setzung mit dunkelroter Farbe löslich sei¹⁾, konnte nicht bestätigt werden und dürfte wohl auf die Gegenwart von Mangan zurückzuführen sein.

Erwärmt man Baryumferrat mit konzentrierter Alkalicarbonat- oder Alkalihydroxydlösung, so findet eine Umsetzung statt, indem eisensaures Alkali in Lösung geht und Baryumcarbonat oder Baryumhydroxyd als Rückstand bleibt. Am vorteilhaftesten wirkt eine Mischung von konzentrierter Aetzlauge mit einer zur Umsetzung hinreichenden Menge von konzentrierter Carbonatlösung. Auf diese Weise können ausser Kalium- und Natriumferrat auch Rubidium- und Cäsiumferrat in Lösung erhalten werden. Sie werden mit Ausnahme von Natriumferrat durch Zusatz von überschüssigem absolutem Alkohol als dunkelrote, mit Carbonat verunreinigte Pulver ausgefällt.

Andere eisensaure Salze konnten bis jetzt noch nicht dargestellt werden. Die Angabe eines Forschers²⁾, daß eine rote Lösung von eisensaurem Calcium entstehe, wenn man Chlorkalk mit Wasser und etwas Eisenlösung kocht, beruht auf Irrtum und ist durch die Gegenwart von Mangan bedingt, denn bei Anwendung manganfreier Materialien tritt diese Rotfärbung niemals auf.³⁾

Ueber die *van de Moer'sche* Reaktion und die Ermittlung des Cytisins.

Von K. Gorter,

Assistent am pharmaceut. Laboratorium der Universität Groningen.

(Eingegangen den 10. VII. 1895).

Noch vor Kurzem, das heißt vor dem Erscheinen der *van de Moer'schen* Dissertation 1890: „Over cytisine het vergift van den Goudenregen en over de identiteit van cytisine en ulexine“, war es, in Ermangelung einer charakteristischen Farbenreaktion, sehr schwer, Cytisin nachzuweisen.

¹⁾ Ann. chim. phys. (3) 1844, 12, 374.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 1886, 19, 742.

³⁾ Vergl.: Chem. Repert. 1893, 17, 117. Die Rosafärbung von Calciumchloratflüssigkeit.

Es gebührt van de Moer das Verdienst, eine Farbenreaktion für das Cytisin angegeben zu haben, welche es ermöglicht, dieses Alkaloid mitunter in sehr kleinen Quantitäten darzuthun. Er sagt darüber folgendes:

„Uebergießt man das freie Alkaloid oder eines seiner Salze mit einer Ferrisalzlösung, so entsteht eine rote Färbung. Fügt man dem rot gefärbten Cytisin einige Tropfen einer Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, so verschwindet die Farbe und wird die Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade blau. Mit Hilfe dieser Reaktion kann $\frac{1}{20}$ Milligr. Cytisin noch dargethan werden.“

Er fügt noch hinzu, daß die blaue Lösung durch kaustisches Ammon rotviolett und dann durch Säurezusatz wieder blau gefärbt wird. Durch Kali- oder Natronlauge verschwindet dagegen die Blaufärbung und wird dieselbe durch Säuren nicht wieder hergestellt.

Hinsichtlich der Beschaffenheit des gebildeten Farbstoffes ist die Meinung van de Moer's die folgende:

„Es scheint, die hier auftretende Farbe komme einem Oxydationsprodukte des Cytisins zu, denn auch nach Erwärmen des Cytisins mit Chlor-, Brom- oder Jodwasser wird dieses Alkaloid durch Ferrisalze (jedoch weniger intensiv) blau gefärbt.“

Es stellte sich weiter heraus, daß die folgenden Alkaloide, welche Benzol der alkalisch gemachten Flüssigkeit entzieht, die Reaktion nicht zeigen, nämlich: Strychnin, Brucin, Emetin, Chinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Aconitin, Delphinin, Veratrin, Codein, Thebain und Narcein.

Auch die durch Chloroform oder Amylalkohol der alkalischen Lösung entzogenen Stoffe: Morfin, Solanin, Saponin und Salicin gaben keine Blaufärbung.

Zur Ermittlung des Cytisins schüttelt van de Moer die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung nach Dragendorff nacheinander mit Petroleumäther, Benzol und Chloroform aus. Es entziehe der sauren Lösung weder Benzol, noch Chloroform Alkaloid, dieses werde erst spurenweis von Benzol aus der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen, leichter jedoch von Chloroform.

Eigner Erfahrung gemäß erhält man durch Ausschütteln der sauren Lösung, es sei denn, daß diese durch eine anorganische

Säure (Schwefelsäure) oder durch eine organische Säure (Weinsäure) angesäuert ist, mit Chloroform schon Cytisin in Lösung. Wenn die Untersuchung lehrt, man habe mutmaßlich Cytisin durch Verdampfen dieser Chloroformlösung als Rückstand erhalten, so empfiehlt es sich, die alkalische Flüssigkeit nochmals mit Chloroform auszuschütteln.

Ueber die van de Moer'sche Farbenreaktion sagt Partheil (Dr. A. Partheil. Ueber Cytisin und Ulexin. Arch. d. Pharmacie. Bd. 230. S. 461) . . . „Indessen darf man nur sehr gelinde erwärmen, andernfalls verschwindet die Blaufärbung wieder oder bleibt gar ganz aus. Ich muß mich daher Magelhaes' Urteil über diese van de Moer'sche Cytisin - Reaktion anschließen, daß die Reaktion nicht sehr scharf ist“.

Van de Moer selbst behauptet, er könnte mit seiner Reaktion noch $\frac{1}{20}$ Milligr. Cytisin darthun. Jedoch aus folgendem von ihm Gesagten ist ersichtlich, daß bei solchen kleinen Quantitäten die Reaktion auch fehlschlagen kann:

„Handelt es sich darum, Spuren von Cytisin darzuthun, so ist es notwendig, nur wenig der Ferrisalzlösung hinzuzufügen, da sonst die Blaufärbung leicht durch den Ueberschuß an Ferriverbindung in grün verwandelt oder ganz verdeckt wird.“ Weiter sagt er in seiner Dissertation:

„Wenn die Quantität Cytisin sehr klein ist und man zu viel Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt hat, so kann die Blaufärbung sich nur momentan zeigen, um augenblicklich wieder zu verschwinden.“

Sowohl aus dem Urteil von Magelhaes und von Partheil, sowie aus den Angaben von van de Moer selbst über diese Reaktion geht hervor, daß für das Zustandekommen derselben gewisse Bedingungen einzuhalten sind, welche bisher nicht genügend bekannt sind. Ich habe daher diese Reaktion näher studiert, um diese Bedingungen näher kennen zu lernen und das blaue Produkt für die chemische Untersuchung darzustellen. Zweifelsohne würde ein solches, für Cytisin charakteristisches Produkt etwas beitragen können zur Kenntnis der Struktur dieses Alkaloids.

Mischte ich Cytisin, Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd in verschiedenen Verhältnissen in Lösung mit einander und er-

wärmte, so stellte sich bald heraus, daß die angewendeten Mengenverhältnisse die Reaktion beeinflussen: zuviel Eisenchlorid, im Vergleich zu den andern Stoffen, kann das Auftreten der blauen Farbe hindern; ebenso kann sie durch ein Uebermaß an Wasserstoffsperoxyd nur momentan erscheinen, um bald wieder zu verschwinden.

Einige Beispiele dürften diese Erscheinung erklären:

I. 1 cc. Cytisinlösung	+	0,2 cc Fe_2Cl_6 -Lösung	+	0,5 cc H_2O_2 -Lösung.
II. 1 cc. "	+	0,2 cc "	+	1,5cc "
III. 1 cc. "	+	0,2 cc "	+	5 cc "

Diese drei Mischungen wurden zu gleicher Zeit in demselben Wasserbade erwärmt. In I. wurde die Farbe gelbbraun, ohne jede Spur einer Blaufärbung, II und III zeigten schöne Blaufärbung und zwar III am intensivsten. Zahlreiche Versuche lehrten, daß die Reaktion am stärksten auftritt, wenn man das unter III erörterte Verhältnis anwendet.

Die oben erwähnten Lösungen enthielten:

Cytisinlösung 1 cc = 7,74 Milligr. Cytisin.

Eisenchloridlösung 50% Fe_2Cl_6 .

Wasserstoffsperoxydlösung . . 0,05% H_2O_2 .

Wurde der Alkaloidlösung zuvor eine Säure zugesetzt und dann Eisenchlorid und Wasserstoffsperoxyd, so zeigte sich, daß solches einen sehr störenden Einfluß auf die Reaktion ausübt, und daß für anorganische Säuren dieser Einfluß größer ist als für organische.

Nachdem ich das gegenseitige Verhältnis der Stoffe in wässriger Lösung festgestellt hatte, reagierte ich noch mit Cytisinresten, welche durch Verdampfen einer Cytisinlösung in Chloroform erhalten waren. Ich konnte dabei bestätigen, daß mit der van der Moerschen Reaktion $\frac{1}{20}$ Milligr. Cytisin, noch deutlich dargethan werden kann, und daß die Farbe auch beim Verdunsten der Lösung bestehen bleibt, wenn man für die Reagentien das geeignete Verhältnis gewählt hat. Ist dies jedoch nicht ungefähr der Fall, so schlägt die Reaktion fehl oder zeigt sich nur momentan und verschwindet bald. Dies giebt zugleich eine Erklärung der Angaben von Magelhaes und von Partheil, daß die Reaktion nicht sehr scharf sei. Magelhaes fand eine neue Reaktion auf, nämlich Erwärmen des Cytisins mit konzentrierter Schwefelsäure und

Thymol, wobei nacheinander gelbe, rote und bordeauxrote Farbe auftreten sollen. Diese Reaktion tritt jedoch, ebensowohl ohne, als auch mit Cytisin ein.

Aus den oben festgestellten Verhältnissen ist zu folgern: 1 ccm Cytisinlösung (= 7,74 mg Cytisin) bedarf 0,2 ccm Eisenchloridlösung (= 3,45 mg Fe.) und 5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (= 1,2 mg. O), oder ein Molekül Cytisin $C_{11}H_{14}N_2O$ (= 190) 1,5 Atome Fe und 1,8 Atome O. Es wurde hiernach wahrscheinlich, daß ein Molekül Cytisin ein Atom Eisen und zwei Atome Sauerstoff für das Entstehen der kräftigsten Farbenreaktion bedürfen würde, was auch durch zahlreiche Versuche mit folgenden verdünnten Lösungen von genau bekannter Konzentration als richtig erkannt wurde.

1 ccm Cytisinlösung	= 1,9 mg Cytisin
1 ccm Eisenchloridlösung	= 5,6 mg Fe.
1 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung	= 1,6 mg O (oder 3,4 mg H_2O_2)

Was den Farbstoff selbst anbelangt, so kann ich schon jetzt darüber mittheilen, daß die Lösung desselben durch Ammon violettrot wird, ohne jede Spur einer Trübung. Wendete ich mehr Eisenchloridlösung an, als einem Atom Eisen auf ein Molekül Cytisin entsprach, so trübte sich die Lösung durch Ammon deutlich. Die violettrote Lösung wurde durch Säurezusatz von neuem blau gefärbt, durch ein großes Uebermaß verschwand jedoch die Farbe. Nach van der Moer verliert die blaue Lösung durch Kali- oder Natronlauge ihre Farbe, welche dann auch durch Säuren nicht wieder hergestellt werden kann. Es hat sich jedoch gezeigt, daß letzteres unrichtig ist; im Gegentheil, Natronlauge verhält sich wie Ammon: die violettrote Lösung wird also durch Säuren wieder blau gefärbt. Wie Natronlauge und Ammon verhält sich auch Kalkwasser.

Durch Natriumacetatlösung verschwand die blaue Farbe auch augenblicklich und wurde violettrot, jedoch durch wenig verdünnte Schwefelsäure wieder blau. Kochte ich jedoch die blaue Lösung mit einer Natriumacetatlösung, so wurde das Eisen als basisches essigsäures Eisenoxyd präcipitirt. Das vollkommen farblose Filtrat wurde alsdann durch Schwefelsäure nicht im geringsten wieder blau gefärbt. Eine geringe Menge Eisenchlorid genügte

jedoch für die Entstehung der Blaufärbung. Das Eisen befand sich nur allein als Ferriverbindung in der Lösung.

Aus allem Gesagten scheint mir der blaue Farbstoff eine Ferriverbindung eines Oxydationsproduktes des Cytisins zu sein. Ich habe dargethan, daß das geeignetste Verhältniß für das Zustandekommen der Blaufärbung ein Molekül Cytisin auf ein Atom Eisen und zwei Atome Sauerstoff (zwei Moleküle Wasserstoffsuperoxyd) ist. Es wäre daher möglich, daß der Farbstoff ein Derivat eines Oxydationsproduktes $C_{11}H_{14}N_2O_3$ des Cytisins wäre. Die Sauerstoffatome dürften alle als Hydroxylgruppen anwesend sein, weil dann drei Wasserstoffatome des Oxydationsproduktes eines Cytisinmoleküls durch Metall vertretbar sein würden. Die Grundsubstanz wäre dann $C_{11}H_{11}N_2(OH)_3$ und der Farbstoff selbst $(C_{11}H_{11}N_2O_3)_2Fe_2$. Das eine Cytisin-Sauerstoffatom müßte dann aber als O H. gebunden sein. Es gelang Partheil (Dr. A. Partheil Ueber Cytisin und Ulexin, Arch. d. Pharmacie. Bd. 230 S. 491) jedoch nicht, Methylcytisin zu acetylieren; dies macht die Existenz der O H-Gruppe unwahrscheinlich. Natürlich sollen weitere Untersuchungen dieses Farbstoffes, worüber ich in Bälde zu berichten gedenke, lehren, ob diese oder eine ähnliche Betrachtung richtig sei.

Eigner Erfahrung gemäß ist die van de Moer'sche Reaktion für Cytisin charakteristisch. Jedoch will ich bemerken, daß nach Plugge (Dr. P. C. Plugge. Nederl. Tydschr. vor Pharm. 1894. Seite 291; Arch. d. Pharm. 1894. S. 444.) auch die methylierte Basis eben so gut die Reaktion giebt wie die ursprüngliche. Mit folgenden Stoffen, welche alle durch Chloroform schon der sauren Flüssigkeit entzogen werden, habe ich die Reaktion nicht erhalten können: Theobromin, Narceïn, Narcotin, Papaverin, Cinchonin, Hydrastin, Aspidospermin, Chelidonin, Brucin, Physostigmin, Veratrin, Berberin, Pikrotoxin, Digitalin, Saponin und Delphinin.

Zum Schluß über die Ausmittlung des Cytisins noch Folgendes: Die Alkaloidreste, die durch Verdampfen des Chloroforms, welches mit der sauren Flüssigkeit geschüttelt ist, erhalten werden, geben mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure Violettfärbung, eine Reaktion, welche Cytisin mit vielen anderen Stoffen teilt. Zeigt es sich jedoch, daß diese Reste weder mit kon-

zentrierter Schwefelsäure, noch mit Erdmann's Reagens eine Färbung geben, so ist man auf 4 Alkaloide angewiesen, nämlich Cytisin, Theobromin, Aspidospermin und Cinchonin. Färbt Eisenchlorid nun einen dieser Alkaloidreste rot, so liegt mutmaßlich Cytisin vor, was danach mit der van de Moer'schen Reaktion bestimmt nachgewiesen wird. —

Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete

mitgeteilt von A. Tschirch.

16. Beiträge zur mikroskopischen Kenntniss des Opiums.

Von Dr. Mjöen.

(Eingegangen den 29. 8. 1895.)

In seinem Anatomischen Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde macht Tschirch*) darauf aufmerksam, daß bei der Gewinnung von Opium „durch das Abkratzen der Tropfen von der jungen, sehr weichen Kapsel fast immer ein kleines Stück der Fruchtschalepidermis von den Wundrändern mit abgerissen wird“. „Diese Fetzen der Fruchtschalepidermis“, sagt er weiter, „finden sich denn auch stets im Opium und sind selbst im Opiumpulver noch ohne Schwierigkeit aufzufinden. Sie bilden das charakteristische Element derselben.“ Die von Tschirch untersuchten Opiumsorten stammten sämtlich aus Kleinasien.

Da dieses Vorhandensein von Fetzen der Fruchtschalepidermis auf die Art und Weise der Gewinnung des Opiums zurückzuführen ist, und die Gewinnungsart von Opium z. B. in Persien und Indien von der in Kleinasien gebräuchlichen etwas verschieden ist, — so geschieht beispielsweise das Anschneiden der Mohnkapseln in Persien und Indien durch einen senkrechten Schnitt, während in Kleinasien der Schnitt rings um die Kapsel geführt wird — war es von Interesse, zu untersuchen, ob man diese Fetzen der Fruchtschalepidermis auch bei indischen, persischen und andern Opiumsorten findet.

*) Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde von A. Tschirch und O. Oesterle. S. 65, Taf. 17.