Diese Versuche zeigen, dass unter Umständen die Anwendung von Schwefelsäure zum Trocknen des aus dem Entwicklungsgefäss des Marsh'schen Apparates tretenden Gases schärfere Resultate gibt, als diejenige von Chlorcalcium, dass ferner die Zerstörung von Papier mit Hülfe von Schwefelsäure und chlorsaurem Kali besser gelingt und den directen Nachweis des Arsens in der Reactionsflüssigkeit mit Hülfe des Marsh'schen Apparates besser ermöglicht, als diejenige mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. Ich bemerke noch, dass bei keinem Versuche Wasser im Reductionsrohr sich zeigte, sowie, dass alle verwendeten Reagentien bei Blancoversuchen ohne Arsenzusatz auch keine Arsenpiegel gaben. Die lichte Weite des zu den Reductionsröhren verarbeiteten Verbrennungsrohres betrug rund 10 mm. W. L.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie einiger Pflanzenalkaloide. Unter den in den letzten Jahren eingehender untersuchten Alkaloiden besitzen namentlich das Gelsemin der Gelsemiumwurzel, das Quebrachin und Aspidospermin der Quebrachorinde, das Geissospermin und Pereirin der Pereirorinde in ihren chemischen Reactionen so grosse Aehnlichkeit mit den Strychnosalkaloiden, dass Dragendorff*) sich veranlasst sah, das Verhalten der genannten Alkaloide behufs Nachweisung und Unterscheidung derselben auch von den Strychnosalkaloiden, speciell mit Rücksicht auf seinen bekannten Gang zur Ermittlung der Alkaloide, durch mehrere seiner Schüler studiren zu lassen. Seiner sehr eingehenden Veröffentlichung entnehme ich Folgendes:

A. Quebrachoalkaloide (nach Ed. Czerniewski). Aspidospermin wird leicht in farblosen Krystallen erhalten, welche sich bei 14° in circa 6000 Theilen Wasser, in 48 Theilen 90 procentigem Alkohol, in 106 Theilen alkoholfreiem Aether lösen. Quebrachin krystallisirt nach Hesse aus Alkohol in kleinen, farblosen Prismen, die schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol sind. Aspidospermin kann aus sauren wässrigen Auszügen nicht durch Petroläther und Benzin, wohl aber durch Chloroform ausgeschüttelt werden. Aus ammoniakalisch gemachter, wässriger Lösung geht es schwer in Petroleumäther, leichter in Benzin, sehr leicht in Chloroform und Amylalkohol über. Quebrachin wird der sauren wässrigen Lösung nicht durch Petroleumäther, schwer durch Benzin, leichter durch Chloroform entzogen; es kann aus ammoniakalisch gemachter

---

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **21**, 552; vom Verfasser eingesandt.

Wasserlösung in Spuren durch Petroleumäther, leichter durch Benzin, namentlich aber durch Chloroform und Amylalkohol isolirt werden. Beide Alkaloide wurden aus Auszügen, welche das Lösliche von 5 und selbst 1 g Quebrachorinde enthielten, in der Menge isolirt, dass ihre wichtigeren Reactionen angestellt werden konnten. Die mit Weingeist bereitete Tinctur der Quebrachorinde enthält so wenig Alkaloide, dass die letzteren aus einer 10 g Rinde entsprechenden Menge Tinctur sich kaum so isoliren liessen, dass sie erkannt werden konnten. Bei Aufsuchung der Quebrachoalkaloide sind also die Ausschüttelungen der sauren Lösungen hauptsächlich zu berücksichtigen; die Strychnosalkaloide gehen nur aus alkalischer Lösung in die Ausschüttelungen über (Brucin höchstens spurenweise aus saurer Lösung in Chloroform).

Aspidospermin gibt die von Fraude*) beschriebene Reaction beim Erwärmen mit Ueberchlorsäure noch deutlich bei Anwendung von 0,00025 g in 2 cc Flüssigkeit, schwach angedeutet bei 0,0002 g. Bei so kleinen Mengen erwärmt man zweckmässig nur so lange, bis eben Röthung zu erkennen ist, lässt dann aber im Reagensglase 24 Stunden lang kalt stehen. Besser gelingt der Versuch, wenn man das Alkaloid in 2 cc verdünnter Schwefelsäure aufnimmt und mit einigen Körnchen Kaliumchlorat erwärmt. Gelsemin färbt sich beim Erwärmen mit Ueberchlorsäure schwach gelblich (Schwarz). Löst man nach Schwarz Aspidospermin in verdünnter Schwefelsäure (1:8), schichtet diese Lösung über 2—3 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und fügt dann einige Körnchen Kaliumchlorat hinzu, so tritt eine röthliche Grenzzone ein, die ebenso auch mit Brucin, Gelsemin und Quebrachin erhalten wird. Erhitzt man Lösungen von Aspidospermin oder Gelsemin mit Schwefelsäurebihydrat und Kaliumchlorat, so bleiben sie farblos, während Strychnin sich roth bis schwarzbraun färbt. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat färbt sich Aspidospermin nicht oder schwach bräunlich, ebenso treten Farbenreactionen desselben mit reiner Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Selenschwefelsäure nicht ein; mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd färbt es sich nur bräunlich oder roth. Bräunliche, blaue oder violette Färbungen werden in dieser Mischung um so weniger beobachtet, je reiner das Aspidospermin ist. Kocht man den durch Platinchlorid erhaltenen Niederschlag mit der Flüssigkeit, aus welcher er gefällt wurde, so löst er sich mit tief violetter Färbung.

---

*) Diese Zeitschrift 19, 86, 88.

Quebrachin wird von Schwefelsäure mit bläulicher, allmählich dunkler werdender Färbung*) gelöst, durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat**) ähnlich dem Strychnin blau gefärbt, doch treten die violetten Streifen, welche durch Bichromat entstehen, nach Schwarz langsamer ein und der spätere Uebergang in eine rothe Färbung ist nicht so deutlich beim Quebrachin zu erkennen. Mit Schwefelsäuretrihydrat und Kaliumbichromat tritt beim Quebrachin keine Farbenreaction ein (Schwarz). Lässt man auf die Lösung des Quebrachins in Schwefelsäure Mangansuperoxyd einwirken, so zeigt sich — ebenso beim Gelsemin — die blauviolette Färbung viel schöner und dunkler, als bei Anwendung von Bichromat (Schwarz). Schwefelsäuretrihydrat ist auch zu dieser Reaction unbrauchbar (Unterschied von Strychnin und Gelsemin). Die Blaufärbung mit Fröhde's Reagens, welche vor Allem eine Unterscheidung vom Strychnin gestattet, tritt deutlich mit 0,0003 g Quebrachin ein. Die violette Färbung macht später einer grünen Platz; in dieser grün gewordenen Lösung bewirkt eine Spur Salpeterpulver oft noch eine rothviolette, Kaliumbichromat eine blauviolette Färbung. Schwefelsäure und Zucker geben mit Quebrachin allmählich kirschrothe Färbung, ebenso Gelsemin, nicht aber Strychnin und Aspidospermin. Eisenhaltige Schwefelsäure löst Quebrachin blauviolett, schnell in braun übergehend (Aspidospermin nicht). Aspidospermin wird im Körper zwar resorbiert, aber allmählich zersetzt, so dass seine Zersetzungsproducte, welche zum Theil im Harn auftreten, zwar noch alkaloidisch reagiren, die wichtigeren Reactionen der Muttersubstanz jedoch verloren haben. Am ersten wird man es im Mageninhalt und nur nach sehr grossen Dosen auch wohl in der Leber wiederfinden. Quebrachin wird im Körper bedeutend schwerer zersetzt, nach der Einführung per os wird man es vorzugsweise im Erbrochenen, im Magen- und Darminhalt, in der Leber, im Blute und im Harn aufzusuchen haben.

B. Alkaloide der Pereirorinde nach (Ed. Czerniewski). Saure Auszüge der Pereirorinde gaben an Petroleumäther nichts, an Benzin einen alkaloidischen Körper ab, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure anfangs bräunlich, später bläulich werdend löste. Sal-

---

*) Nach Dragendorff löst concentrirte Schwefelsäure das Quebrachin braun; durch Salpeter entsteht in dieser Lösung eine blaue Färbung, welche nach Zugabe von Natronlauge keine rothe Mischung (wie beim Colchicin und Colchicein) entstehen lässt.

**) Noch bei Gegenwart von 0,0003 g.

petersäure von 1,13 spec. Gew. löste roth, Fröhde's Reagens blau (auch bei 0,0003 g) eisenoxydhaltige Schwefelsäure schiefergrau, Schwefelsäure und Bichromat gaben violette Streifen wie beim Strychnin, Schwefelsäure und Salpeter schöne Rothfärbung. Gold- und Platinchlorid gaben Niederschläge (des Geissospermins) und auch Pikrinsäure lieferte noch bei starker Verdünnung ein Präcipitat. Nach fünfmaliger Benzolauerschüttelung war die saure wässerige Lösung erschöpft, Chloroform entzog derselben nunmehr noch bedeutende Mengen alkaloidischer Substanz, welche in ihrem Verhalten zu Reagentien dem Brucin ausserordentlich ähnlich ist. Es unterscheidet sich das hier isolirte Alkaloid — Pereirin — vom Brucin jedoch namentlich dadurch, dass es in Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser durch Goldchlorid fast sogleich roth gefällt wird (selbst noch bei 0,003 g); der Niederschlag wird beim Stehen und Erwärmen noch schöner roth. Brucin besitzt diese Eigenschaften nicht, Pereirin wird durch Platinchlorid unter ähnlichen Umständen hellgelblich gefällt und der Niederschlag wird beim Erwärmen bräunlich. Pereirin färbt sich beim Erwärmen mit Quecksilbernitratlösungen nicht roth, wie Brucin dies thut. Die Lösung des Pereirins in Salpetersäure von 1,13 spec. Gew. wird, nachdem die rothe Färbung nachgelassen, durch Zinnchlorür nicht blauviolett, wie das beim Brucin der Fall ist. Geissospermin wird aus saurer wässriger Lösung auch durch Chloroform, aus alkalischer durch Benzin, Chloroform und Amylalkohol isolirt. Pereirin wird aus saurer Lösung nicht durch Benzin, aus alkalischer aber sowohl durch Petroläther wie Benzin, Chloroform, Amylalkohol gewonnen. Das dem Strychnin ähnliche Geissospermin scheint dem zersetzenden Einflusse des Thierkörpers besser zu widerstehen, als das Pereirin.

C. Alkaloide der Gelsemiumwurzel (nach Ed. Schwarz). Nach Wormley enthält die Gelsemiumwurzel das Alkaloid Gelsemin und eine saure Substanz, welche nach Robins identisch mit Aesculin ist. Beide Körper eignen sich sehr gut zum Nachweise einer Vergiftung mit Gelsemiumwurzel. Aesculin wird aus den sauren Auszügen durch Chloroform, Gelsemin aus alkalischer Lösung durch Benzin und Chloroform extrahirt. In Mischung mit Speisebrei konnten nach 0,5 Gelsemiumwurzel daran erkannt werden, dass Chloroform der sauren Flüssigkeit Aesculin in kleinen, zu Kugeln zusammengelagerten Krystallen (unter dem Mikroskop gut erkennbar) entzog, während die später alkalisch gemachte wässerige Flüssigkeit an Benzol eine zum chemischen Nachweis

genügende Menge Gelsemin abgab. Von Strychnin, mit dem es um so leichter verwechselt werden kann, je unreiner die Alkaloide isolirt werden, unterscheidet sich das Gelsemin hauptsächlich durch folgende Reactionen. Löst man Gelsemin in Schwefelsäurebihydrat und gibt dann Bichromat hinzu, so entstehen blaue Streifen, welche in Violett und Kirschroth übergehen, es zeigen sich aber doch schon hier und da grüne Punkte und Streifen und die ganze Mischung wird bald schmutzig graugrün. Lässt man aber Schwefelsäuretrihydrat und Bichromat auf Gelsemin einwirken, so geht die kirschrothe Färbung schnell in eine intensiv grüne oder blaugrüne über (Strychnin wird hellroth); ganz ähnliche Erscheinungen geben die Lösungen des Alkaloides in Schwefelsäurebi- oder -trihydrat mit Ceroxyd, Mangan- oder Bleisuperoxyd. Schwefelsäure färbt das mit sehr dicker Zuckerlösung gemengte Alkaloid allmählich roth (Strychnin nicht). Beim Kochen mit Schwefelsäurebihydrat und Kaliumchlorat bleibt Gelsemin ungefärbt, Strychnin wird dunkel rothbraun. Aus einer Lösung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid scheidet Gelsemin Berlinerblau ab, Strychnin nicht. Die Trübung, welche Chlorwasser in Gelseminlösungen veranlasst, tritt noch in 1000 facher Verdünnung ein; ist das Gelsemin nicht rein, so entsteht eine gelbliche Färbung dabei.

Aesculin löst sich in 672 Theilen kaltem und 12,5 Theilen warmem Wasser, ist in Alkohol leicht, auch in Aetheralkohol, nicht aber in reinem Aether löslich, krystallisirt in Nadeln, die oft zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind, und hat in Wasserlösung (1:1500000) starke Fluorescenz in Blau, welche durch Zusatz von Alkali bedeutend gehoben wird. Aesculin ist ein Glykosid, welches durch verdünnte Säuren leicht in Glykose und Aesculetin gespalten wird. Letzteres ist gelblich, krystallinisch, in Wasser bedeutend schwerer löslich als Aesculin und kann mit demselben aus saurer wässriger Lösung durch Chloroform ausgeschüttelt werden, geht aber aus saurer Lösung viel leichter in Amylalkohol über. Uebrigens würde letzterer auch schon Gelsemin lösen. Wird Aesculetin durch Chloroform ausgezogen, so färbt sich das mit heissem Wasser behandelte Gemenge mit Aesculin auf Zusatz eines Tropfens Kalilösung gelb. Eisenchlorid färbt die Aesculetin enthaltende Lösung grün, die des reinen Aesculins nicht. Reines Aesculin wird in Wasserlösung durch Chlorwasser, ebenso wie Brucin, schön roth gefärbt. Aesculin löst sich in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht mit gelber Farbe auf und diese Lösung wird durch überschüssige Kalilauge roth

gefärbt. Goldchlorid färbt Aesculinlösung grün, concentrirte heisse Lösung blau und allmählich entsteht ein Niederschlag von reducirtem Gold. Aesculetin färbt sich in heiss bereiteter Wasserlösung mit Goldchlorid himbeerroth. Kupfersulfatlösung bleibt mit Aesculin blau und wird mit Aesculetin grün. Aus Ferridcyankalium und Eisenchlorid wird sowohl durch Aesculin als durch Aesculetin Berlinerblau abgeschieden.

Mengt man Aesculin trocken mit etwa 6 Theilen Salpeter, gibt dann wie bei der Langley'schen Probe auf Pikrotoxin wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu, mit der man gleichzeitig durchknetet, so entsteht eine Mischung, welche durch concentrirte Natronlauge dunkelroth gelöst wird (Aesculetin gibt rothbraune Färbung). In dieser Reaction verhält sich das Aesculin sehr ähnlich dem gleichfalls aus saurer Lösung durch Chloroform isolirbaren Pikrotoxin, mit welchem es auch die Fähigkeit theilt, alkalische Kupferlösung zu reduciren.

Berichtigungen.

Im Generalregister zu Band 11—20 dieser Zeitschrift S. 142 bei Pikrinsäure lies „Nachweis im Bier 12, 450; 13, 67; 18, 618“ statt „18, 450.“

Im 21sten Jahrgang dieser Zeitschrift S. 461 Zeile 9 v. u. lies „27, 275“ statt „17, 275.“

Preisaufgabe des Verbandes deutscher Müller.

Von dem Wunsche geleitet die Zuverlässigkeit der Fabrikate des deutschen Mühlen-Gewerbes immer mehr und mehr zu begründen und dem Publikum sowohl, als dem Gewerbe selbst, den möglichst grössten Schutz gegen Beimischungen irgend welcher Art, sei es mit organischen oder unorganischen Substanzen, zu bieten, setzt der Verband deutscher Müller einen Preis von **Ein Tausend Mark** aus für die Auffindung eines Verfahrens, durch welches Weizen- und Roggenmehl auf etwaige Beimischungen von Jedermann leicht und zuverlässig untersucht werden kann.

Die betreffenden Arbeiten sind versiegelt und mit Motto versehen bis zu dem 15. Mai 1883 an den Vorsitzenden Herrn **Jos. J. van den Wyngaert** in **Berlin W.**, Bülowstrasse 15/16 zu senden. Die Bewerbung ist international. Die eingesandten Preisschriften müssen in deutscher, französischer oder englischer Sprache abgefasst sein.

Die Beurtheilung der Preisschriften findet durch den Vorstand und den bleibenden Ausschuss des Verbandes deutscher Müller statt.