III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

H. Fresenius.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ueber das Verhalten des wässerigen Dimethylamins gegen Metallsalzlösungen. Camille Vincent*) hat aus den Destillationsproducten der Rübenschlempe bedeutende Mengen des genannten Amines in völlig reinem Zustande dargestellt und das Verhalten desselben gegen Metallsalzlösungen studirt. Die Reactionen des Dimethylamines unterscheiden sich häufig von denen des Ammoniakes, des Mono- und des Trimethylamins. Die näheren Angaben des Verfassers theile ich nachstehend mit.

In neutralen Magnesiumsalzlösungen bringt Dimethylamin einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag hervor. Enthält die Flüssigkeit genug Säure um einen grossen Ueberschuss des Dimethylaminsalzes zu bilden, oder fügt man das Dimethylaminsalz direct im Ueberschuss zu, so entsteht ebenfalls ein weisser Niederschlag.

Beryllersalze: Weisser, in überschüssigem Dimethylamin unlöslicher Niederschlag.

Thonerdesalze: Weisser, gelatinöser, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.

Zirkonersalze: Weisser, im Ueberschuss des Reagens' unlöslicher Niederschlag.

Eisenoxydsalze: Schmutzigweisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag.

Eisenoxydsalze: Brauner, im Ueberschuss des Reagens' unlöslicher Niederschlag.

Chromoxydsalze. a) Grüne Modification: Grünlicher, im Ueberschuss des Reagens' unlöslicher Niederschlag. b) Violette Modification: Graugrüner, im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag.

Manganoxydsalze: Weisser Niederschlag, der sich an der Luft bald braun färbt; im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Gegenwart von Dimethylaminsalzen beeinträchtigt oder verhindert das Entstehen des Niederschlags nicht, wohl aber Gegenwart von Salmiak.

*) Bull. de la soc. chim. de Paris **33**, 156.

Kobaltoxydulsalze: Graublauer, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag.

Nickeloxxydulsalze: Apfelgrüner, im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag.

Uranoxxydsalze: Gelber, im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag.

Zinkoxxydsalze: Weisser, im Ueberschuss des Reagens' löslicher Niederschlag.

Cadmiumoxxydsalze: Weisser, im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag.

Zinnoxxydulsalze: Weisser, im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag.

Zinnoxxydsalze: Weisser, im Ueberschuss löslicher Niederschlag.

Antimonoxxydsalze: Weisser, im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag.

Antimonsäuresalze: Weisser, im Ueberschuss löslicher Niederschlag.

Wismuthoxxydsalze: Weisser, im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag.

Bleioxxydsalze: In einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd oder anderen löslichen Bleisalzen bringt Dimethylamin einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag hervor.

Kupferoxxydsalze: Hellblauer Niederschlag, welcher durch einen Ueberschuss des Reagens dunkler gefärbt wird aber darin unlöslich ist.

Quecksilberoxxydulsalze: Schwarzer, unlöslicher Niederschlag.

Quecksilberoxxydsalze: Durch Zusatz von wenig Dimethylamin zu der concentrirten Lösung eines Quecksilberoxxydsalzes entsteht ein weisser Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, in einem grossen Ueberschuss von Wasser aber löslich ist.

Silberoxxydsalze: Dunkelgrauer, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag. Chlorsilber ist ebenfalls in Dimethylamin löslich.

Palladiumoxxydulsalze: In concentrirter Lösung erhält man einen braunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer braunen, bald hellgelb werdenden Flüssigkeit löst.

Goldoxxydsalze: Mit Goldchlorid erhält man einen gelben, im Ueberschuss des Fällungsmittels mit dunkelbrauner Farbe löslichen Niederschlag.

Platinoxydsalze: In einer concentrirten Lösung von Platinchlorid erhält man einen orangegelben Niederschlag des betreffenden Doppelsalzes, der in Wasser löslich ist.

Ueber das reine Emetin. Podwyssotzki*) hat sich überzeugt, dass die im Handel vorkommenden Emetinsorten, auch wenn sie als Emetinum purum bezeichnet sind, keineswegs das reine Alkaloid darstellen, sondern mehr oder weniger durch Gerbsäuren und die Farbstoffe der Ipecacuanha oder Zersetzungsproducte derselben verunreinigt sind. Auch die Präparate, welche die neueren Autoren über Emetin in Händen gehabt haben, sind nach des Verfassers Ansicht im wesentlichen nicht reiner gewesen als die besten Handelssorten.

Um ein reines Präparat zu gewinnen empfiehlt der Verfasser ein Verfahren, welches sich darauf gründet, dass die Gerbsäuren der Ipecacuanha durch Eisenchlorid in Verbindungen übergeführt werden, welche in Aether und Petroleumäther vollkommen unlöslich sind und durch kohlensaures Natron nicht zersetzt werden.

Das Ipecacuanhapulver wird zunächst zur Entfernung des flüssigen Oeles, eines dicklichen fetten oder wachsartigen Körpers und aller in Aether löslichen Farbstoffe so lange mit Aether oder Petroleumäther**) extrahirt, bis eine Probe des letzten Extractes beim Verdampfen keinen fetten oder gefärbten Rückstand mehr hinterlässt. Nachdem man das Ipecacuanhapulver durch Verdunsten von dem Rest des Extractionsmittels befreit hat, zieht man es bei mässiger Wärme mit 85 procentigem Weingeist aus, ohne eine Säure zuzusetzen. Das Ausziehen mit Weingeist muss 2—3 mal wiederholt werden, da die Ipecacuanha nicht leicht die ganze in ihren Zellen enthaltene, mit Pflanzensäuren verbundene und von einer grossen Dextrinmenge eingehüllte Quantität des Emetins an das Wasser und den Weingeist abgibt. Der alkoholische Auszug wird durch Destillation oder Verdampfen zur Syrupconsistenz eingedickt, dann mit in wenig Wasser gelöstem Eisenchlorid (im Verhältniss von 10—13 Proc. des Gewichtes der angewandten Ipecacuanha) versetzt***) und gut durchgemischt. Nun fügt man kohlensaures Natron in Pulver-

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland 19, 1.

**) Zum ersten Auszuge ist jedenfalls Aether zu verwenden, dann empfiehlt es sich zur Beschleunigung der Operation Petroleumäther zu nehmen.

***) Ob man genug Eisenchlorid zugefügt hat, erkennt man durch Zusammenbringen einer kleinen Probe des Extractes mit etwas festem Eisenchlorid; es darf dabei keine Grünfärbung mehr eintreten.