Substanz fallen, welche sich allerdings mit konzentrierter Schwefelsäure rot färbte, aber nach dem Kochen mit verdünnter Säure keinen Zucker zu erkennen gab. Das Loganin war also hier nicht erhalten worden, obgleich die Entdecker es in den Samen der *Strychnos Nux vomica* nachgewiesen haben.

In den obigen Zeilen, Seite 153, wird beiläufig auch der Rotfärbung des Brucins durch Salpetersäure gedacht, eine Erscheinung, welche schon die Aufmerksamkeit von Pelletier und Caventou¹ herausgefordert hatte. Bei Gelegenheit der Untersuchung des javanischen Pfeilgiftes (von *Strychnos Tieute*) bemerken sie: „la brucine prend avec l'acide nitrique une couleur d'autant plus rouge qu'elle-même est plus pure, ce qui tend à prouver que cette propriété lui est inhérente. On doit conserver ce caractère pour la brucine jusqu'à ce que des expériences positives prouvent qu'il ne lui est pas essentiel“.

Die Einwirkung der Säure auf das Brucin ist bekanntlich später von Strecker und anderen untersucht worden, ohne daß man sagen könnte, daß die Reaktion jetzt genau erforscht sei.

Auch durch Chlorwasser wird das Brucin rot gefärbt und wesentlich verändert; ich habe diese Reaktion (Pharm. Chemie II, p. 516, 525) herbeigezogen, um Strychnin neben viel Brucin zu erkennen, muß aber jetzt zugeben, daß Salpetersäure auch qualitativ besser zum Ziele führt, und Herrn Gerock ist es gelungen, darauf ein sehr bequemes und scharfes Verfahren, auch zur quantitativen Trennung des Strychnins vom Brucin, zu gründen, welches meines Erachtens die bisher zu diesem Zwecke empfohlenen Methoden bei weitem übertrifft.

II. Trennung des Strychnins vom Brucin.

Von J. E. Gerock, Assistenten des Pharm. Institutes.

Von der Erwägung ausgehend, daß das Brucin für oxydierende Agentien viel empfindlicher ist, als das Strychnin, und daß die Oxydationsprodukte des ersteren durchaus nicht mehr die Eigenschaften von

¹ Annales de Chim. et de Phys. 26 (1824), p. 53. — Daß auch das Morphin durch Salpetersäure rot gefärbt wird, wurde an der gleichen Stelle von den genannten Pariser Pharmaceuten hervorgehoben.

Alkaloiden besitzen, wurde zunächst die Einwirkung der Salpetersäure von verschiedener Konzentration auf beide Alkaloide untersucht.

Brucin wurde mit Salpetersäure von stufenweise abnehmender Stärke (spez. Gew. 1,284 bis 1,003 bei 20° C.) behandelt.

Bis zum spez. Gew. 1,063 entstand in der Kälte schon die charakteristische Rotfärbung, die beim Erwärmen intensiver wurde und schließlich in Gelb überging.

Von 1,060 abwärts färbte sich das Gemisch in der Kälte nicht mehr, jedoch noch beim Erwärmen, und die rote Lösung ging ebenso durch längeres Erwärmen in Gelb über.

Die gelben Lösungen des Brucins gaben keine Alkaloidreaktion, auch entstand nach genauem Neutralisieren durch Pikrinsäurelösung kein Niederschlag.

Genau in derselben Weise wurde Strychnin mit Salpetersäure behandelt.

Gewogene Mengen reinen, bei 105° C. getrockneten Strychnins wurden mit der Säure auf dem Dampfbade erwärmt, die mehr oder minder gelben Lösungen mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert und mit Pikrinsäure versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser bis zum farblosen Abfließen des Waschwassers ausgewaschen, bei 105° C. getrocknet und das Gewicht des Niederschlages (als aus Strychnin-pikrat bestehend angesehen) auf Strychnin umgerechnet.

Folgende Tabelle veranschaulicht die Resultate:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Gewicht des Strychnins	0,2210	0,2376	0,1692	0,1600	0,1645	0,1755	0,1834
Spez. Gew. der HNO ₃ bei 20° C.	1,284	1,256	1,202	1,164	1,131	1,104	1,088
Gewicht des Niederschlages	0,3985	0,3607	0,2575	0,2615	0,2710	0,2960	0,3085
Daraus berechnete Menge Strychnin	0,2344	0,2143	0,1537	0,1560	0,1622	0,1746	0,1830

Die Lösung I färbte sich beim Erwärmen intensiv gelb, es entwichen braune Dämpfe und beim Neutralisieren entstand ein schmutzig gelber Niederschlag. Dieser wird wohl aus Pikraten von Strychnin

und Nitrostrychnin bestehen, denn die Salpetersäure in dieser Konzentration bildet Trinitrophenol aus Strychnin (s. u.).

Bei der Lösung II entstand ebenfalls ein Niederschlag, der aber gelblich-grün aussah, ebenso bei der Lösung III.

Die Lösung IV färbte sich viel weniger gelb als die drei ersten, bei welchen die tiefgelbe Farbe beinahe gleich stark erschien. Der beim Neutralisieren entstehende Niederschlag war nun weiß, so daß anzunehmen ist, daß er aus unverändertem Strychnin bestehen wird. Auch näherte sich jetzt die berechnete Menge des Alkaloids der in Arbeit genommenen merklich mehr als in den früheren Fällen.

Die folgenden Lösungen, V, VI und VII, wurden nur noch strohgelb, die Pikrate zeigten die rein gelbe Farbe des Strychninpikrates, während die früheren Niederschläge mehr oder weniger milchfarbig gewesen waren, und die Übereinstimmung zwischen den gewogenen und berechneten Mengen Alkaloid noch genauer wurde.

Demnach kann man also annehmen, daß Salpetersäure von einem spez. Gewicht von 1,05, trotz der gelben Farbe, welche sie mit Strychnin annimmt, nicht mehr chemisch auf das Alkaloid einwirkt, während Brucin nach kurzem Erwärmen eine gelbe Lösung gibt, die kein unverändertes Alkaloid mehr enthält.

Daß die Pikrate beider Alkaloide sich der Salpetersäure gegenüber gleich verhalten wie die freien Basen, wurde nebenher festgestellt, und nun wurde versucht, in Gemischen der beiden Alkaloide durch folgendes indirektes Verfahren das Gewicht beider zu bestimmen:

Die Alkaloide werden unter kurzem Erwärmen auf dem Dampfbade aus möglichst neutraler Lösung mit Pikrinsäure ausgefällt. (Besonders das Brucinpikrat, welches in der Kälte sich sehr langsam absetzt, wird dadurch flockiger und das Filtrieren ist nachher erleichtert.) Nach einiger Ruhe werden die Pikrate auf einem tarierten Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis letzteres farblos abläuft, bei 105° C. getrocknet und gewogen. Man klopft nun den Niederschlag so gut als möglich vom Filter in ein Becherglas und gießt Salpetersäure von 1,056 spez. Gewicht, die auf dem Dampfbade erwärmt wurde, zu wiederholten Malen durch das Filter, um das anhängende Brucinpikrat zu zerstören. Diese Salpetersäure wird nun zur Hauptportion des Niederschlages gebracht und damit einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt. Alsdann wird genau neutralisiert, mit einer Spur Essigsäure versetzt (Strychninpikrat ist sowohl in Salpetersäure als in

Alkalien löslich, in Essigsäure hingegen bei solcher Verdünnung nicht merklich); nach dem vollständigen Erkalten wird das zurückbleibende pikrinsaure Strychnin auf das schon angewandte Filter gebracht, wie oben gesagt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Brucin berechnet sich aus der Differenz beider Gewichte.

Mittels dieser Methode wurden folgende Gemische von Strychnin und Brucin analysiert.

(Das Brucin war bei 105° C. getrocknet worden, hatte also seine zwei Moleküle Krystallwasser abgegeben, und wurde als solches wieder berechnet.)

		I	II	III	IV
Strychnin. .	{ gewogen	0,084	0,0905	0,1310	0,065
	{ berechnet	0,081	0,0878	0,1340	0,063
Brucin . . .	{ gewogen	0,031	0,1435	0,0845	0,046
	{ berechnet	0,033	0,1510	0,0850	0,048

Die Bestimmungen I und II sind von mir, III durch Herrn Emil Hermann und IV durch Herrn Bernhard Sundblom ausgeführt worden.

Die Bildung von Trinitrophenol (Pikrinsäure) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Strychnin wurde zuerst 1885 von Shenstone (Journ. of the chemical Society XLVII, p. 141) erwähnt.¹ Derselbe hatte die Pikrinsäure zuerst bei längerem Erwärmen von Bromstrychnin mit konzentrierter Salpetersäure erhalten, nachher erst aus Strychnin selbst. Diese Beobachtungen, welche sich nach den mitgeteilten experimentellen Belegen als sicher erweisen, wurden von Loebisch und Schoop in den Monatsheften für Chemie Band VI (1885), p. 844, resp. Sitzungsber. der Akad. d. Wissensch. zu Wien, Math.-naturw. Kl., XCII (1885), p. 1001 fg., in Abrede gestellt.

Dieselben geben an, weder aus Strychnin noch aus Bromstrychnin bei Einwirkung von Salpetersäure Pikrinsäure erhalten zu haben.

¹ Vierzig Jahre früher hat wohl schon Gerhardt (Comptes rendus 1845, p. 136 — nach Gmelin, Organ. Chemie IV, 1866, p. 1877) Pikrinsäure aus Strychnin erhalten, doch ohne sie näher zu untersuchen, was ja erst durch Gerhardt's Mitarbeiter Laurent geschah.

Dennoch läßt sich die Pikrinsäure in der gelben Lösung nachweisen, indem man Strychnin mit Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 spez. Gewicht auch nur während einiger Minuten erwärmt. Die Lösung wird mit Ätznatron alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt, um das unveränderte Strychnin sowie die nitrierten Basen zu entfernen, und dann, nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther färbt sich gelb und hinterläßt beim Verdampfen einen Rückstand, in welchem das Vorhandensein von Pikrinsäure in bekannter Weise unzweifelhaft nachzuweisen ist. Auf diese Art läßt sich natürlich keine reine Pikrinsäure erhalten, aber die Reaktionen der letzteren treten sofort unzweideutig ein.

Die wässrige Lösung dieses Rückstandes nämlich färbt Seide intensiv gelb, erzeugt gelbe Fällungen in Lösungen von Alkaloidsalzen, gibt beim Erwärmen in alkalischer Lösung mit Cyankalium die blutrote Pikraminsäurereaktion und liefert nach Zusatz von Pottaschelösung nadelförmige Krystalle, die, auf dem Platinblech erhitzt, verpuffen.

III. Ein zweckmäßiger Extraktionsapparat.

Von F. A. Flückiger.

Ein Blick in die Laboratorien, in die betreffende Litteratur oder in die Bilderbücher der Apparatenhändler zeigt eine gute Auswahl von Apparaten, welche geeignet sind, kleinere Mengen pulverförmiger Substanzen mit Äther, leicht flüchtigem Petroleum, Chloroform oder ähnlichen, niedrig siedenden Flüssigkeiten zu erschöpfen. Es heist wohl eigentlich Eulen nach Athen tragen, wenn man ein neues derartiges Instrument empfiehlt. Und doch möchte ich mir dieses Wagnis gestatten, allerdings nicht ganz ohne die Befürchtung, daß mir am Ende noch gezeigt werde, mein Gedanke sei nicht neu.

Einer der wirksamsten Extraktionsapparate ist meiner Meinung nach ein solcher, welcher gestattet, z. B. Ätherdämpfe durch das Pulver durchzutreiben, die Dämpfe über dem letzteren zu verdichten und nunmehr durch rasche Abkühlung des Kolbens, in welchem der Äther erhitzt wurde, diesen letzteren wieder mit großer Kraft durch das Pulver hindurch zu zwingen. Wird die Extraktionsflüssigkeit aufs neue