ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXIV. Bandes drittes Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Chemisches über das Mutterkorn (*Secale cornutum*);

von

Dr. Hermann Ludwig in Jena.

Andreas Buchner berichtet im Repertorium für die Pharmacie 1817, Bd. III. Heft 1, über „ein neues Arzneimittel, das Mutterkorn“, welches vor einiger Zeit in den vereinigten Staaten von Nordamerika bekannt geworden sei.

Dr. Stearns in New-York beobachtete 1807 die energische Einwirkung desselben auf den Uterus; Dr. Prescott in Massachusetts bestätigte 1813 diese Beobachtungen und Dr. Jak. Bigelow in Boston veröffentlichte darüber interessante Versuche. Buchner schöpfte diese geschichtlichen Data aus dem *Journ. of the Royal Institution. No. III. and IV. 1816.*

Die ersten genauen Analysen des Mutterkorns stellte Vauquelin an. (*Ann. du Museum d'hist. naturelle. — Ann. de Chim. et de Phys. 3. 337.*) Nach ihm ist das wässrige Extract des Mutterkorns röthlichbraun, schmeckt anfangs süsslich, hinterher bitter und ekelhaft, röthet Lackmus stark und entwickelt mit Aetzkali zusammengerieben, starken Ammoniakgeruch. Der weingeistige Auszug des Mutterkorns besitzt eine dunkelrothe ins Violette spielende Farbe; nach Entfernung des Weingeistes bleibt ein röthlich-braunes Extract von fischartigem stinkenden Geruch. Auch der vom Auszug abdestillirte Weingeist

riecht unerträglich, wie nach faulen Fischen. Nach Stärkemehl suchte Vauquelin vergebens. Das Wasser, welches hierbei gedient hatte, nahm bei mehr-tägigem Stehen in verschlossenem Glase einen sehr starken Geruch nach faulen Fischen an und entwickelte Ammoniak.

Die von Vauquelin qualitativ ermittelten Bestandtheile des Mutterkorns sind:

- 1) eine grosse Menge leicht in Fäulniss übergehender thierisch-vegetabilischen Materie;
- 2) fettes Oel (weisslich, süss schmeckend);
- 3) blassgelbe bis röthlichgelbe, in Alkohol lösliche Substanz, von Geruch nach Fischöl und von thranartigem Geschmack;
- 4) ein violetter Farbstoff. Wasser und Alkohol sind Lösungsmittel desselben, doch bleibt ein Theil auch in beiden ungelöst;
- 5) Phosphorsäure (wahrscheinlich);
- 6) Spuren von freiem Ammoniak.

Dr. Pettenkofer (*Buchner's Repertorium 1817 u. 1818. Bd. III. S. 65. u. Bd. IV. 51*) erweiterte die Kenntniss des Mutterkorns. Nach ihm enthält dasselbe 4 bis 5 Proc. Feuchtigkeit; ebenso wie Vauquelin findet Pettenkofer als Hauptbestandtheil des Mutterkorns einen thierisch-vegetabilischen Stoff, fettes Oel, Farbstoff und phosphorsaure Salze. Absoluter Alkohol färbt sich mit Mutterkorn beim Kochen rothbraun, nimmt unangenehm bitteren Geschmack und saure Reaction an. Beim Abdestilliren des Alkohols scheidet sich eine schmutziggrüne fettartige Masse aus, welche bei 50° R. einen unverkennbaren Wachsgeruch verbreitet. 240 Gran Mutterkorn gaben 45 Gran = 19 Procent solchen Fettes.

Aus dem weingeistigen Extract schieden sich beträchtliche Mengen würfliger Krystalle ab, die aber nicht von der Mutterlauge getrennt werden konnten. Pettenkofer vermuthete in ihnen neutrales

phosphorsaures Morphinum und stützte sich dabei auf die Krystallform, die Auflöslichkeit jener Krystalle in Wasser und Weingeist, ihren bitteren Geschmack, auf die Fähigkeit des Mutterkorns eine (wegen Gehalts an freier Phosphorsäure) sauer reagirende Kohle zu geben und auf die energische Wirksamkeit des Mutterkorns auf den menschlichen Körper. Warum Pettenkofer gerade auf das Morphinum fiel, ist leicht erklärlich; seine Untersuchung des Mutterkorns nahm er in einer Zeit vor, wo alle Chemiker durch die eben stattgehabte Entdeckung dieses ersten organischen Alkalis in Erstaunen gesetzt wurden.

Völlig ungerechtfertigt ist es, wenn man heutzutage jenen bitteren Pettenkofer'schen Krystallen, den später von Wiggers entdeckten Mutterkornzucker, der von Mitscherlich genauer untersucht und als Mykose bezeichnet wurde, als Ersatz unterschiebt. Der Mutterkornbitterstoff ist heute noch zu isoliren.

In dem weingeistigen Mutterkornextract fand Pettenkofer neben Phosphorsäure auch etwas Essigsäure, die er durch kalte concentrirte Schwefelsäure daraus entwickelte.

Dr. F. L. Winckler (*Arch. der Pharm.* 1827. *Bd.* 23. *S.* 148) erhielt aus 120 Granen Mutterkorn durch Ausziehen mittelst Aether 28 Gran = 23,3 Procent eines fetten Oels; sodann einige Grane eines bitterlich-scharf schmeckenden Stoffs, der mehrere Tage anhaltendes Kratzen im Halse hervorbringe und löslich in Alkohol, unlöslich im Wasser sei.

Leider war dieser Stoff nicht krystallisirbar, sondern „schmierig“. Als das Mutterkorn mit Wasser destillirt wurde, ging letzteres mit einem Stoff beladen über, der dem Wasser einen widerlich betäubenden Geruch und Geschmack und die Eigenschaft verlieh, Kopfwieh hervorzurufen.

Isolirt wurde dieser Stoff damals nicht, aber die späteren Arbeiten von Winckler knüpfen an denselben

an, derselbe entpuppt sich als Heringsbase, als sogenanntes Propylamin; doch darüber weiter unten.

Einen bedeutenden Schritt vorwärts macht die Kenntniss der Mutterkornbestandtheile unter den Händen des fleissigen Wiggers (*Inquisitio in secale cornutum; commentatio praemio regio ornata, Goettingae 1831*, von Heinrich August Ludwig Wiggers, aus Altenhagen im Hannöverschen. Ein Auszug dieser Arbeit im 1. Bande der Annalen der Pharmacie von R. Brandes, Ph. L. Geiger und Justus Liebig. 1832).

Die Hauptsubstanz, der Masse, nicht der Wirksamkeit nach, ist auch nach Wiggers die thierisch-vegetabilische Substanz, das Fungin (*materia fungosa*); sie beträgt 46,2 Proc. des trocknen Mutterkorns. Sie ist so zur Zersetzung geneigt, dass sie schon bei der Destillation mit Wasser Ammoniak entwickelt. Mit Wasser übergossen und bei 18 bis 200 R. sich selbst überlassen, geht sie schon innerhalb 24 Stunden in beginnende Fäulniss über unter Aushauchung unerträglich riechender Gase, ähnlich denen aus faulenden Thiersubstanzen. Diesen Beobachtungen thut es durchaus keinen Eintrag, dass man später in dem sogenannten Fungin auch Cellulose fand. Das Fungin ist eben ein Gemenge aus Cellulose und organisirter leicht faulender stickstoffhaltiger Substanz.

Kaltes Wasser zieht aus dem Mutterkorn eine zweite thierisch-vegetabilische Materie, nämlich gerinnbares Eiweiss; Wiggers bestimmte dessen Menge im bei 900 R. getrockneten Mutterkorn zu 1,46 Procent.

Mit wenig Wasser befeuchtet, erwärmt und gepresst giebt das gepulverte Mutterkorn eine grosse Menge fettes Oel ab. Aether zieht davon 35 Proc. aus dem Mutterkorn; eine enorme Menge, bestätigt durch alle späteren sorgsamten Analysen und bedeutungsvoll bei Untersuchungen unverfälschter und verfälschter oder mit Mutterkorn verunreinigter Mehlsorten, da Roggen nur 2 Proc. fette Stoffe enthält. Das fette Mutter-

kornöl ist nach Wiggers farblos, dickflüssig, wie Ricinusöl, von mildem Fettgeschmack, aber ranzigem Fettgeruch. Spec. Gew. = 0,922 bei 6,50 R. Sehr leicht löslich im Aether. In absolutem Alkohol, so wie in Weingeist von 90 Vol. Proc. in der Kälte wenig löslich, bei Siedehitze leichter löslich, beim Erkalten sich wieder ausscheidend. Bei 00 R. gesteht es, aber erst bei — 25 bis 300 R. wird es völlig hart. Auf Papier erzeugt es bleibende Fettflecken. Mit Aetzammoniak geschüttelt bildet es ein Liniment. Es wurde durch Kalilauge selbst bei achttägigem Erhitzen damit nicht verseift. Der grösste Theil des Oeles schwamm noch unverändert oben auf; die davon gesonderte Flüssigkeit wurde durch Säuren nur schwach getrübt. Die geringe Menge, welche das Kali aufgenommen hatte, gehörte einer zweiten fetten Substanz an. In verdünnter Schwefelsäure ist das fette Mutterkornöl unlöslich, concentrirte Schwefelsäure schwärzt dasselbe unter Entwicklung von schwefliger Säure. In einer Glasröhre erhitzt widersteht es lange der Zersetzung, beim Kochen entwickelt es, ohne sich sehr zu färben, sehr saure Dämpfe, die denen aus siedendem Fett ähnlich riechen, und hinterlässt wenig Kohle, die an offener Flamme leicht völlig verbrennt.

Ausser diesem fetten Oele zieht Aether noch ein zweites Fett aus, welches im Alkohol löslich ist. Wiggers nennt es eigenthümliches sehr weiches krystallisirbares Fett: es ist dickflüssig, rothbraun, die Farbe kann ihm weder durch Alkohol noch durch Aether entzogen werden. Bei Verdunstung der ätherischen Lösung scheiden sich aber weisse, weiche Krystalle aus, löslich in Alkohol, verbindbar mit Kali. Aus alkalischer Lösung scheiden Säuren das Fett wieder ab. Es beträgt nur 1 Proc. des Mutterkorns.

Endlich zieht Aether aus dem Mutterkorn einen wachsartigen Körper, von Wiggers Cerin genannt. Wird der ätherische Auszug verdunstet, das

rückständige Fett mit Alkohol ausgekocht und der filtrirte alkoholische Auszug erkalten gelassen, so scheidet sich dieses Cerin in glänzenden farblosen Blättchen aus. Sie besitzen Wachseruch, schmelzen bei gelinder Wärme, erhärten beim Erkalten wieder, sind löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl; schwierig löslich in Kalilauge, daraus durch Säuren fällbar; unlöslich in Aetzammoniakflüssigkeit. Das Mutterkorn enthält nur 0,76 Proc. Cerin.

Die im Weingeist löslichen Bestandtheile des durch Aether von Fetten befreiten Mutterkorns zerlegte Wiggers in Ergotin (den farbigen, chinarotheähnlichen, in kaltem Wasser unlöslichen Bestandtheil des Weingeistextractes), in Mutterkornzucker (aus der wässerigen Lösung des Weingeistextractes krystallisirend) und in einen unkrystallisirbaren Syrup, dem er den Namen Pflanzenosmazom zutheilte.

Die Menge des Ergotins bestimmte Wiggers zu 1,25 Proc., die des Mutterkornzuckers zu 1,55 Proc. und die des vegetabilischen Osmazoms zu 7,76 Proc. Die Summe des Weingeistextractes also zu 10,56 Proc. des Mutterkorns.

Das Ergotin (nach dem französischen Namen des Mutterkorns, *seigle ergoté*, gebildet) ist ein rothbraunes Pulver, dem Chinarothe ähnlich, von eigenthümlichem, starken Geruch, besonders beim Erwärmen, eigenthümlichem, stark aromatischen, schärflich bitterlichen Geschmack, löslich in Alkohol mit rothbrauner Farbe, daraus durch Wasser fällbar, in welchem es unlöslich ist. Unlöslich im Aether. Löslich in concentrirter Essigsäure, auf Zusatz von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure daraus wieder niederfallend. Chlorgas entfärbt die mit Wasser gemischte weingeistige Lösung des Ergotins sogleich unter Fällung weisser Flocken. Leicht löslich in Aetzkalilauge, daraus durch verdünnte Schwefelsäure fällbar. Concentrirte Schwefelsäure löst das Ergotin mit rothbrauner Farbe, Wasser

fällt aus dieser Lösung graubraune Flocken. Weder wässeriges kohlensaures Natron, noch kohlensaures Kali lösen das Ergotin. Es schmilzt nicht beim Erwärmen, bläht sich auch nicht auf, sondern verbreitet einen eigenthümlichen Geruch, verkohlt und verbrennt zuletzt unter Rücklassung von Spuren von Asche.

9 Gran Ergotin, entsprechend $1\frac{1}{2}$ Unzen Mutterkorn, gehörten dazu, um einen Hahn nach 3 Tagen zu tödten.

Ob das Ergotin stickstoffhaltig sei, wurde nicht ermittelt; wahrscheinlich ist es reich daran, denn alle Reactionen desselben haben grosse Aehnlichkeit mit denen der Eiweisssubstanzen. Dass das Albumin beim Kochen mit Salzsäure violette Zersetzungsproducte liefert (bei der Probe von Lassaigne und Dumas auf Albumide) ist ja längst bekannt. Ich betrachte deshalb bis auf Weiteres das Ergotin als einen veränderten Eiweisskörper.

Das sogenannte Eiweiss, welches Wiggers aus dem Mutterkorn abschied (durch Gerinnung des kalten wässerigen Mutterkornauszugs in der Hitze) war in der That braunschwarz, hornartig zerreiblich, unlöslich in Wasser und Alkohol, ohne Geruch und Geschmack, löslich in Aetzlauge, daraus durch Säuren fällbar. Erhitzt blähte es sich auf und verbrannte unter Geruch nach versengten Federn.

Das sogenannte vegetabilische Osmazom aus Mutterkorn erschien als weiches, zerfliessliches rothbraunes Extract von eigenthümlichem, bitterlich aromatischen Geschmack und Fleischbrüheruch. Leicht löslich in Wasser und Weingeist zu Lackmus schwach röthender Flüssigkeit. Unlöslich im Aether. In den wässerigen Lösungen bewirken Bleizucker, Sublimat und Gerbsäure graubraune, Chlorwasser weisse Niederschläge. Keine Niederschläge bewirken Alkalien, kohlensaure Alkalien, Kalkwasser, Mineralsäuren, Eisensalze, Chlorbaryum, Silberlösung, Jodwasser. Salpetersäure bildet daraus etwas Oxalsäure. Erhitzt

trocknet es ein, bläht sich auf, riecht nach geröstetem Brod, brennt mit Flamme und hinterlässt eine zuletzt völlig verbrennende Kohle. Das Mutterkorn verdankt nach Wiggers diesem Osmazom seine medicinische Wirksamkeit.

Seit Liebig aus der Fleischbrühe das Kreatin, Kreatinin, die Inosinsäure, Milchsäure u. s. w. abschied, ist solchen pflanzlich - thierischen Weingeistextracten, zu denen das Osmazom gehört, der Lebensfaden durchschnitten. Eine genaue Untersuchung dieses sogenannten Mutterkornosmazoms wird sicher zu ähnlichen Resultaten führen, wie die Analyse der Fleischbrühe.

Der Mutterkornzucker bildet weisse, feste, durchsichtige Krystalle (*prismata obliquo-quadrilateralia sub ambobus extremis bilatere-exacuta, cujus exacutionis planities adversus majores angulos laterales versae*). Sie sind geruchlos, von süßem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Unlöslich im Aether. Die Lösungen reagiren neutral. Die Metallsalze fällen sie nicht, selbst den Bleiessig nicht. Salpetersäure führt sie in Oxalsäure über. Beim Erhitzen schmelzen sie unter Verbreitung von Caramelgeruch, verbrennen mit Flamme, lassen Kohle, die zuletzt völlig verbrennt. Wird die Lösung des Mutterkornzuckers mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd gekocht, so bemerkt man durchaus keine Reduction des Oxyds zu Kupferoxydul oder zu metallischem Kupfer.

Liebig und Pelouze betrachteten später den Wiggerschen Mutterkornzucker irrthümlich als Mannit, allein Mitscherlich zeigte 1857 die Eigenthümlichkeit desselben, taufte ihn aber um in Mykose (*Berl. Akadem. Berichte vom 2. Novbr. 1857. 469. — Archiv der Pharm. 2. R. Bd. 95. S. 1—7. Juli 1858.*) Aus Mitscherlich's Arbeit hebe ich hervor, dass 2 Kilogr. Mutterkorn nur 2 Grm. Mykose lieferten; das Mutterkorn von 1856 gab bei wiederholten Versuchen und mit abgeänderten Methoden gar keine Mykose; einmal wurde auch Mannit

erhalten. Im Wasser sind die Krystalle sehr leicht löslich, im Alkohol fast unlöslich. Wird die Lösung der Krystalle mit Natron und Kupfervitriol versetzt, so erhält man eine tiefblaue Lösung, welche sich nicht entfärbt und kein Kupferoxydul ausscheidet, erst nachdem sie mehrere Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt worden war, fand eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul statt.

Mit Hefe versetzt, entwickelte die Mykoseauflösung erst nach 24 Stunden Kohlensäure und zwar in bedeutender Menge. Die Krystalle der Mykose sind Rectangulär-octaëder (deren Abbildung siehe im Archiv der Pharm. a. a. O.)

Die Analyse führte zur Formel $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$. Die Menge des Krystallwassers beträgt 9,52 Proc. = $2HO$. (Mitscherlich.)

Das wässerige Extract des Mutterkorns.

Das mit Aether und Alkohol erschöpfte Mutterkornpulver gab an kochendes Wasser eine stickstoffhaltige gummiartige extractive Substanz ab, begleitet von einem blutrothen Farbstoff (beide zusammen 2,325 Proc. des Mutterkorns) und saures phosphorsaures Kali (die bedeutende Menge von 4,422 Procent des Mutterkorns).

Das in Aether, Alkohol und Wasser Unlösliche des Mutterkorns ist das Eingangs erwähnte sogenannte Fungin. Beim Einäschern des Mutterkorns blieb eine hauptsächlich aus saurem phosphorsauren Kali, etwas phosphorsaurem Kalk, Kieselerde und Spuren von Eisen bestehende Asche zurück (0,292 Proc. $3CaO$, PO^5 und 0,139 Proc. SiO^2 im Mutterkorn).

Zu keiner Epoche seiner Entwicklung enthält das Mutterkorn Stärkemehl.

Die Behauptung Roberts, das Mutterkorn enthalte Blausäure, erwies sich nach Wiggers Versuchen als eine haltlose; Letzterer konnte in 500 Grm. wässerigem Destillat, gewonnen aus 500 Grm. Mutterkorn durch

Destillation mit Wasser nur Spuren von Ammoniak, aber keine Spur von Blausäure finden; ein Zusatz von Schwefelsäure bei der Destillation war unnöthig, da das Mutterkorn wegen Gehalts an saurem phosphorsäuren Kali saure Reaction besitzt.

Bei der trocknen Destillation lieferte das ganze Mutterkorn eine Menge rothbraunes, bald erstarrendes brenzliches Oel, rothbraune, etwas sauer reagirende wässerige Flüssigkeit, welche brenzlich essigsäures Ammoniak enthielt, viel ölbildendes Gas, Kohlenoxydgas und kohlen-säures Gas. Als Rückstand blieb schwer verbrennliche Kohle in Form des Mutterkorns. Diese Kohle hielt Stickstoff und lieferte mit Aetzkali geglüht viel Cyankalium. (Wiggers.)

Fassen wir kurz das Neue zusammen, was die Wiggerschen Untersuchungen des Mutterkorns brachten, so haben wir:

- 1) eine genauere Kenntniss des fetten Oels, die Entdeckung eines krystallisirbaren Fettes und Wachses in demselben;
- 2) die Entdeckung des Mutterkornzuckers;
- 3) die Abscheidung des Ergotins;
- 4) die Auffindung des gerinnbaren Eiweisses;
- 5) die Sicherstellung der Phosphorsäure;
- 6 u. 7) die Sicherstellung des Satzes von der Abwesenheit des Stärkmehls und der Blausäure im Mutterkorn;
- 8) die Feststellung der procentischen Verhältnisse, in denen die Bestandtheile des Mutterkorns vorhanden sind.

Wenn man Elementaranalysen der abgeschiedenen Stoffe vermisst, so muss man bedenken, dass die Versuche im Jahre 1831 schon beendet waren, und dass J. Liebig's Anleitung zur Analyse organischer Körper erst 1837 erschienen ist. Zwanzig Jahre nach dem Erscheinen von Wiggers *Inquisitio in secale cornutum* veröffentlichte Dr. F. L. Winckler (*im chem.-pharm. Centrbl. für 1851, S. 703, unterm 14. Septbr. 1851*) vorläufige Mit-

theilungen über neue Bestandtheile des Mutterkorns. Er habe darin ein an eine Säure gebundenes flüchtiges Alkaloid aufgefunden, welches dem Coniin sehr ähnlich oder vielleicht mit diesem identisch sei. Dieses Alkaloid scheine die Wirksamkeit des Mutterkorns vorzugsweise zu bedingen und nicht das Wiggersche Ergotin, wie man bisher angenommen habe. Ausser diesem Alkaloid seien noch ameisensaure Salze, Chlorkalium und eine äusserst geringe Menge Chinovasäure im *Secale cornutum* nachweisbar.

Im 25. Bande des Jahrbuchs für praktische Pharmacie (1852) auf Seite 175 u. ff. und auch in Buchner's Neuem Repertorium (1852) Bd. I. S. 22 und 117 giebt Winckler Einzelheiten seiner Untersuchungen über das Mutterkorn. Das letztere enthalte eine Propylamin-Verbindung (auch Secalin-Verbindung genannt), die sich chemisch wie Blutroth verhalte; sie sei ebenso organisirt wie dieses und zähle ebenfalls Eisen zu ihren Elementarbestandtheilen. „Das Blutroth sei wahrscheinlich von dem Secalin chemisch gar nicht verschieden, so dass sich behaupten lasse, das Mutterkorn enthalte vegetabilisches Blut.“ (Das klingt gerade so, wie der Ausspruch eines unserer ersten Chemiker: Menschenfett wachse auch auf Bäumen!)

Destillire man das extractartige Ergotin mit Kalilauge, so erhalte man ein Destillat, welches eine höchst widerlich riechende Substanz gelöst enthalte. Dieser flüchtige Stoff, welcher sehr betäubend und zugleich höchst diuretisch wirke, verhalte sich in vielen Beziehungen den flüchtigen Alkaloiden ähnlich. Es bestehe der Hauptsache nach aus Propylamin C^6H^7, H^2N mit etwas Ammoniak verunreinigt. Dieses Propylamin besitze folgende Eigenschaften: Es sättige die Säuren vollständig, bilde damit im Wasser, grösstentheils auch im Weingeist lösliche Salze; nur das schwefelsaure Propylamin sei im Weingeist unlöslich. Daher könne man

es aus der concentrirten wässerigen Lösung durch 80procentigen Weingeist in schönen weissen Krystallen abscheiden. Die wässerigen Lösungen der Propylaminsalze würden gefällt: durch Gerbstoff in weissen Flocken, durch Quecksilberchlorid weiss, pulverig, durch salpeters. Silberoxyd in weissen Flocken und durch Platinchlorid als krystallinisches gelbes Pulver. Die Propylaminsalze riechen stark nach frischem Mutterkorn und nur entfernt nach Härlingslake; sie lassen sich leicht durch Kalilauge zersetzen.

Verdampfe man die neutrale wässerige Lösung des schwefelsauren Propylamins im Wasserbade, so verbreite sich ein unerträglicher Geruch nach Härling; die Lösung werde sauer und rieche nur noch schwach nach Mutterkorn. Alle Reactionen seien jetzt verschwunden. Bringe man aber die concentrirte Salzlösung in einem Destillirapparate mit Aetzkalk zusammen, so destillire ohne Anwendung von Wärme fast reines Propylamin über, welches wie Ammoniakflüssigkeit rieche und alle Reactionen des reinen Propylamins wieder zeige. Gerade so verhalte sich das Propylamin aus Mutterkorn und sei dasselbe bisher immer für Ammoniak gehalten worden. Im Mutterkorn präexistire das Propylamin und werde nicht erst durch Einwirkung von Kali auf Bestandtheile desselben erzeugt; es scheine darin an Ameisensäure gebunden zu sein. (Winckler 1852.)

Professor Walz theilt im April 1852 (*im Jahrb. für prakt. Pharm. Bd. XXIV. S. 242*) mit, dass er durch Digestion von gröblich zerstoßenem Mutterkorn mit $\frac{1}{8}$ Kalkhydrat vermittelst Dampfdestillation ein alkalisches Destillat erhalten habe, welches sehr reich an Propylamin sei. (Nach einer Angabe von Walz, welche sich jedoch nicht auf analytische Daten zu stützen scheint, erhält man auch durch Destillation des Brandes der Spelze, des Weizens und der Gerste mit ätzenden Alkalien eine an Propylamin reiche Flüssigkeit. (*N. Jahrb. für Pharm. II. 32. — Liebig-Kopps Jahresb. für 1854. S. 479*). Auch in Winckler's Arbeiten herrscht

allein die qualitative Untersuchungsmethode: der Geruch nach Häring giebt das wichtigste Beweismittel ab.

Ausführlichere Angaben von Dr. F. L. Winckler über die chemische Constitution des Mutterkorns finden wir im Jahrbuch für prakt. Pharm. 1853. Märzheft, Bd. XXVI. S. 129—148. 4 Unzen bei 45° C. ausgetrocknetes Mutterkorn gaben mit Aether behandelt 10 $\frac{1}{2}$ Drachme = 32,8 Proc. gelbgrünes trübes fettes Oel, welches bei + 8 bis 10° C. aufbewahrt nach längerer Zeit einen bräunlichgrünen Absatz bildete. Das davon abfiltrirte Oel erschien intensiv gelb gefärbt, war völlig klar, dickflüssig und von unangenehmem ranzigen Geruch. Früher hatte Winckler aus 6 Unzen Mutterkornpulver mittelst Aether 17 Drachmen = 35,4 Proc. fettes Oel extrahirt.

Das mit Aether erschöpfte Mutterkornpulver wurde mit kaltem Wasser behandelt und der Auszug colirt. Er erschien blassviolett, schäumte beim Schütteln. Durch dichte Leinwand filtrirt wurde er klar und Proben desselben mit Quecksilberchlorid, Alaun und Salpetersäure geprüft zeigten sich albuminhaltig. Auf Zusatz von starkem Weingeist schied sich das Albumin in schmutzig-weißen Flocken ab. Die davon abfiltrirte wässerig-weingeistige Lösung schied beim Abdampfen eine nicht unbeträchtliche Menge eines hellkaffebraunen Pulvers ab, das sich bei grösserer Concentration der Flüssigkeit wieder löste und alle Eigenschaften des Ergotins von Wiggers besass. Mit Wasser verdünnt schied die Flüssigkeit das kaffebraune Ergotin wieder ab. Das Filtrat schmeckte bitterlich, hintennach kühlend. Mit Aetzkalk und Wasser destillirt gab dasselbe ein höchst widerlich, nach Häring riechendes Destillat, welches mit Salzsäure neutralisirt beim Verdunsten im Wasserbade das im Weingeist leicht lösliche salzsaure Propylamin (welches Winckler jetzt salzsaures Secalin nennt) hinterliess. Dieses Destillat enthielt kein Ammoniak.

An Weingeist von 80 Vol. Proc. gab das mit Wasser ausgezogene Mutterkorn nur wenig Farbstoff ab; das weingeistige Extract, mit Aetzkalk destillirt, lieferte nur Spuren von Secalin und Ammoniak. Als jedoch ein Gemisch aus 12 Unzen 80procentigen Weingeist mit 6 Drachmen verdünnter Schwefelsäure (1 Th. HO, SO^3 auf 5 Th. Wasser) auf den Mutterkornrückstand gegossen und mehre Tage damit digerirt wurde, hat sich der Weingeist schön dunkel-braunroth bis kirschroth gefärbt. Nach dem Erkalten filtrirt, mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, von schwefelsaurem Ammoniak abfiltrirt, die violette Flüssigkeit im Wasserbade eingedunstet, lieferte dieselbe eine Masse, die mit Wasser behandelt in eine dunkelroth gefärbte Lösung und einen dunkel-rothbraunen fast schwarzen Rückstand zerlegt wurde. Die Lösung, mit Aetzkalk destillirt, gab ein stark ammoniakalisches Destillat mit Beigeruch nach Ochsenblut. Der unlösliche Farbstoff enthielt Eisen und verhielt sich wie das aus Menschenblut dargestellte Bluthämatin.

Abscheidung des Secalins nach Winckler.

9 Pfund (à 16 Unzen) feingepulvertes Mutterkorn wurden mit 60 Pfund destillirtem Wasser übergossen, die Mischung mit 8 Unzen gereinigten einfach kohlen-sauren Kali und 16 Unzen frisch bereitetem Kalkhydrat versetzt, 24 Stunden in der verschlossenen Destillirblase aufeinander einwirken gelassen und unter Verhütung des Anbrennens destillirt.

Die ersten Antheile des Destillats reagirten nur schwach alkalisch; die alkalische Reaction nahm jedoch bald zu und verschwand erst wieder, nachdem gegen 21 Pfund Flüssigkeit destillirt waren. Das entfernt nach Mutterkorn, aber höchst widrig riechende Destillat wurde mit reiner Salzsäure schwach übersättigt und im Wasserbade verdampft. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs blassroth, schied später geringe Mengen

bräunlicher Flocken aus und nahm zuletzt hellgelbbraune Farbe an. Die völlig getrocknete Salzmasse erschien hellgraubraun, stäubte nicht beim Zerreiben, sondern zeigte die seifenartige Beschaffenheit mancher baldriansaurer Salze. Die wässrige Lösung dieses Salzes liess sich durch Thierkohle fast vollständig entfärben, gab aber abgedampft wieder ein hellbräunlichgelb gefärbtes Salz. Dasselbe wog 12 Drachmen. Es wurde in der geringsten Menge Wassers gelöst und die Lösung mit Alkohol vermischt, so lange, als noch bei neuem Weingeistzusatz ein neuer Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag war blendend weiss, betrug mindestens $\frac{2}{3}$ des erhaltenen Salzes und wurde als reines Chlorammonium erkannt.

Der in Weingeist gelöste Antheil des Salzes liess sich durch Thierkohle fast völlig entfärben. Beim Verdunsten des Weingeistes blieb ein hygroskopisches Salz zurück, welches nur schwierig krystallisirte. In Wasser gelöst, über Aetzkalk destillirt, lieferte es eine beträchtliche Menge von Secalin, welches weder physisch noch chemisch von der Propylaminlösung der Häringslake zu unterscheiden war. Genau denselben höchst widerlichen, grosse Räume schnell erfüllenden Häringsgeruch nimmt auch das rohe ammoniakalische Destillat des Mutterkorns mit der Zeit an.

Das salzsaure Secalin-Platinchlorid löst sich ziemlich reichlich in siedendem Wasser und krystallisirt sehr leicht in sehr feinen kurzen Säulchen von goldgelber Farbe.

Das salzsaure Secalin-Palladiumchlorür bildet breitgedrückte vierseitige Säulen von blassbräunlichgrüner Farbe.

Aus dem Filtrate der Destillationsrückstände des Mutterkorns mit kohlensaurem Kali und Aetzkalk schied Winckler durch Salzsäure zwei Farbstoffe; der eine dunkelviolet, harzig, geschmacklos, kaum löslich im Alkohol, der andere hellkaffeebraun, von

schwach bitterem Geschmack, in heissem Alkohol leicht löslich, die Alkalien vollständig neutralisierend und mit ihnen amorphe Salze bildend. Den letzteren hält er für identisch mit Wiggers Ergotin. Der dunkelvioletten Farbstoff hinterlässt beim Verbrennen 6 Proc. Eisenoxyd; Winckler vergleicht ihn mit dem Hämatin des Bluts. Im Mutterkorn seien Ergotin und Secalin zu einem Salze verbunden vorhanden. (Winckler 1853.)

Ich halte die beiden Farbstoffe nicht für Educte, sondern für Producte der Einwirkung des Aetzkalis auf gewisse Bestandtheile des Mutterkorns.

Die Winckler'schen Angaben wurden die Veranlassung zur Aufstellung von Preisfragen.

August Gerres aus Braunschweig, Gehülfe bei Apotheker Sander in Norden, versuchte sich an der Lösung der Preisaufgabe der Hagen-Bucholz'schen Stiftung über die wirksamen Bestandtheile des Mutterkorns. Gerres will eine nicht alkalisch reagirende, flüchtige Basis im Mutterkorn gefunden haben, die er ebenfalls Secalin nennt. Winckler's Arbeiten scheinen ihm unbekannt geblieben zu sein. Nach L. Bley's Bericht über diese Preisarbeit (*Archiv der Pharm.* 2. R. Bd. 109. Januar 1862) zeigte das Gerres'sche Secalin einen Geruch nach Aether und daneben sehr deutlich nach Coniin. Weder für sich allein, noch mit Wasser versetzt, übte es die geringste alkalische Reaction auf Pflanzenfarben aus. Ein Tropfen desselben, auf einem Uhrglase der Luft ausgesetzt, verdunstete bald, hinterliess aber einen farblosen fettig anzufühlenden Rückstand. Die ganze Menge des aus 4 Pfund Mutterkorn erhaltenen und der Preisarbeit beigegebenen Secalins betrug gegen 50 Tropfen. Die Hälfte dieser Menge, mit Salpetersäure versetzt, liess beim Verdampfen einen sehr geringen Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Mit Essigsäure und Schwefelsäure keine Krystallisation. Gelbe Fällung mit Platin-

chlorid und Goldchlorid, weisse Fällung mit Quecksilberchlorid.

Herr Wilhelm Fiedler aus Stolberg am Harz, vom October 1855 bis dahin 1857, dann wieder vom Januar bis März 1858 Assistent an meinem chemisch-pharmaceutischen Institute, jetzt Apotheker in Neumark bei Weimar, stellte im Jahre 1857 in meinem Laboratorium Versuche an, um die Anwesenheit des von Winckler im Mutterkorn angenommenen Propylamins zu constatiren. Diese Versuche konnten aus verschiedenen Gründen damals nicht zu dem von Herrn Fiedler und mir ersehten Schlusse geführt werden, ihre Resultate können aber neuen chemischen Untersuchungen über diesen Gegenstand als Ausgangspuncte dienen.

Ich theile dieselben in der Kürze hier mit.

1. Das fette Oel des Mutterkorns.

16 Unzen Mutterkorn, aus der Raths-Apotheke zu Jena bezogen, wurden gepulvert und sechsmal hintereinander mit erneuten Mengen Aether ausgezogen. Die Auszüge vereinigt hinterliessen nach Entfernung des Aethers gegen 4 Unzen fettes Oel = 25 Procent.

10 Grm. Mutterkorn, von Herrn Paulssen in Grossneuhausen vor der Ernte gesammelt, gaben auf gleiche Weise mit Aether behandelt 2,78 Grm. fettes Oel = 27,8 Procent.

10 Grm. Mutterkorn, von Demselben nach der Ernte gesammelt, lieferten 2,75 Grm. = 27,5 Proc. fettes Oel. Dasselbe erschien dickflüssig, gelblich, schmeckte fade, roch schwach ranzig, gab mit höchst rectificirtem Weingeist geschüttelt keine freien fetten Säuren an denselben ab. Mit Natronlauge gekocht, lieferte es eine ziemlich harte Seife von gelblichgrauer Farbe (danach ist Wiggers' Angabe von der Unfähigkeit des fetten Mutterkornöls, sich verseifen zu lassen, zu berichtigen). Die Verseifung wurde in einer Retorte mit angelegter Vorlage vorgenommen, um die

etwa dabei frei werdenden flüchtigen Basen aufzufangen. Allein das erhaltene wässerige Destillat reagirte neutral und besass faden, durchaus nicht ammoniakalischen Geruch.

Mit Bleioxyd gekocht lieferte das fette Mutterkornöl ein hartes Bleipflaster, welches mit Aether gekocht, an diesen ölsaures Bleioxyd abgab. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung wurde der Rückstand mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, wobei er sich schön violett färbte.

Das Mutterkornöl ist also nicht auffallend von andern nicht trocknenden fetten Oelen verschieden.

II. Die süssen Stoffe des Mutterkorns.

Das mit Aether erschöpfte Pulver aus 16 Unzen Mutterkorn wurde mit Weingeist von 85 Volumproc. in der Wärme ausgezogen. Von der schön roth gefärbten Tinctur wurde der Weingeist abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade zur Extractdicke verdampft. Es wurden gegen 2 Unzen = 12,5 Proc. solchen weingeistigen Mutterkorn-Extracts erhalten.

Als 1 Unze jenes weingeistigen Auszuges der langsamen Verdunstung überlassen wurde, hatten sich nach etwa 4 Wochen aus der braunrothen Extractmasse spiesige Kryställchen abgeschieden, die concentrisch-strahlige Gruppen bildeten. Vorsichtig von dem Syrup getrennt, auf mit Weingeist angefeuchtetes Fliesspapier gebracht und hier gepresst, erschienen sie als völlig farblose, geruchlose, lockere Anhäufungen mikroskopisch feiner Nadeln. Bei 120facher Linearvergrösserung konnte man sie als 4seitige Prismen mit gerader Endfläche erkennen. Sie lösten sich leicht im Wasser; diese Lösung schmeckt rein süss wie Zucker und reagirt neutral. Aus alkoholischer Lösung schieden sie sich als blendend weisse, seideglänzende, strahlig-gruppirt Nadelchen aus. Unlöslich im Aether. Auf Platinblech erhitzt schmolzen sie, verbreiteten Caramelgeruch und verbrannten mit hellleuchtender

Flamme vollständig. Im Glasröhrchen erhitzt schmolzen sie und entwickelten sauer reagirende Zersetzungsproducte. Mit Kalilauge übergossen entwickelten sie keinen Geruch. Die Menge dieser Krystalle belief sich auf 0,134 Grm. Wir hielten sie für Mannit.

Als der Versuch mit grösseren Mengen weingeistigen Auszugs aus einer anderen Sorte Mutterkorn wiederholt wurde, stellten sich andere ebenfalls süss schmeckende Krystalle ein. Sie waren völlig farblos, sehr dicht und hart, von reinem Zuckergeschmack. Einige dieser Krystalle, in Wasser gelöst, mit guter Bierhefe versetzt, bei 15° C. hingestellt, begannen schon nach einigen Stunden Kohlensäuregas zu entwickeln, welches das Kalkwasser trübte. Ein Gegenversuch mit derselben Hefe, ohne Zusatz von Mutterkornzucker, liess keine Kohlensäuregas-Entwicklung bemerken. Eine wässerige Lösung dieses Mutterkornzuckers mit wenig Kupfervitriol und überschüssiger Natronlauge versetzt, gab nach 4 bis 5 Minuten lang fortgesetztem Kochen eine vollkommene Reduction des Kupferoxyds zu rothem Kupferoxydul. Salpetersäure erzeugte unter Entwicklung rother Dämpfe aus dem Mutterkornzucker Oxalsäure.

Diese Beobachtungen wurden im Frühling 1857 angestellt. Als Mitscherlich's Untersuchungen über den Mutterkornzucker (die Mykose) im November 1857 erschienen, konnten wir die von ihm abgebildeten Krystallformen mit denen unseres Mutterkornzuckers übereinstimmend erklären.

Dass auch Mitscherlich einmal Mannit aus Mutterkorn erhielt, wurde oben schon erwähnt.

III. Die flüchtigen Basen des Mutterkorns.

Die Hauptmenge des aus 16 Unzen Mutterkorn erhaltenen Weingeistextracts diente zur Vorprüfung auf Basen. Das Extract wurde mit wenig Wasser angerieben und mit mässig starker Kalilauge versetzt; es

entwickelte sogleich einen sehr starken Geruch nach Häringsslake, und ein über das Gemisch gehaltener mit Salzsäure befeuchteter Glasstab umhüllte sich mit weissen Nebeln. Das alkalische Gemisch wurde mit Aether versetzt und damit tüchtig durchgeschüttelt. Nachdem sich in der Ruhe der Aether an die Oberfläche begeben hatte, wurde er sorgfältigst von der unteren wässrig alkalischen Extractlösung abgehoben, mit wässriger Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, tüchtig geschüttelt und ruhig hingestellt. Der jetzt rein riechende Aether wurde abgehoben und die untere wässrig salzsaure Alkaloidlösung im Wasserbade eingedunstet. Dabei sonderte sich eine Oelhaut ab, wohl von einem Rückhalt an fettem Oel herrührend. Gegen Ende des Eindunstens schwärzte sich das Salz. Dasselbe wurde mit Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und das Filtrat langsam verdunstet. Es bildeten sich mikroskopische säulenförmige Krystalle. Sie wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit Platinchlorid vermischt; nach einigem Stehen bildete sich ein geringer flockiger gelber Niederschlag. Der freien Verdunstung überlassen, blieb ein gelbes warziges Salz zurück, das mit Weingeist ausgewaschen, 0,171 Grm. wog. Kaltes Wasser wirkte auf das gelbe Platinsalz nicht ein; das letztere schwamm unverändert auf dem Wasser. Mit siedendem Wasser behandelt, löste es sich nach und nach zu gelber Flüssigkeit, während etwas lichtbraunes Pulver hinterblieb. Zur Verhütung einer Zersetzung wurde die Lösung abfiltrirt und das Ungelöste mit neuen Wassermengen gekocht. Zuletzt blieb ein dunkelbraunes Pulver ungelöst. Die wässrige Lösung gab eingedunstet ein warziges hellgelbes Platinsalz, 0,140 Grm. an Gewicht. Geglüht hinterliess dasselbe 0,073 Grm. metallisches Platin, dem aber eine gewisse Menge Chloralkalimetall anhing, denn während des Glühens in der Glasröhre fand ein Knistern statt und der Glührückstand gab mit Wasser behandelt ein Filtrat, in welchem durch Silberlösung ein

starker Niederschlag von Chlorsilber entstand. Bei dieser Glühung bildete sich zuerst ein starker Feuchtigkeitsbeschlag in der Proberöhre, der stark Lackmus röthete, dann stiegen Nebel auf, welche das gelbe Curcumapapier stark bräunten; später legte sich ein schön violettes Sublimat an, was bei stärkerer Erhitzung wieder verschwand, um ein weisses Sublimat zu bilden. Beim Forttreiben des Sublimats durch die Flamme lösten sich Stückchen desselben ab, die dann an heisseren Stellen der Röhre sogleich schmolzen, dann rasch wieder sich sublimirten. Dabei wurde ein deutlicher Anilingeruch wahrgenommen; allein eine Prüfung des Sublimats mit Chlorkalk gab keine blaue Färbung zu erkennen. Der Anilingeruch zeigte sich auch beim Mischen des Sublimats mit Kalilauge.

Für die Beurtheilung des Platinsalzes kommen folgende Verbindungen in Betracht:

1) Platinchlorid-Chlorkalium = $\text{KCl}, \text{PtCl}_2$ = 244,5 hinterlässt beim Glühen 70,9 Proc. Chlorkalium und metall. Platin.

2) Platinchlorid-Chlorammonium = $\text{H}^4\text{NCl}, \text{PtCl}_2$ = 223,5 hinterlässt beim Glühen 44,295 Proc. Platin.

3) Platinchlorid-salzsaures Methylamin = $\text{C}^2\text{H}_3, \text{H}^2\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_2$ = 237,5 hinterlässt gegläht 41,684 Proc. Platin.

4) Platinchlorid-salzsaures Dimethylamin = $(\text{C}^2\text{H}_3)^2\text{HN}, \text{HCl}, \text{PtCl}_2$ = 251,5 lässt beim Glühen 39,369 Proc. Platin, und

5) Platinchlorid-salzsaures Trimethylamin = $(\text{C}^2\text{H}_3)^3\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_2$ = 265,5, welches dem Platinchlorid-salzsauren Propylamin $\text{C}^6\text{H}_7, \text{H}^2\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_2$ gleich zusammengesetzt ist, hinterlässt beim Glühen 37,288 Proc. Platin.

Nun lieferten 0,140 Grm. Platinsalz 0,073 Grm. =

52,143 Proc. Platin, woraus hervorgeht, dass es fixe Chloralkalimetalle enthalten musste.

Da die Behandlung des Weingeistextracts des Mutterkorns mit Aetzkali und Aether so wenig Alkaloid geliefert hatte, wurde das Gemisch einer Destillation unterworfen und die Destillate in Fractionen aufzufangen.

Die erste Fraction des Destillats nahm schon nach Zusatz von 6 Tropfen Salzsäure von 1,10 spec. Gew. saure Reaction an. Beim Abdampfen der angesäuerten Flüssigkeit in gelinder Wärme verbreitete sie einen Anilingeruch.

Die zweite Fraction roch nur schwach und reagierte sehr schwach alkalisch; schon ein Tropfen Salzsäure machte das ganze Destillat sauer.

Die dritte Fraction (wobei vor der Destillation etwas Kalilauge zum Retorteninhalt gegeben wurde) reagierte wieder stärker alkalisch, so dass mehrere Tropfen Salzsäure zur Neutralisation nöthig waren.

Beim Verdunsten der mit Salzsäure angesäuerten ersten Fraction, zuletzt auf einem Uhrglase, hatten sich schmutzigweisse körnige Krystallanhäufungen gebildet, halbdurchsichtig, von einem gemischten Geruch nach Häringslake, Schierling und Taback. Sie schmeckten stechend salmiakartig und efflorescirten.

Aehnlich verhielt sich die zweite Fraction des Destillats. Die dritte Fraction gab röthlich gefärbte, ausgezeichnet federig gruppirte Krystallisationen, ganz dem Salmiak ähnlich. Als zu den körnigen Kryställchen der ersten Fraction ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure gefügt und die Lösung der Verdunstung überlassen wurde, erschienen ähnliche fiedrige Krystallisationen, wie bei der dritten Fraction.

Die Salze aller drei Fractionen wurden vereinigt und mit absolutem Alkohol behandelt; sie lösten sich darin leicht und vollständig auf, enthielten sonach keinen Salmiak beigemengt. Die klare, schwach röthlich ge-

färbte Lösung gab auf Zusatz von Platinchlorid sogleich einen starken hellgelben Niederschlag, der unter dem Mikroskop würfliche Krystalle zeigte.

Zu dem Rückstande der Destillation des Weingeist-extracts des Mutterkorns wurde Wasser gegeben und das Gemisch abermals fractionirt destillirt. Die vierte und fünfte Fraction reagirte stark alkalisch (die vierte bedurfte 10 Tropfen Salzsäure zur Neutralisation, die fünfte etwas weniger), die sechste war nur noch schwach alkalisch. Die salzsauren Flüssigkeiten färbten sich beim Abdampfen röthlich und gaben warzig gruppirte Salzurückstände.

Die erhaltenen Salzmenngen waren für sich allein zu unbedeutend, um damit quantitative Bestimmungen vorzunehmen.

Am 11. April 1857 wurde von Herrn Apotheker Paulssen in Grossneuhausen $\frac{1}{2}$ Pfund Mutterkorn (vor der Ernte 1856 gesammelt) und $3\frac{1}{2}$ Pfund Mutterkorn (nach der Ernte 1856 gesammelt) bezogen und in Arbeit genommen. Die mit kleinen Portionen desselben angestellten Bestimmungen des fetten Oeles wurden weiter oben schon mitgetheilt. Das Pulver des vor der Ernte gesammelten Mutterkorns erschien intensiver violett als das des nach der Ernte gesammelten; sonst liess sich kein weiterer Unterschied bemerken.

$\frac{1}{4}$ Pfund des nach der Ernte gesammelten Mutterkorns wurde gepulvert und mit verdünnter Kalilauge der Destillation unterworfen. Das mit Salzsäure neutralisirte Destillat gab abgedunstet eine röthlich gefärbte krystallinische Salzmasse.

$1\frac{1}{4}$ Pfund desselben Mutterkorns wurden gepulvert, mit 48 Unzen destillirtem Wasser und 12 Unzen Natronlauge von 1,155 spec. Gew. aus einer im Sandbade liegenden Retorte einer langsamen Destillation unterworfen. Leider zersprang die Retorte während der Destillation und es konnten nur 7 Unzen Destillat gewonnen werden.

Dasselbe roch unangenehm rettigartig, nur wenig nach Häringlake, aber stark stechend ammoniakalisch. Zur Neutralisation bedurfte dasselbe über 150 Tropfen Salzsäure. Beim Abdampfen verbreitete die etwas saure Flüssigkeit einen penetranten Geruch, ähnlich dem eines frisch getünchten Zimmers; dabei färbte sie sich röthlich. Der Salzurückstand wurde in heissem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung zur Krystallisation eingedunstet, die erhaltenen salmiakähnlichen Krystalle getrocknet und mit absolutem Alkohol behandelt. Das Salz löste sich darin nur zum Theil; das ungelöste Salz erschien weiss und entwickelte mit Kalilauge reinen Ammoniakgeruch. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich bei freier Verdunstung anfangs weisse Krystalle aus, bei fernerer Verdunstung entstanden in der Mutterlauge nur sehr langsam schmutzig-röthliche Krystalle von starkem Geruch nach Häringlake, saurer Reaction und leicht zerfliessend. Diese Krystalle wurden in Wasser gelöst, mit Platinchlorid gefällt, der Niederschlag mit Weingeist gewaschen und getrocknet. Sämmtliche bis dahin erhaltenen Platinniederschläge aus dem in absolutem Alkohol gelöst gewesenen salzsauren Alkaloid wogen scharf getrocknet 0,700 Grm. und hinterliessen 0,280 Grm. metallisches Platin = 40,00 Proc. Platin.

Noch einmal wurden $1\frac{1}{2}$ Pfund gepulvertes Mutterkorn mit 20 Unzen Natronlauge von 1,155 spec. Gew. und eben so viel Wasser destillirt. Das Destillat bedurfte gegen 3 Drachmen Salzsäure zur Neutralisation. Beim Abdampfen im Wasserbade färbte sich das angesäuerte Destillat etwas. Das trockne Salz, mit 98procentigem Alkohol behandelt, löste sich nur theilweise. Der ungelöst gebliebene Theil desselben erschien weiss und entwickelte mit Kalilauge übergossen keinen Häringgeruch, sondern ziemlich reinen Ammoniakgeruch. Beim Verdunsten der alkoholischen Salzlösung schieden sich Krystalle aus. Als dieselben aufs Neue mit 98procentigem Alkohol behandelt wurden, lösten sie

sich abermals nur theilweise. Allein der bedeutende unlösliche Rückstand roch noch stark häringsartig.

Diese letzte alkoholische Lösung wurde mit Platinchloridlösung versetzt, der entstandene gelbe Platinsalz-Niederschlag gesammelt und bei 100° C. getrocknet. Die Menge desselben stieg auf 1,051 Grm.

Davon wurden 0,499 Grm. geglüht und hinterliessen 0,213 Grm. Platin, bei abermaligem Glühen nur 0,212 Gramm Platin. Mit Wasser ausgewaschen, gab dieses Platin keine Spur von Chlormetallen an dasselbe ab, denn salpetersaures Silberoxyd trübte dasselbe nicht im Mindesten. 100 Th. Platinsalz hätten sonach 42,485 Th. Platin gegeben.

0,5205 Grm. Platinsalz wurden zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff geopfert; leider missglückte die Verbrennung.

Das bei der zweiten Lösung in Weingeist von 98 Volumproc. ungelöst gebliebene Salz, welches noch häringsartig roch, wurde ebenfalls in die Platinchloridverbindung verwandelt. 0,902 Grm. des gut getrockneten Platinsalzes gaben beim Glühen 0,384 Grm. Platin. Nach abermaligem starken Glühen blieben 0,382 Grm. Platin = 42,350 Proc. Platin.

0,745 Grm. Platinsalz aus Mutterkorn scharf getrocknet, hinterliessen 0,315 Grm. metallisches Platin = 42,282 Procent Platin. Die letztere Bestimmung wurde mit einem von Herrn Fiedler am 23. April 1862 mir zur Verfügung gestellten Salze (einer Reliquie von 1857) durch Herrn Assistent Stahl ausgeführt.

Nehmen wir das Mittel aus den drei letzten Analysen, so ergeben sich

$$\frac{42,485 + 42,350 + 42,282}{3} = \frac{127,117}{3} = 42,372 \text{ Pro-}$$

cent Platin.

Diese Zahl entspricht aber der Platinchlorid-Verbindung des salzsauren Methylamins am besten. Der kleine Ueberschuss von 0,688 Proc. deutet darauf hin,

dass immer noch kleine Beimengungen von Platinchlorid-Chlorammonium vorhanden waren.

Gestattet man die erste Analyse des Platinsalzes, welche 40,00 Proc. Platin ergab, mit in die Berechnung eines Mittelwerthes aufzunehmen, so erhält man

$$\frac{40,000 + 42,485 + 42,350 + 42,282}{4} = \frac{167,117}{4}$$

= 41,779 Proc. Platin, welche Menge nur um 0,195 Procent von dem der Formel $C^2H^3, H^2N, HCl, PtCl^2$ entsprechenden procentischen Platingehalte abweicht, der, wie oben angegeben = 41,684 Proc. Platin sein muss.

Es darf sonach ausgesprochen werden, dass die flüchtige Ammoniak-ähnliche Basis, welche neben Ammoniak bei Destillation von Mutterkorn oder Mutterkorn-extract mit Kali- oder Natronlauge ausgetrieben wird und in das Destillat übergeht, Methylamin ist, kein Propylamin, kein Trimethylamin, wie bis dahin auf blosser qualitativer Reactionen gestützt, angenommen wurde.

Dabei ist es zweifelhaft geworden, ob dieses Methylamin, wie man es bei so gewaltsamen Eingriffen in die chemische Constitution eines pflanzlichen Organismus, wie Destillation mit alkalischer Lauge erhält, ob die ganze Menge dieses so gewonnenen Methylamins schon im Mutterkorn vorhanden ist.

Die Frage über den im Mutterkorn vorhandenen wirksamen Bestandtheil ist sonach heute noch eine offene; sie kann nur richtig beantwortet werden, wenn man die Erfahrungen der letzten Jahre in Bezug auf zersetzende Einflüsse der Wärme, der Säuren und Alkalien auf die complicirten organischen Verbindungen bei Aufsuchung derselben gehörig berücksichtigt. Solanin, Gentianin, myronsaures Kali sind als Beispiele unsern Lesern in frischer Erinnerung.

Jena, den 20. März 1863.