tritt beim Natronsalze noch wahrnehmbar auf, wenn dasselbe im Verhältnisse von 1:2000 in destillirtem Wasser gelöst ist. Zusatz von etwas Alkohol scheint das Entstehen der grünen Farbe zu beschleunigen. Zusatz einer stärkeren Säure, z. B. von Schwefelsäure oder Essigsäure, bringt — analog dem Verhalten bei der bekannten Salicylsäure-Eisenreaction — die grüne Farbe sofort zum Verschwinden und stellt den blauen Farbenton der Kupfervitriollösung wieder her. Ammoniak zerstört die grüne Farbe ebenfalls. Bemerkenswerth ist noch, dass Phenol, welches sich mit Kupfersulfat blau färbt, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salicylsäure eine ganz ähnliche grüne Färbung annimmt, wie Salicylsäure und Kupfersulfat allein. — Harn, der nach Einnehmen von etwa 0,5 g salicylsaurem Natron nach Ablauf von 3 Stunden entleert wurde, nahm auf Zusatz von wenig Kupfervitriollösung eine intensiv grüne Farbe an, die indess nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen schmutzig und trübe wurde.

Die Schulz'sche Reaction kann zur weiteren Bestätigung der Anwesenheit von Salicylsäure benutzt werden, falls dieselbe schon mit Eisenchlorid nachgewiesen wurde, sowie sie auch unter Umständen ein etwaiges Vorhandensein von Salicylsäure in Phenol anzuzeigen im Stande ist.

Ueberchlorsäure, ein neues Reagens auf Alkaloide. Die speciellen Reactionen der Alkaloide, welche auf Entstehung charakteristischer Farbenerscheinungen beruhen, leiden an dem Uebelstand, dass dieselben meist nur von kurzer Dauer sind, und dass das Untersuchungsmaterial so verändert wird, dass es für spätere Bestätigung untauglich wird. Es ist daher von Wichtigkeit, für diese Körperklasse Reactionen zu besitzen, die, was die Empfindlichkeit anbetrifft, nichts zu wünschen übrig lassen, andererseits aber ein bleibendes Object gewähren, welches wie z. B. bei der Arsenreaction als positives Beweismaterial dient. Gelegentlich der Untersuchung des Aspidospermins hat Georg Fraude*) eine Beobachtung gemacht, welche für einige Alkaloide diesen Bedingungen entspricht.

Kocht man minimale Mengen Aspidospermin kurze Zeit mit einigen Cubikcentimetern wässriger Ueberchlorsäure von 1,13—1,14 spec. Gew., wie sie überall im Handel zu beziehen ist, so bemerkt man, dass sich die Flüssigkeit intensiv roth färbt. Die Farbe erinnert

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12**, 1558.

sehr an die einer Fuchsinlösung, dieselbe ist sehr beständig und kann wochenlang der Luft und dem Licht ausgesetzt werden, ohne dass man eine Veränderung bemerkt.

Es lag nahe, die Wirkung der Ueberchlorsäure auf andere Alkaloide zu untersuchen. Der Verfasser studirte die Wirkungen der Säure auf die Alkaloide der Chinagruppe: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin; auf die Opiumbasen: Morphin, Codein, Papaverin; ferner auf Veratrin, Coffein, Atropin, Nicotin und Coniin. Bei allen diesen zeigen sich keine Farbenerscheinungen, dagegen treten dieselben auf bei den Strychnosalkaloiden. Unter gleichen Bedingungen wie beim Aspidospermin färbt sich beim Brucin die Flüssigkeit dunkel madeirafarbig, beim Strychnin röthlichgelb. Diese Lösungen sind ferner durch Absorptionerscheinungen ausgezeichnet. Die beifolgende Zeichnung (Fig. 1) veranschaulicht die Spectren der ziemlich verdünnten Lösungen des Aspidospermins und Brucins und der etwas concentrirteren des Strychnins. Die Aehnlichkeit der Curven ist hervorzuheben.

Fig. 1.

Kocht man kleine Mengen der Alkaloide (0,05 g) einige Stunden lang mit einem Ueberschuss von Ueberchlorsäure (30 cc), so werden die Farben heller und gehen endlich in ein mehr oder weniger intensives Gelb über. Die Reaction wird auch hervorgerufen, wenn man die Lösungen der Alkaloide in verdünnter Schwefelsäure mit sehr geringen Mengen chlorsauren Kalis versetzt und kocht, der Verfasser gibt jedoch der ersteren Methode den Vorzug, weil die Oxydation selbst bei einem kleinen Ueberschuss von chlorsaurem Kali leicht zu weit geht.

Aspidospermin und Brucin werden leichter von der Ueberchlorsäure angegriffen wie Strychnin und geben schon in der Kälte bei zwölfstündigem Stehen schwache Farbenerscheinungen. Die gebildeten Farbstoffe werden durch Zinkstaub und durch schweflige Säure schon in der Kälte entfärbt. Bromwasser bringt in den gefärbten Flüssigkeiten braune Niederschläge hervor. Kohlensaures Natron fällt bräunliche, beim Strychnin

heller gefärbte Basen, wenig löslich in Aether, die sich in verdünnten Säuren wieder mit den entsprechenden Farben lösen. Anilin fällt ebenfalls braune Flocken. Die Farbstoffe sind unlöslich in den meisten Lösungsmitteln wie Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; es löst aber Nitrobenzol ziemlich beträchtlich den aus Aspidospermin gebildeten.

Was die Empfindlichkeit der Reaction anbetrißt, so gibt Fraude folgende Anhaltspunkte. 1 cc wässriger Aspidosperminlösung mit einem Gehalte von etwa 0,0002 g der Base zeigt, mit 2 cc Ueberchlorsäure gekocht, deutliche Rothfärbung; 0,5 cc Brucinlösung, circa 0,0006 g Brucin enthaltend, wird mit 1,5 cc Säure deutlich rothbraun. 1 cc wässriger Strychninlösung, kochend heiss bereitet, circa 0,0004 g Strychnin enthaltend, gibt mit 2 cc Säure deutliche Gelbfärbung.

Der Verfasser hebt schliesslich noch hervor, dass Jodsäureanhydrid, in concentrirter Schwefelsäure suspendirt, welches Reagens von Selmi*) für Strychnin angewandt wurde, auch mit Aspidospermin, Brucin, Morphin, Curarin bemerkenswerthe Reactionen zeigt. Brucin, mit dem Reagens zusammengerieben, färbt sich intensiv orange gelb, Morphin anfangs tief violett, dann hellbraun. Bringt man einen Tropfen Curarinlösung zu einigen Tropfen des Reagens', so färbt sich die Lösung schön rosa.

Es eignen sich die Ueberchlorsäurereactionen der Alkaloide (circa 5 cg Alkaloid und 25—30 cc Säure), namentlich wenn sie gleichzeitig angestellt werden, zu Vorlesungsversuchen.

Ueber Aspidospermin. Aus der Quebrachorinde hat F. Schickendanz**) nach der üblichen Methode zur Abscheidung der Alkaloide aus Pflanzentheilen ein Alkaloid dargestellt. Die Rinde ist als Fiebermittel im Gebrauch und stammt von Aspidosperma Quebracho blanco, einem Baume, welcher in Südamerika, speciell in der Provinz Santiago, ziemlich häufig vorkommt. Georg Fraude***) hat sich mit dem Studium dieses Alkaloides beschäftigt und ihm den Namen Aspidospermin gegeben. Die Darstellung geschieht in der gewöhnlichen Weise, bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlungen.

Das Aspidospermin krystallisirt in kleinen, weissen, prismatischen

*) Diese Zeitschr. 18, 292.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 11, 2189.

***) A. a. O. 11, 2189 u. 12, 1560.