3.

Bei dieser selbigen Gelegenheit macht **Pelletier** bekannt, dass er eine andere krystallinische Substanz im Opium gefunden habe, die von allen bisher erhaltenen, und insbesondere von dem **Meconin Couerbe's** verschieden sey.

Diese Materie ist weiss, geruchlos, krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, ist in Wasser und Alkohol löslich, mehr in der Wärme als bei der Kälte, und fällt bei dem Erkalten der heiss bereiteten Auflösungen krystallinisch nieder. Sie ist unlöslich in Aether. Sie enthält Stickstoff. Wenn man sie mit einer Mineralsäure in Berührung bringt, die hinreichend mit Wasser verdünnt ist, so dass sie nicht direct auf die Elemente dieser Substanz wirken kann, so nimmt sie unmittelbar eine blaue Farbe an. Dieser Versuch gelingt sehr gut mit Salzsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, mit Salpetersäure, die mit 2, und mit Schwefelsäure, die mit 4 Theilen Wasser verdünnt ist.

Pelletier schlug vor, diese Substanz **Narcein** zu nennen, worauf man bemerkte, dass dieser Name schon einmal von **Chaussier** für **Morphium** gebraucht wurde.

Nähere Bestimmungen über einige Eigenschaften des Narkotins;

von

Rudolph Brandes.

Ich finde in der Abhandlung **Robiquet's** über das Narkotin zwei Hauptpunkte, worum sich dieselbe drehet; der eine betrifft die Eigenschaft dieses Stoffs mit den Säuren Salze zu bilden, und die bestimmte Nachweisung seines basischen Verhaltens, der andere dehnt sich über die streitige Frage aus,

über die Präexistenz der Alkaloide. Diesen letzten Punkt wollen wir einstweilen unberücksichtigt lassen, dagegen den erstern in einigen der folgenden Versuchen näher betrachten. Ich muss bevorworten, dass diese Versuche schon vor fünf bis sechs Jahren von mir in Gesellschaft des Herrn Th. Gruner aus Hannover angestellt wurden und einen Theil einer beabsichtigten grössern Arbeit über das Opium ausmachten, und insbesondere über das Narkotin rücksichtlich seines Verhaltens gegen Säuren. Diese Arbeit war später unterbrochen worden und noch nicht wieder aufgenommen, sie kam mir aber bei Gelegenheit der Mittheilung der vorstehenden Abhandlung Robiquet's wieder ins Gedächtniss, und ich suchte die dazu gehörigen Notizen deshalb wieder auf. Die Vergleichung wird ergeben, dass ich rücksichtlich des basischen Verhaltens des Narkotins damals zu denselben Schlüssen gelangte, die Robiquet aufstellt.

Die basischen Eigenschaften des Narkotins sind aber als schon etwas bekanntes anzunehmen. Im zweiten] Bande von Gmelin's Chemie 947. 1829 heisst es: „Das Opian (oder Narkotin) ist fast in allen mineralischen und organischen Säuren löslich, jedoch in geringerer Menge als das Morphinum, zu Opiansalzen, welche bitterer schmecken als die Morphinumsalze, und welche, wenn sie auch keinen sauren Geschmack mehr zeigen, doch immer Lackmus röthen. Durch Galläpfeltinctur werden die Opiansalze in gelblichweissen Flocken gefällt, durch Salpetersäure werden sie nicht geröthet und durch salzsaures Eisenoxyd nicht gebläuet.“ Rücksichtlich der Säurereaction und des Geschmacks der Narkotinsalze finden wir dieselben Eigenschaften hier bemerkt, die Robiquet anführt. Dass das Narkotin mit Salzsäure eine Verbindung eingeht, die sich durch Wasser nicht trübt, und beim Abdampfen eine gummiartige Masse darstellt, die sich in Wasser leicht löst und auch bei wiederholtem Abdampfen seine Lös-

lichkeit und lackmusröthende Wirkung behält, hat auch schon früher Geiger gefunden. Gleichfalls hat Pelletier bereits angegeben, dass die concentrirte Auflösung des Narkotins in Essigsäure durch Erhitzen sich trübt, so wie Geiger fand, dass die essigsäure Auflösung nur unter Verlust von Essigsäure zur Trockne verdampft werden könne, indem aus dem ersten körnigen Rückstande Wasser nur wenig unzersetztes Narkotinsalz noch ausziehe, und bei neuem Verdampfen dieses alle Essigsäure verliere, so dass zuletzt reines Narkotin zurückbleibe. (*Geiger's Magazin* XVII. 221. *Vergl.* XI. 162).

Nicht nur aus den Versuchen, welche ich unten anführen werde, die, wie bereits bemerkt, schon vor geraumer Zeit von mir unternommen wurden, hatte ich für mich die Ueberzeugung gewonnen, dass das Narkotin wahre Salze bilde, sondern es ist diese Eigenschaft desselben, wie die oben angeführten Versuche ergeben, eine bei uns bekannte Sache (S. auch *Geiger's Handbuch* 3. Aufl. I. 583). Diesem gemäss habe ich die vorstehenden historischen Data anzuführen für nöthig erachtet, ohne indess im Geringsten damit die Absicht zu haben, das Verdienst Robiquet's zu schmälern, diesen Gegenstand, der, wie es hervorzugehen scheint, in der angeregten Beziehung noch nicht allgemein bekannt war, speciell hervorgehoben zu haben.

I.

Darstellung des Narkotins und Bemerkung über die Substanzen, welche mit demselben dem Opium durch Aether entzogen werden.

a) Das Narkotin, welches zu den nachfolgenden Versuchen verwendet wurde, war durch Behandeln eines Pfundes gepulverten Opium mit Aether dargestellt worden. Die ersten Auszüge waren röthlichgelb gefärbt, die letzten ungefärbt. Sie wurden sämmtlich in einer Retorte vereinigt und

der Aether abdestillirt. Der vierte Theil desselben mochte noch zurück seyn, als eine zähe braune Substanz sich ausschied. Die Aetherflüssigkeit wurde davon abgegossen und in einer Schale dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es schieden sich viele bündel- und sternförmig vereinigte prismatische Krystalle aus, mit noch etwas der oben bemerkten braunen Substanz. Die Krystalle wurden von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Aether abgespült und dadurch ganz weiss erhalten. Die von den Krystallen abgegosene Flüssigkeit gab durch ferneres Verdunsten noch mehr Krystalle, welche ebenfalls mit Aether gereinigt und den ersten hinzugefügt wurden. Hiernach betrug die Menge der Krystalle 140 Gran.

b) Die zähe braune Substanz aus a und die Aetherflüssigkeit, aus der sich nichts Krystallinisches mehr abscheiden liess, wurden vereinigt, der Aether durch Wärme davon entfernt und der Rückstand mit Wasser gekocht, welcher sich schwach gelblich färbte. Die Auflösung wurde verdunstet und gab eine braune dickflüssige Masse, in der sich eine krystallinischkörnige Substanz unterscheiden liess.

1) Diese Masse betrug 50 Gran, löste sich in Aether auf und reagirte sauer. Um zu prüfen, ob diese Reaction von einer flüchtigen Säure herrühre, wurde die ganze Masse in eine Retorte gegeben, zugleich mit zwei Unzen Wasser, und dann eine halbe Unze Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat roch unangenehm betäubend und reagirte sauer. Es wurde mit Ammoniak gesättigt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es blieb ein in feinen Prismen krystallisirtes Salz zurück, dessen Menge 0,75 Gran betrug.

Dieses Salz löste sich in Wasser auf, reagirte weder sauer noch alkalisch. Salpetersaures Silber brachte in der Auflösung desselben eine weissliche Trübung hervor, und bald sonderten sich in der Flüssigkeit schwärzliche Flocken ab,

während sich kleine Gasbläschen entbanden. Salpetersaures Quecksilberoxydul gab eine weisse Trübung, die sich zu graulichten Flocken verdichtete. Essigsäures Blei bewirkte einen weissen Niederschlag. Salzsaurer Baryt brachte eine sehr unbedeutende Trübung hervor, schwefelsaures Kupferoxyd und salzsaures Eisenoxyd erzeugten keine Veränderung. Salzsäures Zinnoxidul erregte eine weisse Trübung.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass in der That bei der geprüften Substanz eine flüchtige Säure sich befunden habe, die in die Aetherauszüge des Opiums mit übergeht. Ueber die Natur derselben kann ich aber nach diesen Versuchen mit Bestimmtheit nichts entscheiden. Sie scheint aber weder Essigsäure noch Mekonsäure zu seyn, da die angeführten Reactionen von denen dieser beiden Säuren gänzlich abweichen.

2) Der Rückstand in der Retorte wurde aus derselben ausgeleert und es hatte sich eine harzige Masse darin ausgesondert. Diese wurde von der Flüssigkeit getrennt. Erstere wurde zum Verdunsten hingestellt; letztere folgender Untersuchung unterworfen.

3) Das Gewicht dieser Substanz betrug 20 Gran, sie löste sich in Alkohol, in gewöhnlichem Aether; auch Schwefelsäure nahm sie grösstentheils auf. Ammoniakflüssigkeit färbte sich damit braun.

4) Die ganze Masse wurde jetzt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht; diese liess eine braune Substanz ungelöst zurück, welche 12 Gran betrug. Diese war geruchlos, nicht hygroskopisch, im dünnen Ueberzuge durchscheinend glänzend. Ueber der Weingeistflamme wurde sie weich, floss, blähte sich auf und hinterliess eine schwarze Kohle, die noch Spuren von Natronsalz enthält. Absoluter Aether zeigte auf diese Substanz keine merkliche lösende Wirkung, Alkohol nahm sie leicht auf, diese Auflösung wurde durch Was-

ser weisslicht getrübt. In Aetzkalklauge löste sie sich ebenfalls leicht auf. Wasser, Mohnöl und verdünnte Salzsäure wirkten nicht darauf. Diese Substanz war, nach ihren Eigenschaften zu urtheilen, Halbharz; dessen bei seiner Ausziehung aus dem Opium sich zeigende Auflöslichkeit in Aether, so wie nachher in Wasser, durch die übrigen Bestandtheile vermittelt seyn musste.

5) Die obige schwefelsaure Auflösung aus 4, welche das Halbharz zurückgelassen hatte, wurde mit Ammoniak präcipitirt und gab einen Niederschlag, welcher 5 Gran betrug. Aether färbte sich damit gelblich und hinterliess beim Verdunsten einen gelblichen Rückstand, der sich in Alkohol auflöste, beim Verdunsten desselben in kleinen Spiesschen und körnigten Krystallen sich ausscheidend. Die geistige Auflösung dieser Krystalle wurde durch Wasser weisslicht getrübt, welche Trübung durch Aetzkalklauge wieder verschwand. Den Theil, den der Aether in diesem Versuch nicht aufgenommen hatte, verhielt sich übrigens wesentlich wie der oben bemerkte auflösliche Theil. Es lässt sich hieraus schliessen, dass die durch das Ammoniak aus der schwefelsauren Auflösung gefällte Substanz ein Gemenge von vielem Halbharz, Morphinum und Narkotin (und vielleicht auch Meconin oder Narcein) sey, deren Vermischung die sonst zum Theil anomal erscheinenden Auflösungsverhältnisse erklären lässt, da bekanntlich nach Orfila's und Geiger's Versuchen das Morphinum durch Gegenwart von Narkotin in Aether löslich wird. Auch hielt die schwefelsaure Ammoniakflüssigkeit, aus welcher das obige Gemisch abgeschieden war, noch einen Theil desselben aufgelöst. Denn als diese Salzflüssigkeit zur Trockne verdunstet worden war, so hinterliess sie eine Salzmasse, die mit Alkohol behandelt wurde, und die geistige Auflösung gab nach Abrauchen eine krystallinisch-körnige schmierigte Masse, die sich in Alkohol wieder völlig auflöste, in welcher Wasser aber einen bräunlich hänzigen

Bodensalz bewirkte, der in verdünnter Kalilauge wieder aufgenommen wurde. Die schwefelsaure Ammoniakauflösung enthielt auch etwas Mekonsäure, denn sie wurde durch salzsaures Eisenoxyd merklich roth gefärbt.

6) Nach der Prüfung dieser bei der Destillation in 2 ausgeschiedenen harzartigen Masse bleibt noch die zum Verdunsten hingestellte Flüssigkeit zu untersuchen, in welcher sich die eben erwähnte Aussonderung gebildet hatte.

Diese Flüssigkeit zeigte sich in eine blättrig-körnigte krystallinische bräunliche Masse verwandelt; sie reagirte sauer; Aether löste sie nicht auf, leicht aber Alkohol, eben so Wasser. Die wässrige Auflösung wurde mit etwas Thierkohle gekocht, und die sehr entfärbte Flüssigkeit zum Verdunsten hingestellt. Es hinterblieb ein durchsichtiger hellgelber Stoff, der sich beim Drücken wie eine zähe gummiartige Substanz verhielt. In der Wärme wurde diese Substanz weich, flüssig, verbrannte unter Aufblähen und Hinterlassung einer dunkelschwarzen Kohle. Alkohol sowohl als Wasser nahmen sie leicht auf. Ammoniak erzeugte in der wässrigten Auflösung einen weissen Niederschlag; salpetersaures Silber und Galläpfeltinctur brachten darin weisslichte Niederschläge hervor, und salzsaures Eisenoxyd sogleich eine intensive rothe Färbung. Ich stehe hiernach nicht an, diese Materie für eine mekonsaure Verbindung zu halten mit einer Substanz, die ich für Morphinum ansah. In dem noch übrigen Theil der Flüssigkeit, welcher zwei Drittel des Ganzen betragen mochte, bewirkte Ammoniak auch einen Niederschlag, welcher 1,5 Gran wog, und den ich, wie oben bemerkt, für Morphinum hielt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt und dann salzsaurer Baryt hinzugesetzt, wodurch ein Niederschlag von mekonsaurem Baryt entstand, welcher 5 Gran wog. Obwohl nach Robiquet die Mekonsäure keinen Niederschlag in Barytwasser hervorbringen, und

die Fällung der Mekonsäure aus dem Opium durch Barytsalze zu mekonsaurem Baryt durch eine mit der Mekonsäure verbundenen fremden Materie bedingt werden soll, so will ich dieses Verhalten zwar nicht in Abrede stellen, da ich hierüber keine Versuche angestellt habe, und bin auch weit davon entfernt, die Angaben Robiquet's dieserhalb in Zweifel zu ziehen: dass ich aber die hier geprüfte Substanz für mekonsaures Morphinum ansehe, dazu hielt ich mich berechtigt durch die Uebereinstimmung der Eigenschaften, welche sie mit denen zeigt, welche Robiquet vom mekonsauren Morphinum angegeben hat, durch das Verhalten gegen Eisensalze und die Abscheidung von Morphinum daraus. Die Reaction der Eisensalze deutet auch darauf hin, dass der durch den salzsauren Baryt bewirkte Niederschlag mekonsaurer Baryt sey.

c) Der in b mit Wasser erschöpfte Theil des Aetherauszugs des Opiums wurde mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol färbte sich gelblich und es schieden sich weisse Flocken ab beim Erkalten desselben. Die Behandlung mit Alkohol wurde daher so oft wiederholt, bis sich derselbe beim Erkalten nicht mehr trübte. Diese flockigte Aussonderung wurde auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Sie zeigte in diesem Zustande eine weisse Farbe, war körnigt-krystallinisch und wurde noch für Narkotin gehalten, dessen Menge 25 Gran betrug.

d) Die geistige Auflösung aus c hinterliess nach Entfernen des Alkohols einen braunen schleimigen mit vielen weissen körnigten und glatten vierseitigen Prismen vereinigten Stoff. Dieser roch süsslich betäubend nach Opium, reagirte sauer und war in Wasser unauflöslich. Alkohol und Aether färbten sich damit in der Kälte röthlichgelb und liessen eine weisse flockigte krystallisirte Substanz zurück, die sich wie Narkotin verhielt.

Terpentinöl wirkte sehr stark auflösend auf diesen Stoff und färbte sich damit dunkelbraun. Verdünnte Schwefelsäure wirkte ebenfalls auflösend darauf, und die Auflösung gab nach Neutralisiren mit Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag.

In verdünnter Ammoniakflüssigkeit vertheilte sich diese Substanz und wurde gelblichweiss. Das Ammoniak hatte aber auch etwas aufgelöst, denn durch Säuren wurde darin ein flockiger Niederschlag bewirkt. Aetzkalkflüssigkeit verhielt sich eben so.

1) Die ganze noch übrige Masse wurde jetzt mit Wasser und Schwefelsäure in eine Retorte gegeben und eine Unze Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat reagirte sauer, roch betäubend und gab mit Ammoniak gesättigt und durch Verdunsten der Flüssigkeit eine körnigte Salzmasse, die sich in Wasser auflöste. Diese Auflösung wurde durch salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxydul getrübt, durch essigsaures Eisen aber nicht verändert. Es war also dieselbe Säure hier gegenwärtig, der schon oben gedacht wurde.

2) Der in der Retorte befindliche Rückstand bestand aus einer hellen braunen Flüssigkeit, in welcher eine balsamartige Substanz verbreitet war, die Flüssigkeit wurde von letzter abgesondert und mit Ammoniak übersättigt, wodurch ein gelblichweisser Niederschlag entstand, der sich zu einer harzartigen Masse zusammenballte und den wir noch für Narkolin ansahen.

Dieses wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Es entstand eine heßbräunliche Flüssigkeit, welche, dem Verdunsten überlassen, nicht krystallisirte. Der Rückstand war in Wasser auflöslich.

3) Die balsamartige Substanz, von der die schwefelsaure Auflösung abgeschieden worden war, wog 400 Gran. Diese war rothbraun, in dichter Masse schwarzbraun, fast geruch-

los und von zäher Consistenz. Absoluter Aether und absoluter Alkohol bewirkten eine völlige Auflösung dieses Stoffs; gewöhnlicher Aether und gewöhnlicher Alkohol wirkten schwächer darauf. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zeigten selbst in der Wärme wenig Wirkung; die sauren Flüssigkeiten wurden durch Ammoniak nur schwach getrübt. Alkalien wirkten im höheren Grade auf diese Substanz; diese Auflösungen wurden durch Neutralisiren mit Salzsäure stark weiss getrübt.

Dieser Stoff hat demnach die Eigenschaften eines Weichharzes oder Balsams.

e) Was endlich der Alkohol in b nicht aufgenommen hatte, enthielt etwas kautschukartige Materie.

Ich habe absichtlich die Details der Analyse des Opiumauszuges mit Aether angegeben. Sie zeigen, dass Narkotin und Opiumbalsam die Hauptsubstanzen sind, die der Aether aus dem Opium aufnimmt. Dass sich das Narkotin aus dem Aetherauszuge durch Verdunsten desselben zwar zum grössten Theil ausscheidet, dass aber auch ein nicht unbedeutender Theil bei dem Halbharze und der balsamartigen Materie sich findet. Ferner geht aus diesen Versuchen hervor, dass neben den erwähnten Stoffen auch ein geringer Antheil mekonsaures Morphinum durch den Aether aus dem Opium abgeschieden wird und endlich wahrscheinlich noch eine andere Säure sich im Opium findet, welche noch eine besondere Prüfung bedarf.

Ich bin seit geraumer Zeit mit einer neuen Analyse des Opiums beschäftigt. Nach deren Beendigung erst wird es mir möglich seyn, über die von Pelletier, Dublanc und Couerbe gefundenen neuen Stoffe reden zu können. Es ist möglich, dass die oben als mekonsaures Morphinum berührte Substanz, und die letzten mit den harzigen Stoffen verbun-

denen für Narkotin genommenen Antheile dabei in Betracht kommen, worüber aber nichts bestimmt werden kann, da die Darstellung der neuen Stoffe von ihren Entdeckern nicht angegeben worden ist.

II.

Versuche mit Narkotin.

Das zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Narkotin war durch Behandeln des Opiums mit Aether dargestellt worden, wie ich zuvor beschrieben habe. Es bildete weisse durchsichtige dünne, mitunter einen halben Zoll lange Prismen; an der Luft wurden sie nach einiger Zeit opak.

Narkotin und Wasser.

1) 10 Gran feingepülvertes Narkotin wurden mit 500 Gran Wassereinige Tage unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen. Schon der Anblick des Narkotinpulvers zeigte, dass sich davon nicht merklich konnte aufgelöst haben, indessen wurde die abfiltrirte Flüssigkeit in einer Platinschale verdunstet. Der hinterbliebene Rückstand war aber so unbedeutend, dass dadurch kein merklicher Ausschlag auf der Wage hervorgebracht wurde, und er höchstens 0,002 Gran betragen konnte. Man kann annehmen, dass das Narkotin gegen 25000 Theile Wasser von 15° R. zur Auflösung erfordert.

2) 10 Gran gepülvertes Narkotin wurden mit 1 Unze Wasser eine Stunde lang gekocht unter Ersetzung des verdunsteten Wassers. Auch hier zeigte der Anblick, dass eine nur unbedeutende Menge Narkotin sich aufgelöst haben konnte, denn die abfiltrirte Flüssigkeit liess beim Verdunsten kaum 0,07 Gran Rückstand, so dass man annehmen kann, dass 1 Theil Narkotin 7000 Theile siedendes Wasser zur Auflösung bedarf.

Nach Derosne soll das Narkotin in kaltem Wasser gar nicht, wohl aber in 400 kochendem Wasser löslich seyn. Sertürner und Duflos geben an, dass es auch in kochendem Wasser unlöslich sey. Meine Versuche ergeben, dass das Narkotin zu den in kaltem Wasser höchst schwerlöslichen Körpern gehöre, fast so gut wie unlöslich darin sey, dass es auch in kochendem Wasser sehr wenig sich auflöse, aber nicht absolut unlöslich darin genannt werden könne.

Narkotin und Alkohol.

1) 10 Gran Narkotinpulver wurden mit 30 Gran Alkohol, von 77 Procent, eine geraume Zeit geschüttelt. Nach Abfiltriren des Unaufgelösten wurde die Flüssigkeit verdunstet und hinterliess einen Rückstand, der 0,1 Gran wog. 1 Theil Narkotin erfordert hiernach 300 Theile Alkohol von 77 $\frac{7}{8}$ zur Auflösung.

2) Dieselbe Menge Narkotin wurde mit Alkohol von 77 $\frac{7}{8}$ einige Zeit im Kochen erhalten. 90,7 Theile der Auflösung wurden verdunstet, sie hinterliessen einen Rückstand von 0,7 Gran. Hiernach löst sich 1 Theil Narkotin in 128 Theilen siedendem Alkohol von 77 $\frac{7}{8}$.

3) Es wurden 30 Gran absoluter Alkohol mit Narkotinpulver unter öfterm Umschütteln mehre Tage in Berührung gelassen. Die abfiltrirte Auflösung hinterliess beim Verdunsten 0,5 Gran. Hiernach löst sich 1 Theil Narkotin in 60 Theilen absolutem Alkohol.

4) Um zu versuchen, ob auch der absolute Alkohol in der Hitze eine grössere Auflösungskraft auf das Narkotin besitze, wurden 20 Gran des letztern mit einer hinreichenden Menge absolutem Alkohol gekocht. Ein Theil der heissen Auflösung wurde schnell in ein zuvor tarirtes Schälchen gegossen und so gewogen. Die Menge der Auflösung

betrug 05 Gran. Nach dem Verdunsten hinterblieben 7 Gran Narkotin. Folglich ist 1 Theil Narkotin in 12 Theilen absolutem Alkohol in der Siedhitze auflöslich.

Die Stärke des Alkohols und die Temperatur hat also einen wesentlichen Einfluss auf die Auflöslichkeit des Narkotins in Alkohol. Nach den Angaben von Derosne soll sich das Narkotin in 100 kalten und in 24 heissen Weingeist auflösen, und nach Merck soll es in 120 Theilen Alkohol von 96% in der Kälte löslich seyn. Da bei den Versuchen Derosne's der Procentgehalt des Alkohols nicht angegeben ist, so können wir diese nicht in genau vergleichende Betrachtung ziehen. Wenn wir aber unsere Versuche mit Alkohol von 77% und absolutem Alkohol und die von Merck mit Alkohol von 96% vergleichen, so ergibt sich daraus, wie ungemein gross der Unterschied in der Auflöslichkeit des Narkotins in Alkohol ist je nach der verschiedenen Stärke desselben. Dieses wird uns weniger verwundern, wenn wir erwägen, dass dasselbe von kaltem absoluten Alkohol nur 60, von kaltem Wasser aber 25000 Theile erfordert, mithin ein geringer Zusatz von Wasser zum Alkohol dessen Capacität für das Narkotin bedeutend vermindern muss.

Narkotin und Aether.

1) 30 Gran gewöhnlicher Aether von 0,730 spec. Gew. hatten durch halbstündiges Schütteln mit Narkotinpulver 0,6 Gran desselben aufgelöst. Hiernach sind zur Auflösung von 1 Theil Narkotin 50 Theile Aether von 0,730 spec. Gew. erforderlich bei 15° R.

2) Derselbe Versuch wurde mit 30 Gran absolutem Aether angestellt. Es ergab sich, dass 1 Theil Narkotin in 33 Theilen absoluten Aether sich auflöst.

3) Um zu sehen, in wie weit durch Wärme die Auflösungskraft des Aethers gegen das Narkotin erhöht werde, wurde

Aether von 0,730 spec. Gew. mit Narkotinpulver unter abwechselndem Umschütteln im Sieden erhalten; von der Auflösung wurde dann schnell ein Theil in ein zuvor tarirtes Glas gegossen, die Menge der Auflösung gewogen, der Aether durch Erwärmen aus dem Glase verdunstet und dann das Gewicht des zurückbleibenden Narkotins bestimmt. 45,5 Gran der Auflösung hinterliessen auf diese Weise 1,5 Narkotin, mithin bedarf 1 Theil Narkotin 29 Theile Aether von 0,730 zur Auflösung bei der Siedhitze dieses Aethers.

4) Derselbe Versuch wurde mit absolutem Aether und Narkotin wiederholt. 40 Gran der siedenden Auflösung hinterliessen nach Verdunsten des Aethers 2 Gran Narkotin, folglich erfordert 1 Theil Narkotin 19 Theile absoluten Aether zur Auflösung bei der Temp. seiner Siedhitze.

Wasserhaltiger und absoluter Aether üben also in der Kälte wie in der Wärme eine sehr verschiedene Auflösungskraft auf das Narkotin aus. Sie verhalten sich hierin dem absoluten und wasserhaltigem Alkohol ähnlich. Der siedende absolute Aether löst aber weniger Narkotin als der siedende absolute Alkohol, obwohl in der gewöhnlichen Temperatur das Verhalten beider Flüssigkeiten gegen das Narkotin umgekehrt ist. Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens dürfte wohl nur in der verschiedenen Siedetemperatur beider Flüssigkeiten gesucht werden, die bekanntlich beim Alkohol weit höher ist als beim Aether.

Nach Henry soll sich das Narkotin in 90 Aether auflösen; nach Geiger hingegen soll es in 40 kochenden Aether von 0,725 spec. Gewicht sich auflösen, und bei 6° R. Erkältung dieser Lösung so weit auskrystallisiren, dass nur noch 1 Narkotin in 100 Aether gelöst bleibt. Diese Angabe mit den von mir bei Aether von 0,730 spec. Gew. erhaltenen Resultaten verglichen, zeigt einige Abweichungen, die indess sich wohl

erklären lassen dürften, wenn man die verschiedenen Methoden vergleicht, die zur Darstellung der siedenden ätherischen Auflösung angewendet wurden. Geiger nahm 3 Gran Narkotin und erhitze damit 24 Gran Aether zum Sieden und setzte nun nach und nach so viel Aether hinzu, bis in der Siedhitze eine klare Auflösung entstand, wozu 120 Gran Aether erforderlich waren. In meinen Versuchen war eine überschüssige Menge Narkotin mit dem siedenden Aether in Berührung. Es ist aus Versuchen mit mehreren andern Körpern bekannt, dass auf diesen beiden verschiedenen Wegen nicht immer gleiche Resultate erhalten werden, im letztern Falle aber in der Regel die Auflösungen gesättigter erscheinen. Der Unterschied in der Angabe der Auflöslichkeit in kaltem Aether scheint zwar bedeutender, aber dürfte ebenfalls keinen Widerspruch begründen. Erstens war bei Geiger's Versuchen die Temp. 6° R., bei meinen Versuchen betrug sie 15° R., eine Differenz, wodurch die Auflöslichkeit schon eine bedeutende Veränderung erleiden kann, wie dieses aus dem Verhalten der Auflöslichkeit anderer Körper satksam bekannt ist. Zweitens sind auch bei unsern Versuchen verschiedene Methoden angewendet worden. Bei meinen Versuchen wurde Narkotinpulver im Ueberschuss mit Aether in Wechselwirkung erhalten. Bei Geiger's Versuchen wurde aber eine heiss bereitete Auflösung dem Erkalten und Auskrystallisiren überlassen, und nun der Gehalt der von den Krystallen entfernten Flüssigkeit auf Narkotin geprüft. Es dürfte eine von den Krystallen unter solchen Umständen abgegossene Flüssigkeit nicht mehr eine bei der gegebenen Temperatur gesättigte Auflösung seyn.

Verhalten des Narkotins gegen reagirende Papiere.

Es wurde Narkotin mit Weingeist und Wasser gekocht und in beide Flüssigkeiten Streifen von Lackmuspapier und

Curcumäpapier eingetaucht. Das Curcumäpapier hatte sich nach 24 Stunden nicht verändert, auch beim Lackmuspapier war keine deutliche Reaction zu erkennen, zwar schien es einen entfernten Stich ins Röthliche angenommen zu haben; als es aber durch Pressen zwischen Papier getrocknet worden war, so war dieses nicht mehr merklich.

Verhalten des Narkotins gegen Aetzkalkflüssigkeit.

10 Gran Narkotin wurden in ein Retörtchen gegeben, ein Drachme Aetzkalklauge und eine Unze Wasser zugefügt; vor die Oeffnung des Retortenhalbes wurde ein Streifen Curcumäpapier befestigt und bei mässiger Wärme die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt. Das Curcumäpapier war während der Destillation nicht gebräunt, und auch das Destillat zeigte keine alkalische Reaction. In dem Narkotin findet sich mithin kein flüchtiger alkalischer Stoff.

Die in der Retorte befindliche Flüssigkeit war gelb gefärbt, und heiss filtrirt trübte sie sich beim Erkalten, sie wurde daher nochmals filtrirt, zog sich aber trübe durchs Filter. Sie wurde verdunstet und hinterliess eine zähe krystallinische körnige gelbliche Masse. Diese löste sich in etwas Wasser nicht völlig auf, sondern erforderte einen grossen Wasserzusatz, ehe eine völlige Auflösung erfolgte. Die Flüssigkeit lief zwar hell durchs Filter, trübte sich aber wieder nach einiger Zeit; auch durch Neutralisiren des Kali entstand eine schwache Trübung und es bildete sich eine geringe krystallinische Ausscheidung.

Dieser Versuch zeigt nun zwar, dass die Alkali-Auflösung nicht merklich auf Narkotin wirkt; indess etwas mehr als blosses kochendes Wasser. Ob das aufgenommene Narkotin aber durch anhaltendes Kochen mit Aetzlauge auch verändert wird, müssen fernere Versuche lehren.

Narkotin und Phosphorsäure.

15 Gran Narkotin wurden mit 50 Gran flüssiger Phosphorsäure und 1 Unze Wasser aus einem Retörtchen destillirt. Die Phosphorsäure war mit aller Vorsicht durch den Tubulus in die Retorte gegeben worden. Es wurde eine halbe Unze Flüssigkeit überdestillirt, das Destillat reagirte sauer. Die Auflösung des salpetersauren Silbers wurde dadurch schwach weisslicht getrübt, nach vier und zwanzig Stunden nahm die Trübung eine rothbraune Farbe an und es setzten sich schwärzliche Flocken ab; salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Bleioxydul bewirkten reichlicher-weise Niederschläge, salzsaures Eisenoxyd keine merkliche Veränderung. Ein Theil des Destillates wurde mit Ammoniak gesättigt und die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es blieb ein dünner Ueberzug eines in feinen Prismen krystallisirten Salzes zurück. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser war neutral, salpetersaures Silber brachte darin einen weissen, dann röthlichbraun werdenden Niederschlag hervor; salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Bleioxydul erzeugten starke weisse Niederschläge, salzsaures Eisenoxyd keine merkliche Veränderung. Das Verhalten dieser Säure ist also ganz dem analog, was ich bereits oben bei der Zersetzung des ätherischen Opiumauszuges berührt habe.

Ein anderer Theil des Destillates wurde mit einigen Tropfen Barytwasser gesättigt und der überschüssige Baryt durch hineingeleitete Kohlensäure entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit in einem Uhrgläschen verdunstet. Es blieb eine krystallinische Salzhaute zurück, welche sich in Wasser wieder auflöste und durch Schwefelsäure schwefelsauren Baryt gab. Die bei der Destillation erhaltene Säure hatte also mit dem Baryt ein leichtlösliches Salz gebildet.

Die in der Retorte befindliche phosphorsaure Flüssigkeit wurde dem Verdunsten überlassen; sie trocknete zu einer

zählen terpen tin - oder pechähnlichen Masse ein, in welcher einzelne prismatische Krystalle verbreitet waren. Wurde dieselbe mit Wasser übergossen, so trübte sich dieses milchweiss, nach einiger Zeit aber und auf Zusatz von mehr Wasser entstand eine vollkommen klare Auflösung, aus welcher Ammoniak einen reichlichen schneeweissen Niederschlag absonderte.

Narkotin und Schwefelsäure.

10 Grau Narkotin wurden in 200 Grau Wasser verbreitet und dann tropfenweise in langen Zwischenräumen Schwefelsäure bis zur Auflösung zugefügt, diese wurde vollkommen und dann dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es entstand durchaus keine Krystallisation, sondern eine zähle gummiartige Masse, die völlig ausgetrocknet copalähnlich und spröde war.

Die vorstehenden Versuche und namentlich die über das Verhalten der Phosphorsäure zum Narkotin scheinen zu beweisen, dass eine Säure noch bei demselben befindlich sey. Es liess sich erwarten, dass diese auf das Narkotin selbst von Einfluss seyn müsse und mehr Eigenschaften desselben dadurch modificirt würden. Um dieses zu prüfen, behandelte ich den Vorrath von Narkotin mit Salzsäure, fällte diese Auflösung mit Ammoniak, sammelte den gewaschenen Niederschlag auf einem Filter, trocknete denselben in gelinder Wärme und kochte ihn mit Alkohol, worin er sich auflöste und worauf die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen wurde. Es bildete sich eine aus kleinen Krystallen bestehende Masse, durch Umkrystallisiren derselben wurden grössere Krystallen erhalten, die platte sternförmig zusammengehäufte vierseitige Prismen darstellten. Ich betrachtete diese als Narkotin ohne einen Gehalt an Säure. Es wurden damit nachstehende Versuche angestellt.

Säurefreies Narkotin und Pigmente.

In einer weingeistigen Auflösung dieses Narkotins wurde Curcumäpapier und Lackmuspapier einige Zeit eingetaucht erhalten. Die Reagenzpapiere zeigten nicht die mindeste Veränderung.

Auf Curcumäpapier, Lackmuspapier und schwachgeröthetes Lackmuspapier wurde ein Tropfen Wasser gebracht und etwas gepülvertes Narkotin darauf gestreuet. Auf den beiden ersten war keine merkliche Veränderung wahrzunehmen, das letzte aber hatte sich merklich wieder gebläuet, doch war ein Stich ins Rothe noch sehr deutlich zu erkennen.

Säurefreies Narkotin und Wasser.

1) Es wurde eine Quantität Wasser mit diesem Narkotin unter öfterem Umschütteln mehre Tage in Berührung gelassen. 300 Gran dieser Auflösung hinterliessen nach Verdunsten 1,2 Gran Narkotin. Hiernach würde das Narkotin 1500 Wasser von 15° R. zu seiner Auflösung bedürfen.

2) Eine überschüssige Menge Narkotin wurde mit Wasser einige Zeit im Sieden erhalten. Dann wurden 300 Gran der Flüssigkeit verdunstet, die 0,5 Gran Rückstand gaben. Es war mithin 1 Theil Narkotin in 600 Theilen kochenden Wasser aufgelöst worden.

Säurefreies Narkotin und Alkohol.

1) Es wurde Alkohol mit gepülvertem Narkotin geschüttelt. Nach mehrmaliger Berührung wurde die Flüssigkeit von dem Unaufgelösten abgegossen und verdunstet. Es hinterblieben von 31 Gran der Auflösung 1,5 Gran Narkotin. 1 Theil Narkotin war mithin in 19,3 Alkohol bei 16° R. löslich.

2) 24 Gran einer Auflösung von Narkotin in Alkohol von 75 $\frac{2}{3}$ durch anhaltendes Kochen bereitet, gaben durch Verdun-

sten 4 Gran Rückstand. Folglich erforderte 1 Theil Narkotin 5 Theile dieses Alkohols zur Auflösung.

3) Dieselben Versuche wurden mit absolutem Alkohol angestellt. Das Resultat war, dass 1 Theil Narkotin zur Auflösung erfordere 11,9 Alkohol bei 16° R. und nur 2 Theile Alkohol bei der Siedetemperatur desselben.

Säurefreies Narkotin und Aether.

1) Eine Quantität Aether von 0,730 spec. Gew. wurde mit einer überschüssigen Menge Narkotinpulver mehrere Tage in Berührung erhalten. 42 Gran der Auflösung wurden verdunstet und hinterliessen 2 Gran Rückstand. 1 Theil Narkotin löst sich mithin in 20 Theilen Aether von 0,730 spec. Gew. bei 15° R. auf.

2) Es wurde jetzt eine concentrirte Auflösung des Narkotins in Aether von 0,730 spec. Gew. bei der Siedetemperatur desselben bereitet. Von dieser Auflösung wurden 19,5 Gran verdunstet, die 1,5 Gran Rückstand hinterliessen. 1 Theil Narkotin erfordert mithin 12 Theile dieses Aethers zu seiner Auflösung.

3) Dieselben Versuche wurden mit absolutem Aether angestellt. Das Resultat war, dass 1 Theil Narkotin in 15 Theilen absolutem Aether bei 15° R. sich auflöst und in 12 Theilen dieses Aethers bei der Siedetemperatur desselben.

Die Resultate dieser Versuche bieten einen sehr grossen Unterschied dar von jenen, die mit dem Narkotin erhalten wurden, welches unmittelbar durch Behandlung des Opiums mit Aether dargestellt war, ohne dasselbe nachher in Säuren aufzulösen und zu präcipitiren. Auffallend ist es, dass nachdem das Narkotin dieser letzten Behandlung unterworfen wurde, dasselbe in allen Medien leicht auflöslicher sich zeigt, als wenn es noch mit der problematischen Säure verbunden ist.

Ich bemerke, dass schon mehrere Chemiker auf eine Säure im Opium aufmerksam machten; die weder Mekonsäure noch Essigsäure, noch Salzsäure, noch Apfelsäure zu seyn scheint. Ich will nur die Beobachtungen von Merck (*Geiger's Magaz. XV. 153*) anführen. Dieser behandelte Opium nach Robiquet's Verfahren mit concentrirter Kochsalzlösung u. s. w. Der dadurch erhaltene Opiumauszug hinterliess durch Verdunsten eine Masse, die mit Weingeist ausgezogen wurde. Diese Masse wurde wieder mit starkem Weingeist ausgezogen, dann verdunstet mit Wasser behandelt und diese letzte Auflösung nach Filtriren mit Aetzkalkflüssigkeit übersättigt, von den ausgeschiedenen Substanzen getrennt, neutralisirt, und dann mit basisch essigsaurem Blei versetzt. Der Niederschlag wurde in Wasser verbreitet, mit Hydrothionsäure zersetzt, von dem Schwefelblei die Flüssigkeit abfiltrirt und verdunstet, wobei sich Krystalle ausschieden, die aus Narkotin bestanden, das in der Opiumsäure aufgelöst war. Die verdünnte Säure war gelbbraun, röthete Lackmus, salpetersaures Silber verursachte darin einen Niederschlag, Eisenoxydauflösung brachte keine bemerkenswerthe Veränderung, Kalkwasser und essigsaures Blei gaben Niederschläge damit. Die Säure war gelbbraun und enthielt wahrscheinlich noch anhängenden Extractivstoff. Merck hält diese Säure für eine der Gallussäure oder Apfelsäure ähnliche, und glaubt, dass sie wahrscheinlich ein Produkt der Bereitung des Opiums sey. Durch Erhitzen in einem Retörtchen ging blos eine fadenschmeckende Flüssigkeit über, die keine Spuren Säure zeigte. Ausserdem führt Merck an, dass die Mekonsäure beim Abbrauchen ihrer Auflösung et. was sich zu verflüchtigen scheine, weil die aufsteigenden Dämpfe einen stechenden Geruch besitzen.

Auch Biltz sagt in seiner trefflichen Analyse des Opiums (*Trommsd. N. J. XXIII. 2. St. S. 245 u. s. f.*) ausdrücklich, dass das Opium keine Essigsäure und auch Phosphorsäure in

nur sehr geringen Spuren enthalte, dass aber eine andere Säure darin auch sich finde, von der es noch nicht ausgemacht, ob sie für Apfelsäure zu halten sey.

Diese Säure, welche Merck und Biltz anführen, kann wohl nicht mit der für identisch gehalten werden, die ich nach obiger Angabe aus dem Narkotin erhielt, und da letztere gegen salzsaures Eisenoxyd sich ganz abweichend von der Mekonsäure verhält, so kann sie auch nicht für solche gelten, wenn die Mekonsäure auch, wie Merck angiebt, mit Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Ich enthalte mich indess für jetzt, über diese Sache ein bestimmtes Urtheil abzugeben. So viel dürfte aber daraus hervorgehen, dass das Narkotin wenigstens zum grossen Theil im Opium mit einer Säure verbunden enthalten ist, und dass dasjenige, welches durch Behandeln des Opiums mit Aether und dem Aether-Auszuge herauskrystallisirt, noch etwas von dieser Säure enthält. Ist diese Säure endlich eine flüchtige Pflanzensäure, so dürfte es wahrscheinlich seyn, dass das Narkotin gegen dieselbe sich ähnlich verhält wie gegen Essigsäure, welche, wie Geiger gefunden hat, durch wiederholtes Abdampfen der essigsauren Auflösung und Auflösen des Rückstandes geschieden wird, und dass eine solche Scheidung des Narkotins von der damit im Opium verbundenen Säure schon durch das Verdampfen des Aetherauszuges zum Theil bewirkt wird, aus welchem das Narkotin durch Verdunsten sich abscheidet. Weitere Versuche müssen hierüber uns erst genauere Aufklärung geben; ich hoffe dazu beizutragen, sobald es Zeit und Umstände erlauber. Ich stimme ganz meinem Freunde Biltz bei, welcher in seiner oben angeführten lehrreichen Arbeit über das Opium S. 291 sagt: „Die chemische Geschichte des Opiums ist überhaupt höchst lehrreich; sie zeigt recht deutlich, dass die Auffindung der Wahrheit nicht immer Sache des Einzelnen ist. Wir sehen alle wohl die blauen Berge, hinter welchen das Land der Ent-

deckungen liegt, aber es gelingt nicht leicht dem einsamen Wanderer sie zu übersteigen; gelang es ihm aber auch, so war es fast immer auf den Fussstapfen der Vorgänger, und endlich sehen sich mehrere von verschiedenen Seiten zugleich am Quell der Ueberraschung angelangt.“

Analyse eines Narkotinsalzes.

Die vorstehenden Versuche über das Verhalten des Narkotins gegen Säuren zeigen zur Genüge, dass dasselbe mit Säuren eine wahre chemische Verbindung eingehe. Um darüber einen vollgültigen Beweis zu liefern, unternahm ich in Gesellschaft des Herrn Th. Gruner eine Analyse des schwefelsauren Narkotins. Wir stellten dieses Salz mit dem letztgenannten säurefreien Narkotin dar, indem etwas verdünnte Schwefelsäure mit einer überschüssigen Menge Narkotin behandelt wurde. Die Auflösung wurde dem freiwilligen Verdunsten überlassen und bildete durchaus keine Krystalle, sondern gab eine weisse, schwach ins Gelbliche spielende, zu dünnen Fäden ausziehbare, durchsichtige, gummiartige Masse, die erst nach längerer Zeit erhärtete. 8 Gran dieses Salzes im wasserleeren Zustande wurden in Wasser aufgelöst und mit salzsaurem Baryt versetzt. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt zeigte 0,857 Schwefelsäure an. Hier- nach bestanden die zerlegten 8 Gran aus :

Narkotin . . .	7,143
Schwefelsäure . .	0,857
	<hr/>
	8,000.

Folglich enthalten 100 dieses Salzes:

Narkotin	89,500
Schwefelsäure	10,500
	<hr/>
	100.

Nach dieser Analyse verbinden sich 100 Narkotin mit 11,722 Schwefelsäure. Das Resultat dieser vor sechs Jahren

angestellten Analyse stimmt also sehr mit dem überein, welches Robiquet in der zuvor angeführten Abhandlung angiebt. Ich bemerke deshalb ausdrücklich, dass ich die von mir angeführten Data genau aus den mir zur Seite liegenden Dictaten ausgezogen habe, die Herr Th. Gruner eigenhändig nach unsern Versuchen aufgeschrieben hat, und die ich in seiner Handschrift noch aufbewahre. Ich hoffe bald im Stande zu seyn, eine neue Analyse des Opiums mittheilen zu können, wobei ich die Verhältnisse des Narkotins sowohl als wie die der darin neu entdeckten Körper einer neuen Prüfung unterwerfen werde.

Ueber die Rinde der Granatwurzel in chemischer und medicinischer Beziehung und über das Granatin;

VON

Latour de Trie *).

Unter der grossen Menge von Arzneimitteln, welche gegen den Bandwurm angewendet wurden und noch werden, scheint die Granatwurzelrinde (*Cortex radicis Punicae Granati*, *Ecorce de racine de grenadier*) die höchste Stelle einzunehmen.

Bernardino Antonio Gomez, Leibarzt des Königs von Portugal, brachte dieses, von den Indianern bereits mit Erfolg angewandte Mittel, zuerst nach Europa **). In Frank-

*) Journ. de Pharmacie XVII. 503.

**) Die Anwendung der Granatwurzelrinde als Abtreibungsmittel des Bandwurms fällt schon in die frühesten Zeiten. Man fand nämlich, dass einzelne Stücke eines lebenden Bandwurms in die Abkochung dieser Rinde geworfen, in wenigen