

XXII.

Ueber das ätherische Oel und den giftigen Bestandtheil
der Wurzel von *Cicuta virosa*.

Von

Dr. A. H. van Ankum.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers.)

Die ersten chemischen Untersuchungen über die Wurzel von *Cicuta virosa* sind, so viel mir bekannt, die von Albrecht und Scheife *). Nach ihnen sollte das ätherische Oel giftig sein.

Später zeigte Simon **), dass das ätherische Oel keine giftigen Eigenschaften besitzt. Er destillirte das Oel aus 100 Pfund Wurzeln, wodurch er circa 6 Unzen erhielt. Von diesem Oele wurden einem Pferde 6 Drachmen gegeben. Das Pferd wurde dann 3 Stunden von mehreren Thierärzten beobachtet, aber weil nach dieser Zeit weder eine Veränderung in der Respiration noch ein veränderter Pulsschlag eingetreten war, glaubte er schliessen zu müssen, dass diess Oel keine giftigen Eigenschaften besitze. Auch gab er einem Kaninchen Morgens 8 Uhr 2 Quentchen Oel, aber das Thier war Nachmittags um 4 Uhr noch ganz gesund.

Der Rückstand eines alkoholischen Auszugs der getrockneten Wurzeln ergab sich als sehr giftig. Hinsichtlich des giftigen Bestandtheils bemerkt er: „Was nun die chemische Natur des Giftes betrifft, so kann ich nur sagen, dass es mir nicht gelungen ist, eine feste krystallisirbare Substanz abzuscheiden; es ist harziger ölartiger Natur, der wirksamere Theil desselben ist in Aether löslich, daher das darin enthaltene Weichharz noch giftiger ist, als das in Aether nicht lösliche Hartharz.“

Polex ***) behauptet, es sei ein flüchtiges Alkaloid in den Wurzeln zugegen, für dessen Absonderung er empfiehlt, einen mit angesäuertem Wasser dargestellten Auszug der

*) Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 16. Jahrg.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 31, 258—261.

***) Arch. d. Pharm., 2. Reihe, 18. Bd.

Wurzeln mit einem Alkali zu destilliren; bei einer unmittelbaren Behandlung namentlich der Wurzeln mit einem Alkali hatte Ueberschäumen stattgefunden.

Wittstein*), der das Kraut und die Samen des Wasserschierlings auf dieselbe Weise bearbeitete wie Pollex die Wurzeln, giebt an, nur eine geringe Menge eines von ihm wie von Pollex Cicutin genannten flüchtigen Alkaloids gefunden zu haben.

Endlich hat noch Prof. Trapp**) den giftigen Bestandtheil abzusondern versucht, er theilt aber das angewandte Verfahren nicht mit. Nach der Beschreibung einer Untersuchung des ätherischen Oels der Samen von *Cicuta* sagt er nur: „Die fächerige Wurzel der *Cicuta virosa* wurde auf die verschiedenste Weise bearbeitet, um den giftig wirkenden Bestandtheil derselben abzusondern, jedoch ist es bis jetzt nicht gelungen, ihn zu erhalten.“

1) Untersuchung des ätherischen Oels.

Auch ich habe gefunden, dass das aus der Wurzel destillirte Oel, wie Simon angiebt, nicht giftig ist. Mehr war von diesem Oele nicht bekannt. Nur das ätherische Oel des Samens war untersucht, welches nach Trapp einen Kohlenwasserstoff Cymol und ein Aldehyd Cuminol enthält. Weil jedoch das ätherische Oel der Wurzel einer Pflanze oft nicht dieselbe Zusammensetzung hat, wie das des Samens, habe ich es nicht für unwichtig gehalten, dasselbe zu untersuchen. Diese Untersuchung hat gelehrt, dass es in der That ein ganz anderes ist, als das von Trapp untersuchte.

Die Quantität der zur Ausscheidung des ätherischen Oels gebrauchten Wurzeln wog 75 Kilo. Wiewohl stets cohobirt und das letzte Destillat mit Chlornatrium gesättigt und aufs neue bis zur Hälfte destillirt wurde (durch welche Behandlung jedoch nur sehr wenig Oel gewonnen wurde) wog die erlangte Quantität aller angewandten Sorgfalt ungeachtet doch nicht

*) Buchner's Rep. f. d. Pharm., 2. Reihe, 18. Bd.; Dr. G. C. Wittstein, Anl. z. chem. Anal. v. Pflanzen u. Pflth. auf ihre organ. Bestandtheile.

**) Dies. Journ. 74, 428—431.

mehr als 90 Grm., während Simon eine dreimal grössere Quantität, aus 100 Pfd. (50 Kilo) circa 6 Unzen (180 Grm.), aus der Wurzel gewann.

Um die Beschaffenheit des Oels kennen zu lernen, wurde ein Theil des vollkommen von Wasser befreiten Oels für einige vorläufige Untersuchungen bestimmt.

Die Untersuchungen bezogen sich:

1) auf die Reaction. Weder rothes noch blaues Lakmuspapier wurde geändert. Die Reaction war somit neutral.

2) Auf die Auffindung eines Aldehyds. Ich versetzte eine Probe des Oels mit einer concentrirten Lösung von doppeltchwefligsaurem Natron. Nach 24 Stunden, während welcher Zeit beständig geschüttelt wurde, hatte jedoch noch gar keine Ausscheidung von Krystallen stattgefunden. Um aber über die Gegenwart oder Abwesenheit eines Aldehyds Gewissheit zu erhalten, wurde in ein enges Messröhrchen eine abgemessene Menge des Oels und eine abgemessene Menge der Lösung von doppeltchwefligsaurem Natron gebracht, die Oeffnung gut mit einem Kork verschlossen und auch während 24 Stunden beständig geschüttelt. Es hatte jedoch hier nach gar keine Contraction stattgefunden, denn das Volum war noch dasselbe wie anfangs. Ein Aldehyd oder Aceton ist also nicht im Oele vorhanden. Hieraus ergibt sich, dass das Oel der Wurzel eine andere Zusammensetzung hat, als das des Samens.

3) Auf die Auffindung eines zusammengesetzten Aethers. Hierfür wurde:

a) eine Probe des Oels in einem kleinen Kölbchen mit Aetzammoniak versetzt, wobei sich oft ein in Wasser unlösliches Amid der Säure des Aethers ausscheidet, während der dem Aether entsprechende Alkohol frei wird; hier fand jedoch keine Ausscheidung statt.

b) Ein anderer Theil, mit Barytwasser und einigen Krystallen von Barythydrat, in einer kleinen Retorte gekocht. Am Ende des Versuchs zeigte sich zwar, dass eine sehr geringe Menge einer flüchtigen Säure am Baryt gebunden war, doch hielt ich es für das Wahrscheinlichste, dass das Oel, in Gegenwart von Baryt, unter dem Einflusse von Luft und

Wärme zum kleinen Theile sich zu einer Säure oxydirt; oder auch, dass das Oel, welches ursprünglich gelb gefärbt war, schon eine Spur einer Säure enthalten habe, welche zu gering war, um das Lakmuspapier zu färben.

4) Wurde das Oel auf Sauerstoff geprüft. Hierzu wurde eine Probe des Oels mit einem Stückchen Natrium in einem kleinen Reagircylinderchen gelinde erwärmt, wodurch das Stückchen des Metalls sich gar nicht änderte, sondern blank blieb. Es ist also erwiesen, dass in dem Oele kein sauerstoffhaltiger Körper vorhanden ist.

5) Wurde es auf Schwefel geprüft. Eine Portion des Oels wurde mit einem Gemische von salpetersaurem und kohlsaurem Natron behandelt und geglüht, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und salpetersaurer Baryt zugesetzt, wodurch kein Niederschlag gebildet wurde. Es ergab sich also, dass das Oel keine schwefelhaltige Verbindung enthielt.

Es ist somit ein Kohlenwasserstoff oder ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen.

Weil es nicht gelang durch Abkühlung etwas aus demselben abzuschcheiden, blieb nichts anderes übrig, als das Oel aus einer Retorte mit darin luftdicht schliessendem Thermometer zu destilliren und die zwischen nicht zu sehr entfernten Siedepunkten übergegangenen Destillate gesondert aufzufangen. Durch zahlreiche fractionirte Destillationen wurde ein bei 166° C. siedender Kohlenwasserstoff, welcher den Hauptbestandtheil des Cicutaöls bildet, abgesondert.

Bei den fractionirten Destillationen sowohl wie bei der Bestimmung des Siedepunktes war das Thermometer so eingesetzt, dass die Kugel sich in der Flüssigkeit selbst befand. Diese Einrichtung hatte sich mir als die zweckmässigste gezeigt; denn als das Thermometer im Dampfe hing, geschah es öfters, dass es bald eine höhere bald eine niedrigere Temperatur angab, je nachdem die Flüssigkeit stärker oder weniger stark kochte.

Das spec. Gew. des gereinigten Oels wurde mittelst eines Pyknometers bestimmt.

Die successiven Wägungen gaben folgende Zahlen:

Fläschchen mit destillirtem Wasser	16,6690
Fläschchen für sich	5,4431
Temp. 18° C.	11,2259
Fläschchen mit Oel	15,2140
Fläschchen für sich	5,4431
Temp. 18° C.	9,7709

Spec. Gew. bei 18° C. = 0,87038 in Bezug auf Wasser bei derselben Temperatur.

Die Analyse des Oels geschah durch Verbrennung des Oels mit Kupferoxyd und spätere Durchleitung von Sauerstoff, welcher aus dem sich hinten in der Verbrennungsröhre befindenden chlorsauren Kali entwickelt wurde.

Am Ende der Verbrennung waren demzufolge die Apparate mit Sauerstoff statt atmosphärischer Luft gefüllt. Um dem hierdurch entstehenden Fehler vorzubeugen, wurden sie schon vor der Verbrennung mit reinem Sauerstoff gefüllt und so gewogen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,4896 Oel gaben 0,5184 HO = 0,0576 H und 1,5832

CO₂ = 0,4318 C.

II. 0,4213 Oel gaben 0,4455 HO = 0,0495 H und 1,3625

CO₂ = 0,3716 C.

In 100 Th. Oel	
I.	II.
11,75	11,76
88,20	88,19

Diese Zahlen führen zu der Formel C₃H₄ oder einem Polymeren:

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C ₅	30	88,24	88,19	88,20
H ₈	8	11,76	11,76	11,75
	38	100,00	99,95	99,95

Nach der gefundenen Zusammensetzung gehört also der analysirte Kohlenwasserstoff zu der Gruppe der Camphene.

Weil ich es jedoch für wichtig hielt, zu wissen, ob dem von mir analysirten Oele die Formel C₁₀H₈ oder C₃H₄ oder die eines höheren Polymeren beigelegt werden muss, habe ich eine Bestimmung der Dampfdichte nach der Dumas'schen Methode unternommen. Da ich aber am Ende dieses Ver-

suchs den Inhalt des Ballons auf eine andere Weise bestimmte, scheint es mir zweckmässig, das hierzu angewandte Verfahren mitzutheilen.

Nachdem die Spitze des Ballons unter einer abgemessenen Quecksilbermenge abgebrochen war und kein Quecksilber mehr in dem Ballon eindrang, bestimmte ich durch Zurückmessung des in dem Gefäss gebliebenen Quecksilbers die in den Ballon gedrungene Menge. Ich machte nun zwei Theilstriche in seinem aufwärts gerichteten Halse, den einen auf der Scheidungsfläche des Quecksilbers und des condensirten Dampfes, den anderen auf derjenigen dieses und der Luft. An diesen Stellen wurde der Hals abgebrochen, welches sehr gut gelang. Ich will nicht verneinen, dass das gleich oder ungleich Abspringen des Glases sehr veränderlich ist, doch bin ich auch überzeugt, dass, wenn es gut gelingt, dieses Verfahren das einfachste und zugleich das beste ist, um das Volum der nicht ausgetriebenen Luft kennen zu lernen. Ich bekam also zwei Röhrchen, das eine mit condensirtem Dampfe, das andere mit Luft. Aus dem ersten entfernte ich die Flüssigkeit und füllte es mit Quecksilber aus dem gebrauchten Gefässe, das aufgenommene Quecksilber (welches, wie klar ist, sehr wenig war) wurde nicht berücksichtigt.

Die Differenz zwischen dem genommenen und dem zurückgebliebenen Quecksilber war somit das Volum der von dem Ballon aufgenommenen Menge + dasjenige des an die Stelle der Flüssigkeit getretenen Quecksilbers. Es blieb noch übrig das Volum der nicht ausgetriebenen Luft zu bestimmen. Ich that diess, indem ich aus einer Bürette Quecksilber in das zweite Röhrchen laufen liess, bis es gefüllt war. Indem ich nun die Höhe des Quecksilbers von derjenigen vor der Füllung des Röhrchens abzog, erhielt ich die Menge Luft ausgedrückt in C.C. Ich notirte zugleich die Temperatur und den Barometerstand. Ausserdem hatte ich in der Zeit, während welcher alle die Messungen stattgefunden hatten, keine Veränderung der Temperatur beobachtet, so dass somit der Unterschied zwischen der Anzahl zurückgebliebener C.C. Quecksilber und der ursprünglich genommenen Menge unmittelbar (nachdem natürlich die Correction in Beziehung auf

das nicht ausgetriebene Luftvolum angebracht war) den Inhalt des Ballons für die bei der Messung herrschende Temperatur angab.

Die Ergebnisse der während des Versuchs gemachten Beobachtungen waren folgende:

Gewicht des offenen Ballons	56,1108 Grm.
Temperatur	15,8°
Barometerstand	763,66 Mm.
Temp. der Scale	15,8°
Temp. des Quecksilbers	16,1°
Ballon mit Dampf von 200° (197,49	
Luftthermometergraden) gefüllt	
	56,7525 Grm.
Temperatur	200° (Quecksilber- thermometer)
Barometerstand	762,12 Mm.
Temp. der Scale	16°
Temp. des Quecksilbers	16,7°
Volum des Quecksilbers vor der Fül- lung des Ballons	600 C.C.
Volum des Quecksilbers nach der Fül- lung des Ballons, mit Ausnahme des von der zurückgebliebenen Luft eingenommenen Raumes	332,5 C.C.
Quecksilberhöhe in der Bürette vor der Ersetzung der zurückgebliebe- nen Luft	34,1 "
Quecksilberhöhe nach der Ersetzung der zurückgebliebenen Luft	33,5 "
Temperatur	17,5°.

Die Berechnung lieferte für das spec. Gew. des Dampfes in Beziehung auf Luft 4,809, bezüglich Wasserstoff als Einheit 69,4419.

Diese Zahl führt zu dem Molekulargewichte 138,88. Durch die Elementaranalyse haben wir C und H in einem Verhältnisse gefunden, das am einfachsten durch die Formel C_5H_4 repräsentirt wird. Das der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechende Molekulargewicht = 136, steht der Zahl 138,88 am nächsten.

Aus der Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes geht also hervor, dass die Molekularformel der untersuchten Verbindung $C_{20}H_{16}$ ist.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Oeles konnte ich nur sehr wenig Material verwenden.

Ich brachte das Oel und das Lösungsmittel jedes für sich in ein Tropfenfläschchen, und wog in wohlverschlossenen Fläschchen von beiden eine bekannte Zahl Tropfen ab, indem zugleich die Temperatur beobachtet wurde, welche bei allen Versuchen $18,5^{\circ}$ C. betrug. Ist g das Gewicht von a Tropfen Oels und g' dasjenige von a' des Lösungsmittels, dann bezeichnen $\frac{g}{a}$ und $\frac{g'}{a'}$ resp. das Gewicht eines Tropfens.

Durch diese einfache Rechnung wurde ich also bekannt mit dem (mittleren) Gewichte eines Tropfens der Flüssigkeiten. Nun liess ich eine bestimmte Anzahl Tropfen des Oels aus dem Fläschchen in ein kleines gläsernes Röhrchen fallen, das mit einem gut schliessenden Stöpsel versehen war, und hierauf führte ich die Flüssigkeit zu, deren lösende Kraft für das Oel untersucht werden sollte. Wenn wir berücksichtigen, dass bei diesen Versuchen das Niveau des auf seine Löslichkeit zu untersuchenden Oels und auch des Lösungsmittels sich dauernd änderte, d. h. dass also die Grösse der Tropfen nicht vollkommen constant sein konnte, so ist auch abgesehen von der beim Eingiessen stattfindenden Verdunstung klar, dass die erlangten Zahlen nur ein annähernd richtiges Resultat liefern konnten.

Der Versuch lehrte, dass ein Theil Oel löslich ist in 4,82 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,84 und in 8,65 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,85, indem 325 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,934 noch nicht im Stande waren 1 Th. des Oels zu lösen. Mit anderen Flüssigkeiten, wie absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, war es in allen Verhältnissen mischbar.

In Beziehung auf die lösende Kraft des Oels für andere Körper fand ich, dass es wie Terpentinöl Schwefel, Phosphor und Jod löst. Das Oel wurde einige Zeit mit Schwefel geschüttelt, und nach Absetzung von diesem abgegossen. Ich

konnte keine gelbe Farbe bemerken (wahrscheinlich die Folge des geringen Volumens der Flüssigkeit). Ich setzte zu der Lösung absoluten Alkohol. Am Tage nachher sah ich, dass sich krystallinischer Schwefel ausgeschieden hatte. Das Oel löst also Schwefel auf. Phosphor wirkt ebenfalls auf das Oel, was sich aus der Bildung einer wallrathähnlichen Masse ergibt, wie beim Zusammenbringen von Terpentinöl und Phosphor. Jod löst sich mit einer rothen Farbe im Oele.

Das Rotationsvermögen des Oels wurde mit dem Duboseq-Soleil'schen Saccharometer untersucht. Es ergab sich, dass eine Länge von 20 Cm. Cicuten (das ist der Name, den ich dem Oele gebe) den polarisirten Lichtstrahl ebenso stark rechts dreht, wie eine 1,42 Mm. dicke Quarzplatte. Als ich versuchen wollte die Abweichung in Bezug auf homogenes Licht zu versuchen, hatte ich nicht Oel genug mehr um das Rohr zu füllen. Da ich jedoch noch eine kleine Menge eines zwischen 166 und 174° übergegangenen Destillats besass, welche zu gering war um einer Destillation unterworfen zu werden, füllte ich die Röhre hiermit voll.

Nachdem sich die Flüssigkeiten in der Röhre gemischt hatten, wurde erstens die Drehung in Beziehung auf weisses Licht untersucht. Das Mittel aus einigen Beobachtungen lieferte nun die Zahl 1,2 statt 1,42. Das gelbe Licht wurde dargestellt dadurch, dass in die farblose Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe Chlornatrium gebracht wurde. Aus den gemachten Beobachtungen ging hervor, dass eine Säule von 20 Cm. dieses Oels auf die Polarisationsebene des gelben Lichtstrahls denselben Einfluss ausübt, wie eine 1,36 Mm. dicke Quarzplatte. Weil nun Quarz dieser Dicke eine drehende Kraft von 29,47° hat, ist das absolute Drehungsvermögen dieses Oels, bei einer hypothetischen Dichte 1, für den polarisirten gelben Lichtstrahl = + 14,7°, welches sich ergibt aus $(a) = \frac{a}{l}$, wenn die Längeneinheit = 10 Cm. ist.

Wie die meisten Terpene verbindet sich auch Cicuten mit Wasser. Um die Einwirkung zu beschleunigen machte ich eine Mischung von Alkohol, Salpetersäure und Oel in dem Verhältnisse, das Deville als das vortheilhafteste für die

Darstellung des Hydrats von Terpentinöl angiebt. Die Mischung bestand also aus 1 Th. käuflicher Salpetersäure, 3 Th. Alkohol von 85 p.C. und 4 Th. Cicuten. Weil Bertholet empfiehlt, die von Deville angegebene Mischung statt in hohen Gefässen in flachen Schalen hinzusetzen, liess ich meine Mischung auch in einer flachen Schale stehen. Da ich jedoch nach einigen Tagen noch keine Krystalle beobachtete, goss ich die Mischung in ein Röhrchen, das mit einem Stöpsel verschlossen werden konnte; sie wurde hierin einige Augenblicke geschüttelt, und schon nach einer Stunde war die Masse erstarrt. Die Krystalle hatten den Camphorgeruch und zeigten unter dem Mikroskop die nämliche Form wie der Terpentincamphor.

Salzsäuregas, in Cicuten geleitet, wird unter Färbung stark absorbirt. Selbst nach langem Einleiten von HCl hatten sich noch keine Krystalle gebildet; dass jedoch das Gas auf das Oel eingewirkt hatte, ergab sich deutlich aus der starken Absorption, wesshalb das Röhrchen in eine Kältemischung gebracht wurde. Die Masse wurde darin in kurzer Zeit fest und hatte, wie die analogen Verbindungen von Terpentinöl einen Camphorgeruch.

Chlorgas, in Cicuten geleitet, wird stark absorbirt, unter Freiwerden von Wärme und Entwicklung von Salzsäuregas, welches durch die Nebelbildung erkennbar ist. Das Resultat der Einwirkung ist eine zähe, nach Camphor riechende Flüssigkeit. Um die Zusammensetzung zu ermitteln, wurde das Oel mehrere Stunden lang der Einwirkung von gut getrocknetem Chlor ausgesetzt, und nicht eher mit dem Einleiten aufgehört, bis keine sichtbaren Nebel mehr gebildet wurden. Das Röhrchen, worin die Reaction stattfand, wurde zuerst, um der Zersetzung des Substitutionsproducts vorzubeugen, in eine Kältemischung gestellt, zuletzt aber in Wasser von 30° gebracht, um die Reaction zu befördern. Als dieselbe geendigt war, wurde das Product zur Entfernung des gelösten Chlorgases während einer halben Stunde bis 60° erwärmt.

Die Chlorbestimmungen geschahen durch Glühen des Stoffs mit chlorfreiem Kalk in einer langen Röhre. Nach dem Erkalten wurde die Röhre in einen Kolben gebracht, in wel-

chem sich etwas destillirtes Wasser befand, unter Schiefhaltung des Kolbens sowohl als der Röhre vorsichtig entleert und zuerst einige Male mit verdünnter Salpetersäure, nachher mit reinem Wasser ausgespült und dieses auch in den Kolben gebracht. Diese Methode für das Entleeren der Röhre hat sich mir sehr zweckmässig gezeigt. Der Kalk wird in Salpetersäure gelöst und die zurückbleibende Kohle gut ausgewaschen.

Zum Filtrate wurde salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss gefügt und bis 50° erwärmt.

Das gefällte Chlorsilber wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, das Filter und das Chlorsilber gesondert geglüht, die silberhaltige Filterasche in den Tiegel zu dem Chlorsilber gebracht, ein wenig verdünnte Salpetersäure und ein Paar Tropfen Salzsäure zugesetzt und dann abgedampft, getrocknet und geglüht.

Die zwei letzten der drei ausgeführten Analysen lieferten die folgenden Zahlen :

	Bestimmung I.	Bestimmung II.
Substanz	0,2283	0,2909
Tiegelinhalt	0,4756	0,6074
Filterasche	0,0007	0,0007
AgCl	0,4749	0,6067
Cl	0,1175	0,1501

Resultat.

	Gef. in 0,2283 Grm.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. der durch die Formel $C_{10}H_{12}Cl_4$ vorgestellten Verbindung
Best. I.	0,1175	51,46	51,82
	Gef. in 0,2909 Grm.		
Best. II.	0,1501	51,60	51,82

Hieraus ergibt sich, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Cicuten 4 At. Wasserstoff durch Chlor substituirt werden, dass also die Zusammensetzung dieses Substitutionsproducts ausgedrückt wird durch $C_{10}H_{12}Cl_4$.

Ich untersuchte noch die Einwirkung von Nitroprussidnatrium und Jod auf Cicuten. Nach Heppe soll ersteres ein Reagens sein auf Terpentinöl in sauerstoffhaltenden Oelen.

Ich fand, dass es beim Kochen mit Cicuten wie mit Terpen-
tinöl einen grünen oder blaulich grünen Niederschlag giebt.

Eine grössere Menge Jod, plötzlich mit Cicuten zusam-
mengebracht, giebt heftige Explosion.

2) Untersuchungen in Beziehung auf den giftigen Bestandtheil.

In einigen chemischen Handbüchern findet man zwar
angezeigt, es sei in der Wurzel von *Cicuta virosa* ein flüchti-
ges Alkaloid (Cicutin) vorhanden, in Bezug aber auf seine
Eigenschaften ist man ganz in Ungewissheit.

Dies bestimmte mich, jenen Körper zu studiren. Zur
Isolirung des sogenannten Cicutin befolgte ich das Verfahren,
welches Poley und Wittstein, der erstere mit Beziehung
auf die Wurzel, der zweite hinsichtlich des Krautes und des
Samens beschrieben haben. Die frischen Wurzeln (4,5 Kilo)
wurden mit angesäuertem Wasser ausgezogen und die abge-
pressten Flüssigkeiten, nachdem sie einen Augenblick gekocht
hatten, filtrirt. Das Filtrat wurde mit einem Ueberschuss
von Kalilauge destillirt, wobei die Erwärmung durch Dampf
erfolgte, der in das Destillationsgefäss geleitet wurde. Das
Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt
und bis auf 32 C.C. eingedampft. Die eine Hälfte wurde,
nachdem sie mit Kalilauge stark alkalisch gemacht war, mit
Aether geschüttelt, der nach dem Verdunsten nur ein wenig
ätherisches Oel hinterliess. Ebenso wenig nahm Chloroform
ein Alkaloid auf. Die zweite Hälfte wurde mit Kalilauge
stark alkalisch gemacht und destillirt. Das Destillat hatte
einen stark ammoniakalischen Geruch; es wurde mit Salz-
säure angesäuert und mit PtCl_2 gefällt. Die geklärte Flüs-
sigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag, nachdem er
einige Male mit Alkohol und Aether abgewaschen war, wie
das Ammonplatinchlorid bei einer Ammonbestimmung be-
handelt, um zu untersuchen, ob der entstandene Niederschlag
jenem von Ammon ausschliesslich entsprach, oder zugleich
jenem eines andern Stoffs, der im Molekulargewichte so sehr
von Ammon verschieden wäre, dass eine im Verhältniss
zu Ammon nur kleine Menge noch einen merkbaren Ge-

wichtsunterschied in dem von Platinchlorid erzeugten Niederschlage verursachen müsste.

Auch diese Untersuchung führte zu der Folgerung, es befinde sich kein flüchtiges Alkaloid in der Wurzel von *Cicuta virosa*.

	Gef. in 0,4584 Praec.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
Platin	0,2011	43,87	44,28

Weil Polex und Wittstein mittheilen, dass bei der unmittelbaren Destillation der Pflanze mit einem Alkali Ueberschäumen stattfindet, verfuhr ich bei der Behandlung der Wurzeln mit Alkali sehr vorsichtig. In dem Helme des Destillationsgefäßes befand sich eine Oeffnung, die mit einem Kork verschlossen war, in welchem eine gläserne, mittelst eines Kautschukröhrchens mit einem Trichter verbundene Röhre eingepasst war. Durch einen Quetschhahn konnte die Verbindung zwischen dem Gefäße und dem Trichter beliebig unterbrochen werden. So konnte ich während der Destillation selbst mit Zwischenpausen die nöthige Menge Lauge in das Gefäß bringen. Es fand nun nicht das geringste Ueberschäumen statt. Auch das jetzt erlangte Destillat wurde mit Platinchlorid gefüllt.

I.

	Gef. in 0,5023 Praec.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
Platin	0,2222	44,23	44,28

II.

	Gef. in 0,5077 Praec.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
Platin	0,2204	43,41	44,28

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Wurzeln kein flüchtiges Alkaloid in wahrnehmbarer Menge enthalten.

Nachdem noch verschiedene Methoden zur Ausscheidung eines festen Alkaloids aus dem wässrigen Infusum der Wurzeln vergeblich versucht worden waren, unternahm ich die Untersuchung eines alkoholischen Auszugs.

Für die Darstellung dieses Auszugs wurden 10 Kilo frische Wurzeln zerschnitten und hiernach zuerst an der Luft, dann bei 50° getrocknet. Nach vollständiger Trocknung wogen sie 1,42 Kilo. Sie wurden fein gestossen, in der

Wärme mit Alkohol von 95 p.C. digerirt und ausgepresst, und dies wiederholt, bis der Alkohol kaum mehr gefärbt wurde. Die erlangten Flüssigkeiten reagirten sauer. Ein Theil der Masse, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückblieb, wurde mit Wasser gerieben, wobei eine Trennung der Harzmasse von der Flüssigkeit stattfand. Weil letztere specifisch schwerer war, konnte sie durch einen Scheidetrichter leicht von der nicht gelösten Masse getrennt werden. Die Flüssigkeit schmeckte süß und enthielt viel Zucker. Die auf dem Trichter zurückgebliebenen harzartigen Materien wurden auf's neue mit Wasser gerieben. Nun gaben sie damit eine Emulsion und zeigten sich specifisch schwerer. Der Grund ist leicht einzusehen. Bei der ersten Ausziehung wurden die in Wasser löslichen Stoffe aus der Masse entfernt; das Wasser war also das erste Mal specifisch schwerer als bei der zweiten. Da beim Schütteln der Emulsion und der Harze mit Aether noch keine genügende Trennung stattfand, selbst nicht nach langem Stehen, so wurde die Hauptmasse des Rückstandes auf eine andere Weise bearbeitet. Ich schüttelte sie mit gleichen Volumen Wasser und Aether, das Wasser löste die darin löslichen Stoffe, der Aether die Harze und zugleich das Gift. Nur eine kleine Portion der Harzmasse blieb ungelöst. Der Rückstand nach Verdunstung des Aethers wurde auf verschiedene Weisen bearbeitet, um den giftigen Bestandtheil zu isoliren.

a) Ein Theil des Rückstandes wurde mit Alkohol von dem spec. Gew. 0,91 in der Wärme digerirt. Die Harze bildeten jedoch mit dem Alkohol eine Emulsion, welche selbst durch ein wiederholtes Filtriren nicht geklärt wurde.

b) Ein anderer Theil wurde mit noch schwächerem Alkohol (vom spec. Gew. 0,945) behandelt, dieser gab aber noch weniger eine Trennung.

c) 7 Grm. des Rückstandes wurden mit gelöschtem Kalk und Alkohol von dem spec. Gew. 0,91 in der Wärme digerirt. Der Kalk ging jedoch mit dem wirksamen Bestandtheile weder eine in Wasser lösliche noch eine darin unlösliche Verbindung ein.

d) Ein Theil der Harzmasse wurde successiv mit kohlen-

saurem Natron und Kali unter anhaltendem Umrühren warm digerirt. Die Masse war jedoch nach diesen Behandlungen noch ebenso heftig und unter denselben Symptomen wirksam. Vom kohlensauren Natron wie vom Kali war der Masse eine geringe Menge eines Stoffs entzogen, vom ersteren so viel, dass ich jenen Stoff auf seine Wirksamkeit prüfen konnte. Er zeigte keine giftigen Eigenschaften.

e) Ein anderer Theil des Rückstands wurde etwa eine Stunde mit doppeltschwefelsaurem Kali unter Umrühren in der Wärme digerirt. Die klare Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt. Der davon pipettirte Aether hinterliess jedoch nichts bei der Verdunstung. Diess gab wiederum Grund, an der Gegenwart eines Alkaloids zu zweifeln.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass der giftige Stoff einen sehr indifferenten Charakter besitzt. Durch ein anderes Verfahren gelang es mir zwar, den giftigen Stoff von den meisten ihn begleitenden Stoffen zu befreien, aber nicht, ihn rein zu erhalten. Ich stellte ein alkoholisches Extract der getrockneten Wurzeln dar, nachdem diese vorher wiederholt mit Wasser ausgezogen waren. Dieser Auszug wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, wonach zum Filtrate Ammon bis zu schwach alkalischer Reaction gefügt wurde. Von dem hierdurch erzeugten Niederschlage wurde abfiltrirt und nach Entfernung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, der Alkohol destillirt und die Masse mit Aether behandelt. Hierin löste sie sich vollständig. Die in Aether unlöslichen Hartharze waren also durch die Bearbeitungen, welchen die alkoholische Flüssigkeit unterworfen worden war, gefällt.

Weil die Masse von Aether, wie gesagt, ganz gelöst wurde, wandte ich Benzin an, aber auch mit dem nämlichen schlechten Erfolge. Durch Schwefelkohlenstoff gelang es mir, eine Trennung zu erlangen. Das darin gelöste wurde auf ein Filter gegossen, und das Filtrat, nachdem der Schwefelkohlenstoff verdunstet war, erst mit Alkohol, nachher mit essigsaurem Aether, endlich mit Petroleumäther gerieben, in welchen Mitteln es sich vollständig löste. Die Masse, welche

nach Verdunstung dieses Lösungsmittels zurückblieb, war sehr giftig, jedoch nicht so sehr, als ich dies erwarten durfte.

Weil der Rückstand, eine dunkelbraune weiche Harzmasse, nach seiner Wirkung auf den Organismus und sein Aeusseres zu urtheilen, noch nicht homogen war, habe ich einen ätherischen Auszug der Wurzeln durch einen porösen Topf diffundiren lassen, in der Hoffnung, es würde mir auf diese Weise gelingen, den giftigen Stoff zu isoliren. Nachdem der hierzu angewandte Apparat acht Tage gestanden hatte, wurde er auseinander genommen und die Flüssigkeiten jede für sich der Destillation unterworfen. Der Rückstand der äusseren ätherischen Lösung besass nicht die dunkle Farbe, welche dem Rückstande der Flüssigkeit in dem porösen Topfe eigenthümlich war. Uebrigens konnte ich keinen Unterschied beobachten. Weil ich wegen der charakteristischen Wirkung der Wurzeln auf den Organismus die Gegenwart eines alkaloidartigen Stoffs, der vielen negativen Resultate ungeachtet, welche ich bekommen hatte, doch für wahrscheinlich hielt, machte ich hierauf noch einen letzten Versuch, welcher aus einer Vereinigung der zwei Methoden (d und e) bestand, die ich vorher jede für sich angewandt hatte auf den Rückstand des ätherischen Auszugs, welchen ich durch die Behandlung des Rückstands des alkoholischen Auszugs mit Wasser und Aether bekommen hatte. Die Gründe, welche mich zu diesem Versuche führten, waren folgende: Kohlensaures Natron (nach d) löst aus dem Rückstande einen Stoff. Es ist möglich, dass jener Stoff in dem Rückstande chemisch an ein Alkaloid gebunden ist. Doppelschwefelsaures Kali nimmt kein Alkaloid auf (nach e), aber es ist möglich, dass es jenen eigenthümlichen Stoff aufzunehmen im Stande ist, wenn vorher durch kohlensaures Natron die Säure der Alkaloidverbindung entzogen ist. Wir begegnen ja in der unorganischen Chemie auch Verbindungen, wie einigen kieselsauren Salzen, deren Base nicht von einer Säure aufgenommen wird, wenn nicht die Kieselsäure durch eine Lösung, entweder von kohlensaurem oder von kaustischem Natron aus dem Salze entfernt ist. Die Rückstände der inneren und der äusseren Flüssigkeit wurden nun jeder für sich, erstens mit kohlen-

saurem Natron, darnach mit doppeltschwefelsaurem Kali behandelt mit der in d und e mitgetheilten Vorsicht. Aber auch diese Methode gab kein Alkaloid. Die respectiven Harzmassen wurden nun mit Schwefelkohlenstoff gerieben; die von der äusseren Flüssigkeit herstammende löste sich hierin vollständig, indem die von der in dem porösen Topf zurückgebliebenen Lösung herkömmliche Masse von Schwefelkohlenstoff zwar grossentheils, aber doch nicht ganz gelöst wurde. Die Lösung der diffundirten Bestandtheile in Schwefelkohlenstoff wurde filtrirt, der Schwefelkohlenstoff des Filtrats verdunstet und der Rückstand mit Petroleumäther zusammengerieben. Dieser wurde stark gelb gefärbt, der grösste Theil der Masse wurde jedoch nicht gelöst. Die filtrirte Lösung wurde in einer kleinen Porcellanschale sich selbst überlassen und der Rückstand nach Verdunstung des Petroleumäthers mit Alkohol von 75 p.C. ausgezogen, wodurch wiederum eine Trennung hervorgebracht wurde. Das nach der freiwilligen Verdunstung des Alkohols Zurückgebliebene war eine weiche, körnige, gelb gefärbte Masse, welche sehr giftig war. Ein Theil dieser Masse wurde noch mit Alkohol von 65 p.C. behandelt, wodurch jedoch keine Trennung erlangt wurde. Das übrige wurde aufs neue in Alkohol von 75 p.C. gelöst, um das Verhalten gegen einige Salze zu studiren, welche auch in Alkohol von derselben Stärke gelöst waren. Durch Sublimat und Platinchlorid entstand kein Niederschlag, wohl aber durch essigsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd und essigsauren Baryt. Welcher war nun der gefällte Stoff? War es der giftige Stoff selbst oder ein anderer? Um diese Fragen zu beantworten, stellte ich einen neuen ätherischen Auszug der Wurzeln dar und bearbeitete diesen gerade so wie den vorigen, ausgenommen dass ich ihn nicht diffundiren liess, sondern statt dessen den Rückstand dieses Extracts mit CS_2 auszog, worin er sich grossentheils löste. Diese Bearbeitung stimmt, meines Erachtens, mit dem so eben genannten Diffusionsversuche überein, weil doch das Eigenthümliche dieses Experiments in dem gar nicht Diffundiren eines in Schwefelkohlenstoff löslichen Stoffs besteht. Zu der alkoholischen Lösung wurde essigsaures Kupferoxyd gefügt,

wodurch ein grüner, weicher, nicht giftiger Stoff gefällt wurde, der sich gegen die obengenannten Salze verhielt, wie die körnige Masse, wovon dort die Rede war. Der giftige Stoff wird also nicht durch Metallsalze gefällt. Und weil man erwarten musste, dass die also erlangte Masse giftiger sein würde als die nicht mit essigsaurem Kupferoxyd behandelte, ist es sonderbar, dass gerade das Gegentheil stattfand. Sollten die Metallsalze oder der Schwefelkohlenstoff, der später eingeleitet wird, auf den giftigen Stoff wirken, und wenn dies der Fall ist, welche ist dann jene Wirkung? Diese Fragen kann ich eben so wenig beantworten wie diejenige nach der Art des giftigen Stoffs selbst. Ich kann nur darauf hinweisen, dass die Aussicht, ihn vollständig rein zu erhalten, eine geringe ist, weil doch aus allen Bearbeitungen der respectiven Harzmassen, worin der giftige Stoff zugegen war, deutlich genug hervorgeht, dass sowohl der giftige Stoff selbst als die ihn noch verunreinigenden Stoffe einen sehr indifferenten chemischen Charakter haben.

Groningen, October 1868.

XXIII.

Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde.

Von

F. Beilstein und A. Kuhlberg.

(Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg t. 13.)

Während man bereits eine grosse Anzahl von Substitutionsproducten der Säuren kennt, sind analoge Derivate der entsprechenden Alkohole und Aldehyde nur spärlich vertreten. Es giebt bis jetzt keine *gechlorten Aldehyde*, weil bekanntlich letztere Körper beim Behandeln mit Chlor Säurechloride liefern, indem das Chlor nur auf den Wasserstoff der Gruppe COH in den Aldehyden wirkt. Das *Nitro-Bittermandelöl* wäre etwa der einzige hierher zu rechnende Körper. — Von den *Alkoholen* sind gar keine directen Substitutionsproducte bekannt, weil dieselben durch Chlor, Brom u. s. w.,