**Aus dem Laboratorium für synthetische
und pharmaceutische Chemie der technischen
Hochschule zu Braunschweig.**

**Das Verhalten des Narkotins und Papaverins bei
dem Stas-Otto'schen Verfahren der Aus-
mittlung der Alkaloide.**

Von Robert Otto.

(Eingegangen am 31. III. 1896.)

Bei dem Stas-Otto'schen Verfahren der Ausmittlung der Alkaloide für forensische Zwecke wird bekanntlich das verdächtige Objekt mit weinsäurehaltigem Alkohol und die aus diesem Auszuge sich schliesslich ergebende wässrige Flüssigkeit zunächst in saurem Zustande mit Aether ausgeschüttelt, zur Entnahme von Colchicin, auch Digitatin, Pikrotoxin und Cantharidin. Nun hatte ich in dem Nachtrage zur 6. Auflage meiner „Anleitung zur Ausmittlung der Gifte und Erkennung der Blutflecken“, auf Seite 252 angegeben, daß auch das Papaverin zu den Alkaloiden zu rechnen sei, die aus weinsaurer Lösung in beachtenswerter Menge in den Aether eingingen. Das geschah unter Hinweis auf kurz dargelegte Versuche, die einer meiner damaligen Assistenten — Herr Reufs — unter Benutzung eines Präparates angestellt hatte, welches von Gehe & Co. bezogen war. Mit der Ausarbeitung einer neuen Auflage jenes kleinen Werkes beschäftigt, schien es mir angezeigt, durch weitere Versuche die Richtigkeit der früheren Versuchsergebnisse von Neuem festzustellen. Dabei ergab sich, daß das zu den ersten Versuchen benutzte, von Gehe & Co. bezogene Alkaloid, dessen Rest, sorgfältig bezeichnet, sich noch in der Präparatensammlung des Laboratoriums befand, kein Papaverin war, sondern wesentlich aus Narkotin bestand, und daß diese Base in der That ihrer weinsauren Lösung in beachtenswerter Menge durch Aether entnommen wird, während das Papaverin unter diesen Umständen kaum in den Aether eingeht.

Die neuen Versuche, über die ich im Folgenden kurz berichten will, hat auf meine Veranlassung Herr stud. pharm. G. Nehry aus Aschersleben ausgeführt.

I. Versuche mit Narkotin.

1. 0,2 g Narkotin, dessen Identität durch Bestimmung des Schmelzpunktes und durch sein Verhalten gegen die bekannten Reaktionen unzweifelhaft festgestellt war, wurden unter Zusatz von 20 Tropfen einer wässrigen Lösung von Weinsäure (etwa 0,2 g der Säure enthaltend) in 20 ccm Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde 3 mal mit je 25 ccm alkoholfreien Aethers geschüttelt. Es gingen ein in

die 1. Ausschüttelung	0,0143 g Narkotin,
„ 2. „	0,0108 „ „
„ 3. „	0,0102 „ „

Dann wurde die rückständige saure wässrige Flüssigkeit mit Kalilauge deutlich alkalisch gemacht und abermals 3 mal mit je 25 ccm Aether ausgeschüttelt. Es enthielt

die 1. Ausschüttelung	0,1167 g Narkotin,
„ 2. „	0,0340 „ „
„ 3. „	0,0100 „ „

Im Ganzen wurden hiernach von den angewandten 0,2 g der Base 0,196 g wieder erhalten; von diesen waren aus der sauren Lösung 0,0353 g, also ein beachtenswerter Teil (etwa 18 Proz.), in den Aether eingegangen.

2. Bei einem 2. Versuche, der mit dem alten Narkotin, dem vermeintlichen Papaverin, angestellt wurde, gelangten 0,2 g der Base unter Zusatz von 0,2 g Weinsäure zur Lösung in 20 ccm Wasser. Die Lösung wurde wiederum dreimal hintereinander mit je 25 ccm Aether geschüttelt. Es gingen ein in

die 1. Ausschüttelung	0,0121 g Narkotin,
„ 2. „	0,0043 „ „
„ 3. „	0,0042 „ „

zusammen 0,0206 g oder beiläufig 10 Proz. der Base.

3. Bei dem 3. Versuche, zu dem wiederum das alte Narkotin diente, wurden 0,1 g des Präparates unter Zusatz von 0,2 g Weinsäure in 20 ccm Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde mit Aether wie bei den früheren Versuchen ausgeschüttelt. Es gingen ein in

die 1. Ausschüttelung	0,0062 g Narkotin,
„ 2. „	0,0033 „ „
„ 3. „	0,0026 „ „

zusammen 0,0121 oder beiläufig wiederum 10 Proz. der Base.

4. Um zu entscheiden, ob der Grad der Verdünnung der Tartratlösung von Einfluß auf die Menge des in Aether eingehenden

Alkaloides sei, wurde eine unter Zusatz von 0,2 g Weinsäure bereitete Lösung von 0,2 g Narkotin in 100 ccm Wasser wie bei den früheren Versuchen mit Aether behandelt. Es gingen ein in

die 1. Ausschüttelung	0,0127 g Narkotin,
„ 2. „	0,0045 „ „ ,
„ 3. „	0,0043 „ „ ,

zusammen 0,0215 g oder 10,7 Proz.

Diesen Versuchsergebnissen gegenüber wird man bei dem Stas-Otto'schen Verfahren einen Teil des Narkotins immer schon in dem Rückstande zu suchen haben, der sich bei dem Verdunsten des ätherischen Auszuges aus der weinsäuren wässerigen Lösung ergibt, neben Colchicin, Digitalin u. a. m.

Das hier in Rede stehende Verhalten des Narkotins kann füglich nicht Wunder nehmen, wenn man berücksichtigt, daß die Verbindung nur eine schwache Base darstellt, deren Salze mit schwächeren Säuren — wie längst bekannt — schon durch viel Wasser, die mit flüchtigen Säuren beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Abscheidung des Alkaloides zerlegt werden. Was der Aether bei den erörterten Versuchen der Lösung des weinsäuren Salzes der Base entzog, war im Einklange hiermit die freie, in Wasser sich kaum lösende, aber in säurehaltigem Wasser auflösliche Base.

Mit den beregten Eigenschaften der Salze des Narkotins harmoniert endlich auch, daß einer schwefelsäuren Lösung Aether nur ganz geringe Mengen der Base entzog.

Der unter Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure (1:5) bereiteten Lösung von 0,2 g Narkotin in 20 ccm Wasser entnahmen 25 ccm Aether nicht ganz 2 mg, die weiteren Ausschüttelungen keine wägbare Menge der Base.

II. Versuche mit Papaverin.

0,2 g von E. M e r c k bezogenen Papaverins, dessen Identität durch den Schmelzpunkt und die bekannten Reaktionen festgestellt war, ließ ich in 20 ccm Wasser unter Zusatz von etwa 0,2 g Weinsäure aufnehmen und die Flüssigkeit dreimal nacheinander mit je 25 ccm Aether ausschütteln.

Es enthielt die 1. Ausschüttelung	0,004 g Papaverin,
„ „ „ 2. „	0,002 „ „ ,
„ „ „ 3. „	0,002 „ „ .

In den Aether eingegangen waren hiernach nur 4,0 Proz. der Base.

Nun wurde die rückständige Lösung mit Kalilauge übersättigt und dreimal mit je 25 ccm Aether geschüttelt. Aufgenommen hatten

die ersten	25 ccm	0,0565 g	Papaverin,
„ zweiten	„	0,0450 „	„
„ dritten	„	0,0215 „	„

Es waren hiernach der alkalischen Flüssigkeit zusammen 0,123 g oder etwa nur 60 Proz. der ursprünglich vorhandenen Base entzogen worden.

Bei einem zweiten, unter ganz gleichen Bedingungen angestellten Versuche wanderten aus der sauren Lösung in den Aether ein bezw. 0,0025. 0,0022 und 0,0022 g der Base, demnach etwa 3,5 Proz., aus der dann alkalisch gemachten Flüssigkeit bezw. 0,062, 0,018 (?) und 0,0583 g, demnach etwa 70 Proz. des Alkaloides.

Einer schwefelsauren wässerigen Lösung von Papaverin entzieht Aether nur ganz minimale Mengen der Base.

0,2 g derselben liefs ich in 20 ccm Wasser unter Zusatz von 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:5) lösen und die Lösung dreimal mit je 25 ccm Aether schütteln. Nur in die erste Ausschüttelung war eine sehr geringe Menge des Alkaloides — 1,5 mg — eingegangen, die anderen Ausschüttelungen hinterliessen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand.

Was Aether der weinsauen, wie der schwefelsauren Lösung des Papaverins entzog, war die freie Base. Der Verdunstungsrückstand war in kaltem Wasser nicht löslich, löste sich aber leicht in säurehaltigem Wasser auf.

Diese Versuche ergeben, dafs bei dem Stas-Otto'schen Verfahren der Ausmittlung der Alkaloide nur sehr geringe Mengen von Papaverin aus der sauren Lösung, neben Colchicin u. s. w. in den Aether eingehen, lassen aber auch erkennen, dafs der Aether das Alkaloid aus alkalischer Flüssigkeit nicht gerade leicht aufnimmt. Es ist demnach angezeigt, wenn es sich um die Abscheidung des Papaverins handelt, reichliche Mengen von Aether anzuwenden oder statt desselben eine andere, geeignetere Ausschüttelflüssigkeit. Ich empfehle dazu das Chloroform.

Es ist übrigens längst bekannt, dafs Papaverin in Aether schwer löslich ist. In Schmidt's Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie finde ich angegeben, dafs 1 Thl. Papaverin erst in 258 Thl Aether bei 10° löslich sein solle.