III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ueber das Spectrum einer ammoniakalischen Carminlösung. Campani*) macht darauf aufmerksam, dass eine ammoniakalische Carminlösung im Spectrum dieselben Absorptionsbänder hervorrufe wie wässrige Blutlösung. (Siehe Hoppe-Seyler, Lehrbuch der zoochem. Analyse. 1870. p. 402). Wässrige Carminlösung zeigt die Bänder nicht, ebensowenig wässriger oder ammoniakalischer Krapp.

Ueber Sonnenschein's Reagens auf Strychnin).** B. Djurberg***) hat das von Sonnenschein als Reagens auf Strychnin vorgeschlagene Ceroxyduloxyd geprüft und die Angaben desselben im Ganzen bestätigt gefunden, bis auf den Umstand, dass die Schlussfärbung nicht kirschroth, sondern gelbroth ausfiel; dieselbe ist aber sehr markirt und zeigte selbst nach 14 Tagen noch keine Veränderung. Das benutzte Reagens wurde in der Weise erhalten, dass das in Schweden officinelle oxalsaure Ceroxydul in der Wärme mittelst Salzsäure gelöst, dann mit unterchlorigsaurem Natron höher oxydirt, die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss gefällt, das gallertige Hydrat mit weiteren Quantitäten unterchlorigsauren Natrons bei gelinder Wärme behandelt, dann nach Bildung des Ceroxyduloxys decantirt und letzteres getrocknet und gepulvert wurde. An Stelle des unterchlorigsauren Natrons lässt sich auch freies Chlor anwenden, um das Ceroxydulhydrat höher zu oxydiren. Die Flüssigkeit muss dabei etwas erwärmt werden, weil sonst die Operation nur sehr langsam stattfindet.

Verbindung der Alkaloide mit Gallensäuren. W. F. de l'Arbre†) hat unter Dragendorff's Leitung die Einwirkung der Galle und Gallensäuren auf Alkaloide studirt und giebt darüber die folgenden Resultate:

1. Beim Zusammenkommen von Rinds-, Schweins- und Hundegalle,

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 5, p. 287.

**) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 494.

***) Chem. Centralbl. 1872, p. 153.

†) Pharm. Centralh. 1872, p. 177.

desgleichen von glyko-, hyoglyko- und taurocholsaurem Natron mit löslichen Salzen des Strychnins, Brucins, Chinins, Cinchonins und anderer Alkaloide, Veratrin, Emetin, Chinidin, bilden sich Verbindungen, die meistens in Wasser schwer löslich sind. Ein Theil dieser Verbindungen ist entstanden durch vollen Austausch der mit den Gallensäuren verbundenen Base (Natron) mit dem Alkaloid. Andere Niederschläge der gallensauren Alkaloide enthalten einen Ueberschuss von Alkaloid oder Gallensäure.

2. Ein solcher Ueberschuss von Gallensäuren findet sich häufig, wenn eine mit Essigsäure neutralisirte, und stets, wenn eine damit übersättigte Lösung von gallensaurem Natron zur Fällung angewendet wird. Bei den Niederschlägen der Schweinegalle und des hyoglykocholsauren Natrons ist fast überall ein Säureüberschuss.

3. Die Verbindungen der Alkaloide mit Gallensäuren sind theils amorph, theils krystallinisch. Namentlich sind krystallinische Morphin- und Strychninsalze der Glykocholsäure, ein krystallinisches Brucinsalz der Hyoglykocholsäure und eine krystallinische Verbindung des Morphins mit Taurocholsäure beobachtet. Die amorphen Niederschläge sind meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur terpentinartig, klebrig und die krystallinischen werden es bei erhöhter Temperatur.

4. Schon verdünnte Salzsäure zerlegt alle diese Verbindungen, am schwersten die der Hyoglykocholsäure. Die Niederschläge entstehen aber auch bei Gegenwart von Salzsäure dann, wenn diese durch reichlicher zugesetzte Gallenbestandtheile neutralisirt wurde. Die Verbindungen der Alkaloide mit unserer Gallensäure können im Mangan zerlegt — das Alkaloid in leicht resorbirbare Form gebracht werden, aber es kann auch lösliches Alkaloidsalz durch reichlichen Gallenerguss zersetzt — das Alkaloid gefällt werden.

5. Ammon und andere Basen zerlegen die Verbindungen theils völlig, theils nur partiell.

6. Alle diese Verbindungen ohne Ausnahme lösen sich in Galle oder einer Lösung von gallensauren Salzen. Wenn im Darne oder in der Leber auch vorübergehend ein schwer lösliches Salz gebildet wäre, so muss es in dem Maasse als neue Galle damit in Berührung kommt, in Lösung gehen. Da übrigens die Verbindungen des Strychnins mit den Gallensäuren nicht gerade schwer löslich sind, können sie das lange Verweilen dieses Alkaloids in der Leber, von dem man sich häufig überzeugen kann und gewisse cumulative Wirkungen, die man daraus erklären möchte, nicht ausschliesslich bedingen.

7. Die Lösungen dieser Verbindungen in überschüssiger Galle resp. gallensaurem Natron, gestatten eine Diffusion von Alkaloid. Selbst die reinen Verbindungen ohne solchen Ueberschuss diffundiren. Die Gallensäuren können eine Resorption vom Darne aus vielleicht etwas verlangsamen, aber nicht verhindern. Auch bei eingenommenem Curarin kann die geringe Wirksamkeit nicht durch Einwirkung von Gallensäuren erklärt werden.

8. Das glykocholsaure Strychnin wirkt, in überschüssiger Galle gelöst, Fröschen subcutan injicirt, zwar etwas weniger energisch als salpetersaures Strychnin, aber die Differenz ist nicht so bedeutend, dass dadurch die geringere Wirksamkeit des Strychnins erklärt werden könnte, welches nach dem Verweilen in der Leber sich im Thierkörper verbreitet.

9. Gallensaures Chinin wirkt quantitativ gleich mit dem salzsauren.

10. Die Verbindungen der Gallensäuren mit Morphin, Nicotin und Conin sind leicht löslich.

Ueber das Hydrobilirubin. R. Maly*) beschreibt die Eigenschaften seines durch Natriumamalgam aus Bilirubin dargestellten Hydrobilirubins**), welches in jeder Beziehung mit Jaffé's***) Harnfarbstoff übereinstimmt, wie folgt:

1. Die Verbindungen mit Kali, Natron, Ammon, Kalk, Baryt sind in Wasser löslich, die Lösungen braun, in verdünntem Zustande gelb wie Harn; aus concentrirten Lösungen fallen Säuren das Pigment.

2. Mit den meisten schweren Metallen entstehen schwer lösliche Niederschläge in rother oder braunrother Farbe, so mit Zink, Silber, Blei, Kupfer, Cadmium etc. Die Silber- und die Zinkverbindung enthalten 3 Aeq. Metall.

3. Die sauren Lösungen wie die alkoholische sind granatroth und werden beim Verdünnen rothgelb, dann aber rosenfarben; sie geben, vor den Spectralapparat gebracht, ein sehr markirtes Absorptionsspectrum, das den Spectralabschnitt b — F umfasst und noch bei grosser Verdünnung zu sehen ist.

4. Alkalien machen die Spectralerscheinung fast verschwinden.

5. Die ammoniakalische Lösung der Zinkverbindung oder auch jede ammoniakalische zinkhaltige Lösung des Pigments gibt ein noch dunkle-

*) Ber. d. Kaiserl. Acad. d. Wissensch. in Wien 1872, p. 39.

**) Diese Zeitschr. Bd. 11, p. 110.

***) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 150 u. 153.