

davon, so wenig als isomere Körper identisch sind. Es kommt auf die Art der Verbindung der Elemente an, über welche wir noch nicht die geringste Kenntniss haben.

Ueber das Verhalten der Alkaloide gegen Reagentien;

von

Dr. E. Riegel,
Apotheker in Carlsruhe.

Das in neuerer Zeit mehrfach beobachtete Vorkommen von Strychnin im Santonin und die verschiedenen Reactionen des Strychnins, welche publicirt wurden, veranlassten mich, meine frühern Versuche über das Verhalten der Alkaloide wieder aufzunehmen und die Resultate derselben nun der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Dem äussern Ansehen nach lässt sich das Strychnin schon in den meisten Fällen, wenn es dem Santonin beigemischt ist, dadurch erkennen, dass es ein weisses körniges Pulver bildet, oder kleine, farblose, glänzende, vierseitige Säulen, die dem Lichte ausgesetzt, keine merkliche Veränderung erleiden und dadurch von dem in platten sechsseitigen Säulen oder meist langen Blättern und Tafeln, seltener in federförmigen, strahligen Krystallen vorkommenden Santonin unterscheiden, das durch die Einwirkung des Lichts sehr bald gelb gefärbt wird. Uebrigens ist das äussere Ansehen, so wie das Löslichkeitsverhältniss beider Körper (Strychnin ist in kaltem und heissem Wasser schwerer löslich als Santonin, in absolutem Alkohol und Aether fast unlöslich, während Santonin darin ziemlich leicht löslich ist) nicht für alle Fälle entscheidend genug, so dass zu anderweitigem Verhalten dieser Körper Zuflucht genommen werden muss.

Bekanntlich wird das Strychnin aus den Auflösungen seiner Salze durch Alkalien und alkalische Erden, Gerbsäure, Zinnchlorür, so wie durch Schwefelcyankalium, kry-

stallinisch weiss gefällt, und bildet mit Chlor eine glänzend weisse, in Alkohol und Aether lösliche Substanz. Der Niederschlag, der durch kaustisches und kohlen-saures Kali entsteht, ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, während der durch Ammoniak entstandene Niederschlag im Ueberschuss desselben löslich ist. Erhitzte Jodsäure färbt das Strychnin, so wie die wässerigen Lösungen seiner Salze violettroth, und nach längerem Stehen scheidet sich ein schwärzlicher Niederschlag ab; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt keine Veränderung.

Mit dem Quecksilberchlorid geht das Strychnin eine Doppelverbindung ein; beim Vermischen der Auflösungen beider entsteht ein weisser Niederschlag, der beim Erwärmen der Flüssigkeit sich löst und woraus beim Erkalten die Doppelverbindung in nadelförmigen Krystallen sich abscheidet.

Nach den Versuchen von Oppermann wird die Lösung des Strychnins und seiner Salze bei Gegenwart von Weinsäure durch Natronbicarbonat gefällt. Die Ausscheidung, die nach meinen Versuchen sofort auf Zusatz des letztern erfolgt, besteht aus nadelförmigen Krystallen, die nach mehreren Stunden sich vermehren. Dieselbe Ausscheidung erfolgt ohne Anwendung von Weinsäure durch Natroncarbonat und ein Ueberschuss desselbe wirkt nicht darauf auflösend. Durch Zusatz einer geringen Menge von Säure, so dass die Flüssigkeit noch alkalisch ist, löst sich der entstandene Niederschlag in der frei werdenden Kohlensäure. Eine verdünnte oder wenigstens nicht concentrirte saure Strychninlösung giebt mit Natroncarbonat keinen Niederschlag; wohl aber erhielt ich einen schönen Niederschlag, als ich eine mit überschüssiger Weinsäure bereitete concentrirte Strychninlösung mit Natroncarbonat im Ueberschuss versetzte. Beim Kochen einer solchen Lösung entsteht ebenfalls sogleich der Niederschlag, während bei verdünnten Lösungen erst nach 24 Stunden das Strychnin sich krystallinisch ausscheidet.

Concentrirte und verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen das Strychnin zu

einer farblosen Flüssigkeit; die salpetersaure Lösung wird beim Erwärmen gelb. E. Marchand hat bekanntlich die Entdeckung gemacht, dass Strychnin mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure und ein wenig Bleisuperoxyd zusammengerieben, eine schöne blaue Farbe annimmt, welche bald ins Violette übergeht, nach und nach roth und endlich gelb wird. Das Verhältniss der Salpetersäure zur concentrirten Schwefelsäure gab Marchand zu 1:400 an, und ist diese Reaction so empfindlich, dass noch $\frac{1}{1000}$ Gran Strychnin auf diese Art nachgewiesen werden kann. Otto hat später statt des Bleisuperoxyds eine sehr kleine Menge einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali empfohlen, welche zu der Auflösung des Strychnins in concentrirter Schwefelsäure gebracht, eine schön violette Färbung hervorbringt, die viel deutlicher als bei Bleisuperoxyd ist. Beim Verdünnen der schön gefärbten Flüssigkeit mit vielem Wasser wird sie blassroth. Diese Reaction ist, wie ich mich durch eine Reihe von Versuchen überzeuge, in der That viel empfindlicher, als das Verfahren von Marchand, welches übrigens ohne Zusatz von Salpetersäure zur Schwefelsäure gelingt. Mangansuperoxyd bewirkt dieselbe Erscheinung, und lässt sich mit dessen Hülfe das Strychnin selbst im Krähenaugenpulver nachweisen. Durch Behandlung desselben oder des Strychnins mit verdünnter Salpetersäure, welcher man das feingepulverte Mangansuperoxyd und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusetzt, entsteht sogleich eine schöne dunkelblaue Färbung, die bald violett, roth und endlich gelb wird. Beim Erhitzen erfolgen diese Farbenveränderungen sehr schnell auf einander. Dieselbe Reaction zeigt sich auch bei Anwendung von chlorsaurem Kali. Jedoch genügt dieses Verfahren zur Nachweisung von Strychnin in gefärbten Substanzen, namentlich bei Vergiftungsfällen nicht. Es muss dann die Substanz (wenn es eine Flüssigkeit ist, wird diese im Wasserbade zur Trockne verdampft) mit Alkohol von etwa 75 Proc. R., dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wird, ausgekocht, die filtrirte Lösung verdunstet, der Rückstand in wenig

Wasser aufgelöst, filtrirt, das Filter gehörig ausgewaschen und zu dem Filtrat Kalicarbonat in kalter wässriger Lösung zugesetzt werden, bis alle saure Reaction verschwunden ist. Hierauf filtrirt man in ein Stöpselglas, setzt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, verkorkt und lässt 24 Stunden stehen, nach welcher Zeit das Strychnin sich als ein Niederschlag von sehr kleinen nadelförmigen Krystallen abscheidet, welche dann nach einem der oben angegebenen Verfahren geprüft werden.

Meine vergleichenden Versuche bewogen mich, dem Otto'schen Verfahren den Vorzug zu geben, indem der Zusatz eines Tropfens einer sehr concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali hinreichend ist, um die gedachte Reaction zu beobachten, und die Anwendung einer Flüssigkeit überhaupt die Beobachtung der Reaction erleichtert, und weil das Verhalten der übrigen Alkaloide gegen dieses Reagens ein wesentlich verschiedenes ist. Ehe ich zu den übrigen Alkaloiden übergehe, kann ich nicht umhin, die mit dem Santonin angestellten Versuche zu erwähnen.

Santonin wird von Schwefelsäure ohne Färbung aufgelöst (nach Heldt soll die Auflösung roth gefärbt sein) und Wasser scheidet es sogleich unverändert ab; lässt man die Lösung längere Zeit stehen, so färbt sie sich allmählig gelb und dann schwarzbraun, und Wasser fällt jetzt eine braune Substanz. Salpetersäure scheint wenig darauf einzuwirken, solche von 1,35 spec. Gew. löst es in der Wärme auf, welches beim Erkalten grösstentheils wieder auskrystallisirt, durch fortgesetztes Kochen erfolgt jedoch Zersetzung. Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen es bei gewöhnlicher Temperatur schwer; beim Kochen wird es in eine braune, harzähnliche Substanz verwandelt. Concentrirte Essigsäure löst es in der Kälte auf; mit Kali und Natronlauge giebt das Santonin eine klare Lösung, woraus Säuren dasselbe wieder ausscheiden. Eine concentrirte Lösung von Weinsäure löst nur Spuren, selbst bei längerem Kochen; durch Zusatz von Natroncarbonat wird das Gelöste nicht aus-

geschieden. In der farblosen Auflösung des Santonins in concentrirter Schwefelsäure wird durch Zusatz von einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von chromsaurem Kali lebhafte Gasentwicklung und eine schöne smaragdgrüne Färbung der Flüssigkeit hervorgerufen, welche beim Verdünnen mit Wasser eine grünlichweisse Trübung erleidet und nach längerem Stehen einen geringen schmutzigweissen Bodensatz abscheidet. Behandelt man Santonin mit verdünnter Salpetersäure, feingepulvertem Mangan-superoxyd und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so entsteht keine merkliche Veränderung. Santonin mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure und Bleisuperoxyd zusammengerieben, veranlasst sogleich keine Farbenänderung des Gemisches, resp. der Mennige; nach 24 Stunden ist die Farbe schmutzig-braunroth und der Bodensatz schmutzig-violettroth.

Nach Heldt wird durch Einwirkung von Bleisuperoxyd und Wasser oder verdünnter Schwefelsäure keine Veränderung des Santonins hervorgerufen; beim Erhitzen eines trockenen Gemisches von Bleisuperoxyd mit Santonin bis zum Schmelzen tritt plötzlich eine heftige, von Licht- und Wärmeentwicklung begleitete Reaction ein, wobei die von Aussen zugeführte Wärme sogleich abgehalten werden muss. Es destillirt unaufhaltsam ein gelber, stechend riechender Dampf in die Vorlage und verdichtet sich zu einem gelben, in netzartigen Figuren sich ablagernden Sublimat, welches vom Weingeist mit rother Farbe, aufgelöst wird. Aus der erkalteten weingeistigen Lösung schießen weisse Krystalle von unverändertem Santonin an, das mit einer grossen Menge orangefarbenen Harzes gemengt ist.

Eine siedende wässrige Lösung von übermangansaurem Kali verändert das schwerlösliche Santonin gar nicht, selbst bei Zusatz von Schwefelsäure. Erhitzt man eine concentrirte alkoholische Santoninlösung mit übermangansaurem Kali und Salpetersäure, so erhält man nach dem Erkalten der an Aldehyd und Salpeteräther reichen Flüssigkeit eine gelbe ölige Schicht, welche bald zu einer

farblosen weissen Masse erstarrt, die in Alkohol sich auflöst und aus der Lösung in Krystallen abgeschieden wird, die unverändertes Santonin sind.

Brucin, das durch seine Löslichkeit in absolutem Alkohol von Strychnin sich schon unterscheidet, wird von conc. Schwefelsäure zu einer wenig intensiv rosarothern Flüssigkeit aufgelöst; eigentlich bewirkt ein geringer Wasserzusatz diese Färbung. Diese Lösung wird, wie beim Santonin, auf Zusatz einiger Tropfen chromsaurer Kalilösung unter lebhafter Gasentwicklung dunkelgrün gefärbt, auf Zusatz von Bleisuperoxyd tritt keine merkliche Veränderung ein. Nach 24 Stunden hat der Bodensatz eine violette Färbung angenommen und die überstehende Flüssigkeit ist schön gelb gefärbt. In überschüssiger concentrirter Weinsäurelösung löst sich das Brucin zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach Uebersättigen mit Natronbicarbonat keine Fällung bewirkte. Brucin und seine Salze geben mit concentrirter Salpetersäure zusammengerieben, eine hochrothe Auflösung, Cacotheline nach Laurent, welche jedoch bald intensiv gelbroth und beim Erwärmen gelb wird. In dieser erwärmten Flüssigkeit bewirkt Zinnchlorür und Schwefelammonium eine Veränderung der gelben Farbe in eine dunkelviolette. In der Kälte wird Brucin und dessen Salzlösungen durch Jodsäure nicht verändert, beim Kochen entsteht eine rothe Färbung. Chlor färbt die wässrige Brucinlösung erst gelb, dann orange, hellroth und endlich blutroth; von diesem Punkte macht die Färbung dieselben Nüancen in umgekehrter Ordnung unter Ablagerung leichter Flocken durch. In mit etwas Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuerter Brucinlösung erzeugt einströmendes Chlorgas keine Trübung, sondern eine blassrothe Färbung, die bei weiterer Chlorbehandlung verschwindet. In concentrirten Brucin-salzlösungen erzeugt Schwefelcyankalium sogleich, in verdünnter erst nach einiger Zeit einen körnig krystallinischen Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weiss-körniger Niederschlag, der unter dem Mikroskop sich als aus kleinen runden Krystallkörnern bestehend zeigt.

Kaustisches Kali und Natron und die kohlen-sauren Verbindungen beider fallen aus Brucinlösungen einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Bei Anwendung von Ammoniak ist der Niederschlag anfangs ölähnlich, verwandelt sich aber allmähig in kleine Nadeln und löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels; aus dieser Lösung scheidet sich jedoch Brucin bald in kleinen Nadeln aus, die nicht in Ammoniak löslich sind.

Chinin, das in Wasser schwer, in Alkohol leichter und in Aether weniger löslich ist, giebt mit concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure farblose Auflösungen; die Auflösung in conc. Salpetersäure färbt sich beim Erhitzen, und bei stärkerem auch die schwefelsaure Lösung. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte concentrirte Chininlösung wird durch Natronbicarbonat sogleich, eine verdünnte Lösung erst nach längerer Zeit gefällt. Der im ersten Falle entstehende Niederschlag ist pulverförmig, und im letzten Falle besteht er aus büschelförmig vereinigten Nadeln. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich. Aehnlich ist das Verhalten von mit Weinsäure angesauerter conc. Chinin- oder dessen Salzlösung gegen Natronbicarbonat, obgleich Oppermann angiebt, dass die Lösung des Chinins, so wie dessen Salze bei Gegenwart von Weinsäure durch Natronbicarbonat nicht gefällt werde. Aus meinen Versuchen resultirt ein umgekehrtes Verhalten; bekanntlich hat schon früher Oppermann das von Fresenius beobachtete Verhalten einer mit Schwefelsäure angesauerten Chininlösung gegen Natronbicarbonat als irrig angegeben, obgleich ich bei einer Reihe von Versuchen mit den von Fresenius erhaltenen Resultaten stets übereinstimmende erhielt.

Kaustisches Kali, Natron und Ammoniak, so wie die einfach kohlen-sauren Salze derselben fallen aus nicht zu verdünnten Chininlösungen einen weissen Niederschlag von Chininhydrat, der in überschüssigem kaustischem und

kohlensaurem Kali und Natron kaum, in Ammoniak leichter löslich ist.

Die Auflösung des Chinins in concentrirter Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von chromsaurer Kalilösung unter Gasentwicklung augenblicklich eine schön dunkelgrüne Färbung an, die nach 24 Stunden noch unverändert ist. Auf Zusatz von Bleisuperoxyd zu der schwefelsauren Chininlösung entsteht eine schmutzig graubraune Färbung; nach 24 Stunden besitzt die über dem schmutzig braunrothen Bodensatz stehende Flüssigkeit eine gelbe Farbe.

Die ausserordentliche Steigerung des Preises des schwefelsauren Chinins hat auch neuerdings die Verfälschung dieses kostbaren Arzneimittels wieder in Schwung gebracht. Nachdem man schon längst die gewöhnlichen Verfälschungen mit Borsäure, Salicin, Stearin, Stearinsäure und andern Körpern nachzuweisen vermochte, war es natürlich, dass man zu einer weniger leicht nachweisbaren Substanz seine Zuflucht ergriff, worunter namentlich schwefelsaures Cinchonin und Chinidin zu zählen sind, weshalb auch das erstere in neuester Zeit häufig in schwefelsaurem Chinin gefunden wurde. Calvert empfahl, eine gesättigte Lösung des letzteren mit Chlorkalklösung zu versetzen, wodurch das Chinin gefällt und durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst wird, während das Cinchonin ungelöst bleibt. Dieses Verfahren ist übrigens nur bei Gegenwart grösserer Mengen von schwefelsaurem Cinchonin brauchbar, indem das gefällte Cinchonin nicht ganz unlöslich in concentrirter Chlorkalklösung ist.

Neutrale Chlorcalciumlösung soll die Lösungen des Cinchonins und seiner Salze, aber nicht die des Chinins und seiner Salze fällen. Ich versuchte diese Probe, konnte aber keineswegs befriedigende Resultate erzielen. In manchen Fällen erhielt ich in Chininsalz-, in andern in Cinchoninsalzlösungen Fällungen, die allerdings von dem Concentrationsgrade abhängig waren, allein auch bei gleicher Concentration in den Lösungen der Salze beider Alkaloide entstanden und auch ausblieben. Es kann somit diese Probe keineswegs als brauchbar bezeichnet werden.

Eine andere Prüfungsweise besteht darin, dass in Chininsalzlösungen durch Kalkwasser ein im Ueberschuss des letztern löslicher Niederschlag entsteht, während der in Cinchoninlösung entstehende Niederschlag sich nicht in der doppelten Menge Kalkwassers, die zur Lösung des Chininniederschlags nöthig ist, wieder auflöst. Obgleich dieses Verhalten bei meinen Versuchen sich als richtig erwies, so ist dasselbe doch keineswegs geeignet, geringe Mengen von Cinchonin im Chinin nachzuweisen, weil die Löslichkeit des Cinchoninniederschlags in überschüssigem Kalkwasser nicht unbedeutend ist.

Nach Oppermann wird aus schwefelsaurem Chinin, in Weinsäure gelöst und die Lösung mit der 200—300-fachen Menge Wassers verdünnt, durch einen Ueberschuss von Natron- oder Kalibicarbonat das Chinin nicht gefällt, wohl aber das etwa vorhandene Cinchonin. Bei dem angegebenen Verhältniss, welches ich beobachtete, wird Cinchonin wirklich gefällt, und in Chininlösungen entsteht nicht sogleich, aber nach mehreren Stunden merkliche Trübung und Ausscheidung von feinen büschelförmig vereinigten Nadeln. Trotzdem kann diese Probe so empfindlich werden, dass 1—2 Proc. Cinchonin im schwefelsauren Chinin nachgewiesen werden kann und daher für die grössere Zahl der Proben genügend. Es ist jedoch die Vorsicht nicht ausser Acht zu lassen, den von Oppermann vorgeschriebenen Verdünnungsgrad (der 300fachen Menge des zu prüfenden Chinins) wenigstens festzuhalten. Besser und zuverlässiger ist es, statt der 300fachen Menge Wassers die 430fache anzuwenden, indem bei einem solchen Verdünnungsgrad erst nach langer Zeit (mehreren Stunden) das Chinin, das Cinchonin aber sogleich als ein krystallinischer Niederschlag abgeschieden wird. Henry, der die beiden Prüfungsweisen von Calvert und Oppermann nicht absolut genau fand, empfiehlt folgende: Eine gewogene Menge des Chininsalzes wird in schwach angesäuertem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von kaustischem Natron versetzt, der entstehende Niederschlag in heisser Essigsäure gelöst und nach dem Erkalten die

krystallinische Masse zwischen Leinwand gepresst. Die abgelaufene Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft, liefert nach dem Erkalten neue Krystalle, welche auf dieselbe Weise abgesondert werden. Die Mutterlauge wird durch kaustisches Natron wiederholt zersetzt und der gewaschene Niederschlag mit Aether oder Alkohol kalt behandelt, dann mit rectificirtem Weingeist mehrmals gekocht und heiss filtrirt. Die weingeistige Lösung liefert durch vorsichtiges Abdampfen das Cinchonin in kleinen nadelförmigen, oder glänzenden körnigen Krystallen. Dieses Verfahren ist, wie ich mich vielfach überzeugte, empfindlicher und zuverlässiger, als das von Oppermann; gleichwohl leistet das letztere, wie bereits erwähnt, in einer grossen Anzahl von Fällen ganz befriedigende Resultate, und kann dasjenige von Henry als Controle für dasselbe in Anwendung gezogen werden, wenn es sich um möglichst genaue quantitative Bestimmung des Cinchoningehalts handelt.

In dem *Pharm. Journ. and Transact.* wurde ein allgemeines Mittel zur Erkennung der Reinheit des schwefelsauren Chinins angegeben, welches darin besteht, dass man genau 12 Gran reines schwefelsaures Chinin und eben so viel des verdächtigen Salzes abwägt und jedes für sich in 3500 Gran destillirten Wassers in einem leicht verschlossenen Glase durch Digestion im Wasserbade löst und die Lösung der Ruhe überlässt. Nach 24 Stunden setzt die Lösung des reinen Salzes bei $+40^{\circ}$ R. einige nadelförmige Krystalle ab und wenn die Lösung des verdächtigen Salzes dieselbe Menge Krystalle absetzt, so ist dasselbe als rein zu betrachten. Erfolgt gar keine Abscheidung und man wünscht die Menge der fremden Substanzen kennen zu lernen, so braucht man nur 4 Gran desselben Chininsulfats zuzusetzen und aufzulösen. Wenn jetzt nach dem Erkalten eine eben so grosse Menge von Krystallen, wie beim reinen Salz ausgeschieden worden, so betrug die Verfälschung ein Dreizehtel. Lösen sich aber in der angegebenen Wassermenge noch mehr des verdächtigen oder schon als verfälscht erkannten Salzes

und scheidet sich immer noch nicht die gehörige Menge von Krystallen ab, so muss mit dem Zusatz des Salzes granweise fortgefahren werden. Nach diesem Verfahren, das sich auf die Auflöslichkeit des Chininsulfats in 300 Theilen Wasser gründet, kann Verfälschung mit Salicin, schwefelsaurem Cinchonin u. s. w. erkannt werden, ohne jedoch die Art der Verfälschung bestimmen zu können. Dieses Verfahren macht die Anwendung einer weiteren Prüfungsweise nothwendig und liefert keine genauen Resultate.

Die Verfälschung des Chinins mit dem von Winckler zuerst in der gelben Chinarinde entdeckten Chinidin oder dem schwefelsauren Salze desselben ist mir noch nicht vorgekommen. Eine solche Beimengung würde sich durch die Unlöslichkeit des Chinidins in kaltem Aether erkennen lassen; vom Cinchonin unterscheidet es sich durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol, welche jedoch geringer ist, als die des Chinins. Da ich nicht im Besitze von Chinidin bin, so konnte ich auch keine vergleichende Versuche mit demselben vornehmen. Von den übrigen Verfälschungen des Chininsulfats will ich nur noch der mit Salicin in der Kürze erwähnen. Wenn die Menge des letztern $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ beträgt, so lässt sich dasselbe leicht durch die Röthung mit Schwefelsäure erkennen. Beträgt die Menge des Salicins nur $\frac{1}{10}$, so wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht jene lebhaft rothe Farbe hervorgerufen, sondern die Flüssigkeit nimmt eine Farbe an, wie durch verkohlte vegetabilische Stoffe gefärbte Schwefelsäure. Um in diesem Falle das Salicin bestimmt nachzuweisen, muss man es nach Peltier (*Journ. de Pharm. et de Chim.*) vorher zu isoliren suchen. Bei Behandlung von mit $\frac{1}{10}$ Salicin gemischtem Chininsulfat mit 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und Vermischen der braungefärbten Lösung mit 48 — 20 Thln. Wasser verschwindet die braune Farbe, das Salicin scheidet sich als eine weisse Masse aus und bleibt in der Flüssigkeit suspendirt. Durch Filtriren erhält man einen weissen pulverigen Rückstand, der mit Schwefelsäure die schöne Reaction zeigt. Nimmt man eine doppelt grosse Menge Wassers, so bleibt die Flüssig-

keit trübe ohne Niederschlag; nach einiger Zeit bildet sich ein schwer zu sammelnder gelatinöser Niederschlag. Es ist daher als zweckmässig zu empfehlen, mit dem Wasserzusatze nachzulassen, wenn man sieht, dass ein Niederschlag entsteht. Versetzt man eine wässrige Lösung von Salicin mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure und kocht kurze Zeit, so trübt sich die Flüssigkeit plötzlich und setzt einen feinkörnigen Niederschlag ab. Das durch concentrirte Schwefelsäure blutroth gefärbte Salicin wird auf Zusatz von Bleisuperoxyd sogleich dunkelviolettroth, auf Zusatz von saurer chromsaurer Kalilösung entsteht unter lebhafter Gasentwicklung eine schwarzgrüne Färbung und beim Erhitzen verkohlt die ganze Masse.

Morphium, das farblose glänzende, vierseitige Säulen, oder ein weisses, aus krystallisirten Flocken bestehendes Pulver bildet, löst sich schwierig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser, eben so in Alkohol, in Aether unlöslich. Aus den Salzen des Morphiums, die in Wasser noch leichter, in Aether ebenfalls unlöslich sind, wird dasselbe durch kaustisches Kali und Ammoniak als ein weisses krystallinisches Pulver gefällt, das in überschüssigem Kali und Ammoniak, so wie in Chlorammonium und kohlensaurem Ammoniak, wiewohl schwieriger, löslich ist. Einfach- und doppelt-kohlensaures Kali und Natron fallen aus neutralen Morphinumlösungen denselben Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Bei Gegenwart freier Weinsäure oder anderer Säuren entsteht durch die Bicarbonate keine Fällung. Morphin und seine Salze geben im festen Zustande oder in concentrirter Lösung mit concentrirter Salpetersäure eine gelbrothe Flüssigkeit, mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung, die auf Zusatz von Bleisuperoxyd schmutziggelblich und nach 24 Stunden noch intensiver gefärbt wird. Zusatz von saurer chromsaurer Kalilösung veranlasst eine braungrünliche Färbung, die unter lebhafter Gasentwicklung sehr bald smaragdgrün wird; nach 24 Stunden ist keine weitere Veränderung eingetreten. Jodsäure bewirkt

in Morphiumlösungen eine rothbraune Abscheidung von Jod; neutrales Eisenchlorid in neutralen Morphiumlösungen eine schön blaue Färbung: Chlorgold in concentrirten Lösungen einen flockigen, gelblich graubraunen Niederschlag, im Ueberschuss des Morphiumsalses und Chlorwasserstoffsäure mit grüner Farbe löslich; diese entsteht auch nur in verdünnten Lösungen.

Narcotin, meist glänzende Säulen, seltener ein weisses krystallinisches Pulver darstellend, löst sich in Alkohol und Aether, in Wasser unlöslich; seine auskrystallisirbaren Salze sind in den drei Solventien löslich. Die Auflösungen derselben werden durch kaustische, einfach- und doppelt-kohlensaure Alkalien als ein weisses Pulver gefällt; der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Mit Weinsäure angesäuerte Narcotinlösung giebt auf Zusatz von überschüssigem Natronbicarbonat einen starken voluminösen Niederschlag, der nach mehreren Stunden ein krystallinisches Ansehen annimmt. Concentrirte Schwefelsäure löst Narcotin zu einer gelben, beim Erhitzen braun werdenden Flüssigkeit; hat man keine Spur Salpetersäure zugesetzt, so ist die Lösung intensiv blutroth. Zusatz von Bleisuperoxyd zu der gelben schwefelsauren Lösung bewirkt eine schmutzig-rothe Färbung, die nach mehreren Stunden ins Purpurrothe und Violette übergeht. Saures chromsaures Kali veranlasst eine braungrüne Färbung, die später dunkler wird.

Concentrirte Salpetersäure löst Narcotin zu einer farblosen, beim Erwärmen gelb werdenden Flüssigkeit.

Codein, das vierseitige Prismen oder rhombische Octaëder bildet, wird in seiner wässerigen Lösung durch kaustisches, einfach- und doppelt-kohlensaures Kali oder Natron gefällt; der Niederschlag ist im Ueberschuss nicht ganz unlöslich; kaustisches Ammoniak fällt Codein nicht, sondern geht damit eine lösliche Doppelverbindung ein. Codeinlösung mit Weinsäure und doppelt-kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt, giebt keine Fällung. Von concentrirter und verdünnter Salpetersäure wird Codein zu einer schön rothgelben Flüssigkeit aufgelöst, die schwefel-

saure Lösung ist farblos, nimmt auf Zusatz von Bleisuperoxyd eine schmutzig braunrothe Färbung an, von chromsaurer Kalilösung lebhafte Gasentwicklung und dunkelgrüne Färbung. Jodsäure wirkt nicht verändernd auf Codein ein.

Thebain krystallisirt in rhombischen Prismen und unterscheidet sich durch seine alkalische Reaction von Narcotin, ist in Wasser schwer-, in Alkohol und Aether leicht-löslich. Die Auflösungen desselben und seiner Salze werden durch kaustische, einfach- und doppelt-kohlensaure Alkalien gefällt; der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Zusatz von neutralen Eisenoxysalzen bewirkt bei diesem, wie beim Codein, keine blaue Färbung. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine schön gelbe Lösung, fügt man etwas Salpetersäure hinzu, so wird es blutroth gefärbt; Bleisuperoxyd scheint auf die schwefelsaure Lösung nicht verändernd einzuwirken, nach 24 Stunden bemerkt man eine schwache violettrothe Färbung. Chromsaures Kali veranlasst darin lebhafte Gasentwicklung und schmutzig braune Färbung; nach 24 Stunden hat sich ein weisser Niederschlag gebildet und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Mit überschüssiger Weinsäure entsteht eine klare Lösung, die auf Zusatz von überschüssigem Natronbicarbonat einen reichlichen weissen krystallinischen Niederschlag giebt.

Narcein, das in weissen, seidenglänzenden, platten und verfilzten Nadeln krystallisirt, ist in Wasser löslich, leichter in Alkohol, in Aether unlöslich und zeichnet sich durch sein Verhalten gegen Säuren aus. Mit etwas Wasser verdünnte rauchende Chlorwasserstoffsäure färbt sich Narcein schön azurblau; die blauen Krystalle lösen sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim langsamen Verdampfen erst roth, dann violett und endlich dunkelblau wird. Aehnlich verhält es sich gegen verdünnte Schwefel- und Salpetersäure; von letzterer wird es im concentrirten Zustande mit gelber Farbe aufgelöst. Die Erschöpfung meines Vorraths gestattete mir keine weiteren Versuche.

Porphyroxin, das in neutralen, feinen, glänzenden Nadeln krystallisirt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine schmutzig-rothe Lösung, die auf Zusatz von Wasser blassroth wird, mit Bleisuperoxyd mehr ins Bräunliche übergeht, mit saurem chromsaurem Kali eine lebhafte Reaction und dunkelbraungüne Färbung bewirkt. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entsteht eine purpurrothe Lösung, aus der Alkalien es weiss fallen; essigsames Bleioxyd bewirkt darin einen rosenrothen Niederschlag. In concentrirter Weinsäurelösung löst es sich schwierig, und die Lösung giebt mit Natronbicarbonat eine schmutzig weisse Fällung, die im Ueberschuss fast unlöslich ist.

Sanguinarin bildet ein schmutzig-graues oder weissliches Pulver, das alkalisch reagirt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, giebt mit concentrirter Schwefelsäure im ersten Augenblicke eine schön blutrothe, später dunkelrothe Flüssigkeit, die auf Wasserzusatz orange-farbig getrübt wird, von Bleisuperoxyd mehr ins Dunkelbraune, und nach längerer Zeit fast ins Braunschwarze übergeht; chromsaures Kali veranlasst eine ähnliche Veränderung. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entsteht eine purpurrothe Lösung, aus der Alkalien das Sanguinarin schmutzig-grau fallen; concentrirte Weinsäurelösung bewirkt eine dunkelgelbe Lösung, die durch überschüssiges Natronbicarbonat schmutzig-gelbbraun gefällt wird; die überstehende Flüssigkeit besitzt eine schön gelbe Farbe.

Veratrin, meist ein gelblich weisses Pulver, das in Wasser kaum, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, giebt mit Säuren krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze, aus deren Auflösungen kaustisches Kali und Ammoniak, so wie einfach kohlen-saure Alkalien einen flockigen weissen, nach mehreren Stunden etwas krystallinisch werdenden Niederschlag fallen, der nicht im Ueberschuss von kaustischem und kohlen-saurem Kali, in Ammoniak aber etwas löslich ist. Doppelt kohlen-saures Kali und Natron geben in neutralen und mit Weinsäure angesäuerten Veratrinlösungen einen ähnlichen, im Ueberschuss des Fällungs-

mittels unlöslichen Niederschlag. Concentrirte Salpetersäure löst Veratrin langsam zu einer rothgelben, concentrirte Schwefelsäure nach und nach zu einer gelben, bald rothgelben, dann blutrothen, carmoisinrothen und endlich violetten Flüssigkeit. Diese Färbung ist ganz der oben durch Strychnin mit Schwefelsäure, Bleisuperoxyd und chromsaurem Kali erwähnten ähnlich, nur wird sie beim Verdünnen mit Wasser nicht blassroth, sondern schmutzig-gelb, selbst bräunlich. Durch Zusatz von Bleisuperoxyd wird eine merkliche Veränderung nicht hervorgerufen; chromsaures Kali bewirkt lebhafte Reaction, Gasentwicklung und dunkelgrüne Färbung. Nimmt man statt concentrirter Schwefelsäure verdünnte, so entsteht eine klare farblose Lösung, die durch chromsaures Kali sogleich schmutzig-gelb, nach 24 Stunden dunkler wird. Zusatz von Bleisuperoxyd scheint auch hier keine merkliche Veränderung hervorzurufen.

Aconitin, gewöhnlich ein weisses, glasglänzendes, seltener aus körnigen Krystallen bestehendes, stark alkalisch reagirendes Pulver, das in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, bildet mit Säuren nicht krystallisirbare Salze, die auf Zusatz von kaustischen Alkalien weiss gefällt werden; der Niederschlag ist im Ueberschuss unlöslich. Die wässrige Lösung wird von Jodtinctur kermesbraun, von Goldchlorid weissgelb und von Gallusaufguss weiss gefällt, von Platinchlorid nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure löst es zu einer farblosen Flüssigkeit, concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit anfangs gelblich, später schmutzig-bräunlich und endlich schmutzig-violettroth. Die Lösung wird durch Bleisuperoxyd nicht merklich verändert; das letztere ist nach vierundzwanzig Stunden braunroth; chromsaures Kali bewirkt eine dauernde schmutzig-grüne Färbung.

Mit Weinsäure versetzt, giebt Aconitinlösung auf Zusatz von überschüssigem Natronbicarbonat keine Fällung.

Atropin bildet entweder eine farblose, glasähnliche, durchscheinende Masse, oder weisse, glänzende Prismen oder feine Nadeln, die schwer in Wasser, in Alkohol und

Aether leichter löslich sind, mit Säuren krystallisirbare Salze bilden, sich aber durch die leichte Zersetzbarkeit durch Alkalien besonders auszeichnen. Das Atropin wird durch fixe kaustische Alkalien, namentlich in der Wärme unter Ammoniakentwicklung in eine braune, harzähnliche Masse umgewandelt. Die wässerige Lösung des Atropins wird durch kaustische Alkalien, insbesondere Ammoniak, weiss gefällt, der Niederschlag ist reines Atropin, wird aber durch länger andauernde Einwirkung der Alkalien, wie angegeben, zersetzt. Jodtinctur fällt Atropinlösung dunkelbraun, Gallustinctur und Goldchlorid weiss. Thierische Kohle soll sie in einiger Menge zugesetzt zerstören, wahrscheinlicher ist es aber, dass dieselbe das Atropin aus den Auflösungen fällt; meine Versuche hierüber sind noch nicht beendet.

Concentrirte Salpetersäure löst Atropin zu einer blassgelben, beim Erhitzen orangegelben und dann farblos werdenden Flüssigkeit; concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Farbe auf; beim Erhitzen wird die Säure erst roth, dann schwarz und entwickelt schweflige Säure. Zusatz von Bleisuperoxyd bewirkt eine dunkel schmutzig-braunrothe Färbung und verhindert die Entwicklung der schwefligen Säure. Chromsaures Kali veranlasst lebhafte Gasentwicklung und schmutzig-grüne Färbung. Die mit Weinsäure versetzte wässerige Lösung wird durch Natronbicarbonat im Ueberschuss nicht gefällt.

Digitalin. Dasselbe war auf verschiedene Weise bereitet worden, und zwar nach Lancelot, indem das wässerige Extract mit absolutem Alkohol behandelt, von dem klaren Auszug der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure so lange versetzt, als ein Niederschlag entsteht, der in Alkohol gelöst, durch Blutkohle entfärbt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einem zweiten Verfahren wurde die frisch getrocknete und gepulverte Digitalis mit Alkohol von 0,85 spec. Gew. im Deplacirungs-Apparate behandelt, der Weingeist abgezogen und das rückständige Extract so lange mit Wasser

ausgezogen, als dieses noch einen bitteren Geschmack annahm, die wässerigen Lösungen mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat so lange digerirt, bis durch Bleiessig kein Niederschlag mehr erfolgte, der Niederschlag abfiltrirt und das in der Flüssigkeit enthaltene Bleioxyd vorsichtig entfernt, darauf mit reiner Tanninlösung vollständig gefällt, der Gerbsäure-Niederschlag mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat vermischt und mit Alkohol bis zur Erschöpfung extrahirt, von den Auszügen der grössere Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung im Trockenofen überlassen. Auch ward von mir das durch Homolle empfohlene Verfahren versucht, wonach die durch Verdrängung erhaltene wässrige Flüssigkeit durch Fällung von basisch essigsauerm Bleioxyd von den färbenden und extractiven Substanzen befreit, der Ueberschuss von Bleioxyd durch kohlenaures Natron entfernt und aus der von diesen Niederschlägen abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Digitalin durch Gerbsäurelösung gefällt. Das gerbsaure Digitalin ward mit $\frac{1}{4}$ fein geriebenem Bleioxyd vermischt, langsam getrocknet, mit Alkohol erschöpft und wie oben weiter behandelt.

Als ich vorstehende Reactionsversuche bereits beendet, kam mir die Arbeit von Lebourdais über die wirklichen Bestandtheile der Pflanzen etc. (*Annal. de Chim. et de Phys.* 3. Ser. T. XXIV.) zu Gesicht, wobei die Anwendung reiner Thierkohle zur Darstellung des Digitalins und ähnlicher Stoffe mich zur Wiederholung der Lebourdais'schen Versuche veranlasste. Eine wässrige Lösung von durch die Real'sche Presse erhaltenen weingeistigen Extracts von Digitalis ward mit essigsauerm Bleioxyd gefällt, der Ueberschuss desselben vorsichtig entfernt, die fast farblose Flüssigkeit mit reiner Thierkohle digerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt, die Kohle mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit kochendem Alkohol behandelt, der eine schwache Färbung bekam, aber allen Bitterstoff annahm. Nach dem Verdampfen des Alkohols im Wasserbade blieb eine blassgelbe Flüssigkeit, die in der Ruhe einen pulverförmigen Körper absetzte, welcher durch

Waschen, Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten kleine weisse, warzige Krystalle von Digitalin lieferte.

Das nach dem Verfahren von Lancelot erhaltene Digitalin bedarf der Behandlung mit Thierkohle, um es so rein, wie das nach den anderen Methoden erhaltene zu gewinnen. Das reine Digitalin stellt eine mehr oder weniger krystallinische Masse dar, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben lässt, besitzt einen unangenehm bittern Geschmack, ist in Wasser schwerlöslich, leichter in Alkohol, je verdünnter derselbe, desto grösser die Löslichkeit, in Aether kaum löslich. Die wässrige und weingeistige Lösung wirkt nicht auf Reagenspapiere. Mit Säuren scheint es keine Verbindung einzugehen; mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, löst es sich und die Lösung nimmt eine schöne dunkelpurpurrothe Färbung an, welche bald verschwindet, ins Braune übergeht und dann einen schwärzlichen Niederschlag absetzt. Beim Verdünnen der purpurfarbenen Lösung mit Wasser verliert sich sogleich diese Färbung und wird grünlich gelb. Durch Zusatz von chromsaurer Kalilösung geht die dunkelrothe Farbe ins Braungüne, und Zusatz von Bleisuperoxyd bewirkt keine sichtliche Veränderung, nach 24 Stunden ist der Bodensatz violett und die überstehende Flüssigkeit ist schön gelb gefärbt. Concentrirte Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen das Digitalin ohne Färbung auf; Homolle (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 1845. *Mai et Juin*) und Andere geben als eine charakteristische Reaction des Digitalins die smaragdgrüne Färbung an, die concentrirte Chlorwasserstoffsäure damit bewirkt. Die wässrige Lösung des Digitalins mit Weinsäure versetzt, giebt mit Natronbicarbonat im Ueberschuss keine Fällung. Alkalien, Kalk- und Barytwasser, so wie essigsäures Bleioxyd fällen die wässrige Lösung ebenfalls nicht.

Berberin bildet ein aus feinen gelben Nadeln bestehendes Pulver (die gelben Nadeln verlieren nach Fleitmann bei 400° über Schwefelsäure 49 Proc. Wasser und die gelbe Farbe geht in die rothbraune über), kommt aber

im Handel meist als ein unansehnliches dunkelgelbes Pulver vor, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich; die verdünnten Lösungen haben eine schön gelbe Farbe und verändern Pflanzenpapiere nicht, in Aether unlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine schmutzig dunkelbraunrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser schön blassgelb, mit saurer chromsaurer Kalilösung schmutzig-braunroth wird, durch Bleisuperoxyd selbst nach 24 Stunden keine sichtliche Veränderung erleidet. Die wässrige Lösung mit Weinsäure versetzt, wird durch überschüssiges Natronbicarbonat schmutzig-gelb gefällt, die überstehende Flüssigkeit ist schön gelb gefärbt; Gerbsäure bewirkt einen braungelben Niederschlag. Trocknes Chlorgas färbt das Berberin blutroth. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorwasser einen braunen Niederschlag, die weingeistige Lösung wird jedoch nur dunkler gefärbt ohne Abscheidung eines Niederschlags. Von kaustischem Ammoniak, Kali u. s. w. wird das Berberin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst, welche durch hinzugesetzte Säuren wieder gelb wird.

Piperin bildet weisse, prismatische, geschmacklose Krystalle, welche kaum in Wasser, schwer in Aether und leicht in Alkohol löslich sind, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelblutrothe Lösung, die auf Zusatz von Wasser eine schmutzig-weiße Trübung und eine schmutzig- oder vielmehr röthlich-weiße harzige Masse abscheidet. Die dunkelrothe Flüssigkeit wird auf Zusatz von chromsaurem Kali unter lebhafter Gasentwicklung zuerst braungrün, dann schön dunkelgrau, nach 24 Stunden schmutziggrün; auf Zusatz von Bleisuperoxyd wird sie schmutzigbraunroth, nach 24 Stunden fast schwarz. Concentrirte Salpetersäure färbt es zuerst grüngelb, dann roth, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure lösen es ohne Färbung auf; kaustisches Kali und Ammoniak scheinen ohne Wirkung auf das Piperin zu sein.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich mit mehreren Substanzen, wie Arnica, Belladonna, Nicotiana u. s. w., Versuche nach dem Verfahren von Lebourdais angestellt habe, deren Resultate, wenn sie Interesse bieten, seiner Zeit publicirt werden sollen.