und niederländischen Pharmakopöe verlangt wird, so würde sich der Strychningehalt bei den strychninreichsten dieser Extrakte zu 8,1 Proz., bei den strychninärmsten zu 6,3 Proz. ergeben, also ein Unterschied von 1,8 Proz. obwalten.

Ist der Unterschied in der Wirkungsintensität von Brucin und Strychnin wirklich ein so großer, wie Falk (s. S. 330) angiebt, so dürfte hiernach mit der Normierung des Gesamtalkaloidgehaltes nur sehr ungenügendes geschaffen sein, es wäre dann vielmehr vorzuziehen, einen bestimmten Strychningehalt zu fordern, ohne Rücksicht auf das Brucin, von dem man immerhin eine dem Strychnin ungefähr gleiche Menge annehmen könnte, denn es leuchtet ein, daß unter der angegebenen Bedingung Extrakte mit bestimmtem Strychningehalt und dabei innerhalb der Grenzen von 1,8 Proz. schwankendem Brucingehalt von weit gleichmäßigerer Wirkung sind als solche, die bei einem bestimmten Gehalt an Gesamtalkaloid eine Schwankung des Strychningehaltes innerhalb der Grenzen von 1,8 Proz. möglich lassen.

4. Über einige Verbindungen der Alkaloide mit Ferrocyanwasserstoffsäure.

Von H. Beckurts.

(Eingegangen den 15. III. 1890.)

Emil Fischer¹ machte zuerst darauf aufmerksam, daß die tertiären Amine sowie die Ammoniumbasen mit Ferrocyanwasserstoff schwer lösliche saure Salze bilden. Sodann stellten C. Wurster und L. Roser² eine größere Anzahl saurer und neutraler Ferrocyanverbindungen tertiärer organischer Basen dar, später berichtete Julius Eisenberg³ über saure und neutrale Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Aminen. Bis von mir⁴ die Ferrocyanverbindungen der Strychnosalkaloide dargestellt wurden und die Abscheidung des

¹ Annalen d. Chemie 190, 184.

² Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 1823.

³ Annalen d. Chemie 205, 285.

⁴ Pharm. Centralh. 1887, 107.

sauren Ferrocyanstrychnins zur quantitativen Bestimmung des Strychnins in Gemischen mit Brucin erkannt ward, waren die Verbindungen von Alkaloiden mit Ferrocyanwasserstoff noch nicht Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen. Ausser den Untersuchungen von Dollfus,¹ welche die Darstellung von Ferro- und Ferricyanverbindungen des Chinins und Cinchonins behandeln, waren solche über Alkaloidferro- und -ferricyanate kaum bekannt, erst der neuesten Zeit entstammen die Arbeiten von Plugge² über das Verhalten der Opiumalkaloide gegenüber Ferro- und Ferricyankalium.

Die vorteilhafte Verwertung des sauren Ferrocyanstrychnins zur quantitativen Bestimmung des Strychnins neben Brucin liefs es angezeigt erscheinen, auch andere Alkaloide auf ihr Verhalten zu Ferrocyanwasserstoffsäure zu untersuchen.

Wenn auch die Hoffnung, das eine oder andere der Alkaloidferrocyanate zur Bestimmung der Alkaloide in Drogen oder daraus bereiteten Präparaten zu verwerten, zunächst eine trügerische war, da keine der untersuchten Verbindungen ebenso vollständig unlöslich wie das saure Ferrocyanstrychnin war, so dürfte die Mitteilung der folgenden, von mir in Gemeinschaft mit Herrn Apotheker Kuntze untersuchten Verbindungen doch einiges Interesse bieten.

Je nachdem die Umsetzung der Alkaloidsalze mit Ferrocyankalium in saurer oder neutraler wässriger Lösung erfolgt, entstehen saure oder neutrale Ferrocyanate.

Strychninhydrochlorid.

Saures Strychninferrocyanat.

Strychninhydrochlorid.

Neutrales Strychninferrocyanat.

Zur Darstellung der sauren Ferrocyanate werden die stark salzsauren Lösungen der Alkaloide mit einer frisch bereiteten konzentrierten wässrigen Lösung von Ferrocyankalium unter thunlichster Vermeidung eines grossen Überschusses versetzt, die entstandenen Niederschläge abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und auf der Thonplatte bei gewöhnlicher Temperatur, schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

¹ Annalen d. Chemie 1848, 65, 224.

² Archiv d. Pharm. 1887, 225, 805.

Die sauren Alkaloidferrocyanate bilden farblose oder verschieden gefärbte, amorphe oder krystallinische Körper, welche sich an der Luft, namentlich im feuchten Zustande, unter Zersetzung bald blau färben. Sie sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich; die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Ferrocyanwasserstoff, welcher sich sogleich unter Blaufärbung weiter verändert. Sie besitzen stark saure Reaktion, zersetzen kohlensaure Salze und werden durch Ammoniak und Alkalien unter Abscheidung der betreffenden Alkaloide und Bildung von Ammon- bzw. Alkaliferrocyanaten, durch Kupfersulfat unter Bildung von Ferrocyan- und schwefelsaurem Alkaloid zerlegt und durch Kaliumcarbonat unter Entwicklung von Kohlensäure und Abspaltung von Wasser in neutrale Ferrocyanate und Ferrocyan- und Kaliumferrocyanat verwandelt. Zur Ermittlung der Zusammensetzung dieser Ferrocyanide wurde je die Menge des Ferrocyanwasserstoffs und des Alkaloids ermittelt. Eine abgewogene Menge des Alkaloidferrocyanats wurde zu diesem Zwecke durch wässeriges Ammoniak zersetzt, der ammoniakalischen Mischung durch Ausschütteln mit Chloroform das abgeschiedene und im Ammoniak gelöste Alkaloid entzogen und eine abgemessene Menge der klaren wässerigen Lösung des Ammoniumferrocyanats nach Verjagen des gelösten Chloroforms mit $\frac{1}{10}$ -Normalkaliumpermanganatlösung titriert. Aus der verbrauchten Menge der letzteren wurde der Gehalt an Ferrocyanwasserstoff berechnet. Zur Bestimmung der Alkaloidmenge wurde der Rückstand der Chloroformausschüttelung bei 100° getrocknet und gewogen oder zweckmäßiger in überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure gelöst, der Überschuss mit $\frac{1}{100}$ -Normalkali zurücktitriert und aus dem Verbrauch an Säure die Menge des vorhandenen Alkaloids berechnet.

Saures Atropinferrocyanat, $C_{17}H_{23}NO_3, H_4FeCN_6$. Amorphes, in Wasser und Kaliumferrocyanatlösung leicht, in Alkohol und Äther unlösliches Pulver.

0,4135 g enthielten 0,1734 g = 41,9 Proz. H_4FeCN_6 .

0,3130 g „ 0,18062 g = 57,7 „ Atropin.

Die Formel $C_{17}H_{23}NO_3, H_4FeCN_6$ verlangt 42,7 Proz. H_4FeCN_6 und 57,3 Proz. Atropin.

Saures Chininferrocyanat, $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_4FeCN_6$. Grünliches, amorphes, in viel Wasser und Kaliumferrocyanatlösung lösliches, in Alkohol, Äther und Chloroform unlösliches Pulver.

350 H. Beckurts, Verbind. d. Alkaloide m. Ferrocyawasserstoffsäure.

0,3125 g enthielten 0,1251 g = 40,6 Proz. Ferrocyawasserstoff.

0,3310 g „ 0,20088 g = 60 „ Chinin.

Die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_4FeCN_6$ verlangt 40 Proz. Ferrocyawasserstoff und 60 Proz. Chinin.

Saures Chinidinferrocyanat, $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_4FeCN_6$. Gelblich-weißes krystallinisches Pulver, schwer in Wasser, nicht in Chloroform, Alkohol und Äther löslich.

0,3105 g enthielten 0,1242 g = 40 Proz. H_4FeCN_6 .

0,3135 g „ 0,1944 g = 60 „ Chinidin.

Die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_4FeCN_6$ verlangt 40 Proz. H_4FeCN_6 und 60 Proz. Chinidin.

Saures Cinchoninferrocyanat, $C_{19}H_{22}N_2O, H_4FeCN_6$. Orangegelbes krystallinisches Pulver, schwer in Wasser, nicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich.

I. 0,6075 g enthielten 0,3495 g = 57,5 Proz. Cinchonin.

0,6075 g „ 0,2590 g = 42,6 „ H_4FeCN_6 .

II. 0,3025 g „ 0,1764 g = 57,3 „ Cinchonin.

Berechnet:

Gefunden:

Cinchonin 57,6 Proz.

I.

II.

57,5 Proz.

57,3 Proz.

Ferrocyawasserstoff 42,3 „

42,6 „

Saures Cinchonidinferrocyanat, $C_{19}H_{22}N_2O, H_4FeCN_6$. Rötlich-gelbes krystallinisches Pulver, schwer in Wasser löslich.

0,3485 g enthielten 0,1452 g = 41,4 Proz. H_4FeCN_6 .

0,3105 g „ 0,1764 g = 56,8 „ Cinchonidin.

Die Formel $C_{19}H_{22}N_2O, H_4FeCN_6$ verlangt 42,3 Proz. H_4FeCN_6 und 57,6 Proz. Cinchonidin.

Saures Cocainferrocyanat, $(C_{17}H_{21}NO_4)_2, H_4FeCN_6$. Weißes, amorphes, im Überschufs von Kaliumferrocyanatlösung leicht, in Wasser schwerer lösliches, in Alkohol und Äther unlösliches Pulver.

0,3070 g enthielten 0,08424 g = 27,4 Proz. H_4FeCN_6 und 0,22725 g = 74 Proz. Cocain.

0,30 g enthielten 0,079445 g = 26,48 Proz. H_4FeCN_6 und 0,2215 g = 73,8 Proz. Cocain.

Die Formel $(C_{17}H_{21}NO_4)_2, H_4FeCN_6$ verlangt 26,2 Proz. H_4FeCN_6 und 73,8 Proz. Cocain.

Saures Coniinferrocyanat, $C_8H_{17}N \cdot H_4FeCN_6$. Amorphes, weißes Pulver.

0,3035 g enthielten 0,1917 g = 63,1 Proz. H_4FeCN_6 .

Die Formel $C_8H_{17}N \cdot H_4FeCN_6$ verlangt 62,9 Proz.

Saures Hydrastinferrocyanat, $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot H_4FeCN_6$. Weißes, amorphes, schwer lösliches Pulver.

0,2005 g enthielten 0,1298 g = 64,7 Proz. Hydrastin.

0,202 g „ 0,0713 g = 35,3 „ H_4FeCN_6 und 0,1314 g = 65 Proz. Hydrastin.

Saures Morphinferrocyanat, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot H_4FeCN_6$. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung, welche Plugge nicht erhalten konnte, wurde als weißes krystallinisches, in Wasser leicht lösliches, an der Luft sich schwach bläulich färbendes Pulver gewonnen.

Saures Narceinferrocyanat bildet, wie das entsprechende Morphinsalz, ein bläulich-weißes, krystallinisches, in Wasser ziemlich schwer lösliches Pulver.

Saures Narkotinferrocyanat. Von Plugge wurde ein Narkotinferrocyanat konstanter Zusammensetzung nicht erhalten, ein saures Salz der Formel $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot H_4FeCN_6$ entsteht beim Vermischen salzsaurer Narkotinlösungen mit Ferrocyankaliumlösung und bildet ein bläulich-weißes, krystallinisches, sehr voluminöses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Saures Pilocarpinferrocyanat, $C_{11}H_{16}NO_2 \cdot H_4FeCN_6$. Ein weißes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

0,2005 g enthielten 0,09904 g = 49,4 Proz. Ferrocyanwasserstoff.

0,1095 g „ 0,0570 g = 52 „ Pilocarpin.

Die Formel $C_{11}H_{16}NO_2 \cdot H_4FeCN_6$ verlangt 49,4 Proz. H_4FeCN_6 und 51,6 Proz. Pilocarpin.

Saures Sparteinferrocyanat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot H_4FeCN_6$. Ein weißes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

0,1165 g enthielten 0,0565 g = 48,5 Proz. H_4FeCN_6 .

0,1065 g „ 0,05616 g = 52,5 „ Spartein.

Die Formel $C_{15}H_{26}N_2 \cdot H_4FeCN_6$ verlangt 48 Proz. H_4FeCN_6 und 52 Proz. $C_{15}H_{26}N_2$.

Saures Strychninferrocyanat, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot H_4FeCN_6$. Ein weißes krystallinisches Pulver mit einem Stich ins Bläuliche, welches

in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich ist, durch heisses Wasser unter Abscheidung von Ferrocyanwasserstoff zersetzt wird.

0,5 g enthielten 0,1956 g = 39,12 Proz. H_4FeCN_6 .

Die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_4\text{FeCN}_6$ verlangt 39,2 Proz.

Saures Brucinferrocyanat, $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)\text{H}_4\text{FeCN}_6$. Das aus sehr konzentrierten, stark sauren Brucinlösungen gefällte Salz bildet ein weisses, an der Luft bald blau werdendes Pulver, welches unter dem Mikroskope wohl ausgebildete prismatische Krystalle erkennen läßt. Aus verdünnter Lösung scheiden sich allmählich grosse weisse Prismen ab.

0,5573 g enthielten 0,1976 g = 35,45 Proz. H_4FeCN_6 .

0,1067 g „ 0,0371 g = 34,7 „ H_4FeCN_6 .

Die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_4\text{FeCN}_6$ verlangt 35,42 Proz. H_4FeCN_6 .

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Königsberg.

Chemische Untersuchung der Rinde von *Nerium Oleander* L.

Von Dr. E. Pieszczyk, Assistent am pharmaceutischen Institut.

(Eingegangen den 30. V. 1890.)

Die Pflanzenfamilie der Apocynen umfaßt beinahe ausschliesslich solche Gattungen, welche, wie z. B. *Wrightia*, *Strophantus*, *Aspidosperma*, pharmakologisch sehr wichtige Arzneistoffe liefern. Von der gleichfalls dieser Familie angehörigen Gattung *Nerium* ist der bei uns als Ziergewächs kultivierte Oleander, *Nerium Oleander* L., in den Mittelmeerlandern ganz allgemein verbreitet. Er gilt hier im Volke seit lange als giftig, und man scheut sich selbst in einigen Ländern vor dem bloßen Abschälen der Rinde des Baumes, welche gepulvert übrigens als Rattengift benutzt werden soll.

In Übereinstimmung mit dieser Volksmeinung findet man bereits seit Plinius und Dioskorides zahlreiche Angaben über durch Oleander verursachte Vergiftungen in der Litteratur. Eine sehr vollständige Zu-