbe bezieht, was über das Atropin gesagt worden ist; erst Geiger und Hesse lehrten die Darstellung des Hyoscyamins, welches sich außer in *Hyoscyamus niger* wohl auch in *Hyoscyamus alba* und anderen Arten dieser Pflanzengattung vorfindet.

Darstellung. Man erhält das Hyoscyamin nach Geiger und Hesse auf die beim Daturin angegebene Weise am besten aus dem Bilsensamen; dieser wird zerquetscht und mit Weingeist, der mit $\frac{1}{50}$ Schwefelsäure vermischt ist, heiß extrahirt und ausgepreßt; der filtrirte Auszug unter fleißigem Anrühren mit gepulvertem Aetzkalk im Ueberschuß vermischt, so daß die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, dann diese nach dem Filtriren mit etwas überschüssiger Schwefelsäure gesättigt, auf's Neue filtrirt und erst in gelinder Wärme $\frac{3}{4}$ des Weingeistes durch Destillation und der Rest desselben nach dem Vermischen mit Wasser in offenen Gefäßen und in der gelindesten Wärme verdunstet, hierauf der wässerige Rückstand genau mit kohlensaurem Kali gesättigt und der Niederschlag, wenn einer dabei entsteht, und das abgeschiedene Del mittelst Filtriren durch ein mit Wasser genäßtes Filter geschieden; das Filtrat wird nun mit überschüssigem kohlensaurem Kali vermischt, und, abweichend von der beim Daturin gegebenen Vorschrift, so lange und wiederholt mit Aether geschüttelt, als dieser etwas auflöst, von dem klaren Auszug der Aether durch Destillation getrennt, der Rück-

stand in Wasser aufgenommen und die Lösung so lange mit Wasser vermischt, als eine Trübung entsteht, die Flüssigkeit filtrirt, mit der doppelten Menge Aetherweingeist gemischt und so lange mit Blutlaugenkohle geschüttelt, bis eine Probe ganz farblos erscheint; das Filtrat wird dann in der gelindesten Wärme der Destillation unterworfen und der Rückstand zuletzt unter der Glocke der Luftpumpe so lange verdunstet, bis er nichts mehr am Gewicht verliert, wo das Hyoscyamin zurückbleibt, welches, wenn es noch gefärbt erscheint, entweder nochmals auf die angegebene Weise behandelt oder in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die nöthigen Falles filtrirte und mit ihrem gleichen Gewicht Alkohol vermischte Lösung mit Blutlaugenkohle bis zur vollkommenen Entfärbung geschüttelt, das Filtrat durch überschüssiges kohlensaures Kali zerlegt und die Mischung mit Aether zu wiederholten Malen geschüttelt wird, wo dann beim Verdunsten des Aethers das Hyoscyamin zurückbleibt. Das Hyoscyamin kann auch aus den concentrirten Lösungen durch Präcipitation oder, wie das Coniin, durch Destillation mit einer feuerbeständigen Basis abgetrennt werden, in letzterem Falle muß man aber die Operation sogleich unterbrechen, so wie brenzliche Dämpfe auftreten und diese Methode ist überhaupt mit bedeutendem Verlust verbunden. — Aus dem Bilsenkraut erhält man das Hyoscyamin in größter Menge noch in der Blüthezeit desselben, indem man den frisch- ausgepressten, aufgekochten und filtrirten Saft mit Kalk versetzt, das Filtrat mit vielem überschüssigem kohlensaurem Kali vermischt und das Gemische wie zuvor mit Aether schüttelt und so weiter verfäbrt; unbedeutender noch ist die Ausbeute an Hyoscyamin beim Lösen des Bilsenkrautertractes in Wasser, Filtriren, Vermischen mit Kalk und kohlensaurem Kali, Schütteln mit Aether u. s. w. oder beim Behandeln des trockenen Krautes mit angesäuertem Wasser oder Weingeist, Behandeln des Auszuges mit Kalk, kohlensaurem Kali, Aether u. s. w. auf die oben angegebene Weise.

Erklärung. In dieser Beziehung gilt das beim Daturin angegebene; da sich aber das Hyoscyamin leichter in Wasser löst, so ist es zur Vorbeugung eines Verlustes zweckmäßiger, dasselbe nach dem Fällen durch Alkalien aus dem Gemische durch Aether zu extrahiren. Da die thierische Kohle auf die wässerige Lösung zerlegend wirkt, so muß man bei der Entfärbung Alkohol oder Aetherweingeist zusetzen und auch dann nur die Kohle kalt wirken lassen.

Eigenschaften. Das Hyoscyamin kann in sternförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln krystallisiren, stellt sich aber häufiger als eine farblos durchsichtige, zähe, klebende Masse dar; im trocknen Zustand ist es geruchlos, im feuchten, noch mehr aber im unreinen Zustand hat es einen höchst widerlich betäubenden, tabackähnlichen Geruch, und hat, selbst im reinen Zustand, einen höchst widerlich beißend scharfen, tabackähnlichen Geschmack; es reagirt im wasserfreien Zustand nicht alkalisch, aber im wasserhaltenden und löst sich ziemlich leicht in Wasser (das etwas unreine in jedem Verhältniß) und noch leichter in Weingeist und Aether; die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und wird im ziemlich verdünnten Zustande durch Jodtinktur fernesfarben verdicke und durch Gallustinktur stark weißlich gefärbt, aber nicht durch Platinchlorid verändert. In gewöhnlicher Temperatur ist das Hyoscyamin nicht flüchtig und wird auch nicht durch den Einfluß der Luft verändert; in gelinder Wärme schmilzt es leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit und läßt sich bei stärkerer vorsichtiger Erhitzung zum

großen Theil unverändert als farbloser Dampf verflüchtigen, wird aber dabei leicht zerstört, braun und zuletzt schwarz und unter Entwicklung von widerlich riechenden, empyreumatischen, ammoniakalischen Dämpfen verkohlt; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit heller ruhender Flamme; mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig, weshalb das Destillat schwach alkalisch reagirt und narkotisch-giftige Eigenschaften besitzt, der größte Theil bleibt aber zurück. Durch Erhitzen mit wässerigen Alkalien wird es unter Entwicklung von Ammoniak braun und der Rückstand, welcher bei anhaltender Einwirkung der wässerigen Alkalien alle giftigen Eigenschaften verliert, nimmt eine dunkle harzartige Beschaffenheit an; auch die concentrirten Lösungen des Hyoscyamins in Wasser, Weingeist oder Aether werden nach und nach an der Luft, besonders in der Wärme, zersezt. In concentrirter Salpetersäure löst sich das Hyoscyamin ohne Färbung und von concentrirter Schwefelsäure wird es bräunlich gefärbt. In verdünnten Säuren ist es löslich und sättigt dieselben vollständig.

Anwendung. Auch hier gilt das, was schon früher bei den narkotischen Alkaloiden gesagt worden ist, daß nämlich das reine Hyoscyamin oder seine Salze wegen ihrer gleichförmigen Zusammensetzung den Vorzug vor den noch gebrauchten Bilsenkrautpräparaten verdienen; es wirkt schon in geringen Dosen narkotisch-giftig und leicht giftig, dem Nicotin ähnlich; doch tödtet es langsamer als das Coniin und erregt auch nicht so heftigen Starrkrampf, indem die damit vergifteten Thiere matt werden, taumeln, Zuckungen bekommen und nach einigen Minuten oder Stunden sterben; eine äußerst geringe Menge, auf das Auge gebracht, bewirkt eine starke und anhaltende Pupillenerweiterung, wo sich bei Katzen, wenn die Quantität des auf das Auge gebrachten Hyoscyamins nicht zu gering ist, das Krauen, die Schaumbildung um den Mund und das Herumwerfen des Kopfes wie bei der Applikation des Atropins einstellt.

Menispermium.

Chem. Bezeichn. Me.

Menispermium.

Geschichte und Vorkommen. Im Jahr 1812 entdeckte Boullay in den Samen von *Menispermum Cocculus* (in den sog. Koffelskörnern) eine Substanz, die er *Menispermium*, *Pikrotorin* oder *Koffulin* nannte und später glaubte er an derselben alkalische Eigenschaften entdeckt zu haben, was aber von Casaseca widerlegt und dargethan wurde, daß sie vielmehr saurer Natur sei, weshalb sie den Namen *Menispermisäure* erhielt; sie macht einen wirksamen Bestandtheil der Koffelskörner aus, indem sie innerlich genommen Rausch, Schwindel, Convulsionen und selbst den Tod veranlassen kann; sie wurde später von Pelletier und Courbe elementarisch zerlegt und stickstofffrei gefunden. Diese beiden letzteren Chemiker entdeckten endlich bei der weiteren Untersuchung neben einem anderen Stoff ein wirkliches Alkaloid in den Koffelskörnern, für welches der alte Name *Menispermium* beibehalten wurde und untersuchten dasselbe so wie den anderen Stoff, welchen sie wegen seiner gleichen Zusammensetzung *Paramenispermium* nannten, auch elementarisch.

Darstellung. Man erhält das Menisperm in nach Pelletier und Souerbe, indem man das geistige Extrakt der Schalen der Koffelskörner erst mit kaltem Wasser auszieht, dann mit säurehaltigem Wasser behandelt, so lange dieses etwas löst, die braune Lösung mit einem Alkali fällt und den Niederschlag nach dem Waschen mit sehr verdünnter Essigsäure auszieht, wobei eine schwarzbraune Masse zurückbleibt; die essigsaure Lösung wird wieder mit einem Alkali gefällt und der flockige, körnig werdende, gewaschene Niederschlag erst mit Alkohol digerirt, welcher eine gelbe basische Substanz auszieht, die Weinlig für unreines Menisperm in hält, und dann mit Aether behandelt, wodurch sich auch Menisperm in löst und das Paramenisperm in schleimiger Form zurückbleibt. Man kann auch die ganzen Koffelskörner im zerstoßenen Zustande mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht auskochen, den geistigen Auszug der Destillation unterwerfen, den wässerigen Rückstand bis zur Dicke eines Extractes verdampfen und dieses mit kochendem Wasser zu wiederholten Malen behandeln, wo beim Erkalten des Filtrates das Pikrotoxin herauskrystallisirt; der in heißem Wasser unlösliche Theil des Extractes wird dann, wie zuvor, mit angeäuertem Wasser u. s. f. behandelt.

Eigenschaften. Das Menisperm in krystallisirt aus der ätherischen Lösung in weißen, undurchsichtigen, vierseitigen Prismen, ist geschmacklos, soll auch nicht giftig sein und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether und in verdünnten Säuren, welche davon vollkommen gesättigt werden. Es schmilzt bei $+120^{\circ}\text{C}$. und wird in höherer Temperatur mit Zurücklassung von etwas Kohle zersezt und von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich angegriffen, in erhöhter Temperatur aber ohne erwähnenswerthe Erscheinungen zersezt. — Das Paramenisperm in krystallisirt aus der Lösung in Alkohol in rhombischen, vierseitigen Prismen, ist nicht in Wasser, nur wenig in Aether, leichter in heißem Alkohol löslich, löst sich in verdünnten Säuren, ohne dieselben zu sättigen, schmilzt bei $+250^{\circ}$ und ist als ein weißer Rauch, der sich bald in Form von Schnee anlegt, flüchtig. — Das Menisperm in und Paramenisperm in sind ganz gleich, nämlich nach der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO}_2$ zusammengesetzt, die rationelle Formel des ersteren ist aber wahrscheinlich $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_6$, wie sich aus der Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes ergibt.

Nicotinum.

+
Chem. Bezeichn. Ni.

Nicotium; univ., Pharm. Nicotin.

Geschichte und Vorkommen. Schon Bauquelin stellte bei Destillation des frisch ausgepreßten Saftes von Nicotiana Tabacum mit Alkali ein sehr durchdringend riechendes, Augen und Nase reizendes, scharf nach Taback schmeckendes Destillat dar, dessen alkalische Reaction er aber allein der Gegenwart von Ammoniak zuschrieb; im Jahr 1821 fand Hermstädt, daß ein sehr concentrirtes trübes Destillat von 6 Pfund getrockneten Tabackblättern sich nach 5 Tagen geklärt hatte und eine weiße, krystallinische blätterige Substanz abgeschieden wurde, die den eigenen Reiz

des Tabackes für Nase und Schlund hatte und Nicotianin genannt wurde, aber gar keine alkalische Substanz ist und vielmehr den Campherarten beizurechnen ist. Unverdorben fand später unter den Produkten der trockenen Destillation des Tabackes eine flüchtige Basis, welche jedenfalls das im Jahr 1828 von Posselt und Reimann in dem Taback selbst aufgefundenene Alkaloid im unreinen Zustand war. Gleichzeitig mit den beiden Letzteren wurde das wirkliche Alkaloid des Tabackes, das Nicotin, von Buchner in den Tabackssamen aufgefunden. Trotz den genauen Untersuchungen von Posselt und Reimann war man doch mehrere Jahre der Meinung, daß das Nicotin seine alkalische Eigenschaften einem Rückhalt von Ammoniak verdanke oder daß es ein Produkt der Einwirkung der feuerbeständigen Alkalien auf Taback sei, bis Henry und Boutron-Charlard darthaten, daß es nicht allein im Taback präexistire, sondern auch an und für sich alkalisch sei. Für sich ist das Nicotin noch nicht elementarisch zerlegt worden, da es sehr schwierig ist, dasselbe wasserfrei darzustellen; die Verbindung des salzsauren Nicotins mit Platinchlorid ist jedoch von Ortigoza in dieser Beziehung untersucht und hierbei zuerst das merkwürdige Resultat gefunden worden, daß das Nicotin ein sauerstoffreicher Körper — wenigstens in der angegebenen Doppelverbindung — ist. — Das Nicotin ist in dem Taback wahrscheinlich oder wenigstens zum Theil an eine flüchtige Säure zu einem sauren Salze verbunden.

Darstellung. Man kann das Nicotin aus dem Taback auf doppelte Weise scheiden, nämlich entweder durch Destillation mit einem Alkali oder durch Behandlung desselben mit verdünnter Säure. Posselt und Reimann destillirten den trocknen Taback mit verdünnter Kalklauge und den Rückstand noch zweimal mit Wasser, sättigten das ganze Destillat mit Schwefelsäure, dampften die Flüssigkeit ein, zogen durch absoluten Alkohol das schwefelsaure Nicotin aus (schwefelsaures Ammoniak ist in Alkohol unlöslich), setzten zu der geistigen Lösung Wasser, destillirten den Weingeist aus einer Retorte ab, dampften den wässerigen Rückstand weiter ein und unterwarfen ihn, mit Kalklauge vermischt, einer neuen Destillation, wo das Nicotin mit Wasser übergeht; ersteres wurde mit Aether aus dem Destillat gezogen und die reine ätherische Lösung erst mit Chlorcalcium geschüttelt, bis dieses nicht mehr feucht wird, dann in gelinder Wärme eingedampft und das zurückbleibende Nicotin im Chlorcalciumbad rectificirt. Edm. Davy destillirte die Tabackblätter ebenfalls mit einer alkalischen Lauge oder in Wasser vertheilter alkalischer Erde, nachdem die Mischung zuvor einige Tage macerirt worden war, und rectificirte das Destillat einige Male. Nach Boutron-Charlard und Henry soll man 500 Gramme Rauchtaback mit 6 Litres Wasser und 200 Grammen Natrium destilliren und in die Vorlage zuvor 30 bis 40 Grammen concentrirte Schwefelsäure, welche zuvor mit der dreifachen Menge Wasser vermischt worden ist, geben, nach dem Destilliren von ohngefähr 3 Litres Flüssigkeit das Destillat, welches nöthigen Falles noch mit der nöthigen Menge Schwefelsäure schwach übersättigt wird, bis auf 100 Grammen eindampfen, nach dem Erkalten der concentrirten Lösung filtriren und das Filtrat mit überschüssigem Natrium vermischt der Destillation unterwerfen, das übergegangene wasser- und ammoniakhaltige Destillat im Vacuo der Luftpumpe verdampfen, wo neben Wasser auch das Ammoniak verdunstet. — Die Ausziehung des Nicotins

aus dem Taback wandten Posselt und Reimann ebenfalls zuerst an, indem sie den Taback mit schwefelsäurehaltigem Wasser auskochten, den Auszug verdampften, den Rückstand mit Alkohol von 90 % auszogen, die mit Wasser verdünnte Lösung abdestillirten, den wässerigen Rückstand unter Zusatz von Magnesia oder Kalkhydrat der Destillation unterwarfen, das Destillat mit Aether und die ätherische Lösung mit salzsaurem Kalk behandelten und nach der Verdunstung des Aether das Nicotin rectificirten. Zweckmäßiger ist es aber, den bis zur schwachen Syrupconsistenz verdampften, schwefelsäurehaltigen Auszug des Tabacks mit einer starken Kalilauge vermischt der Destillation zu unterwerfen, das Destillat mit verdünnter Drallsäure oder Schwefelsäure zu sättigen, zur Trodne zu verdunsten, den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol zu digeriren, wobei das Ammoniaksalz ungelöst bleibt, das Nicotinsalz aber in Lösung übergeht, den Weingeist aus der mit etwas Wasser vermischten Lösung durch Destillation zu entfernen, den wässerigen Rückstand in einem verschließbaren Glase mit seinem halben Volumen starker Aethylalauge zu vermischen und sodann sogleich sein gleiches Volumen Aether zuzusetzen und das Ganze durch anhaltendes Schütteln aufs innigste zu mengen, wobei das Nicotin aus seiner Verbindung mit Säure abgeschieden und von dem vorhandenen Aether gelöst wird; nach einiger Ruhe entstehen zwei Schichten, von denen die obere eine etwas ammoniakhaltige Lösung des Nicotins in Aether ist; sie wird abgenommen und in einer Retorte durch Destillation vom Aether befreit, dann der Rückstand in eine kleinere Retorte gebracht und im Wasserbad abdestillirt; anfangs geht ein etwas wasser- und ätherhaltiges Nicotin (welches für sich gesammelt und weiter gereinigt wird), in der Mitte vollkommen farbloses, zuletzt etwas gelblich gefärbtes Nicotin über; theils zur Beschleunigung der Destillation, theils aber auch dem Einfluß der atmosphärischen Luft vorzubeugen, ist es zweckmäßig, während der Destillation durch die Tubulatur der Retorte einen Strom von über Chlorcalcium angetrochnetem Kohlenäuregas einzuleiten. — Buchner stellte das Nicotin aus dem Samen des Tabacks auf die Weise dar, daß er dieselben mit Wasser zu einer Emulsion anstieß, diese zum Sieden erhitzte und mit einigen Tropfen Schwefelsäure vermischte, die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz verdunstete, den Rückstand mit Kalkhydrat der Destillation unterwarf, das Destillat mit Schwefelsäure genau sättigte, eindampfte, das Nicotinsalz durch Alkohol auszog, und die geistige Lösung durch Baryterde zersetzte, wo dann nach dem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit das Nicotin zurückbleibt. — Auch aus dem frisch ausgepressten Saft des Tabacks kann man es durch Erhitzen desselben, Verdunsten nach dem Filtriren und Destilliren mit Alkali abscheiden und weiter reinigen. — Gail entfernt das Ammoniak aus dem Nicotin in seinem concentrirten wasserhaltigen Destillat durch Sättigen mit geschmolzenem Kali, wo das Ammoniak brausend entweicht; durch Lösen des oben auf schwimmenden Nicotins in Aether u. s. w. wird es isolirt.

Eigenschaften. Das Nicotin stellt im reinen Zustand eine farblose, klare, ölarartige Flüssigkeit dar, welche jedoch meist etwas gelblich gefärbt ist; es erstarrt noch nicht bei -6°C ., läßt sich aber nach Boutron Charlard und Henry in kleinen Mengen im Vacuo der Luftpumpe in kleine Krystallblättchen verwandeln, welche jedoch äußerst zerfließlich sind. Es hat ein spec. Gewicht von 1,048, stellt die gerötheten Pflanzenfarben wieder her und färbt das Curcumapapier vorübergehend braun, hat einen

schwachen, bei Ammoniakgehalt sehr starken Geruch nach Taback und einen scharfen und brennenden Geschmack und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen; die wässrige Lösung entläßt das Nicotin ärtig beim Sättigen mit Kalihydrat und an Aether, wenn sie damit geschüttelt wird, und wird durch schwefelsaures Eisenorydul grünlich-gelbroth, durch schwefelsaures Kupferorydul grünlich-weiß und im Ueberschuß des Nicotins ohne blaue Färbung löslich, durch Eisenchlorid ziegelroth, durch schwefelsaures Zinkorydul, essigsaures Blei, schwefelsaures Manganoxydul und Quecksilberchlorid weiß, durch Chlorgoldnatrium hell orange, durch Platinchlorid gelb und körnig und durch Gallusauszug vollständig weiß gefällt, aber nicht durch salpetersaures Silberorydul verändert. Das Nicotin gibt schon bei $+100^{\circ}$ einen weißen Rauch aus und kocht bei $+146^{\circ}$, destillirt aber schon in niedrigerer Temperatur langsam und ohne Rückstand über, beim Siedpunkt aber unter gleichzeitiger Bildung einer braunen, harzigen, nicht bitter schmeckenden Masse; auch bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft nach und nach braun und dicklich und selbst in verschlossenen Gefäßen am Licht gelblich; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit ruhender Flamme. Durch Chlor wird das Nicotin in der Kälte nicht verändert, in der Wärme aber gelb gefärbt; durch concentrirte Salpetersäure wird es in der Hitze unter Bildung einer gelben, bitteren Masse, aber keiner Drallsäure, zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure wird es braunroth gefärbt, aber durch Nagnatron unverändert wieder abgetrieben. Bei der Digestion mit Kalihydrat bilden sich zwei Schichten, wovon die obere eine reichliche Menge Kali enthält und bei der Destillation einen ärtigen, angenehm riechenden Körper giebt, der mit Salzsäure und Platinchlorid vermischt, nicht wie das reine Nicotin eine von selbst krystallinisch ausscheidende Doppelverbindung von salzsaurem Nicotin und Platinchlorid, sondern erst beim Verdampfen der Mischung eine reichliche Krystallisation von gelblichen, durchsichtigen Blättern giebt, die abweichend von dem salzsauren Nicotin-Platinchlorid in Wasser löslich sind. Das Nicotin löst sich in verdünnten Säuren und sättigt dieselben vollständig. Das Nicotin ist nach Ortigosa in der Platinverbindung der Formel $C_{10}H_8N$ entsprechend zusammengesetzt.

Anwendung. Das Nicotin ist bis jetzt noch nicht medicinisch angewendet worden; es wirkt sehr giftig, denn $\frac{1}{4}$ Gran tödtet ein Kaninchen und ein Tropfen einen Hund; $\frac{1}{10}$ Gran auf das Auge einer Katze gestrichen, bewirkt zwar keine Pupillenerweiterung (soll nach einigen Angaben sogar pupillenverengernd wirken), aber heftige Convulsionen mit Schäumung vor dem Munde, beschleunigtes röchelndes Athmen, raschen Herzschlag und Lähmung der hintern Extremitäten, welche Zufälle nach einer Stunde wieder verschwinden.

Solanium.

Chemische Bezeichnung So.^{\dagger}

Solaninum; Solanin. Pharm. univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Solanin wurde im Jahr 1821 von Desfosses in den Beeren des Nachtschattens (*Solanum nigrum*) aufgefunden, aber es wurden über seine Existenz besonders von Bilz Zweifel erhoben, da das von Spazier beschriebene Kartoffelsolanin als ein Salz-

gemenge erkannt wurde. In neuerer Zeit wurde aber seine Existenz von Henry, der es jedoch nicht rein dargestellt hatte, und besonders durch Otto dargeithan und das Alkaloid von Blanchet elementarisch untersucht; es findet sich außer in *Solanum nigrum* auch in *Solanum tuberosum* (nach Otto besonders in den Keimen von alten, in Kellern u. s. w. aufbewahrten Kartoffeln), *Solanum Dulcamara* (?), *Solanum verbascifolium* und wohl auch in anderen *Solanum*-Arten.

Darstellung. Die ursprüngliche Bereitungsart des Solanins besteht darin, daß man den Saft der schwarzen Nachtschattenbeeren mit Ammoniak fällt, den Niederschlag mit Wasser auswäscht und das Solanin aus demselben durch Weingeist auszieht, wo es beim Verdunsten als ein weißes Pulver zurückbleibt. Es ist jedoch noch nicht ganz rein und bei Bearbeitung des Saftes der unreifen Beeren fällt zugleich ein grüner Farbstoff mit nieder, der sich wieder mit in Alkohol löst und schwierig von dem Solanin zu trennen ist. — Nach Henry erschöpft man die gepulverten Bittersüßkengel mit Alkohol von 0,865 spec. Gewicht, dem $\frac{1}{34}$ concentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden ist, versetzt den Auszug mit überschüssigem Kalhydrat, schüttelt das Ganze einige Zeit um, filtrirt, destillirt den Weingeist von dem Filtrat ab, wäscht den trockenen Rückstand mit Wasser, nimmt ihn dann in sehr verdünnter Salzsäure auf, vermischt das Filtrat mit Aetzammoniak, wodurch das Solanin als ein gallertartiger Niederschlag ausgeschieden wird, mischt diesen mit kaltem Wasser, löst ihn hierauf in Alkohol und verdampft das Filtrat; ist das auf diese Weise erhaltene Solanin noch nicht rein, so wird es wiederholt in Alkohol gelöst, dieser abdestillirt, der Rückstand in Schwefelsäure aufgenommen und die schwefelsaure Lösung durch Ammoniak gefällt, besser möchte es aber sein, die geistige Lösung mit thierischer Kohle zu behandeln. — Nach Otto werden die Kartoffelkeime in einem steinernen Mörser zu Brei zerstampft, dieser mit schwefelsäurehaltigem Wasser in einem kupfernen Kessel mehrere Stunden lang beinahe bis zum Sieden erhitzt, die fast erkaltete Masse ausgepreßt, die Flüssigkeit 12 Stunden lang der Ruhe überlassen, das Helle abgegossen und das Trübe durchgeseiht, die ganze Flüssigkeit so lange mit essigsaurem Bleioryd vermischt, als ein Niederschlag entsteht, dieser ausgewaschen, das Filtrat und Waschwasser durch etwas Schwefelsäure von dem überschüssigen Blei getrennt und die Flüssigkeit mit überschüssiger Kalkmilch erhitzt; nach 12 Stunden Ruhe wird der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, mit der 10fachen Gewichtsmenge Alkohol von 80% gekocht und die geistige Lösung kochend heiß abfiltrirt; nach dem Erkalten geseiht das Filtrat zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Brei, weshalb schon beim Filtriren der kochenden Lösung diese durch den Trichter umgebendes heißes Wasser, also am besten im Dodeldoctrichter heiß erhalten werden muß, wenn nicht die Ausscheidung der feinen, das Solanin darstellenden Nadeln schon auf dem Filter geschehen soll. Der Brei wird ausgepreßt und der Rückstand durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Erkalten gereinigt. Durch die ersten Auskochungen des unreinen Solaninniederschlags erhält man unreines, nicht krystallisirbares Solanin und nur die letzteren liefern es in Krystalle und Otto hat sogar einige Male die Beobachtung gemacht, daß er auf diese Weise aus dem Kartoffelkeimen nur unreines, nicht krystallisirbares, beim Trocknen horn-

artig werdendes Solanin erhielt, welches sich auch nicht durch Lösen in schwefelsäurehaltigem Alkohol, Fällung mit essigsaurem Blei, u. s. w. in krystallisirbares Solanin verwandeln ließ, sonst aber alle Eigenschaften des reinen Solanins hatte; durch Behandlung mit Alkalien kann der diese Amorphität bedingende Körper entfernt werden. Nach Neuling soll man die nicht über 4 Zoll langen Kartoffelkeime mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausziehen, die saure Flüssigkeit in der Siedhitze mit Ammoniak fällen, den Niederschlag mit Ammoniak auswaschen, bis dieses farblos abläuft, und dann mit siedendem Alkohol behandeln, wo das Solanin beim Erkalten der Lösung herauskrystallisirt und nöthigen Falles weiter gereinigt wird. — Aus den Beeren von *Solanum verbascifolium* stellten Payen und Chevallier das Solanin auf die Weise dar, daß sie dieselben mit Weingeist erschöpften, den Auszug eindampften, das Extrakt in Wasser aufnahmen, die filtrirte wässerige Flüssigkeit mit Magnesia behandelten, den Niederschlag mit kaltem Wasser auswuschen, das Solanin aus demselben durch Alkohol auszogen, die Lösung mit thierischer Kohle behandelten und das Filtrat zur Ausscheidung des Solanins eindampften.

Erklärung. Das Solanin ist in den angegebenen Pflanzen an eine Säure gebunden (die nach Besnier in den Nachschattenbeeren eine eigenthümliche ist) und in diesem Zustand in Weingeist löslich oder das natürliche Salz wird durch die Einwirkung des schwefelsäurehaltigen Wassers in schwefelsaures Solanin verwandelt; durch die Behandlung des schwefelsauren Auszuges mit essigsaurem Blei (nach Otto) werden der Extraktivstoff, die Phosphorsäure und die in Arbeit genommene Schwefelsäure abgeschieden und essigsaures Solanin bleibt gelöst, welches durch die Einwirkung des Kalk zersezt wird. Nach Neuling wird durch das Ammoniak die Phosphorsäure, welche an Kalk gebunden ist, zwar mit niedergeschlagen, der phosphorsaure Kalk bleibt aber bei der Behandlung des Niederschlages mit Alkohol ungelöst.

Eigenschaften. Das nach der Neuling'schen Methode dargestellte Solanin stellt beim Erkalten der heißen geistigen Lösung eine aus blendend weißen, perlmutterglänzenden, durchsichtigen, platten, vierseitigen Prismen bestehende Masse, das nach Otto's Methode dargestellte aber ein weißes perlmutterglänzendes Pulver, das nach Payen und Chevallier erhaltene kleine rechteckige Säulen (?) und das nach Henry erhaltene eine grünliche oder bräunliche, leicht zerreibliche und ein schmutzig gelblich weißes Pulver gebende Masse dar; es ist luftbeständig, reagirt schwach alkalisch, ist geruchlos, schmeckt eckelhaft bitterlich und anhaltend kratzend scharf und löst sich in 5000 bis 8000 Theilen kochendem Wasser, das aus Kartoffelkeimen bereitete in 500 Theilen kaltem und 125 Theilen heißem Alkohol, etwas leichter das nach Henry bereitete Solanin, und in 4000 Theilen Aether; nur die weingeistige Lösung reagirt etwas alkalisch, die wässerige schäumt beim Schütteln und wird nicht durch Gallusinktur gefällt, aber durch Jodtinktur braun gefärbt. Das Solanin schmilzt bei $+110^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich in wenig höherer Temperatur zersezt und in verschlossenen Gefäßen erhitzt sauer reagirende und wenig nach thierischen Theilen riechende Dämpfe ausgibt; an der Luft erhitzt verbrennt es unter

Aufblähen mit heller Flamme; das nach Henry dargestellte Solanin schmilzt in gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse, welche mit Alkohol befeuchtet zu einem weißen Pulver zerfällt, aber auch nicht flüchtig ist. Das aus Kartoffeln bereitete Solanin löst sich in concentrirter Salpetersäure ohne Färbung, das aus Bittersüß dargestellte aber mit grünlicher, gelber und zuletzt blaß rosenrother Farbe, durch Schwefelsäure werden aber beide Arten erst braun und dann violettroth gefärbt. In verdünnten Säuren löst sich das reine Solanin vollständig und färbt dieselben; die Lösungen werden durch Gallustinktur flockig, durch Platinchlorid gelb, durch salpetersaures Kupferoxydammoniak bläulich grün, durch ägende und kohlen saure Alkalien weiß und krystallinisch, durch oralsaures Kali und phosphorsaures Natron weiß niedergeschlagen, durch Jodtinktur gebräunt und reduciren die Silber- und Goldlösungen. Das Solanin ist nach Blanchet der Formel $C_{34}H_{68}NO_{28}$ entsprechend zusammengesetzt.

Anwendung. Das Solanin ist noch nicht in den Arzneischatz aufgenommen worden, macht aber den wirkenden Bestandtheil der giftigen Solanum-Arten aus, denn es wirkt brechenenerregend und narkotisch giftig und besonders lähmend auf die hinteren Extremitäten, bewirkt jedoch keine Pupillenerweiterung.

Strychnium.

+
Chemische Bezeichnung St.

Strychninum; Strychnin. Pharm. boruss., hannov., saxon., badens. et univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Strychnin wurde im Jahr 1818 von Pelletier und Caventou in den Ignatiusbohnen (von Strychnos Ignatia oder Ignatia amara) entdeckt und nachher auch in einzelnen Pflanzentheilen anderer Strychnos-Arten, wie in den sog. Krähenaugen oder den Früchten von Strychnos nux vomica, im Schlangenhölz (von Strychnos colubrina), dem Upasgift (von Strychnos tieuté) und in der falschen Augusturarinde (ebensfalls von einer Strychnos-Art abstammend, die nach einigen Pharmacologen die Mutterpflanze der Krähenaugen sein soll) aufgefunden. Sie findet sich in diesen Pflanzentheilen gewöhnlich neben dem oben beschriebenen Brucin und immer an eine eigenthümliche Säure gebunden, die von Pelletier und Caventou Strychnosäure oder Igasursäure benannt worden, nach Berzelius aber nur unreine Milchsäure oder, von Winkler, unreine Gallussäure ist. Elementarisch ist das Strychnin zuerst nach Pelletier und Dumas, dann von Regnault und hierauf von Liebig und Gerhardt untersucht worden und mit der Ermittlung der zweckmäßigsten Methode seiner Gewinnung haben sich verschiedene Chemiker und Pharmaceuten beschäftigt.

Darstellung. Die von den oben angegebenen Pharmacopöen aufgenommenen Vorschriften zur Darstellung des Strychnins sind folgende.

Pharm. boruss., hannov. et saxon. (Nach Wittstock) 8 Pfund Krähenaugen werden in einer Destillirblase mit 16 Pfund Kornbranntwein übergossen und nach Aufsetzung des Helms so lange hiermit gekocht, bis die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist; dann bringt man den übrigen Inhalt der Blase auf ein Colirtuch, trocknet die Krähenaugen scharf und verwandelt sie in ein gröbliches Pulver, welches 2 bis 3mal mit der hinreichenden Menge Kornbranntwein digerirt und nach jedesmaliger Digestion stark ausgepresst wird; der geistige Auszug wird der Destillation unterworfen und der nach Entfernung des Weingeistes bleibende wässrige Theil des Auszugs mit dem zuerst durch Destillation der ganzen Krähenaugen mit Kornbranntwein erhaltenen wässrigen Auszug vermischt bis auf 12 Pfund eingedampft und das abgefühlte Exporat so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioryd vermischt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Das Ganze wird auf ein genähtes Filter gebracht, der zurückbleibende Niederschlag gehörig ausgewaschen und das Filtrat und Waschwasser bei gelindem Feuer bis auf 6 Pfund eingedampft, nach dem Erkalten mit 2 Unzen gebrannter Magnesia vermischt und hiermit drei Tage unter öfterem Umrühren in sehr gelinder Wärme digerirt, dann aber der Bodensatz auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; er wird dann gepulvert und 2 oder 3mal mit der sechsfachen Gewichtsmenge Alkohol digerirt und die ganze geistige, filtrirte Lösung in einer Retorte bis auf einige Unzen abdestillirt. Das nach dem Erkalten als ein weißes Pulver sich abscheidende Strychnin wird von der Mutterlauge getrennt und 2 oder 3mal mit kaltem schwachem Weingeist, den man durch Vermischen von gleichen Theilen höchst rectificirtem Weingeist und Wasser darstellt, gewaschen, hierauf in der hinreichenden Menge etwas verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Lösung filtrirt und bei der gelindesten Wärme zur Krystallisation verdunstet. In dieser Verbindung mit Salpetersäure ist das Strychnin nur nach der preussischen Pharmacopöe officinell, während die hannöversche und sächsische Pharmacopöe außer diesem Salz, auch das reine Strychnin aufgenommen und ganz nach obiger Vorschrift, mit Hinweglassung des Lösens in Salpetersäure, dargestellt haben wollen.

Pharm. badens. (nach Henry's Vorschrift modificirt) 8 Pfund Krähenaugen werden in einem kupfernen Kessel mit etwas Wasser angerührt und das Ganze so weit erwärmt, daß sich das Wasser zwar in Dampf verwandelt, aber die Krähenaugen nicht anbrennen oder verkohlen können; wenn sie, bei fortwährendem Ersatz des Wassers, von den Dämpfen erweicht worden sind, werden sie getrocknet und gepulvert zu wiederholten Malen mit Wasser gekocht und jedesmal ausgepresst, bis das Pulver vollkommen erschöpft ist; der ganze Auszug wird nun bis zur Syrupconsistenz verdunstet und der Rückstand mit 1 Pfund gelöschtem und zerfallenem Kalk unter Umrühren in der gelindesten Wärme digerirt, dann das Ganze mit Wasser verdünnt, der Bodensatz auf ein Colirtuch

gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gepulvert, das Pulver mit der hinreichenden Menge Alkohol ausgekocht und die filtrirte geistige Lösung durch Destillation vom Weingeist getrennt; das während der Destillation und beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit sich abscheidende Strychnin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Abdestilliren der Lösung gereinigt, dann in der hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, die salpetersaure Lösung nöthigen Falles mit gereinigter thierischer Kohle digerirt, das Filtrat in der gelindesten Wärme zur Krystallisation verdunstet, die entstandene Krystallmasse mit kaltem Alkohol abgewaschen, dann in der hinreichenden Menge Wasser gelöst und durch Ammoniak das reine Strychnin abgeschieden, welches mit Wasser gewaschen, in gelinder Wärme getrocknet und vorsichtig aufbewahrt wird.

Pharm. univ. Krähenaugenpulver (erhalten auf die von der Pharm. badens. angegebene Weise mit dem Unterschied, daß die lezten Antheile von Feuchtigkeit durch gelindes Rösten in einem gußeisernen Kessel entfernt werden, bis sich die Samen leicht pulvern lassen) wird in einer Destillirblase mit einem hinreichenden Gemische aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol übergossen und, nach Aufsetzung des Helms, das Ganze eine Stunde lang gekocht, der überdestillirte Weingeist wieder zurückgegossen, nach dem Abkühlen abgegossen und ausgepreßt und der Rückstand noch zweimal auf dieselbe Weise mit Weingeist behandelt. Nachdem sich sämtliche Flüssigkeiten geklärt haben, werden sie hell in die gereinigte Blase gegossen und der Weingeist abdestillirt, die rückständige wässerige Flüssigkeit aber nach dem Abkühlen, Klären und Abgießen so lange mit Kalilauge vermischt, als ein Niederschlag entsteht, der nach 24stündigem Stehen und öfterem Umrühren auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gepulvert in einer reinen Blase mit der hinreichenden Menge Alkohol ausgekocht wird; die Lösung wird filtrirt, in die gereinigte Blase (bei kleineren Quantitäten nur in eine Retorte) gegeben, abdestillirt und das bei Entfernung des Weingeistes sich abscheidende Strychnin mit kaltem Weingeist abgewaschen, in starkem kochendem Alkohol gelöst und die Lösung langsam zur Krystallisation verdampft.

Die ursprüngliche Methode Pelletier's und Caventou's zur Gewinnung des Strychnins besteht darin, daß man die zerkleinerten Ignatiusbohnen erst mit Aether behandelt, um das Fett zu lösen, und dann vollkommen mit Weingeist erschöpft, den geistigen Auszug durch Destilliren und offenes Verdunsten concentrirt und mit Kalilauge vermischt, so lange ein Niederschlag entsteht, diesen mit Wasser wäscht, dann mit Alkohol kocht und das mit etwas Wasser vermischte Filtrat der geistigen Lösung der freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei das Strychnin auskrystallirt. Auf ähnliche Weise stellten diese Chemiker auch das Strychnin aus den Krähenaugen dar, nur daß sie den vom Weingeist durch Destillation befreiten Auszug zur Entfernung der färbenden Theile mit Bleizucker fällten, aus dem von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas entfernten und dann das Strychnin durch Kali oder Magnesia abschieden und weiter isolirten; da aber durch das Bleisalz zugleich etwas Strychnin niedergeschlagen wird, so unterließen sie später die Fällung mit diesem und behandelten den wässerigen Theil des

Extrakt es sogleich mit Magnesia, wuschen den Niederschlag mit kaltem Wasser aus und kochten ihn dann mit Alkohol u. s. w.

Bei der Bearbeitung der Krähenaugen wird zwar weniger Strychnin erhalten, als bei der der Ignatiusbohnen, aber der Preis der letzteren steht in keinem Verhältniß zur Ausbeute, weshalb man jetzt auch durchgehend nur die Krähenaugen zur Darstellung des Strychnins benützt und diese gewöhnlich mit schwefelsäurehaltigem Wasser oder Weingeist auszieht. — Nach Duflos zieht man das Krähenaugenpulver wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser kochend aus, verdampft den Auszug bis zur Syrupconsistenz, nimmt den Rückstand in Alkohol auf, entfernt aus der filtrirten Auflösung den Weingeist durch Destillation, fällt den wässerigen Rückstand mit Aeskali, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus, trocknet und entzieht ihm durch Alkohol das Strychnin. Ferrari vermischt den salzsäure- oder schwefelsäurehaltigen Auszug der Krähenaugen sogleich mit überschüssigem Kalk, versetzt die Mutterlauge und Waschwasser wieder mit etwas Säure und verdampft sie bis auf wenig Rückstand, der wiederum mit Kalk zerfest wird; beide gewaschenen Niederschläge werden mit Alkohol extrahirt, der Alkohol von der Lösung abdestillirt, das ausgeschiedene Strychnin in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit thierischer Kohle digerirt u. s. w. — Die beste Methode zur Gewinnung des Strychnins ist die von Merck angegebene: man übergießt die ganzen Krähenaugen mit so viel Wasser, dem $\frac{1}{4}$ der in Arbeit genommenen Krähenaugen concentrirte Schwefelsäure zugemischt ist, daß sie davon vollkommen bedeckt werden und bleiben, und kocht sie hiermit in einem bedeckten Kessel 24 bis 36 Stunden, wodurch sie so erweicht werden, daß sie sich sehr leicht und schnell zwischen steinernen Walzen zu einem Brei zerreiben lassen, welcher scharf ausgepreßt und nachher nochmals mit Wasser ausgekocht und gepreßt wird; die beiden Auszüge werden vermischt und der Abklärung überlassen, die helle Flüssigkeit abgegossen und mit überschüssigem Aeskali vermischt, die von dem Niederschlag abgeforderte Flüssigkeit weggegossen, jener auf ein Colirtuch gebracht und nach dem starken Auspressen zweimal mit einer hinreichenden Menge Alkohol von 0,85 spec. Gewicht erhitzt, die klare geistige Lösung durch Destillation vom Weingeist befreit und der wässerige Rückstand der Abkühlung überlassen; das hierbei sich abscheidende unreine Strychnin wird mit kaltem Weingeist abgewaschen, so lange sich dieser noch stark färbt, dann in einer hinreichenden Menge Alkohol gelöst, mit thierischer Kohle gekocht und kochend heiß filtrirt; beim Erkalten scheidet sich reines Strychnin in Krystallen ab. Um das in der Mutterlauge und in den Waschlösungen enthaltene Strychnin zu isoliren, wird Alles verdampft, der Rückstand in Essigsäure gelöst, die Lösung mit thierischer Kohle gekocht und das erkaltete Filtrat durch Aegammoniak zerfest, das Ganze einige Tage der Ruhe überlassen, dann abfiltrirt, ausgewaschen und so oft mit Wasser gekocht, als sich nach dem Erkalten noch Brucin (s. oben) in Krystallen abscheidet, worauf man das Ungelöste, welches aus Strychnin besteht, durch Lösen in heißem Weingeist, Erkalten und weiteres Verdampfen in Krystallen erhalten kann.

Duflos bediente sich später des schwefelsäurehaltigen Weingeistes zur Ausziehung der Krähenaugen; die Methode besteht in Folgendem: die geraspelten Krähenaugen werden mit Weingeist von 1,88 spec. Gewicht,

dem $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure von 1,63 spec. Gewicht zugesetzt wird, zu wiederholten Malen ausgezogen; der vermischte Auszug wird mit Knochenkohle digerirt und das Filtrat so weit abdestillirt, daß es die Hälfte des Gewichtes der in Arbeit genommenen Krähenaugen beträgt oder, wenn mehr abdestillirt worden ist, so viel Wasser zugesetzt, daß das verlangte Gewicht herauskommt. Nach dem Erkalten setzt man zu der Flüssigkeit so viel doppelt kohlensaures Kali, bis dieselbe alkalisch reagirt, filtrirt nach einiger Zeit und fällt das Filtrat durch Aetzkali; nach 24stündigem Stehen sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser aus, trocknet, zerreibt und übergießt ihn mit der 4fachen Gewichtsmenge wasserfreiem Alkohol, schüttelt hiermit öfters, filtrirt nach einigen Stunden, wiederholt die Operation, kocht den unlöslichen Rückstand mit Wasser, bis das erkaltete Filtrat nicht mehr durch concentrirte Salpetersäure geröthet wird, und löst endlich das ungelöst gebliebene Strychnin in kochendem Alkohol und läßt krystallisiren. In seiner Theorie und Praxis der pharmaceutischen Experimentalchemie, Breslau 1841, giebt Duflos eine hiervon etwas abweichende Methode, die sich auch gut zur quantitativen Bestimmung des in den Krähenaugen enthaltenen Strychnins und Brucins eignet: eine bestimmte beliebige Menge Krähenaugen werden geraspelt und durch wiederholtes Behandeln mit der 4 bis 5fachen Gewichtsmenge rectificirtem Weingeist erschöpft, die Auszüge mit etwas Salzsäure angesäuert und zur Entfernung des Weingeistes der Destillation unterworfen; den wässerigen Rückstand gießt man von den abgesetzten harzigen Theilen ab, vermischt ihn mit einer concentrirten Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, filtrirt und setzt zu dem Filtrat eben so viel Aetzammoniak hinzu, als man von der Lösung des Bicarbonates zugesetzt hatte; man läßt das Ganze 48 Stunden stehen, sammelt dann den Niederschlag auf einem Filter, wäscht, trocknet und übergießt ihn in einem verschließbaren Gefäße mit der vierfachen Gewichtsmenge absolutem Alkohol, womit man ihn unter öfterem Umschütteln einige Stunden in gewöhnlicher Temperatur stehen läßt und nach dem Abgießen nochmals so behandelt, worauf man den ungelösten Rückstand auf ein Filter bringt und getrocknet und zerrieben so lange mit Wasser auskocht, als dieses nach dem Erkalten noch Brucin abscheidet; das ungelöst gebliebene Strychnin wird nun gesammelt, getrocknet und, wenn es nicht vollkommen farblos ist, in wässrigem Weingeist gelöst und durch freiwilliges Verdampfen zur Krystallisation gebracht. Um nun das Brucin abzuschneiden und zu bestimmen, werden sämmtliche geistige und wässrige Auszüge, Mutterlaugen und Waschlösungen, die man von der Fällung des entfärbten Krähenauszuges mit Aetzammoniak erhalten hat, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und so weit verdünnet, bis das Ganze das Hundertsache von dem aufgelösten Brucin beträgt; diese concentrirte Lösung wird mit einer gesättigten Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali bis zur gelinden alkalischen Reaction vermischt, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und mit Aetzammoniak im Ueberschuß versetzt, wo das Brucin nach einiger Zeit in glänzend weißen, zarten Nadeln auskrystallisirt, die auf einem Filter gesammelt, gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet werden. Die Krähenaugen geben, in dieser Weise behandelt, auf 1 Pfd. derselben 35 bis 40 Gran Strychnin

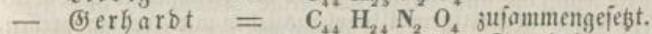
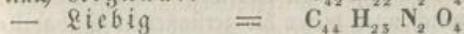
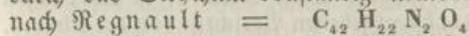
und 15 bis 22 Gran Brucin, also nahe $\frac{1}{2}$ % des ersteren und $\frac{1}{4}$ % des letzteren.

Geiseler stellt das Strychnin aus den Ignatiusbohnen auf die Weise dar, daß er sie durch mehrtägige Digestion mit Weingeist aufschwellen läßt, dann den Weingeist abgießt, die Bohnen zerquetscht und nun mit schwefelsäurehaltigem Weingeist erschöpft; der rein weingeistige Auszug wird mit den sauren Auszügen vermischt, das Ganze filtrirt, das Filtrat mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag durch Filtriren getrennt, das ganze Filtrat durch Schwefelsäure (besser durch Schwefelwasserstoff) vom überschüssigen Blei befreit, filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand in Alkohol aufgenommen, die filtrirte Lösung mit Wasser vermischt, der Weingeist abdestillirt, der wässrige Rückstand durch Ammoniak zersetzt, der ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Ammoniak zersetzt und dieses dreimal wiederholt, worauf das Strychnin in Alkohol gelöst und zur Krystallisation befördert wird, auf welche Weise er $1\frac{1}{2}$ % Strychnin, aber kein Brucin erhielt.

Erklärung. Diese ist der bei dem Morphinum angegebene ähnlich und die Trennung des Brucins gründet sich auf dessen größere Löslichkeit in Wasser und wässrigem Weingeist und der leichteren Löslichkeit des salpetersauren Brucins.

Eigenschaften. Das reine Strychnin krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässrig-geistigen Lösung in blendend weißen, glänzenden, regelmäßigen Oktaëdern oder in kleinen vierseitigen Prismen mit eingedrückten vierseitigen Pyramiden zugespitzt, beim schnellen Verdampfen als körniges Pulver und wird aus seinen Lösungen in Alkalien in rein weißen Flocken gefällt; es verändert sich nicht an der Luft, verliert in gelinder Wärme kein Wasser, ist geruchlos, schmeckt unerträglich bitter mit einem unangenehmen, gleichsam metallischen Nachgeschmack, reagirt alkalisch und löst sich in 7000 Theilen kaltem und 2500 Theilen kochendem Wasser, kaum in absolutem Alkohol, mehr in wässrigem Weingeist (denn es ist nach Merck in 240 Theilen Branntwein von 0,93 spec. Gewicht und nach Duflos in 20 Theilen Weingeist von 0,87 spec. Gewicht löslich), gar nicht in Aether und ägenden Alkalien, aber leicht in verdünnten Säuren; die wässrige Lösung schmeckt selbst bei 100facher Verdünnung noch merklich bitter und wird unter dem Einfluß des Lichtes von Silberauflösung bräunlich roth und von Goldauflösung bläulich gefärbt, färbt die violette Lösung des mineralischen Chamäleons grün und wird durch Gallustinktur weiß getrübt und von Platinchlorid nach einiger Zeit gelb krystallinisch gefällt; die saure Lösung wird durch Alkalien weiß gefällt, durch Jodtinktur bräunlich und durch wässriges Chlor stark getrübt, durch Brom gelblich weiß, durch Jodkalium (aber nicht durch Bromkalium) allmählig glänzend krystallinisch, durch Chlorsäure und Jodsäure weiß, durch Quecksilberchlorid (in der salzsauren Lösung) in zarten, blendend weißen, sternförmigen Krystallgruppen, durch Platin- und Goldlösung gelb und durch Schwefelcyankalium weiß krystallinisch, aber nicht (in der Kälte) durch doppelt-kohlensaures Kali, Zinnchlorür und Eisenorydsalze gefällt, durch Gallustinktur stark weiß niedergeschlagen und durch concentrirte Salpetersäure nur gelb oder grünlich gelb, bei Gegenwart von Brucin aber erst amaranthroth und dann gelb gefärbt. Das Strychnin ist nicht schmelzbar und nicht flüchtig und wird in der Hitze leicht zerstört, beim Zu-

sammenschmelzen mit Schwefel unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung zerlegt und in Wasser vertheilt, durch Chlorgas in eine weiße Substanz und salzsaures Strychnin verwandelt, welches sich auch weiterhin zerlegt (bei Gegenwart von Brucin tritt rothe Färbung ein), verbindet sich schon beim Reiben mit Jod, wird durch Chlorsäure sogleich gelbroth gefärbt, löst sich in concentrirter Salpetersäure mit gelber oder grünlich gelber Farbe (bei Gegenwart von Brucin erst mit amaranthrother und dann mit gelber Farbe) und wird von concentrirter Schwefelsäure erst braunroth und später violett gefärbt. Die verdünnten Säuren werden durch das Strychnin vollständig neutralisirt. — Das Strychnin ist



Prüfung und Anwendung des Strychnins, welches eines der stärksten Pflanzengifte ist, suche man beim salpetersauren Strychnin.

Veratrium.

+

Chemische Bezeichnung Ve.

Veratrinum, Sabadillium, Sabadillinum; Veratrin, Sabadillin. Pharm. badens. et univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Veratrin wurde im J. 1819 von Meißner und bald darauf von Pelletier und Caventou in den Sabadillfamen (von Veratrum officinale Schlecht.) und in der weißen Nieswurzel (von Veratrum album Linn.) aufgefunden und beschrieben und zuerst von Pelletier und Dumas im unreinen Zustand, von Couerbe im reineren Zustand elementarisch untersucht; letzterer fand in den Sabadillfamen ein zweites Alkaloid, welches er Sabadillin nannte und elementarisch untersuchte, Simon aber in der weißen Nieswurzel eine ebenfalls alkalische Substanz, die er Jervin nannte. Das Veratrin ist in den genannten Pflanzen an eine eigenthümliche Säure, die Sabadillsäure, die erst durch die Untersuchungen von Merck genauer bekannt und von diesen Veratrumssäure benannt worden ist, gebunden und findet sich wahrscheinlich in allen Veratrumarten. Daß das in Colchicum autumnale von Pelletier und Caventou aufgefundene Alkaloid kein Veratrin, wie diese Chemiker glaubten, sondern von Geiger und Hesse als ein eigenthümliches erkannt worden ist, haben wir bereits beim Artikel Colchicin erwähnt.

Darstellung. Das Veratrin wird nach Pelletier und Caventou auf die Weise dargestellt, daß man den Sabadillfamen erst durch Behandlung mit Aether vom Fett befreit und hierauf mit kochendem Alkohol erschöpft, die geistige Tinktur abdestillirt, das Extract in Wasser aufnimmt, die wässerige Lösung durch essigsaures Blei fällt, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit von Blei befreit und das Filtrat mit Magnesia kocht, den getrockneten Niederschlag mit Alkohol kocht und das Veratrin aus dieser geistigen Lösung durch Wasser niederschlägt, wobei es aber sehr unrein erhalten wird. Ein reineres Präparat wird nach Henry erhalten, wenn man die Sabadillfamen einige Male in gelinder

Wärme mit schwefelsäurehaltigem Alkohol behandelt, den ganzen Auszug mit überschüssigem Kalkpulver vermischt, den grünlichgelben Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrat den Alkohol durch Destillation entfernt, den wässerigen Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufnimmt, die Lösung mit thierischer Kohle entfärbt und aus dem Filtrat das Veratrin durch Ammoniak fällt; durch Lösen des Niederschlages in Alkohol und Verdampfen und durch Lösen des abgeschiedenen Veratrins in Aether, wobei gewöhnlich eine dunkelbraune, extraktartige Masse hinterbleibt, wird es gereinigt und aus der ätherischen Lösung entweder durch Destillation oder durch Gießen auf Wasser und freiwilliges Verdunsten isolirt dargestellt. Diese Methode ist mit einigen Abänderungen nach der von Couerbe gegebenen Vorschrift von der Pharm. univ. aufgenommen: man soll nämlich nach dieser die zerstoßenen Sabadillfamen dreimal mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausziehen und jedesmal pressen, den klaren Auszug mit gelöschtem Kalk im Ueberschuß versetzen, das Filtrat vom Weingeist befreien, den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufnehmen, die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit mit thierischer Kohle behandeln, das Filtrat durch Ammoniak zerlegen, den gewaschenen, aus phosphorsaurem Kalk und Veratrin bestehenden Niederschlag mit Alkohol auskochen, die geistige Lösung durch Destillation vom Alkohol befreien, das in Form eines gelben Harzes sich abscheidende Veratrin in verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme lösen und die schwefelsäure Lösung durch Ammoniak zerlegen. — Nach Vasmer werden 10 Pfund Sabadillfamen erst mit der hinreichenden Menge Wasser und 10 Unzen concentrirter Schwefelsäure, dann nochmals mit Wasser und 5 Unzen Schwefelsäure und zuletzt mit reinem Wasser ausgekocht und die Auszüge filtrirt; die ganze Flüssigkeit wird dann mit kohlensaurem Kali oder Natron gesättigt, zur Extractdicke verdunstet, das noch warme Extract in Alkohol aufgenommen und der Weingeist aus der filtrirten Auflösung abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die filtrirte Lösung so lange mit kohlensaurem Alkali vermischt, als ein Niederschlag entsteht, welcher nach dem Auswaschen durch wiederholtes Lösen in verdünnter Säure und Fällen durch kohlensaures Alkali gereinigt wird. — Nach Couerbe wird der Sabadillfamen zu einem Teig zerstoßen, dieser mit kochendem Alkohol erschöpft, der helle geistige Auszug abdestillirt, das Extract in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, die Flüssigkeit mit thierischer Kohle entfärbt und das Filtrat durch ein Alkali zerlegt, der ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung so lange mit Salpetersäure vermischt, als sich eine dunkle Masse abscheidet, diese durch Filtriren entfernt und das Filtrat durch Alkali gefällt; der nun reinere Niederschlag von Veratrin wird nach dem Auswaschen und Trocknen in absolutem Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Wasser ausgezogen, wodurch wirkliches Sabadillin und eine unbekannte basische Substanz gelöst werden und Veratrin zurückbleibt, welches nun zur Entfernung des unlöslichen Veratrinharzes in Aether aufgelöst und die ätherische Lösung verdunstet wird. Simon, welcher diese Methode sehr zweckmäßig fand, hält es für nothwendig, daß der Sabadillfamen erst von den Hüllen befreit werden müsse, durch deren Extraktion die Reinigung des Veratrins sehr erschwert wird; man soll sie durch ein geeignetes Sieb fallen lassen, die in den Hüllen zurückbleibenden Samenkerne durch Stoßen in einem eisernen Mörser mit einer hölzernen Pistille löstrennen

und durch Schwanken an der Luft alle Hüllentheile entfernen. Auch fand er es gut, die Fällung des Veratrin in einem zinnernen Kessel vorzunehmen und die stark alkalische Flüssigkeit bis zum Kochen zu erhitzen, wobei das Veratrin zusammenfließt und nach dem Erkalten eine harte harzartige Masse darstellt, welche nachher durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure u. s. w. gereinigt wird. — Nach Merck wird der Sabadillfamen wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Auszug bis zur Syrupsdicke verdampft und so lange mit Salzsäure vermischt, als ein Niederschlag entsteht, das Filtrat mit überschüssigem Aetzalkali gefällt, der gewaschene Niederschlag zu wiederholtem Malen mit Alkohol digerirt, die Lösung verdampft, der Rückstand in verdünnter Essigsäure aufgelöst und aus der Lösung durch Ammoniak das Veratrin abgetrieben, welches durch Aether weiter gereinigt wird. — Nach der Pharm. badens. wird der gestoßene Sabadillfamen in gelinder Wärme mit der hinreichenden Menge Alkohol extrahirt, der geistige Auszug durch Destillation im Wasserbad von der größten Menge Weingeist befreit und der noch flüssige Rückstand mit ausgekochten und getrockneten Sägespänen vermischt, so daß eine beinahe trockene Masse entsteht, welche in gelinder Wärme in der Trockenkammer vollkommen ausgetrocknet wird; sie wird zerrieben und zu wiederholten Malen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und ausgepreßt, die saure Lösung mit thierischer Kohle digerirt, das Filtrat mit kohlen-saurem Natron gesättigt, dann gehörig eingedampft und mit einem Ueberschuß von kohlen-saurem Natron zersezt, so daß die Flüssigkeit ganz damit gesättigt ist, dann das Ganze erhitzt, damit das ausgeschiedene Veratrin zusammenbackt, die harzartige Masse in Alkohol gelöst, die Lösung wieder mit thierischer Kohle digerirt, der Weingeist abdestillirt und die noch heiße Lösung nöthigen Falles zur Entfernung von Säure mit einigen Tropfen Kalilauge vermischt; das beim Erkalten sich abscheidende Veratrin wird so lange mit kochendem Wasser behandelt, als sich Sabadillin löst, der Rückstand in reiner verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung nöthigen Falles noch mit thierischer Kohle digerirt und das Filtrat durch kohlen-saures Natron zersezt, das abgeschiedene Veratrin aber ausgewaschen und an der Luft getrocknet. — Simon stellt aus der weißen Nieswurzel das Veratrin auf die Weise dar, daß das geistige Extrakt derselben mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die filtrirte Lösung durch kohlen-saures Natron gefällt, der Niederschlag mit thierischer Kohle digerirt und das Filtrat abgedampft, die sich bildende krystallinische Masse aber mehrere Male mit Weingeist angefeuchtet und ausgepreßt wird, wobei das Veratrin in Lösung übergeht, das Jervin (s. unten) zurückbleibt; die Lösung des Veratrin wird eingedampft und der trockene Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, wobei der letzte Antheil von Jervin als unlösliches Salz zurückbleibt, und die schwefelsaure Veratrinlösung durch Vermischen mit einem Alkali zersezt.

Eigenschaften. Das nach den älteren Methoden dargestellte Veratrin stellt ein weißes oder grünlich weißes seidenglänzendes, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver dar, welches aus seiner Lösung in Aether beim Verdunsten auf Wasser in glänzenden, durchsichtigen oder durchscheinenden Krystallen zurückbleibt; es ist zwar geruchlos, verursacht aber in der geringsten Menge in die Nase gebracht das heftigste und anhaltendste, mit Kopfweh und Uebelkeit begleitete Niesen, schmeckt brennend scharf, löst

sich nicht in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten, leicht in Alkohol und schwieriger in Aether; die Lösungen färben rothes Lackmuspapier blau und rothes Dahlienpapier grün. Das Veratrin schmilzt leicht in gelinder Wärme und wird in höherer Temperatur zersezt; von concentrirter Salpetersäure wird es hochroth und später gelb und von concentrirter Schwefelsäure erst gelb, dann blutroth und später violett gefärbt. — Liebig beschreibt in seiner Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie ein Veratrin, welches von Merck durch Verdunsten der geistigen Lösung in einem bedeckten Glase erhalten worden war, und wahrscheinlich als ganz reines Veratrin zu betrachten ist, folgender Maßen; vollkommen farblose, glasglänzende, beim Erwärmen undurchsichtig werdende, mehrere Linien lange, rhombische Säulen, welche sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit und in warmer verdünnter Essigsäure lösen, mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe Lösung geben, und in der Wärme zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzen, aber bei höherer Erhizung ohne Zeichen der Sublimation zersezt werden; die concentrirte salzsaure Auflösung giebt mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Anwendung. Das Veratrin wirkt sehr giftig und erregt schon in kleinen Gaben Erbrechen und Purgieren, in größeren Gaben als Gift tödtend ($\frac{1}{10}$ Gran wurde hinreichend gefunden, eine junge Kaze innerhalb 10 Minuten zu tödten): es wirkt in den kleinsten Gaben umstimmend und alterirend auf das Rückenmarksystem, das verlängerte Mark hinzugerechnet, und die daraus entspringenden Nerven, auf das die organischen Prozesse leitende Nervensystem und reizend auf die mit den sensitiven Nerven in Berührung kommenden Flächen des Nahrungskanals. Es wird innerlich, aber vorsichtig und nicht gern, zu $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ Gran in Pulvern, Pillen und Auflösungen, zweckmäßiger äußerlich in Salbenform (5 bis 20 Gran auf $\frac{1}{2}$ bis 1 Unze Fett) und endermatisch (von $\frac{1}{2}$ bis 2 Gran auf die durch das Vesikator wund gemachte Haut applicirt) gegen Nervenschmerzen, wenn die ursächlichen Momente des heftigen Schmerzes in rein functionellen Störungen zu suchen sind, gegen Lähmungen mit vorherrschendem Leiden des Empfindungsvermögens, gegen Rheumatismen und Gicht, vorzüglich wenn das Nervensystem oder einzelne Nervenzweige dabei vorzugsweise theilhaft sind und durch heftige Schmerzen in den afficirten Theilen ihr Leiden kund geben, gegen Nervenkrankheiten des organischen Nervensystems, gegen Wassersuchten und Herzkrankheiten angewendet. — In Frankreich ist unter dem Namen medicinisches Veratrin ein von Nighini eingeführtes Präparat als unreines Veratrin im Gebrauch und wird auf folgende Weise dargestellt: 4 Pfund Sabadill Samen werden mit 20 Pfund Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit abgeseigt, der Rückstand aber zerstoßen, so daß die eigentlichen, hirsegroßen Samenkörner zerquetscht werden, worauf man die teigige Masse mit 20 Pfund Wasser, dem $\frac{1}{2}$ Unze Weinstein säure zugesetzt ist, bis auf die Hälfte einkocht, die Flüssigkeit abgießt, den Rückstand auspreßt und diesen nochmals mit 20 Pfund Wasser, dem nur 2 Drachmen Weinstein säure zugesetzt sind, bis auf 6 Pfund einkocht und auspreßt; den gesammten sauren Auszug verdampft man nach dem Klären bis zur Syrupconsistenz, mischt dann den zuerst erhaltenen rein wässerigen Auszug hinzu, verdampft etwas und sezt unter fortwährendem Umrühren 1 Pfund concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzu, sammelt den nach Verlauf von 3 Tagen abgeseigten Niederschlag auf einem Filter, läßt ihn

laufen, verdampft die davon abgelaufene Flüssigkeit bis zur Syrupscoristenz, vermischt den Rückstand mit $\frac{1}{2}$ Pfund Ammoniak in kleinen Portionen und sammelt den schon nach 2 Tagen abgesetzten Niederschlag auf demselben Filter, wo sich der erste Niederschlag befindet, trocknet das Ganze in gelinder Wärme, vermischt es mit $\frac{1}{2}$ Unze gereinigter Thierkohle und digerirt es 3 Stunden lang mit Alkohol von 40°, worauf die halb erkaltete geistige Lösung in ein verschlossenes Glas filtrirt und der Rückstand nochmals mit 1 Pfund Alkohol digerirt und filtrirt wird; nach dem Erkalten des braunen Filtrats scheidet sich eine weiße pulverige Substanz ab; die überstehende Flüssigkeit wird klar in eine Retorte abgegossen und im Wasserbad ungefähr 30 Unzen Alkohol abdestillirt und der wässerige Rückstand zur Consistenz eines dicken Extractes abgedampft, welches nach dem Festwerden und Zerreiben ein bräunliches Pulver giebt und das fragliche Präparat darstellt. — Das Veratrin ist nach Couerbe der Formel $C_{34}H_{22}NO_6$ entsprechend zusammengesetzt.

Jervinum; Jervin, Barytin, von Simon neben dem Veratrin in der weißen Meßwurzel aufgefunden und durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Natron darzustellen, ist von Will elementarisch untersucht worden und stellt nach diesem eine weiße, krystallinische Substanz dar, welche sich fast gar nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst, beim Erhitzen zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt, bei $+130^{\circ} 6,88\%$ Wasser verliert, sich bei höherer Temperatur entzündet und mit ruhender Flamme verbrennt und sich besonders dadurch auszeichnet, mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure in Wasser und Säuren schwer lösliche Salze zu bilden, während das essigsaure Salz leicht löslich ist und die Lösung desselben sowohl durch die drei genannten Säuren als auch durch eine salzsaure Auflösung von Platinchlorid gefällt wird. — Das Jervin ist nach Will der Formel $C_{60}H_{15}N_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Sabadillium, Sabadillinum, Sabadillin, von Couerbe in den Sabadillsamen neben Veratrin aufgefunden und darzustellen durch Kochen des durch Alkali gefällten unreinen Veratrins mit Wasser, wo es beim Erkalten in schwarz röthlich gefärbten, sternförmig gruppirten, sechsseitigen Prismen auskrystallisirt und im gereinigten Zustand farblos ist; es löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser und in Alkohol, aus welchem es aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte, und ist in Aether unlöslich; die wässerige Lösung reagirt alkalisch und hat einen höchst scharfen Geschmack. Es schmilzt bei $+200^{\circ}$ zu einer harzähnlichen Masse und verliert dabei 9,5% an Wasser, wird in größere Hitze zerlegt, von concentrirter Schwefelsäure verkohlt, von Salpetersäure unter Bildung von Dralsäure zerlegt und durch Einwirkung von Chlor unter Salzsäurebildung in einen weißen zerreiblichen Körper verwandelt; es bildet mit verdünnten Säuren krystallisirbare Salze. Nach Simon ist aber dieses angeblich eigenthümliche Alkaloid nichts anders als eine Doppelverbindung von Harz und Natron mit Harz-Veratrin und aus seiner schwefelsauren Lösung könne man durch Ammoniak reines Veratrin scheiden. — Nach Couerbe soll das Sabadillin nach der Formel $C_{20}H_{12}NO_5$ zusammengesetzt sein.

4) Den Alkaloiden sich anreihende Stoffe.

Caffeum.

Coffeum, Caffeinum, Coffeinum; Caffein, Cossain, (Caffe-
base!). Pharm univ.

Geschichte und Vorkommen. In den Caffeebohnen wurde bereits im Anfang unseres Jahrhunderts von Chenevix ein eigenthümlicher Stoff nachgewiesen, der aber erst im Jahr 1820 von Runge und fast gleichzeitig von Pelletier und Caventou rein dargestellt wurde; genannte Chemiker hielten diesen Stoff, welcher Caffein u. s. w. benannt wurde, für eine vegetabilische Salzbase, wogegen aber später Pelletier selbst und Robiquet darzuthun suchten, daß er ein indifferentes Pflanzenstoff sei; mit der Untersuchung seiner Eigenschaften und der Ermittlung seiner Bestandtheile beschäftigten sich Pfaff, Wöhler und Liebig, Robiquet, Mulder und Herzog, aus deren Untersuchungen zum Theil hervorging, daß das Caffein zwar nicht im strengen Sinn ein Alkaloid sei, aber doch zu den basischen Pflanzenkörpern gerechnet werden müsse. In neuester Zeit wies Mulder, veranlaßt durch eine Bemerkung Berzelius über die Aehnlichkeit beider Stoffe, nach, daß das Caffein mit dem im Jahr 1826 von Dudry in den Theeblättern aufgefundenen und 1837 von Günther näher beschriebenen Thein identisch sei und fast gleichzeitig zeigte auch Berthelot und Deschastelos, daß das von Martius in der Guarana (s. Bd. 1. S. 692 und 693) aufgefundenene und von Trommsdorff dem Caryophyllin angereicherte Guarain in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung mit dem Caffein übereinstimme und merkwürdig ist es, daß ein und derselbe Stoff in drei verschiedenen Pflanzenkörpern vorkommt, die zur Darstellung diätetischer Getränke benutzt werden.

Darstellung. 1) Aus den Caffeebohnen. — Nach Pelletier und Caventou werden die nicht gerösteten, aber zerstampften Caffeebohnen mit Alkohol erschöpft und die geistigen Auszüge der Destillation unterworfen; den wässerigen Rückstand nimmt man in mehr Wasser auf, filtrirt und erhitzt den Auszug mit gebrannter Magnesia, wodurch der Farbstoff abgeschieden wird; dann filtrirt man die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, wäscht diesen vollkommen mit Wasser aus, dampft das ganze Filtrat in gelinder Wärme zur Extractdicke ab, zieht das Extract mit der hinreichenden Menge Alkohol aus, filtrirt die geistige Lösung durch gereinigte thierische Kohle und dampft zur Krystallisation ein. — Nach Robiquet macerirt man nur die gestoßenen ungerösteten Caffeebohnen 48 Stunden lang mit Wasser, filtrirt den gelblich braunen Auszug durch Leinwand, vermischt dann das Filtrat mit gebrannter Magnesia, wodurch die Flüssigkeit dunkelgrün wird, filtrirt wieder, dampft ein, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, destillirt die schwach grünliche Lösung ab und reinigt das abgeschiedene Caffein durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Weingeist und Behandeln der Lösung mit thierischer Kohle. — Nach Runge

und Garot übergießt man die ungerösteten, aber zerstoßenen Caffeebohnen zweimal mit kochendem Wasser, versetzt die hellen Auszüge so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioryd, bis kein Niederschlag mehr entsteht, sondert hierauf die Flüssigkeit von dem pistaziengrünen Niederschlag ab, befreit dieselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas vom überschüssig zugesetzten Blei, filtrirt und verdampft in einer Porcellanschale so weit, bis eine Probe auf einen kalten Körper gebracht, Krystalle absetzt, worauf man das Ganze erkalten läßt, das ziemlich farblose Caffein von der Mutterlauge trennt, diese zur weiteren Ausscheidung noch mehr verdampft, sämtliche Krystalle in kochendem Wasser löst und die Lösung durch Behandlung mit thierischer Kohle und nachheriges Verdampfen zur Krystallisation von Farbstoff und abhängender Essigsäure befreit. J. W. Döbereiner machte bei Befolgung dieser Methode die Beobachtung, daß das Caffein nur dann leicht krystallisire, wenn das syrupsdick wässerige Evaporat durch Auflösen in Alkohol von einem Theil Schleim, welcher die Krystallisation verhindert, befreit und die filtrirte geistige Lösung zur Krystallisation befördert wird. — Nach Liebig und Wöhler kocht man die Caffeebohnen wiederholt mit Wasser aus, fällt die Lösung mit essigsaurem Bleioryd und kocht die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit so lange mit Bleiorydhydrat, bis eine neue hinzugesetzte Portion desselben nicht mehr gelbbraun wird, worauf man filtrirt und erkalten läßt, die von den Krystallen abgegoßene Mutterlauge zur Abscheidung des weiteren Rückhaltes an Caffein concentrirt und abkühlen läßt, sämtliche Krystalle in kochendem Wasser löst, nochmals mit einer frischen Portion Bleiorydhydrat und mit gereinigter thierischer Kohle kocht und das Filtrat der Abkühlung überläßt; das hierbei und beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge erhaltene Caffein wird durch wiederholtes Lösen in kochendem Wasser und jedesmaliges starkes Auspressen zwischen Fließpapier endlich in blendend weißen Krystallen erhalten. In seiner Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie hat Liebig dieses Verfahren dahin abgeändert, daß der Auszug der Caffeebohnen nur erst mit etwas Bleizuckerlösung gefällt und dann so lange unter öfters erneuertem Zusatz von fein zertheilter Bleiglätte gekocht wird, als in einer filtrirten Probe durch Bleießig ein gelber Niederschlag entsteht; alsdann wird die von dem Unlöslichen kochend heiß abfiltrirte Flüssigkeit genau durch Schwefelsäure, die aber auch nicht im Ueberschuß hinzukommen darf, vom Blei getrennt und nach Entfernung des schwefelsauren Bleiorydes zur Krystallisation verdunstet, die erhaltenen Krystalle aber durch wiederholtes Lösen in kochendem Wasser gereinigt. Eine der Liebig-Wöhler'schen ähnliche Methode zur Darstellung des Caffeins ist von der Pharm. univ. aufgenommen worden; man soll nämlich die zerstoßenen Caffeebohnen mit der sechsfachen Gewichtsmenge Wasser eine Stunde lang kochen, den colirten Auszug mit Bleiorydhydrat kochen, bis er beinahe entfärbt ist, aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoffgas entfernen und das vom Schwefelblei getrennte Filtrat zur Krystallisation eindampfen, die beim Abkühlen abgesetzten Krystalle zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier stark auspressen, in kochendem Wasser lösen und unter Zusatz von etwas Bleiorydhydrat und gereinigter thierischer Kohle kochen, das Filtrat verdampfen und der Krystallisation überlassen, die erhaltenen Krystalle aber nöthigen Falles durch wiederholtes Lösen in kochendem Wasser und Krystallisiren reinigen. —

Robiquet und Boutron-Charlard empfehlen neuerdings, die Caffeebohnen vor der weiteren Bearbeitung leicht zu rösten, um die Hornsubstanz derselben unlöslich zu machen und sie leichter pulverisiren zu können, worauf man sie zweimal 20 Minuten lang mit dem vierfachen Gewicht kochendem Wasser behandelt, die freie Säure der Colatur durch etwas Nagnatron sättigt und die Flüssigkeit dann durch Gallustinktur fällt, den käsigen und sich nur bei vollkommener Neutralisation gut absetzenden Niederschlag abtröpfeln läßt, ihn mit Aetzkalk zusammen reibt und einige Male mit Weingeist auskocht, die geistigen Lösungen abdestillirt und die beim Erkalten sich auscheidenden grünlichen Krystalle durch Umkrystallisiren reinigt. — Nach Zenneck erhält man das Caffein am einfachsten, wenn man die gepulverten Caffeebohnen oder das eingetrocknete wässerige, geistige oder essigsaure Extrakt mit Glaspulver vermengt zwischen zwei Uhrgläsern im Sandbad erhitzt, wo es sich an dem oberen Glas als krystallinisches, zum Theil mit Zersetzungprodukten verunreinigtes Sublimat ersezt. Obgleich diese Methode nicht praktisch ist, so kann sie doch zur annähernden Bestimmung des Gehalts an Caffein benutzt werden.

2) Aus den Theeblättern. Die ursprüngliche Methode Dubry's zur Darstellung des Theins besteht darin, daß man die Theeblätter mit einer Kochsalzlösung auszieht, die Lösung in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol auszieht, die geistige Lösung abdestillirt, den Rückstand mit Wasser und Magnesia kochend behandelt und das Filtrat zur Krystallisation befördert. Günther zieht das wässerige Extrakt der Theeblätter mit Alkohol aus, behandelt den vom Weingeist durch Destillation geschiedenen Auszug mit Wasser und Magnesia, verdampft das Ganze, zieht mit Alkohol aus, befördert zur Krystallisation, löst die Krystalle in Wasser, fällt die Lösung durch Bleizucker, entfernt aus der Flüssigkeit das Blei, verdampft das Filtrat und reinigt das Thein durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist. — Nach Herzog soll man den gepulverten Thee bei 78—85° mit der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol digeriren, auspressen und noch dreimal auf gleiche Weise behandeln, die geistigen Auszüge mit Bleiessig fällen, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelsäure oder besser durch Schwefelwasserstoff entfernen, dann bis auf $\frac{1}{4}$ abdestilliren, den sauren Rückstand mit Aetzkali neutralisiren, dann weiter verdampfen und die Flüssigkeit der Krystallisation überlassen, das abgeschiedene Thein aber durch Lösen in Weingeist, Waschen mit Weingeist und Pressen zwischen Fließpapier reinigen. — Jobst kocht die Theeblätter mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleiessig, entfernt das überschüssige Blei durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff, verdampft und reinigt das abgeschiedene Thein durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, Alkohol oder Aether. — Mulder behandelt den Thee oder, noch billiger, den Theestaub mit Wasser unter Zusatz von gebrannter Magnesia (Kalk oder Bleioryd) in der Siedhize, verdampft den filtrirten Auszug zur Trockne und zieht aus dem Rückstand durch warmen Aether das Thein, welches beim Verdunsten des Aethers rein zurückbleibt.

3) Aus Guarana. Aus diesem Stoff wird das Guarain nach Mulder ganz auf dieselbe Weise wie das Thein erhalten; Martius vermengte das Guarana mit $\frac{1}{2}$ Kalkhydrat, zog das Gemenge mit Alkohol aus, destillirte die Lösung ab, entfernte das abgeschiedene fette Del, ver-

dunstete den wässerigen Rückstand zur Trockene und unterwarf die trockene Masse der Sublimation in gelinder Wärme.

Eigenschaften. Diese drei Substanzen haben, wie schon erwähnt, gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften. Sie krystallisiren in sehr feinen Nadeln, die sich von einer glänzend weißen Seide kaum unterscheiden lassen und 8% Krystallwasser enthalten, welches sie bei $+100^{\circ}$ verlieren und dabei matt, glanzlos und leicht zerreiblich werden; sie sind luftbeständig, geruchlos, haben einen schwach bitteren Geschmack und lösen sich sehr leicht in heißem Wasser, in 93 Theilen Wasser von 15° , in 158 Theilen Alkohol und 298 Theilen Aether, die bei $+120^{\circ}$ getrockneten Krystalle aber in 98 Thl. kaltem Wasser, 98 Thl. Alkohol und 194 Theilen Aether; die heiß bereitete wässerige Lösung, sowohl der getrockneten, als nicht getrockneten Krystalle erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei von feinen Nadeln; die Lösung in Wasser wird nur durch Galläpfelaufguss, sonst aber durch kein Reagens gefällt; die ätherische Lösung giebt beim Verdunsten wasserfreie Krystalle. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei $177,8^{\circ}$ und verflüchtigen sich bei $+384,7^{\circ}$ ohne Veränderung, lassen sich mit gewöhnlicher Salpetersäure ohne Veränderung kochen und eindampfen, werden durch erwärmte concentrirte Schwefelsäure zerstört und zersetzen sich beim anhaltenden Kochen mit Barytwasser unter Bildung von Ammoniak und cyansaurem und ameisensaurem Baryt. Beim Lösen bis zur Sättigung in concentrirter Salzsäure oder mäßig verdünnter Schwefelsäure bilden sich wasserfreie salzsaure oder schwefelsaure Salze in regelmäßigen großen Krystallen und es ist daher diese Substanz zu den basischen Körpern zu rechnen, obgleich sie selbst nicht alkalisch reagirt. — Das Caffein, Thein und Guarantin sind nach der Formel $C_8H_{10}N_2O_2$ zusammengesetzt.

Anwendung. Das Caffein, wie die beiden übrigen Stoffe sind zwar noch nicht im reinen Zustand als Heilmittel eingeführt, sondern immer nur im Aufguss angewendet worden, verdienen aber die Aufmerksamkeit der Aerzte im hohen Grade, besonders das Caffein, dem man reizende, fieberwidrige und stärkende Eigenschaften zuschreibt und von J. W. Döbereiner als das wirksamste Mittel gegen die Zuckerharnruhr erkannt wurde.

Theobrominum, Theobromin, von Woskresensky in den Cacaobohnen (von Theobroma Cacao) entdeckt, wird erhalten, wenn man die gepulverten Bohnen mit heißem Wasser extrahirt, den klaren Auszug mit essigsaurem Blei fällt, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit verdampft, den Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt und das beim Erkalten und Verdunsten sich ausscheidende Theobromin durch wiederholtes Lösen in kochendem Alkohol u. s. w. reinigt. Es stellt ein weißes, krystallinisches Pulver dar, hat einen schwach bitteren Geschmack, löst sich wenig in kochendem Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether, geht mit Gerbstoff eine lösliche Verbindung ein, wird in der wässerigen Lösung durch Quecksilberchlorid weiß gefällt, verliert bei 100° nur 0,8%, zerfällt erst über 250° , wo sich ein krystallinisches Sublimat bildet, und wird durch Säuren und Alkalien nicht zerlegt. Dieser Körper, der im Ganzen viel ähnliches mit dem Caffein u. s. w. zeigt, zeichnet sich noch dadurch aus, daß er nach des Entdeckers Analyse bis jetzt als die stick-

stoffreichste vegetabilische Verbindung betrachtet werden muß, denn es ist nach dem Entdecker der Formel C, H, N, O_2 zusammengesetzt.

Piperium.

Piperinum; Piperin. Pharm. badens. et univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Piperin wurde im Jahr 1820 von Derstedt in den schwarzen und weißen Pfefferkörnern und in dem langen Pfeffer aufgefunden und von diesem als ein wirkliches Alkaloid betrachtet. Lucä konnte im Jahr 1822 weder ein Alkaloid noch überhaupt eine krystallinische Substanz aus den weißen Pfefferkörnern erhalten, doch bestätigte bald darauf Pelletier die Angabe Derstedt's, konnte aber keine alkalischen Eigenschaften des Piperins auffinden. Es wurde von Henry und Plisson, Liebig und später von Regnault elementarisch untersucht und von Will und Barrentrapp nachgewiesen, daß es eine schwache organische Basis sei, indem es zwar nicht alkalisch reagire, aber doch mit Salzsäure eine salzartige Verbindung bilde.

Darstellung. Derstedt erhielt das Piperin aus den schwarzen Pfefferkörnern auf die Weise, daß er dieselben mit heißem Alkohol erschöpfte, den geistigen Auszug mit Wasser und Salzsäure vermischte, den Weingeist abdestillirte und den Rückstand durch ein Alkali fällte. Pelletier, welcher auf diese Weise kein Piperin erhalten konnte, zog die schwarzen oder weißen Pfefferkörner mit Alkohol aus, verdampfte den Weingeist, kochte das Extrakt mit Wasser aus, behandelte den unlöslichen Theil mit Alkohol und ließ (nach Henkenius nach vorheriger Behandlung mit thierischer Kohle) krystallisiren, wobei jedoch so wie auch nach dem von Pfeil gegebenen, dem Derstedt'schen analogen Verfahren kein reines Piperin erhalten wird. — Das beste Verfahren zur Darstellung des reinen Piperins ist von Poutei angegeben; man soll nämlich die weißen Pfefferkörner mit Alkohol ausziehen, den Weingeist abdestilliren, das zurückbleibende Extrakt zur Lösung des Harzes mit verdünnter Kalilauge ausziehen, das zurückbleibende unreine Piperin mit Wasser auswachen, den Rückstand in Alkohol von derselben Stärke lösen, die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen und das sich ausscheidende Piperin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Die Pharm. badens. und univ. haben diese Methode aufgenommen, nach ersterer soll aber der geistige Auszug des mit Kalilauge und Wasser behandelten geistigen Extractes noch mit thierischer Kohle gekocht werden. Clemson, welcher annimmt, daß das Piperin durch die Behandlung mit Kalilauge zersetzt werde, behandelt das geistige Extrakt der Pfefferkörner mit kaltem Alkohol, versetzt die Lösung mit etwas Kalk, verdampft das Filtrat zur Krystallisation und reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit thierischer Kohle. Nach Vogel kann man das unreine Piperin auch durch Behandlung mit Aether reinigen.

Eigenschaften. Das reine Piperin bildet beim langsamen Verdunsten seiner geistigen Lösung weiße, durchsichtige, schief abgestumpfte vierseitige Prismen, beim raschen Verdampfen zarte, lockere, zusam-

menhängende Nadeln, welche weder sauer noch alkalisch reagiren, luftbeständig sind und weder Geruch noch Geschmack haben. Nach den älteren Methoden dargestellt, ist es gewöhnlich gelblich und hat einen pfefferartigen Geruch und schwach pfefferartigen Geschmack. Es löst sich gar nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol, besonders in kochendem, und in 100 Theilen Aether, etwas in fetten und flüchtigen Oelen; die Auflösungen schmecken sehr scharf, pfefferartig und die geistige Lösung wird durch Wasser gefällt. Es schmilzt bei $+ 100^{\circ}$, ist nicht flüchtig und giebt bei der trockenen Destillation ammoniakalische Produkte, wird von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblutrother Farbe gelöst, durch Wasser aber wieder niedergeschlagen, von Salpetersäure rothgelb gefärbt und beim Erhitzen in Oxalsäure und Kohlenstoffsäure verwandelt und löst sich in concentrirter warmer Salzsäure und in Essigsäure, beim Verdampfen entweicht jedoch die Säure vollständig; in alkalischen Flüssigkeiten ist es unlöslich. In trockenem salzsaurem Gase nimmt das Piperin an Gewicht zu und wird gelb; die Verbindung ist schmelzbar, krystallinisch, und in Alkohol löslich und giebt mit Platinchlorid vermischt, beim Verdampfen eine orangegelbe, in kleinen Warzen krystallinische Doppelverbindung; das salzsaure Piperin zerfällt beim Lösen in Wasser.

— Das Piperin ist nach der Untersuchung von

Henry und Plisson = $C_{40} H_{24} NO_8$,

Liebig " " = $C_{30} H_{20} NO_8$ und

Regnault " " = $C_{34} H_{19} NO_7$ zusammengesetzt.

Anwendung. Das Piperin wirkt reizend und überwidrig und wird innerlich granweise bei schwer zu bekämpfenden Wechselfiebern während der Fieberlosigkeit gegeben.

Ureum.

+

Chemische Bezeichnung Ur.

Urea, Nephrium; Harnstoff. Pharm. univ.

Geschichte, Vorkommen und Bildung. Der Harnstoff wurde aus dem Harn zuerst von Rouelle im Jahr 1775 im unreinen Zustand dargestellt und Extractum saponaceum Urinae genannt; die wirklichen Entdecker sind aber Fourcroy und Vanquelin, doch sind in neuerer Zeit Zweifel erhoben worden, ob derselbe wirklich präexistire, indem Morin annimmt, daß sein Radikal, das Urit, im Harn mit Chlor oder Salzsäure verbunden sei und erst durch die Einwirkung der Salpetersäure in Harnstoff verwandelt werde, während Gay und Henry annehmen, daß der fertig gebildete Harnstoff im Harn mit Milchsäure verbunden sei; elementarisch wurde er von Prout untersucht. Schon im Jahr 1819 sprach J. W. Döbereiner die Vermuthung aus, daß sich der Harnstoff wohl künstlich erzeugen lassen könnte und Wöhler wies dieses im Jahr 1828 wirklich nach, indem er darthat, daß sich bei der Einwirkung von cyansaurem Silberoxyd auf Salmiak oder von cyansaurem Bleioxyd auf Ammoniak nicht cyansaures Ammoniumoxyd, sondern Harnstoff bilde; später wies man nach, daß sich der Harnstoff auch bei der Selbstentmischung des in Wasser gelösten Cyangases, beim Verdampfen

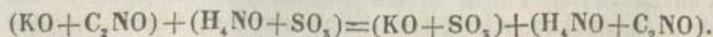
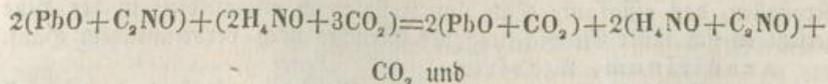
des cyansauren Ammoniumoxydlösung, bei der trockenen Destillation der Harnsäure und bei Einwirkung von Salpetersäure auf diese Säure bilde. Ueber seine chemische Constitution s. m. Bd. 2.

Darstellung. Man erhält den Harnstoff nach Wöhler aus dem Harn auf die Weise, daß man ihn im frisch gelassenen Zustand in gelinder, nie bis zum Sieden gesteigerter Temperatur verdampft, kleine Proben der concentrirten und völlig kalt gewordenen Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit concentrirter Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht vermischt und, wenn sie damit zu einem dicken krystallinischen Brei gerinnt, das Verdampfen des Harns unterbricht, die rückständige Flüssigkeit erkalten läßt und nun mit Vermeidung aller Erwärmung (indem in der Wärme aus den in dem Harn enthaltenen Chloriden durch die Salpetersäure Chlor entwickelt und salpetrige Säure gebildet wird, welche beide Stoffe schnell zerstörend auf den Harnstoff wirken) den Rückstand mit seinem gleichen Volumen Salpetersäure vermischt, wobei sich unreiner salpetersaurer Harnstoff bildet und abscheidet, welcher mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, so stark wie möglich ausgepreßt und am besten auf einem Ziegelstein ausgebreitet und getrocknet, dann in Wasser aufgelöst, die Lösung durch frisch ausgeglühte Holzkohle entfärbt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet wird; die farblosen Krystalle des salpetersauren Harnstoffes löst man in Wasser, versetzt die Auflösung so lange mit kohlensaurem Baryt, bis sie vollkommen neutral geworden ist und dampft das Filtrat ab, wobei zuerst salpetersaurer Baryt und später hiermit verunreinigten Harnstoff auskrystallisirt; dieser letzterer wird in kaltem Alkohol aufgelöst, wobei der salpetersaure Baryt zurückbleibt und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet, wobei der Harnstoff auskrystallisirt. — Um der zerstörenden Wirkung der Salpetersäure vorzubeugen, vermischt Berzelius den concentrirten Harn mit einer kochend gesättigten Auflösung von Dralsäure in Wasser, wäscht den schwer löslichen oralsäuren Harnstoff mit kaltem Wasser, löst ihn dann in kochendem Wasser, entfärbt die Lösung durch Kohle und digerirt das Filtrat mit kohlensaurem Kalk, wobei sich oralsaurer Kalk abscheidet und der reine Harnstoff in Auflösung bleibt; die filtrirte Auflösung wird dann zur Krystallisation befördert. Das von Fourcroy und Vauquelin angewandte Verfahren zur Darstellung des Harnstoffes besteht darin, den frisch gelassenen menschlichen Harn bis zur Syrupconsistenz zu verdampfen, den Rückstand nach dem Erkalten mit einem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,22 bis 1,33 spec. Gewicht zu vermischen, die Mischung mit Eis zu umgeben, die entstandenen Krystalle mit eiskaltem Wasser abzuwaschen, dann zwischen Fließpapier auszupressen, dann in Wasser zu lösen, die freie Salpetersäure durch etwas kohlensaures Kali zu sättigen, die Lösung in gelinder Wärme zur Trockene zu verdunsten, den Rückstand in Alkohol von 40° B. zu lösen, die vom Salpeter abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation zu verdunsten, den krystallinisch ausgeschiedenen salpetersauren Harnstoff in Wasser zu lösen, die Lösung mit thierischer Kohle, die nicht von den Kalksalzen befreit worden ist, zu behandeln, das Filtrat mit kohlensaurem Kali zu sättigen, die Flüssigkeit zur Krystallisation zu verdunsten und die Krystalle durch Auflösen in absolutem Alkohol und Umkrystallisiren zu reinigen. Man kann auch den zur Syrupsdicke verdampften Harn mit basisch essigsaurem Blei vermischen, wodurch die in dem Harn enthaltenen Säuren und der größte Theil der färbenden Ma-

terie niedergeschlagen wird, das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, wodurch das sich ausscheidende Blei die letzten Antheile der färbenden Materie mit niedergerissen werden, das Filtrat zur Syrupsdicke verdampfen, den Rückstand kalt mit Salpetersäure vermischen, wodurch der essigsaure Harnstoff in salpetersauren Harnstoff verwandelt wird, und diesen auf eine der oben angegebenen Weisen reinigen.

Künstlich stellt man den Harnstoff nach J. W. Döbereiner auf die Weise dar, daß man 292 Theile trocknes cyansaures Bleioryd (erhalten durch Fällung eines neutralen löslichen Bleisalzes mit cyansaurem Kali, dessen Bereitung in der von der Pharm. univ. angegebenen, unten angeführten Methode zur Darstellung des Harnstoffes gelehrt wird) mit einer Auflösung von 118 Thl. gewöhnlichem kohlensaurem Ammoniak 24 Stunden lang digerirt, dann die Flüssigkeit abfiltrirt, sie nöthigen Falles durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas vom vorhandenen Blei befreit und dann zur Krystallisation verdampft, wo der gebildete Harnstoff sich rein ausscheidet. — Nach der Pharm. univ. soll man sich das cyansaure Kali zur Darstellung des Harnstoffes auf die Weise bereiten, daß man 28 Theile zuvor durch Erwärmen in einem eisernen Kessel vollkommen entwässertes Blutlaugensalz mit 14 Theilen feingepulvertem Braunstein vermengt und das Gemenge in einer flachen eisernen Schale oder einem Stück Blech unter beständigem Umrühren bei der Rothglüh Hitze röstet, nach dem Erkalten pulvert und das Pulver mit kaltem Wasser auswäscht; es stellt die Auflösung des gebildeten cyansauren Kali dar (besser ist es, die geröstete Masse feingepulvert mit Alkohol von 80% kochend auszuziehen und aus der Mutterlauge den Rest des beim Erkalten sich ausscheidenden cyansauren Kalis durch Verdunstung zu gewinnen). Den ersten wässerigen concentrirten Auszug des cyansauren Kali setzt man bei Seite und löst in dem Waschwasser bei gewöhnlicher Temperatur 2½ Theil krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak, setzt dann die ersten concentrirten Auflösungen des cyansauren Kali zu, erhitzt hierauf das Gemische in gelinder Wärme bis zum Aufkochen und dampft so weit ein, daß sich das gebildete schwefelsaure Kali zum größten Theil krystallinisch ausscheidet und sich durch Abgießen von der Flüssigkeit entfernen läßt; diese wird dann im Wasserbad fast bis zur Trockene verdunstet und der Rückstand solange mit Alkohol kochend behandelt, als dieser etwas löst; beim Verdampfen oder Abdestilliren krystallisirt reiner Harnstoff heraus.

Erklärung. Die Gewinnung des Harnstoffes aus dem Harn erklärt sich aus der Darstellungsweise. Die Bildung des Harnstoffes beruht darauf, daß sich in den angegebenen Processen cyansaures Ammoniak bildet, wie nachstehende Formeln versinnlichen:



Der Harnstoff ist aber so zusammengesetzt, daß er der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ entspricht, die sich wieder in $\text{H}_4\text{NO} + \text{C}_2\text{NO}$ zergliedern läßt oder cyansaures Ammoniak darstellt; dieses geht aber im Moment seiner Entstehung in Harnstoff über, ohne dabei etwas aufzunehmen oder zu verlieren.

Eigenschaften. Der reine Harnstoff krystallisirt in farblos durchsichtigen, vierseitigen, plattgedrückten Säulen, ist luftbeständig, zerfließt an feuchter Luft, ist von 1,35 spec. Gewicht, reagirt weder sauer noch basisch, ist geruchlos, hat einen kühlenden, salpeterähnlichen, reizend bitterlichen Geschmack und löst sich in seinem gleichen Gewicht kaltem und in jedem Verhältniß in kochendem Wasser, und in 4 bis 5 Theilen kaltem und 2 Theilen heißem Weingeist; seine concentrirte wässrige Lösung ist syrupartig, läßt sich ohne Zersetzung kochen und längere Zeit unzersezt aufbewahren, verändert sich aber im verdünnten Zustande unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak rasch und noch rascher, wenn sie mit thierischen Stoffen vermengt ist, weshalb auch der Harn so schnell in Fäulniß übergeht. Der Harnstoff schmilzt bei $+ 120^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit und verwandelt sich in höherer Temperatur in Ammoniak, cyansaures Ammoniak und trockene, feste Cyansäure; Alkalien entwickeln aus ihm bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak (Unterschied von Ammoniaksalzen), verwandeln ihn aber beim Schmelzen unter Aufnahme von Wasser in kohlensaures Ammoniak, was auch concentrirte Schwefelsäure in der Wärme bedingt. Er verbindet sich mit vielen Säuren ohne Zersetzung zu krystallinischen salzartigen Verbindungen; in seiner Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd abgedampft, bildet sich cyansaures Silberoxyd und salpetersaures Ammoniak und bei der Digestion mit essigsaurem Bleioxyd kohlensaures Bleioxyd und essigsaures Ammoniak. Durch salpetrige Säure wird er augenblicklich in Stickgas und Kohlenensäuregas und durch Chlor in Stickgas, Salzsäure und Kohlenensäure zerlegt.

Anwendung. Man hat den Harnstoff gegen Harnkrankheiten und Wassersuchten vorgeschlagen; es scheint jedoch, daß er hierbei nicht die Wirkungen geäußert hat, die man sich von ihm versprach.

5) Minder wichtige oder zweifelhafte Alkaloide.

Apyrinum, Apyrin.

Von Bizio in den Kernen von *Cocos lapidea* aufgefunden; es wird erhalten, wenn man die Kerne mit salzsäurehaltigem Wasser auskocht, die filtrirte Lösung mit Ammoniak fällt und den Niederschlag auswäscht und trocknet. Es ist ein weißes, stärkeartiges Pulver, welches geruchlos ist, anfangs gar nicht, hintennach etwas stechend schmeckt, schwerer als Wasser ist, sich in 600 Theilen kaltem Wasser zu einer alkalisch reagirenden, beim Erhitzen sich trübenden Flüssigkeit und in verdünnten Säuren löst, welche Lösungen im concentrirten Zustand ebenfalls beim Erhitzen sich trüben und das weinsteinsaure Salz in kleinen tetraëdrischen Krystallen, das essigsaure Salz nur krystallinisch ausscheiden; in der Hitze zersezt es sich unter Entwicklung des Geruches nach verbrennendem Hanf.

Azadirinum, Azadirin.

Von Biddington in *Melea Azadirachta* aufgefunden und soll alkalisch reagiren und mit Schwefelsäure ein Salz bilden, welches wie das schwefelsaure Chinin fieberwidrig wirken soll.

Bebeerinum, Bebeerin.

Von Rodie in der Rinde eines von den Einwohnern des brittischen Guyana's *Bobeeru* genannten Baumes aufgefunden; es soll in seinen

Eigenschaften und Wirkungen dem Chinin sehr nahe stehen, aber etwas verschiedene Salze bilden.

In der neuesten Zeit ist die Rinde dieses Baumes, welcher von Lindley zu dem Genus *Ocotea*, von Schönburg zu dem Genus *Persea* gerechnet wird, von Douglas MacLagan untersucht und in ihr außer einer eigenthümlichen Säure, der Bebeerinsäure, welche weiß, krystallinisch, sehr hygroskopisch und bei 200° flüchtig ist und mit Alkalien leicht lösliche, mit den erdigen Alkalien schwerlösliche und mit Bleioryd selbst in siedendem Wasser nur sehr wenig lösliche Salze bildet, zwei besondere Alkaloide aufgefunden worden, welche er Bebeerin und Sipeerin (von Sipeeri, wie von den holländischen Ansiedlern in Demerara der Baum genannt wird). Man zieht beide Alkaloide auf die Weise aus der Rinde, daß man diese mit schwefelsaurem Wasser erschöpft und den Auszug concentrirt, wo sich beim Erkalten eine getöseartige Substanz nebst Gyps absetzt; die filtrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak gefällt, der ausgewaschene und getrocknete fast schwarze Niederschlag in Wasser vertheilt, die Mischung mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit thierischer Kohle gekocht, das hellgelbe Filtrat mit Ammoniak gefällt, der fast weiße und selbst beim Trocknen diese Farbe behaltende Niederschlag in Alkohol gelöst, die filtrirte geistige Lösung zur Trodne verdunstet, wobei ein Gemenge der beiden Alkaloide als eine harzartige, stellenweis hellgelb und braungefärbte Masse zurückbleibt, welches durch einfache Behandlung mit Aether, in welchem das Bebeerin löslich, das Sipeerin aber unlöslich ist, getrennt wird. Auf gleiche Weise kann man auch den Samen des Bebeerbaumes auf diese Alkaloide benutzen, nur muß wegen seines Stärkmehlgehaltes die Extraktion kalt und lange genug unternommen werden.

Das Bebeerin hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ein alkalisches Harz, welches selbst nach dem Wiederauflösen in Weingeist und Behandeln mit thierischer Kohle nur als ein amorphes, canariengelbes Pulver oder in gelben, durchsichtigen Schichten erhalten wird, aber nicht krystallinisch dargestellt werden konnte; es hat einen starken und anhaltend bitteren, etwas harzartigen Geschmack und riecht auch so, wenn es in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst wird; es löset sich in 6650 Theilen kaltem und 1766 Theilen kochendem Wasser, viel leichter in Weingeist, in 5 Theilen absolutem Alkohol und in 13 Theilen Aether; die geistige Lösung reagirt stark alkalisch; es bildet mit Essigsäure, Schwefelsäure und Salzsäure in gelben, glänzenden, durchsichtigen Schuppen sich ausscheidende Salze; die schwefelsaure Lösung läßt bei Zusatz von Salpetersäure das Bebeerin im veränderten Zustand fallen und beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es unter Entwicklung salpetriger Säure in eine gelbe, pulverige, der Kohlenstoffsaure gleichende Substanz verwandelt.

Das Sipeerin, welches beim Lösen in Aether zurückbleibt, bildet nach dem Auflösen in Alkohol, Behandeln mit thierischer Kohle und vorsichtigem Verdunsten rothbraune, glänzende Schuppen ohne irgend ein Zeichen von Krystallisation, reagirt alkalisch, löset sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und absolutem Alkohol, nicht in Aether, neutralisirt die Säuren und bildet mit ihnen in dünnen, glänzenden, olivenbraunen Schuppen sich darstellende Salze.

Wie schon oben erwähnt, fand Rodie, daß das Bebeerin ein

äußerst wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber sei, was von MacLagan und Watt vollkommen bestätigt worden ist. MacLagan empfiehlt daher, die gemischten schwefelsauren Salze beider Alkaloide, statt des schwefelsauren Chinins anzuwenden, da sie vielleicht um die Hälfte billiger darzustellen sind, als dieses; auch bemerkt er noch, daß die in England unter dem Namen „Warburgs vegetable fever drops“ als Geheimmittel ausgebotene Tinktur ein Präparat des Bebeerbaumes und wahrscheinlich seiner Samen sei, da er außer vielem gelbem Farbstoff u. s. w. auch Bebeerin, aber nur in geringer Menge darin fand. Da der Bebeerbaum wegen seines geschätzten Holzes häufig gefällt, die Rinde, in welcher die größte Menge Alkaloid enthalten ist, aber nicht beachtet wird, so könnte diese als eine sehr billige Droge zur Bereitung dieser Alkaloide und diese gegen die intermittirenden Fieber verwendet werden.

Berberinum, Berberin, Berberingelb.

Von Brandes im unreinen, von Buchner, Vater und Sohn, rein dargestellt und elementarisch und von Buchner und Herberger nach seinen Eigenschaften untersucht. Man digerirt die Wurzelrinde des Sauerdorns, *Berberis vulgaris*, nach dem Uebergießen mit kochendem Wasser einige Male mehrere Stunden lang, verdampft die bei gelinder Wärme durchgezogenen Auszüge bis zur Consistenz eines dünnen Extractes, zieht den Rückstand zu wiederholten Malen mit warmem Alkohol von 82% aus, gießt die braungefärbten Lösungen von dem Extracte ab, destillirt den größten Theil des Weingeistes ab, preßt die aus der concentrirten Lösung nach 24 Stunden angeschlossenen Krystalle mit kaltem Wasser aus und löst sie in kochendem Wasser, bei dessen Erkalten das Berberin auskrystallisirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren, aus Alkohol gereinigt wird. — Es stellt entweder ein sehr lockeres, aus feinen seidenartig glänzenden Nadeln bestehendes lebhaft hellgelbes Pulver dar oder bildet beim Erkalten der kochend heiß gesättigten wässerigen oder weingeistigen Lösung strahlenförmig zusammengesetzte Prismen, ist geruchlos und von rein bitterem Geschmack; es löst sich wenig in kaltem, in jedem Verhältniß in kochendem Wasser und Alkohol, etwas in Terpentinöl, Lavendelöl und den fetten Oelen, gar nicht in Aether, Schwefelalkohol, Steinöl und Steinkohlentheeröl. Es bildet sowohl mit Säuren, als auch mit basischen Körpern wirkliche Verbindungen und fällt in seiner wässerigen Auflösung Kaliumbromid, Jodid und Schwefelcyanid hellgelb, reines Cyanid rothgelb, Eisenkaliumcyanür gelbgrün und Schwefelkalium gelbbraun.

— Das Berberin ist nach Buchner, Vater und Sohn, nach der Formel $C_{25}H_{18}NO_{12}$ zusammengesetzt.

Buxinum, Buxin.

Von Fauré in der Rinde des Buchsbaums, *Buxus sempervivus*, entdeckt, welche mit Alkohol extrahirt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasser extrahirt, die wässerige Lösung mit Magnesia gekocht, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und der Alkohol abdestillirt wird; aber selbst durch wiederholte Behandlung mit thierischer Kohle konnte der eigenthümliche Stoff nicht vollkommen entfärbt werden. Das Buxin reagirt alkalisch, erregt Niesen, schmeckt bitter, ist unlöslich in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich und sättigt die Säuren vollständig; diese Lösungen schmecken bitter und werden durch Alkalien weiß und gelatinös gefällt.

Capsicinum, Capsicin.

Ist nach Braconnot in der Samenhülle des spanischen Pfeffers, *Capsicum annuum*, enthalten, welche mit Alkohol ausgezogen, der Weingeist abgezogen, das sich dabei abscheidende stark gefärbte Wachs abgeschieden, das Filtrat zur Extraktstärke abgedampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen wird, bei dessen Verdunsten das Capsicin als eine weiche, harzartige, gelbe oder rothbraune, anfangs balsamisch, später unerträglich bitter schmeckende Masse zurückbleibt, die an der Luft erhärtet, beim Erwärmen, selbst in großer Vertheilung, zum Husten und Niesen reizenden Dampf ausgiebt, in Wasser und Essig etwas löslich ist, sich leicht in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Kalilauge löst, mit Baryt eine unlösliche Verbindung bildet und von Chlor gebleicht wird. Diese Substanz scheint demnach sich mehr den Harzen anzureihen, während das von Witting dargestellte Capsicin von diesem als eine pulverige, krystallisirbare, luftbeständige, nicht in kaltem Wasser und Aether, wenig in heißem Wasser und in Alkohol lösliche, mit Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirbare, in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche und aus der wässrigen Lösung durch Alkalien fällbare Salze bildende Substanz beschrieben wird, die demnach zu den Alkaloiden zu rechnen ist.

Carapinum, Carapin.

Diese Substanz wird gleichzeitig von Boullay in dem Oele und von Petroz und Robinet in der Rinde von *Carapus guianensis* gefunden und ist in diesen mit einer nicht näher untersuchten Säure zu einem sauren Salze verbunden; es wird durch Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgezogen und durch Abdestillation des Weingeistes, Behandeln des wässrigen Rückstandes mit Magnesia, Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol und Verdampfung des Weingeistes isolirt. Es ist perlfarben weiß, nicht krystallisirbar, reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, bildet mit Essigsäure und Salzsäure krystallinische Salze, deren Lösungen durch Gallusauszug und oralsaures Ammoniak gefällt werden, und wird in der Hitze unter Verbreitung widerlich riechender Dämpfe zerseht.

Castinum, Castin.

Von Landerer in den Samen von *Vitex agnus Castus* aufgefunden, aus welchen es durch verdünnte Salzsäure ausgezogen und durch Fällen mit Ammoniak oder Magnesia, Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol, Behandeln der geistigen Lösung mit thierischer Kohle und Verdampfen des Filtrates abgeschieden wird. Oder der rein weingeistige Auszug der Samen wird verdampft, das sich in sauer reagirenden Tropfen abscheidende Oel abgenommen und die Flüssigkeit weiter verdampft, wo es sich als eine etwas gefärbte, bitter schmeckende, nur wenig in Wasser, theilweise in Essigsäure lösliche Krystallmasse abscheidet, die sich in der Hitze bräunt und unter Entwicklung schwach reizender Dämpfe flüchtig ist, sich auch in Alkohol und Aether und in den Säuren mit grünlicher Farbe, aber nicht in Oelen und Alkalien löst und aus den Lösungen in Säuren durch Alkalien niedergeschlagen und durch Erhitzen mit Kali zerseht wird.

Chaerophillinum, Chärophillin.

Aus dem Samen von *Chaerophyllum bulbosum* erhielt Polstorff durch Destillation mit Wasser und Kalilauge, Sättigen des Destillates mit Schwefelsäure, Verdunsten, Behandeln des Rückstandes mit einem Gemische von Aether und Weingeist und Verdampfen der ätherisch weingeistigen Lösung ein Salz, dessen Lösung durch Gerbstoff gefällt wird und

mit Alkalien erhitzt einen durchdringenden Geruch nach der Mutterpflanze entwickelt, also ein dem Coniin ähnliches Alkaloid enthalten kann; es verdient, daß diese Untersuchungen weiter ausgedehnt werden.

Chiococcinum, Chiococcin.

Von Brandes in der Saincawurzel (von *Chiococca racemosa*) aufgefunden, wird aus der Wurzel durch Weingeist ausgezogen und durch Verdampfen des Weingeists, Ausziehen des Extractes mit Wasser und Zerlegen des Filtrates mit Aetzkali abgeschieden und durch Lösen des gewaschenen Niederschlags in verdünnter Schwefelsäure, Zerlegen des Filtrates mit Ammoniak, Lösen des Niederschlags in Weingeist und freiwillige Verdunstung gereinigt; anfangs schlägt sich ein Pulver nieder, nach dessen Trennung der Rückstand zu einer gelblich weißen, firnißartigen, nicht krystallisirbaren Masse eintrocknet, die zerrieben ein weißes Pulver giebt, sich leicht in verdünnter Säure löst und mit Schwefelsäure eine theils firnißartige, theils auf der Oberfläche körnig krystallinische, sauer reagirende, durch Gerbstoff und Alkalien zerlegt werdende Verbindung giebt. Das ausgeschiedene Pulver ist hellgrau und luftbeständig, reagirt alkalisch, hat einen bitteren, hintennach tragend scharfen Geschmack und löst sich in Wasser und noch leichter in Weingeist; die wässrige Lösung schäumt stark, reagirt, wie die weingeistige, alkalisch und bleibt auf mehr Zusatz von Pulver trübe, wird aber durch Zusatz von Essigsäure hell und durch Zusatz von Alkali wieder trübe; es bläht sich beim Erhitzen auf, schwärzt sich, brennt mit heller Flamme und Zurücklassung einer schwer zu verbrennenden Kohle, die nach Geiger eine Spur alkalisch reagirender Asche hinterläßt. Von Santen hält das Chiococcin mit dem Emetin identisch, während es Berzelius als Saincaensäure betrachtet.

Chyraiytinum, Chyraiytin.

Dieser von Nowbray angeblich aus der Cassaura Chyraiya gewonnene Stoff, der in Verbindung mit Schwefelsäure als fieberwichtiges Mittel verkauft wurde, ist nach Schweiger's Untersuchung bloß schwefelsaures Chinin, während nach letzterem in der angeführten Pflanze keine Spur von Alkaloid enthalten ist.

Cicutinum, Cicutin.

Nach Poler erhält man durch Auspressen der zerriebenen Wurzeln des Wasserschieflings (*Cicuta virosa*), Maceriren des eingedampften Extractes mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Coliren und Destilliren der etwas eingedampften Flüssigkeit mit Kalilauge ein alkalisch reagirendes Destillat, welches den Geruch der Pflanze in hohem Grad enthält; auch Wittstein erhielt durch Destillation des frischen, aufgekochten Pflanzenstoffes mit Kalilauge eine ähnliche Flüssigkeit und Simon erhielt durch Destillation von 100 Pfund frischen Wurzeln mit Wasser gegen 6 Unzen eines ätherischen Oeles, welches keine giftigen Eigenschaften besitzt, aber durch Digestion der Wurzeln mit Weingeist ein sehr giftig wirkendes Extract; es verdienen diese Untersuchungen weiter ausgedehnt zu werden.

Cinchovinum, Cinchovatinum, Cinchovin, Cinchovatin.

In der Rinde von *Cinchona ovata* oder der China Jaëna entdeckte im Jahr 1842 Manzinin ein angeblich eigenthümliches Alkaloid, welches er ganz wie das Chinin ausgezogen hatte; es soll in langen, weißen, geruchlosen und bitter-schmeckenden Prismen krystallisiren, sich fast gar nicht in Wasser, schwierig in Aether, aber leicht in Alkohol lösen, die

leptere Lösung alkalisch reagieren, bei $+ 185^{\circ}$ bis 190° ohne Wasser- verlust schmelzen, nach dem Erkalten zu einer braunen, dem Colophon ähnlichen Masse erstarren und mit den Säuren krystallisirbare, leicht in Alkohol lösliche Salze bilden, deren Lösungen durch ägende und kohlen- saure Alkalien, Jodkalium, Platinchlorid, Goldchlorid u. s. w. gefällt werden. Er zerlegte dieses Alkaloid auch elementarisch; die Resultate der Zerlegung stimmen ziemlich mit den von Belletier beim Uricin gefundenen und Winkler, welcher das angebliche Cinchovatin durch Behandeln der Jaën-China mit schwefelsaurem Wasser, Fällen des Auszuges mit Kalk- hydrat, Ausziehen des Niederschlages mit Weingeist, Auflösen der ver- dunsteten Tinctur in Essigsäure, Behandeln mit Bleioryd, Bleiessig und thier- scher Kohle, Fällung des Hydrates mit Neganmoniac und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Weingeist darstellte, fand es bei der genauesten Vergleichung ganz identisch mit dem Uricin.

Convolvulinum, Convolvulin.

Von Clamor Marquart in der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* aufgefunden; man erschöpft die frischen, zerschnittenen Wur- zeln mit Weingeist, destillirt den Weingeist aus den hellen Auszügen ab, löst den Rückstand in Wasser, fällt mit Gallustinctur, mischt den Nieder- schlag mit Kalkhydrat, zieht die Mischung mit Weingeist aus und ver- dampft; der Rückstand mit Wasser ausgezogen und dieses wieder ver- dampft, hinterläßt strahlig vereinigte Nadeln, deren Lösung alkalisch reagirt und durch Gallustinctur, aber nicht durch oxalsaures Ammoniac gefällt wird; sie verbrennen ohne Rückstand.

Crotoninum, Crotonin.

Von Brandes in den Samen von *Croton tiglium* aufgefunden und wird aus diesen durch Alkohol ausgezogen und durch Abdestillation des Weingeistes, Vermischen mit Wasser, Digestion mit Magnesia, Kochen des Niederschlages mit Alkohol und Verdampfen abgeschieden; oder das Crotonöl wird mit Magnesia und Wasser gekocht und der Niederschlag mit Alkohol extrahirt. Es stellt eine zusammenhängende, aus kleinen Krystallen bestehende Masse dar, welche sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Weingeist zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löst, nicht flüchtig ist und mit Schwefelsäure und Phosphorsäure krystallisirbare Salze bildet.

Curarinum, Curarin.

Von Boussingault und Roulin in dem Curara aufgefunden und von Belletier und Petroz bestätigt; nach Ersterem wird das Curara im gepulverten Zustande mit Alkohol erschöpft, der geistige Auszug mit Wasser vermischt der Destillation unterworfen, der wässerige Rückstand von dem niedergeschlagenen Harz abgegossen, die Flüssigkeit durch Thier- kohle entfärbt, das Filtrat mit Gallusauszug gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser angerührt bis zum Kochen erhitzt und so lange mit Oxalsäure vermischt, bis er sich gelöst hat, die Oxalsäure und Gerbsäure aus der Lösung durch Magnesia niedergeschlagen, die Flüssigkeit zur Trockene verdunstet, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und die filtrirte Lösung eingedampft.

Belletier und Petroz entziehen dem eingedampften geistigen Aus- zug durch Behandlung mit Aether das Harz und Fett, lösen den Rück- stand in Wasser, fällen die fremden Beimengungen durch Bleiessig, das

überschüssig zugefetzte Blei aber aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas, behandeln nachher das Filtrat mit thierischer Kohle, verdampfen die entfärbte Flüssigkeit, entfernen die Essigsäure durch schwefelsäurehaltigen absoluten Alkohol (nach Berzelius besser durch schwefelsäurehaltiges Wasser), entfernen die Schwefelsäure durch Barythydrat und den überschüssigen Baryt durch Einströmen von Kohlensäure, worauf sie die filtrirte Flüssigkeit eindampfen lassen. Das so dargestellte Curarin stellt eine unkrystallinische, gelbliche, hornähnliche, nur in dünnen Splintern durchsichtige Masse dar, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, deutlich alkalisch reagirt, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Terpentinöl löst, mit Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure neutrale, bitter-schmeckende, nicht krystallisirbare Salze bildet, durch Gerbsäure gefällt wird und in der Hitze unter Verbreitung eines hornartigen Geruches verkohlt und verbrennt und wahrscheinlich zum Theil unzersezt flüchtig ist.

Das Curarin ist giftiger, als das Curara oder Urari, welches das Pfeilgift der südamerikanischen Ureinwohner ist und nach Humboldt durch Behandlung einer zur Familie der Strychneen gehörenden Pflanze, die *Mowacure* heißt, mit Wasser und Vermischen des Extractes mit dem gummihaltigen Auszug einer anderen Pflanze, wodurch es Consistenz gewinnt, dargestellt wird. Während diese Substanz ohne schädliche Folgen verschluckt werden kann, bewirkt sie in Wunden gebracht schon nach wenigen Minuten den Tod.

Cynapinum, Cynapin.

Nach Ficinus soll in *Aethusa Cynapium* ein in rhombischen Prismen krystallisirendes, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösliches, alkalisch reagirendes, und mit Schwefelsäure ein krystallisirbares Salz bildendes Alkaloid enthalten sein.

Daphninum, Daphnin.

Wurde von *Vauquelin* in *Daphne Mezereum* und anderen *Daphne*-Arten aufgefunden und auf die Weise dargestellt, daß er die Seidelbastrinde mit Wasser extrahirte und den Auszug mit Magnesia vermischte der Destillation unterwarf, wodurch er ein scharf reizend riechendes und schmeckendes, alkalisch reagirendes Destillat erhielt, welches die Säuren sättigt und mit Schwefelsäure und Salpetersäure in glänzenden, weißen Nadeln krystallisirende Salze geben soll, die essigsaures Blei weiß und sammtartig glänzend, Kupfersalze grün und Silbersalze weiß und bald roth werdend fällen; *Bär* und *Gmelin* konnten diese Substanz nicht erhalten und auch *Vauquelin* läßt es dahin gestellt sein, ob er nicht eine Verbindung mit einem flüchtigen Pflanzenstoff vor sich gehabt habe, aber *Göbel* will in den Samen von *Daphne Gnidium* ein flüchtiges Alkaloid gefunden haben und es wäre demnach möglich, daß auch der Seidelbast dasselbe oder auch ein ähnliches enthalte.

Digitalinum, Digitalin.

Bereits *Le Royer*, *Dulong*, *Vauquy*, *Planawa* u. A. hatten sich mit der Untersuchung des Fingerhutes, *Digitalis purpurea*, beschäftigt, um darin den wirkenden Stoff aufzufinden, gelangten aber zu keinem genügenden Resultate und *Poggiale* und *Braut* erklärten das von *Le Royer* und *Planawa* aufgefundenene angebliche Digitalin für ein Gemenge von Salzen, Harz u. s. w.; auch *Trommsdorff* konnte

nur einen Bitterstoff nachweisen, (worüber der Art. Picrin zu vergleichen). Henry glaubte dagegen das wirkliche Digitalin dargestellt zu haben, indem er den filtrirten Saft der Blätter kochend mit Magnesia behandelte, die filtrirte Flüssigkeit eindampfte, den Rückstand mit Alkohol von 38° auszog, die Lösung verdampfte, den Rückstand durch Behandlung mit Aether vom Harz befreite, dann in Wasser löste, die Lösung kochend mit Bleieffig fällte, den Bleiüberschuß aus der filtrirten Flüssigkeit entfernte, den Kalk durch Oxalsäure abschied, dann die Flüssigkeit eindampfte, den Rückstand mit Alkohol auszog, die Lösung nochmals mit Magnesia kochte und die klare Flüssigkeit verdunstete, wobei eine röthlich braune, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Substanz erhalten wurde, die die Wirkungen des Fingerhutes in sich fassen soll, aber gewis kein alkalischer Stoff ist. Nach Lancelot soll man aus dem Fingerhutfraut ein wirkliches Alkaloid erhalten, wenn man das wässerige Extrakt mit Alkohol behandelt, den geistigen Auszug von Weingeist befreit, den Rückstand in Wasser aufnimmt, die filtrirte Lösung so lange mit verdünnter Salzsäure vermischt, als ein gelber Niederschlag entsteht, dann den Niederschlag in Alkohol auflöst, die Lösung mit thierischer Kohle behandelt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überläßt. Man erhält dadurch eine wenig gefärbte, körnig krystallinische Masse, welche sich nicht an der Luft verändert, alkalisch reagiert, einen scharf bitteren Geschmack hat, sich nicht in Wasser und Aether, aber leicht in Alkohol und verdünnten Säuren löst, von concentrirter Schwefelsäure erst morgenroth, dann olivengrün gefärbt und von Wasser aus den Lösungen in Säuren niedergeschlagen wird. — Radig erhielt ebenfalls diese Substanz, indem er nach dem Fällen durch Salzsäure noch kohlensaures Kali zusetzte, aber David fand sie bei Versuchen unwirksam.

Esenbeckinum, Esenbeckin.

Von Buchner in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* aufgefunden, aus welcher es durch Kochen mit säurehaltigem Wasser ausgezogen und durch Behandlung der Flüssigkeit mit Magnesia, Kochen des ausgewaschenen Niederschlages mit Alkohol und Verdampfen der Lösung abgeschieden wird. Es stellt eine taubenhalsartig schillernde, bitter schmeckende Masse dar, welche sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol, gar nicht in Aether löst und aus der Lösung durch oxalsaures Kali und Galläpfelauszug gefällt wird; es gibt mit Essigsäure und Schwefelsäure leicht lösliche Salze und liefert bei der trockenen Destillation viel Ammoniak. Nach Nees v. Esenbeck ist das essigsaure Salz schwach sauer, schmeckt bitter und eckelerregend, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und wird in seiner Lösung stark durch Gallustinctur und schwach flockig durch Ammoniak gefällt, von Chloreisen gebräunt und von Chlorgold getrübt, aber nicht durch Jodtinctur, kohlensaures Kali, salzsauren Baryt und neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd verändert.

Eupatorium, Eupatorin.

Nach Righini in *Eupatorium connabinum* enthalten, aus dem es durch schwefelsäurehaltiges Wasser ausgezogen und durch Vermischen des Auszuges mit Kalkhydrat, Aussetzen des ausgewaschenen Niederschlages an die Luft, bis er mit Kohlensäure gesättigt ist, Digestion desselben mit Alkohol und gelindes Verdunsten der filtrirten Lösung abgeschieden wird. Es stellt ein weißes Pulver dar, welches eigenthümlich bitter und piquant schmeckt,

unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist, mit Schwefelsäure ein in Nadeln krystallisirendes Salz bildet und in der Hitze sich aufbläht und zerlegt wird.

Euphorbium, Euphorbin.

Nach Buchner und Herberger im Euphorbiumharz enthalten und auf die Weise abzuscheiden, daß man das mit Wasser erschöpfte Harz in Alkohol löst und die Lösung mit Bleizucker fällt, wobei es in Auflösung bleibt und nach dem Verdampfen eine farblose, glasartige, spröde, geruchlose, bitter und scharf schmeckende, in Alkohol und verdünnten Säuren lösliche, in Wasser und Aether, und Alkalien unlösliche, durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört werdende Masse bildet.

Fumarinum, Fumarin.

Nach Peshier und Merc in *Fumaria officinalis* vorkommend, aus welcher Pflanze es wie das Corydalin abgetrennt wird, ist diesem sehr ähnlich, löst sich aber leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und wird von Keimlösung gefällt.

Glaucinum, Glaucin.

Nach Probst in dem einjährigen Kraut von *Glaucium luteum* enthalten, aber nicht aus der Wurzel zu gewinnen. Die von Blumen und Wurzel befreite einjährige Pflanze wird unter Zusatz von Essigsäure gestoßen, der Saft ausgepreßt und bis zur vollkommenen Ausscheidung der gerinnbaren Theile erhitzt, die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, der gewaschene Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit ihrem gleichen Gewicht Alkohol vermischt, mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag entfernt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt, der Weingeist abdestillirt, der wässerige Rückstand mit schwefelsaurem Natron geschwängert und mit Ammoniak gefällt; der harzartige, zu langen, seidenglänzenden, bald brüchig werdenden Fäden sich ausziehen lassende Niederschlag wird mit Aether ausgezogen und die Lösung der Verdunstung überlassen, wobei das Glaucin als eine weiße, terpenthinartige, nach längerem Erwärmen und Abkühlen zerreibliche Masse hinterbleibt, die beim Lösen in Wasser und langsamen Verdunsten perlmutterglänzende, schuppige Krystalle bildet. Eine größere Ausbeute an Glaucin erhält man, wenn der geklärte Saft mit salpetersaurem Bleioryd gefällt, die filtrirte Lösung durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreit, das vom Schwefelblei erhaltene Filtrat mit reinem Alkali genau gesättigt und mit Eichenrindenabkochung niedergeschlagen, der ausgewaschene Niederschlag aber mit Kalkhydrat vermischt, das Gemische mit Alkohol extrahirt, der Auszug durch Kohlenäuregas vom Kalk befreit, aus der filtrirten Flüssigkeit der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser abgewaschen wird, wo das Glaucin fast weiß zurückbleibt und durch Lösen in kochendem Wasser und freiwilliges Verdunsten gereinigt wird. Es wird am Licht röthlich, reagirt alkalisch, hat einen bitteren und scharfen Geschmack, löst sich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, neutralisirt die Säuren vollständig und wird aus den concentrirten Lösungen durch Alkalien käsig, bald harzartig zusammenballend, und aus den verdünnten Lösungen durch Gallustinktur gefällt; Thierkohle entzieht ihnen das Glaucin und bindet dieses so fest, daß es nur schwierig durch Alkohol ausgezogen und dieser Stoff nicht zur Reinigung ange-

wendet werden kann. Wird das Glaucin mit concentrirter Schwefelsäure soweit erhitzt, daß diese anfängt zu rauchen, so wird die Flüssigkeit bei Luftzutritt prächtig indigblau und, ohne daß die Entwicklung von schwefeliger Säure zu bemerken wäre, ist bei lange genug fortgesetztem Erhitzen alles Glaucin verwandelt; diese blaue Flüssigkeit behält in verschlossenen Glasröhren ihre Farbe, wird beim Verdünnen mit Wasser pürsichroth und bildet mit Ammoniak einen blauen Niederschlag, der in Alkohol mit blauer, in Säuren mit rother Farbe löslich ist und durch Alkalien aus den sauren Lösungen wieder blau zum Vorschein kommt. Concentrirte Salzsäure wirkt in der Hitze ähnlich, nur schwächer, und concentrirte Salpetersäure stärker zerlegend auf das Glaucin, während sich die Phosphorsäure leichter und ohne Zerlegung desselben verbindet läßt. Beim Lösen des Glaucins in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und Verdampfen der Lösungen bilden sich blauröthe oder schmutzgröthe Mutterlaugen, wenn jenes nicht vollkommen rein war; die gebildeten Salze sind zwar in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich und kry- stallisierbar.

Glaucopierinum, Glaucopierin.

Wurde ebenfalls von Probst in *Glaucium luteum*, aber in der Wurzel aufgefunden, welche mit essigsaurem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak übersättigt, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit genau mit Essigsäure gesättigt, dann mit Eichenrindenabkochung gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Kalhydrat und Weingeist vermischt gelinde erwärmt, die Lösung mit Kohlensäuregas behandelt, der Weingeist, aus der filtrirten Flüssigkeit abdestillirt, der Rückstand im Wasserbad eingedampft, und in Aether aufgelöst, die helle ätherische Lösung verdampft, und der Rückstand mit wenig kaltem Aether abgewaschen und dann in kochendem Wasser gelöst wird. Beim freiwilligen Verdunsten des Wassers krystallisirt das Glaucopierin in weißen durchsichtigen Blättchen, aus Aether in Körnern; es hat einen bitteren Geschmack, reagirt alkalisch, löst sich leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, sättigt diese vollständig und wird aus seinen reinen oder salzigen Lösungen von thierischer Kohle angezogen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Rauchen derselben bildet sich ohne Entwicklung von schwefeliger Säure eine dunkel grasgrüne, zähe, Gauthoue ähnliche Masse. Beim Sättigen mit Salzsäure und Verdunsten zur Trockene wird dem gebildeten Salz durch Aether, worin es unlöslich ist, eine braune Substanz entzogen.

Harmalinum, Harmalin.

Von Göbel in den Samen von *Peganum Harmala*, in welchen es an Phosphorsäure gebunden ist, entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß der gepulverte Samen mit essigsaurem Wasser kochend ausgezogen, der Auszug mit Kalilauge gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Alkohol gekocht, die aus der kochend filtrirten Lösung beim Erkalten sich abscheidende krystallinische Masse in Essigsäure aufgenommen, die Lösung durch Pflanzenkohle entfärbt, das Filtrat durch Ammoniak gefällt und das ausgeschiedene Harmalin durch Ankrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das Harmalin krystallisirt in durchsichtigen, ins Bräunlichgelbe spielenden, rhombischen Säulen mit ein- und zweigliedrigen Oktaëderflächen, hat einen scharf bitteren, hintenach etwas zusammenziehenden scharfen Geschmack

und färbt den Speichel citronengelb, löst sich schwierig in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und leicht in verdünnten Säuren, die es vollständig sättigt, und daraus durch Alkalien unverändert niedergeschlagen wird; die Salze sind gelb gefärbt, größtentheils leicht löslich und zum Theil krystallisirbar. Es schmilzt beim Erhitzen, stößt unangenehm riechende weiße Dämpfe aus, entzündet sich und hinterläßt eine vollständig verbrennbare, glänzende Kohle; in verschlossenen Gefäßen erhitzt, bildet sich unter partieller Zersetzung ein weißer mehliges Sublimat. Das Harmalin geht durch Drydation in Harmala über, das in Wasser unlöslich, in Alkohol in allen Verhältnissen und in Aether leicht löslich ist, mit Säuren rothe Salze bildet und mit Phosphorsäure verbunden den Hauptbestandtheil des zum Färben dienenden Harmalarothes ausmacht. Das Harmalin ist von Barrentrapp und Will elementarisch untersucht und nach der Formel $C_{24}H_{15}N_2O$ zusammengesetzt gefunden worden und wird nach diesen in seiner Verbindung mit Salzsäure durch Platinchlorid gelb niedergeschlagen.

Hurinum, Hurin.

Nach Bouffingault und Rivero in dem Milchsaft von *Hura crepitans* enthalten, welcher mit Weingeist ausgezogen, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasser und Alkohol behandelt wird, wobei eine ölige Substanz hinterbleibt, die nach der vollständigen Verdunstung des Aethers krystallinisch wird, alkalisch reagiert, Papier vorübergehend besetzt, einen scharfen und brennenden Geschmack besitzt, nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Delen leicht löslich ist, von Salpetersäure, aber nicht von Alkalien zerstört wird, bei $+100^\circ$ schmilzt und sich in Form äußerst scharfer Dämpfe verflüchtigt.

Jamaicinum, Jamaicin, Cabagin.

Von Hütten Schmidt in der Rinde von *Geoffraea inermis* (?) aufgefunden, wird aus derselben durch kochenden Alkohol ausgezogen, durch Abdessillation des Weingeistes, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser, Fällern mit Bleiessig, Behandeln des Filtrates mit Schwefelwasserstoffgas, Vermischen der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Verdampfen, Abwaschen des sich ausscheidenden schwefelsauren Salzes mit kaltem Wasser und Digestion von jenem mit kohlen-saurem Baryt abgeschieden und durch Filtriren der kochend heißen Flüssigkeit und Verdampfen krystallinisch erhalten. Es krystallisirt in durchscheinenden, pomeranzengelben Tafeln, schmeckt sehr bitter, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, giebt mit diesen gelbe, krystallisirbare Salze, wird aus seiner wässerigen Lösung durch Gallustinktur gefällt, schmilzt bei $+100^\circ$ und wird in höherer Temperatur unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe zersetzt.

Limoninum, Limonin.

Von Bernays in den Citronenkernen aufgefunden, welche im gereinigten, aber nicht geschälten Zustand mit Wasser zu einem Teig angestossen werden, den man mit Alkohol in der Kälte digerirt, den Auszug verdampft und heiß filtrirt, wobei es sich als ein weißes krystallinisches, rein bitter schmeckendes, in Wasser und Aether unlösliches, in Alkohol und verdünnten Säuren leicht lösliches Pulver abscheidet, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst und durch Salpetersäure zersetzt wird; die weingeistige Lösung wird durch Kohlenstickstoffsäure ge-

fällt und die salzsaure Lösung entläßt nach Buchner beim Verdampfen die Säure; durch die Behandlung mit Alkalien wird es unter Ammoniak-Entwicklung zersetzt.

Oxyacanthinum, Dryacanthin.

Von Poler in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* aufgefunden; diese wird mit starkem Weingeist ausgezogen, die Tinktur mit $\frac{1}{2}$ Wasser vermischt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand der Abkühlung überlassen, von dem abgetriebenen Weichharz durch Coliren getrennt und die Flüssigkeit zur Abscheidung des Berberins weiter verdampft, dann von dem auskrystallisirten Berberin abgetrieben, die Mutterlauge und das Waschwasser mit Wasser verdünnt durch kohlensaures Natron niedergeschlagen, der Niederschlag ausgewaschen und in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung durch thierische Kohle zu entfärben gesucht, das Filtrat durch kohlensaures Natron gefällt, das niedergeschlagene Dryacanthin ausgewaschen und in Alkohol gelöst, entweder durch Verdunsten oder durch Vermischen mit Wasser niedergeschlagen. Aus der weingeistig-wässrigen Lösung scheidet sich das Dryacanthin in krystallinischen Rinden ab, aus seiner Lösung in Schwefelsäure wird es durch kohlensaures Natron als ein weißes, am Sonnenlicht gelb werdendes Pulver niedergeschlagen; es schmeckt sehr bitter und löst sich gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und warmen Oelen und alle Lösungen reagiren alkalisch; das Dryacanthin ist in verdünnten Säuren löslich, sättigt dieselben vollständig und bildet mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure krystallisirbare Salze, deren Lösungen durch Alkalien, Gallustinktur, salpetersaures Silberoxyd, Brechweinstein und Zinnchlorür weiß, von Goldchlorid gelblich und von Jodtinktur braunroth, aber nicht durch Eisen-, Blei- und Kupfersalze verändert werden; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit braunrother, in der Hitze schön rother, dann schwarzbrauner und von concentrirter Salpetersäure mit hochgelber, beim Erhitzen purpurrother Farbe gelöst. In der Hitze entläßt es erst Wasser, schmilzt hierauf und zersetzt sich dann unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe.

Pelosinum, Pelosin, Cissampelin.

Von Wiggers in der *Radix Pareirae brauae* (von *Cissampelos Pareira*?) aufgefunden, aus welcher es durch schwefelsäurehaltiges Wasser ausgezogen und durch Fällen der filtrirten Auszüge mit kohlensaurem Natron, Lösen des gewaschenen Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure, Behandeln der Lösung mit thierischer Kohle, Fällen des Filtrates mit kohlensaurem Natron und Lösen des gewaschenen und getrockneten Niederschlages in Aether und Verdampfen der reinen ätherischen Lösung abgetrieben wird. Das Pelosin bildet beim Verdunsten der ätherischen Lösung eine gelbliche, durchsichtige, spröde Masse ohne Wasser; beim Verdunsten der ätherischen Lösung mit Wasser oder schon bei längerer Berührung beider Flüssigkeiten oder durch Vermischen der geistigen Lösung mit Wasser scheidet sich wasserhaltiges Pelosin als ein weißes Pulver ab, welches bei $+ 100^\circ$ das Wasser verliert. Das wasserfreie Pelosin löst sich leicht in Alkohol und Aether und verwandelt sich beim Uebergießen mit Wasser in Hydrat, ohne sich darin zu lösen. Es ist nicht krystallisirbar, hat keinen Geruch und einen süßlich bitteren Geschmack, wird durch nicht zu verdünnte Salpetersäure in ein braunes Harz verwandelt, und durch Luft und Wärme, besonders in seinen Lösungen, leicht zersetzt, schmilzt beim Er-

higen, bläht sich stark auf, brennt mit rufender Flamme und hinterläßt eine schwierig zu verbrennende Kohle. Das Resosin löst sich in verdünnten Säuren, sättigt dieselben vollständig und bildet nur mit Salzsäure ein krystallisirbares Salz, während die übrigen Salze nicht krystallisirbar sind; sie haben einen starken, süßlich bitteren Geschmack und werden in ihrer wässerigen Lösung durch Alkalien, Gallustinktur, Goldchloridlösung, Platinchloridlösung und Zinnchlorür gefällt.

Pereirinum, Pereirin.

Von Gooß in der Pereirarinde aufgefunden, aus welcher es durch saurehaltiges Wasser kalt ausgezogen, durch Fällen des Auszuges mit Ammoniak abgeschieden und durch Lösen des gewaschenen Niederschlages in Alkohol, Verdampfung des Alkohols bis zur Trockne, Lösen des gerinnbaren Rückstands in verdünnter Salzsäure, Fällung der Lösung durch Ammoniak, Behandeln des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung gereinigt wird. Es bildet eine röthlich gelbe Masse, schmeckt im reinen Zustand nur wenig bitter, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol Aether und verdünnten Säuren, welche es vollständig sättigt, aber damit nur farnisartige Salze bildet, deren Lösungen durch oxalsaures Kali und durch Gallussäure gefällt werden, wird von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst, die beim Verdünnen mit Wasser erst olivengrün und dann grasgrün wird, löst sich in Salpetersäure mit blutrother, beim Verdünnen mit Wasser verschwindender Farbe und wird beim Erhitzen für sich erst blutroth, bläht sich dann stark auf und hinterläßt eine schlammige Kohle.

Sanguinarinum, Sanguinarin.

Von Dana in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* aufgefunden, aus welcher es durch Behandlung mit absolutem Alkohol ausgezogen, durch Vermischen der Tinktur mit wässrigem Ammoniak niedergeschlagen und durch Kochen des gewaschenen rothen Niederschlages mit Wasser und thierischer Kohle gereinigt wird; nach der Entfärbung wird das Wasser abgeseigt und der Rückstand mit Alkohol erschöpft, bei dessen Verdampfen das Sanguinarin als eine weiße oder perlgraue, an der Luft gelb werdende, alkalisch reagirende, nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösliche, und mit den Säuren rothe Salze bildende Masse zurückbleibt.

Schiele stellte im Jahr 1842 das Sanguinarin nach der von Probst vor dessen Tode ermittelten, aber nicht publicirten Methode für die Gewinnung des Chelerythrins aus dem *Chelidonium majus* dar, nämlich daß er die Wurzel von *Sanguinaria canadensis* mit Aether erschöpfte, den ätherischen Auszug mit Salzsäuregas sättigte, das sich dabei abscheidende salzsaure Sanguinarin abfiltrirte, in gelinder Wärme trocknete, in heißem Wasser auflöste, die Lösung durch Ammoniak fällte, den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag in Aether löste, die Lösung durch Blutkohle entfärbte, das Filtrat wiederum mit Salzsäuregas sättigte und das sich abscheidende scharlachrothe salzsaure Sanguinarin in Wasser gelöst durch Ammoniak zerlegte. Das so dargestellte Sanguinarin stellt ein gelbes, Niesen erregendes, geschmackloses Pulver dar, welches sich an der Luft, die nur wenig saure Dämpfe enthält, augenblicklich roth färbt und nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich ist; die weingeistige Lösung reagirt deutlich alkalisch und schmeckt bitter;

es schmilzt in der Hitze und verbrennt ohne Rückstand. Das Sanguinarin, welches auch von Schiele elementarisch zerlegt und nach der Formel $C_{27}H_{16}NO_8$ zusammengesetzt gefunden worden ist, sättigt die Säuren vollständig und bildet damit rothe, bitter schmeckende, in Wasser leicht lösliche Salze, deren Lösungen von Platinchlorid und Galläpfelauszug gelbroth gefärbt werden.

Surinaminum, Surinamin.

Von Hütten Schmidt in der Rinde von *Geoffraea surinamensis* (?) aufgefunden, aus welcher es auf die beim Jamaica angegebene Weise abgetrennt wird. Es krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in glänzend weißen, lockeren, baumwollenartigen Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, reagirt weder sauer noch basisch, ist luftbeständig, in heißem Wasser leichter löslich als in kaltem, schwieriger in Alkohol, leicht in verdünnten Säuren, damit krystallisirebare, weiße, sauer reagirende, bitterlich oder rein salzig schmeckende Verbindungen bildend, wird in seiner wässerigen Lösung weder durch Gallustinctur, noch durch Quecksilberchlorid gefällt, aber durch salpetrige Säure blau gefärbt, welche Farbe durch Chlor, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Kali und Magnesia zerstört wird, und wird in der Hitze unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe zerlegt.

6) Durch Versetzung anderer Stoffe entstehende alkalische und sauerstofffreie Körper von organischer Natur.

Anilinum, Anilin.

Das Anilin wurde von Frischke entdeckt, als er Anthranilsäure mit gestoßenem Glas vermengt der trockenen Destillation unterwarf, wobei sich neben dieser von Frischke elementarisch untersuchten und sauerstofffrei gefundenen organischen Base nur Kohlensäure entwickelt und das Anilin von der mit übergegangenen unzersehten Anthranilsäure durch nochmalige Destillation mit etwas Aetzkali in einem Strom von Kohlensäure befreit wird. Derselbe Chemiker überzeugte sich auch, daß das schon weit früher von Unverdorben entdeckte Krystallin identisch mit dem Anilin, zu welchem Resultat er auch in Beziehung auf das von Zinin beschriebene Benzidam und Hofmann in Beziehung auf das von Runge in dem Steinkohlentheer aufgefundenene Cyanol kam und deshalb die von Reichenbach aufgestellte und vertheidigte Meinung, daß das Krystallin und Cyanol ammoniakhaltiges Kreosot seien, sich als falsch dargestellt hat. — Das Anilin bildet eine farblose, öartige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, hat einen starken unangenehm aromatischen Geruch, löst sich nur wenig in Wasser, nimmt aber selbst eine gewisse Menge davon auf, und läßt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischen; es siedet bei $+228^\circ$ (nach Hoffmann bei 182°) C. und brennt mit glänzender Flamme; in der Hitze nimmt es Schwefel auf, der sich beim Erkalten wieder ausscheidet; mit Jod verwandelt es sich unter Erhitzung in jodwasserstoffsaures Anilin und Jodanilin, bei Behandlung mit Alkohol und Chlorssäure in das von Erdmann auf eine andere Weise dargestellte Chloranil und einen anderen chlorhaltigen Körper und mit Salpetersäure im Ueberschuß erwärmt löst es sich mit blauer oder grüner Farbe. Das Anilin zerlegt sich schon in Berührung mit Luft, wird erst gelb und dann braun und geht zuletzt in einen harzartigen Kör-

per über; es bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze, von denen das Drallsalz in mehrere Linien langen, schönen Nadeln krystallisirt; die Lösungen dieser Salze geben mit wässriger Chromsäure vermischt einen tief schwarzblauen Chromoxydhaltigen Niederschlag. Das Anilin (Kyanol u. s. w.) ist nach der Formel $C_{12}H_7N$ zusammengesetzt.

Sinapolinum, Sinapolin.

Von Simon entdeckt und dargestellt, indem er das ätherische Senföl mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat oder einem firen ägenden Alkali behandeln und von Barrentrapp und Will elementarisch untersucht; man stellt es leicht dar, indem man das Senföl bis zur vollständigen Entschwefelung entweder mit Bleioxydhydrat digerirt oder mit Barytwasser kocht, die Masse im Wasserbad einkocht und den Rückstand heiß mit Wasser oder Weingeist auszieht, das Filtrat aber erkalten läßt, wobei sich das Sinapin aus dem Wasser in fettig anzufühlenden, glänzenden Blättchen abscheidet; es schmilzt bei der Siedhitze des Wassers, erstarrt aber augenblicklich wieder zu einer schön krystallinischen Masse, löst sich in kochendem Wasser und Weingeist zu alkalisch reagirenden Flüssigkeit, nicht in kalter Kalilauge, schmilzt beim Erhitzen damit, ohne Entwicklung von Ammoniak, in öltartigen Tropfen, die sich bei Zusatz vom Wasser auflösen, aber schon vor dem völligen Erkalten wieder abscheiden und krystallinisch erstarren, und löst sich leicht in Essigsäure und Schwefelsäure, aus welchen es durch Ammoniak wieder abgeschieden wird. Mit trockenem salzsaurem Gas zusammengebracht verbindet es sich mit Erwärmung, aber ohne Abscheidung von Wasser, die entstandene Verbindung giebt an feuchter Luft salzsaure Dämpfe aus, scheidet bei Berührung mit Wasser Sinapolin aus und bildet mit Quecksilberchlorid und Goldchlorid Niederschläge. Das Sinapolin verliert bei $+100^\circ$ nichts am Gewicht und ist in höherer Temperatur unter theilweiser Zerlegung flüchtig. Es ist nach der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2$ zusammengesetzt.

Thiosinaminum, Thiosinamin.

Die Bildung einer krystallinischen Substanz bei Einwirkung des Ammoniaks auf Senföl wurde von Dumas und Pelouze beobachtet, der gebildete Körper auch von ihnen untersucht und Senfölammoniak benannt, von Barrentrapp und Will wurde derselbe aber nicht allein einer neuen Zerlegung unterworfen, sondern auch nachgewiesen, daß er alkalische Eigenschaften besitze. Man stellt das Thiosinamin am einfachsten auf die Weise dar, daß man Senföl mit dem 3- bis 4fachen Volumen sehr gesättigter Ammoniakflüssigkeit längere Zeit stehen oder in Senfölammoniakgas bis zur Sättigung einströmen läßt, wobei nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die durch Umkrystallisiren farblos wird. Das Thiosinamin krystallisirt in rhombischen Prismen, ist geruchlos und von bitterem Geschmack, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch Kalilauge nur allmählig zersezt, von verdünnten Säuren nicht verändert, verbindet sich mit salzsaurem Gas und wird in seiner Lösung durch Platinchlorid gelb und durch Quecksilberchlorid weiß niedergeschlagen, bildet jedoch mit Säuren keine krystallisirbare Salze. Das Thiosinamin schmilzt bei $+70^\circ$, verliert bei $+100^\circ$ nichts am Gewicht und zerfällt bei $+200^\circ$ in Ammoniak und einen neuen basischen Körper, welcher harzig, spröde, kaum in Wasser, leichter in Alkohol löslich ist. Das Thiosinamin ist nach der Formel $C_8H_8N_2S_2$ zusammengesetzt. Wird das Thiosinamin mit Quecksilberoxyd oder

besser mit Bleiorxydhydrat und Wasser im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine abfiltrirte Probe durch Kali und Bleiorxydhydrat nicht mehr geschwärzt wird, so bildet sich eine neue alkalische Substanz, die von Robiquet und Buffy zuerst beobachtet und von Barrentrapp und Will näher untersucht und Sinammin benannt worden ist; die Masse wird nämlich mit Wasser und dann mit Alkohol ausgezogen und bis zur Consistenz eines Syrupes verdampft, in welchem sich nach Verlauf von 6—8 Wochen schöne durchsichtige Krystalle von Sinammin bilden; diese verwittern beim Stehen über Schwefelsäure, verlieren bei $+100^{\circ}$ ihr Wasser, erstarren nach dem Schmelzen nur langsam wieder, reagiren in der wässerigen Lösung stark alkalisch, und nach der Formel C_9H_7N zusammengesetzt und verbinden sich mit salzsaurem Gas; die Verbindung wird durch Platinchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid gefällt und die Lösung des reinen Sinammins zerlegt die Ammoniaksalze und fällt die Eisenoxyd-, Kupferoxyd- und Bleisalze. Wird das Sinammin bis zu 160 bis 200° erhitzt, so entweicht nur Ammoniak und es bleibt ein kaum gelblich gefärbter Rückstand, der beim Erkalten zu einer harartigen Masse erstarrt, sich kaum in Wasser, leichter in Salzsäure löst, in seiner salzsauren Lösung durch Ammoniak milchig getrübt und von Quecksilberchlorid und Platinchlorid gelöst wird, und trotz seiner basischen Eigenschaften von dem Sinammin gänzlich verschieden ist.

Chinoleinum, Chinolein.

Ist von Gerhard als ein Produkt der Einwirkung von schmelzendem Aetkali auf die meisten Pflanzenbasen erkannt worden und wird am besten dargestellt, daß man in einer kleinen Retorte äzendes Kali bis zum Schmelzen erhitzt und in kleinen Portionen Cinchonin einträgt, wo bei etwas gesteigerter Temperatur unter Wasserstoffgasentwicklung scharfe Dämpfe auftreten, welche sich mit dem zugleich auftretenden Wasserdampf verdichten und in der Vorlage ein milchiges Destillat bilden, dessen unterer Theil aus einem nur wenig gelblich gefärbten oder ganz farblosen Del besteht, welches das Chinolein ist und bei zu starker Färbung mit der überschwimmenden milchigen Flüssigkeit rectificirt wird. — Das Chinolein ist im reinen Zustand farblos, öartig, schwerer als Wasser, hat einen eigenthümlichen, sehr deutlichen, den Ignatiusböhen ähnlichen Geruch und äußerst scharfen und bitteren Geschmack, scheint in kleinen Dosen nicht giftig zu sein, löst sich in geringer Menge in Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit, wenn es in zu großer Menge damit vermischt wird, welche sich aber auf Zusatz von Säuren, selbst von Essigsäure und anderen Pflanzensäuren vollkommen aufhellt, und läßt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen mischen; die wässerige Lösung hat den eigenthümlichen Geruch des Chinoleins, der beim Sättigen mit Säuren pflanzensaftartig wird, reagirt stark alkalisch und wird durch Jod- und Bromtinktur braun gefärbt und durch Chromsäure gelb krystallinisch, durch salpetersaures Silberoxyd und die Chloride von Quecksilber, Gold und Platin weiß niedergeschlagen, aber nicht durch salpetersaures Eisenoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und essigsaures Bleiorxyd verändert. Das Chinolein ist nur in Verbindung mit Wasserdämpfen flüchtig, sättigt die Säuren vollständig, und bildet mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure weiße, deutlich strahlig oder nadel förmig krystallisirte Salze; die salzsaure Auflösung bildet mit Platinchlorid einen reichlichen,

gelben, flockigen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, aber in kochendem Wasser löslich ist und sich daraus krystallinisch wieder absetzt; er ist eine Verbindung von chlorwasserstoffsaurem Chinolein mit Chlorplatin, aus deren Elementaranalyse sich ergeben hat, daß das Chinolein sauerstofffrei ist, nämlich nach der Formel $C_{28}H_{20}N_2$ im wasserfreien Zustand zusammengesetzt ist.

Cotarninum, Cotarnin.

Bildet sich nach Wöhler bei der Einwirkung von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und fein geriebenem Mangansuperoxyd auf eine Lösung von Narkotin in Wasser, und wird von der gleichzeitig gebildeten Opianssäure dadurch geschieden, daß man die Flüssigkeit abkühlen läßt, wobei sich die Opianssäure abscheidet; die rothgelbe Mutterlauge wird durch Platin- oder Quecksilberchlorid gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Wasser vertheilt durch Einleiten vom Schwefelwasserstoffgas und das gebildete salzsaure Cotarnin durch Barythydrat zerlegt; aus dem Filtrat scheidet sich beim Verdampfen erst salzsaure Baryt und dann das Cotarnin ab, welches eine tief gelbe, großstrahlige Masse bildet, sehr bitter schmeckt, schwach alkalisch reagirt, sich leicht und mit intensiv gelber Farbe in Wasser und Alkohol löst, aus seiner salzsauren Auflösung durch Platinchlorid röthlich gelb krystallinisch und durch Quecksilberchlorid bläugelb und sehr krystallinisch gefällt wird, beim Erhitzen schmilzt und sich unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches verkohlt, und nach einer Analyse wahrscheinlich nach der Formel $C_{26}H_{13}NO_5$ zusammengesetzt ist.

Dritte Abtheilung.

Von den sog. indifferenten organischen Verbindungen.

A. In einzelnen Pflanzen vorkommende indifferente organische Stoffe.

1) Extraktiv- und Bitterstoffe.

Absynthium.

Absynthiin, Werthmuthbitter.

Allgemeines. Der Bitterstoff des Krautes von *Artemisia Absynthium* wurde von Caventou und Leonardi zuerst, aber unrein, durch Fällung des gesättigten wässerigen Auszuges mit Bleizucker, Entfernen des überschüssigen Bleis aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, Verdampfen des Filtrates und Ausziehen des Rückstandes mit Aetherweingeist dargestellt. Reiner erhält man das Absynthiin nach Meisner, indem man die Blätter und Blüthen Spitzen des Krautes anhaltend und zu wiederholten Malen mit kleinen Mengen Wasser macerirt, den vereinigten und filtrirten Auszug bis zur Extractconsistenz verdunstet, das Extract mit Alkohol auszieht, die klare geistige Lösung zur Consistenz eines Symples verdunstet und