

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIV. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger natürlichen organischen Salzbasen;

von Dr. A. v. Planta.

Durch die eifrigen Bemühungen einer grossen Anzahl von Chemikern sind, namentlich in den letzten Jahren, unsere Kenntnisse über Zusammensetzung der organischen Salzbasen so wesentlich gefördert und erweitert worden, daß die Zahl derjenigen Glieder dieser merkwürdigen Klasse von organischen Verbindungen, in welchen das Gewichtsverhältniß ihrer Elemente noch nicht zu bestimmen versucht worden ist, im Vergleich zu denen, von welchen elementaranalytische Untersuchungen vorliegen, nur noch eine kleine zu nennen ist. Der Grund, warum auch diese wenigen nicht schon längst der analytischen Thätigkeit als Opfer verfallen sind, ist derselbe, der schon so mancher wissenschaftlichen Forschung eine unwillkommene Grenze gezogen hat und mehr und mehr ziehen wird. Es ist dieß die Unzugänglichkeit des Materials, sey es durch seine Seltenheit, oder, was in vielen Fällen dasselbe ist, durch seinen hohen Preis.

Ich habe in der nachstehenden Untersuchung versucht, einige Lücken auszufüllen, die in unserer Kenntniß über die Zusammensetzung einiger selteneren natürlichen organischen Salzbasen vorhanden waren; diese Untersuchungen erstrecken sich vorläufig auf das Atropin, das Daturin und das Aconitin; das

Material hierzu bezog ich aus dem rühmlichst bekannten chemischen Laboratorium des Herrn Medicinalraths *Merck* in Darmstadt, dessen Name hinreichende Bürgschaft für die Aechtheit der untersuchten Basen leistet. Die Untersuchung selbst habe ich unter der Leitung und unter den Augen des Herrn Professor *Will* ausgeführt.

I. *Atropin.*

Das *Atropin* wurde 1833 zuerst in vollkommener Reinheit von *Geiger* und *Hesse*, sowie gleichzeitig von *Mein*, dargestellt *). Diese Chemiker unterwarfen es einer sorgfältigen Prüfung, sowohl seinen chemischen und physikalischen als auch physiologischen Eigenschaften nach, sie reihten es unter die Klasse der organischen Basen ein.

Die erste Analyse des *Atropins* wurde durch Herrn Professor *Liebig* **) vorgenommen. Wenn schon über die Genauigkeit dieser Resultate kein Zweifel herrschen konnte, so unternahm ich es dennoch, diesen Körper einer nochmaligen Analyse zu unterwerfen.

Das von Herrn *Merck* erhaltene *Atropin* bildete sehr zarte, locker zusammengehäufte luftbeständige Nadeln, die im Wasser untersanken.

Ueber seine Löslichkeit im Wasser geben *Geiger* und *Hesse* an, dafs reines, durch Präcipitation mit Aetznatron erhaltenes *Atropin*, welches ein weisses, trockenes, mit glänzenden Krystalltheilchen untermengtes Pulver darstellte, 500 Thle. Wasser von gew. Temperatur und krystallisirtes *Atropin* über 200 Theile desselben zur Lösung bedurfte.

*) *Annalen der Pharmacie* V, 43; VI, 44; VII, 269.

**) Ebendaselbst Bd. VI, 66; *Geiger's Pharmacie* Bd. I, S. 1163 und 1208.

Ich stellte meinen Versuch folgendermaßen an :

0,6160 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Atropin wurden in 47,812 Grm. destill. Wasser von gew. T. gebracht und in demselben etwa 36 Stunden gelassen; der ungelöste Theil wurde auf einem ebenfalls über Schwefelsäure getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, ebenso getrocknet und gewogen, er betrug 0,4560 Grm., folglich hatten sich 0,1600 Grm. gelöst, welches auf einen Theil Atropin 299 Theile Wasser von gew. Temp. macht. In Weingeist ist das Atropin fast in jedem Verhältniß löslich, in Aether weniger leicht, in beiden Flüssigkeiten, sowie in Wasser, steigert sich die Löslichkeit durch Erwärmen.

Das Atropin schmilzt bei 90° C. zu einer klaren, durchsichtigen, beim Erkalten brüchigen Masse, welche beim weiteren Erhitzen und dann Erkaltenlassen sich öfters in sternförmige Gruppen feiner Krystallnadelchen verwandelt. Bei 140° C. wird ein Theil unzersetzt verflüchtigt, das Meiste jedoch wird zerstört. Auf dem Platinmesser erhitzt, schmilzt es leicht, bläht sich auf unter Ausstofsen weißer Nebel, entflammt sich dann und brennt mit hellleuchtender Flamme unter Hinterlassung einer glänzenden, schwarzen Kohle, die alsbald vollständig verschwindet.

Das Atropin reagirt in seiner wässerigen Lösung stark alkalisch und verbindet sich mit den Säuren zu neutralen Salzen, die man durch unmittelbares Sättigen desselben mit verdünnten Säuren, in welchen es sich äußerst leicht löst, erhält.

Trotz der mehrfachen Angaben, daß die Atropinsalze leicht krystallisiren, wollte es mir bei wiederholten Versuchen nicht gelingen, solche zu erhalten. Ich machte meine Versuche sowohl mit dem neutralen, wie mit dem sauren schwefelsauren und salzsauren Atropin, wobei die Salze sowohl aus der wässerigen wie der weingeistigen Lösung unter der Luftpumpe zu einem klaren Syrup eintrockneten, der im Wasser sehr leicht löslich war; indessen zeigte das schwefelsaure Salz immer mehr Neigung zum Krystallisiren, als das salzsaure. Die ganz gleichen

Beobachtungen hat auch Herr Medicinalrath Merck bei Anwendung größerer Quantitäten gemacht. Wurde eine concentrirte weingeistige Lösung dieser Salze in Aether gegossen, so schied sich alsbald das Salz in syruptiger Form ab und war bei längerem Stehenlassen in Eis nicht krystallinisch zu erhalten. Ebenso wenig gelang es mir, das neutrale salzsaure Atropin nach Geiger und Hesse dadurch krystallisirt zu erhalten, daß ich es mehrere Tage einer Temperatur von 30 bis 40° C. aussetzte und alsdann an der Luft stehen liefs. Die Atropinsalze sind in Wasser und Weingeist äußerst leicht, in Aether schwer löslich. Das Verhalten des salzsauren Atropins gegen Reagentien ist folgendes *) :

Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali erzeugen nur bei großer Concentration pulverige Niederschläge, die sich im Ueberschuß des Reagens leicht lösen. Kohlensaures Ammoniak, sowie ferner doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron erzeugen keine Niederschläge, dagegen Goldchlorid einen schwefelgelben, krystallinischen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, Platinchlorid einen pulverigen, sich harzig zusammenballenden und in Salzsäure sehr leicht löslichen Niederschlag. Ferner erzeugt :

Natrium-Iridiumchlorid keine, und Quecksilberchlorid nur in ganz concentrirten Lösungen eine Fällung.

Kalium - Quecksilberjodid einen sehr dichten, weißlichen, käsigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure besonders stark zusammenballt.

Jodkalium und Schwefelcyankalium keinen Niederschlag, Jodtinctur einen kermesbraunen, Jodsäure in der Kälte keine Färbung. Gallustinctur und Galläpfelaufguß erst auf Zusatz von

*) Dr. A. von Planta-Reichenau, das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien. Heidelberg 1846.

Salzsäure einen dichten flockigen Niederschlag, der sich im Ueberschuß der Salzsäure wenig löst.

Pikrinsalpetersäure einen schwefelgelben pulverigen Niederschlag, und Salpetersäure weder für sich, noch auf Zusatz von Zinnchlorür eine Veränderung.

Das Atropin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung unter die Luftpumpe gesetzt, wobei es an Gewicht Nichts verlor.

I. 0,2495 Grm. Atropin gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,6425 Kohlensäure und 0,1885 Wasser.

II. 0,4810 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 1,2300 Kohlensäure und 0,3465 Wasser.

III. 0,5555 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff nach dem von Laurent *) beschriebenen Verfahren 1,4410 Kohlensäure und 0,4162 Wasser.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der Dumas'schen Methode ausgeführt.

I. 0,1810 Grm. Atropin gaben bei 27" 4''' B. und 13° C. dem Volum nach 8,5 CC. Stickgas, welches entspricht 5,52 pC. Stickgas.

II. 0,5815 Grm. Substanz gaben bei 27" 3,5''' B. und 17° C. dem Volum nach 26,5 CC. Stickgas, welches entspricht 5,26 pC. Stickgas.

Dies entspricht in Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	70,22	69,72	70,74
Wasserstoff	8,37	8,00	8,31
Stickstoff	5,26	5,26	5,26
Sauerstoff	16,15	17,02	15,69
	100,00	100,00	100,00.

*) Annales de Chimie et Physique (3) XIX, 360.

Herr Professor Liebig *) erhielt, wenn man seine Analyse auf $C = 6$ umrechnet, in 100 Theilen :

Kohlenstoff	70,03
Wasserstoff	7,83
Stickstoff	4,83
Sauerstoff	17,31
	<hr/> 100,00.

Mit Zugrundlegung der nachfolgend erwähnten Atomgewichtsbestimmung des Atropins aus der Goldchloriddoppelverbindung und dem schwefelsauren Salze berechnet sich hieraus für das Atropin die Formel : $C_{34} H_{28} N O_6$.

34 Aeq. Kohlenstoff	204	70,58
23 „ Wasserstoff	23	7,95
1 „ Stickstoff	14	4,84
6 „ Sauerstoff	48	16,60
	<hr/> 289	100,00.

Meine Analysen bestätigen demnach ganz die von Herrn Professor Liebig für das Atropin aufgestellte Formel.

Unter den Doppelverbindungen des Atropins mit den löslichen Chloriden edler Metalle, fand ich nur diejenige mit Goldchlorid zur Analyse geeignet, indem der pulverige Niederschlag den Platinchlorid erzeugt, sich sogleich harzig zusammenballt und ein vollständiges Auswaschen nicht wohl gestattet.

Das Atropingoldchlorid wird am besten folgendermaßen dargestellt: Eine concentrirte Lösung von Atropin in Salzsäure wird tropfenweise und unter fortwährendem Umschwenken des Becherglases in eine verdünnte Lösung von Goldchlorid gebracht. Bei diesem Verfahren verwandelt sich sehr bald der pulverige Niederschlag in einen dichten Krystallbrei von der schönsten gelben Farbe. Beim Verabsäumen dieser Vorsicht erhält man auch hier ein zusammengeballtes Doppelsalz.

*) Geiger's Pharmacie S. 1163.

Das Atropingoldchlorid ist wenig in Wasser löslich und läßt sich daher leicht auswaschen.

Unter der Luftpumpe getrocknet verlor es weder bei 100° C., noch bei 120° an Gewicht, bei 135° fängt es an zu schmelzen.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

I. 0,6300 Grm. unter der Luftpumpe getrocknetes Atropingoldchlorid 0,7280 Kohlensäure und 0,2195 Wasser.

II. 0,5385 Grm. Goldsalz, 0,6333 Kohlensäure und 0,2000 Wasser.

Ferner gaben :

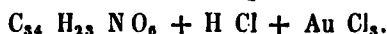
I. 0,3600 Grm. Atropingoldchlorid, welches aus einer wässrigen Lösung des Atropins dargestellt war, 0,1130 Gold.

II. 0,6005 Grm. Goldsalz, aus einer weingeistigen Lösung des Atropins dargestellt, 0,1885 Gold.

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse :

				gefunden	
				I.	II.
34 Aeq. Kohlenstoff	204	berechnet 32,45		31,50	32,07
24 " Wasserstoff	24	3,81		3,85	4,12
1 " Stickstoff	14	2,22		"	"
6 " Sauerstoff	48	7,63		"	"
4 " Chlor	141,84	22,56		"	"
1 " Gold	196,66	31,29		31,39	31,39.

Die Formel der Goldverbindung ist demnach :



Wird trockenes salzsaures Gas über Atropin geleitet, so schmilzt es unter Erwärmung zu einer durchsichtigen, gelblichen Masse zusammen, die sich in Wasser vollständig und leicht löst *)

		In 100 Thln. der Verb.	
		gefunden	berechnet aus $C_{34} H_{23} N O_6 + H Cl$
100 Theile Atropin nehmen auf			
13,85 salzsaures Gas, oder . .	12,16		11,20
Hieraus ergibt sich für das Atomgewicht des Atropins . . .	263,3		289.

*) Herr Prof. Liebig fand, daß 100 Thle. Atropin 18,91 trocknes salzsaures Gas aufnehmen.

252 *Planta*, Untersuchungen über die Zusammensetzung

Man erhält ferner bei genauer Sättigung einer geistigen Lösung von Atropin mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus *):

		in 100 Thln. der Verb.	
		gefunden	berechnet aus $C_{34} H_{23} NO_6 + SO_3$
0,7640 Atropin, 0,3095 schwefelsauren Baryt, welches 0,1061 Schwefelsäure entspricht, oder .	12,19	12,15	
Das Atomgewicht danach ist . .	288,13	289.	

Wird Atropin mit sehr verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, so liefern :

		in 100 Thln. der Verb.	
		gefunden	berechnet aus $C_{34} H_{23} NO_6 + HCl$
0,4180 Atropin, 0,1990 Chlorsilber, entspr. 0,0504 Salzsäure, oder	10,76	11,20	
Das Atomgewicht hieraus ist . .	302	289.	

Die Goldbestimmung endlich ergiebt beide Male 287 für das Atomgewicht des Atropins.

II. *Daturin*.

Das Daturin wurde, gleich dem oben abgehandelten Alkalöide, von Geiger und Hesse **) 1833 rein dargestellt. Durch die Untersuchung seiner chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften wurde ihm der Platz unter den organischen Basen angewiesen. Eine Elementaranalyse, durch welche seine Eigenthümlichkeit zu erweisen gewesen wäre, war bis jetzt nicht angestellt. Diese Analyse bot um so größeres Interesse dar, als zu erwarten stand, daß diese aus dem Stechapfel (*Datura Stramonium*) abstammende Base durch ihre Zusammensetzung in einer einfachen Beziehung stehen würde zu

*) Geiger und Hesse bestimmten durch den gleichen Versuch das Atomgewicht zu 290.

**) Annalen der Pharmacie VI, 272.

einer anderen organischen Salzbase, aus der Familie der Solaneen, namentlich zu dem Atropin. Diese Erwartung wurde nicht getäuscht; das Daturin ist nach meiner Analyse identisch mit dem Atropin, die Tollkirsche verdankt ihre giftigen Eigenschaften derselben Verbindung wie der Stechapfel.

Das von mir untersuchte Daturin bestand aus farblosen, stark glänzenden, büschelförmig vereinten Nadeln. Es ist schwerer als Wasser, luftbeständig und ganz geruchlos. Im Wasser ist es schwer löslich und bedarf nach Geiger 280 Theile kaltes und 72 Theile kochendes Wasser zu seiner Lösung. In Weingeist löst es sich leichter als in Aether; in beiden Flüssigkeiten nimmt seine Löslichkeit durch Erwärmen zu.

Im Luftbade bis zu seinem Schmelzpunkt, bei 88° C. erhitzt und im geschmolzenen Zustande, nimmt es an Gewicht nicht ab. Es stellt nach dem Erkalten ganz so wie das Atropin eine brüchige, farblose, durchsichtige Masse dar, die bei höherer Temperatur sich zum Theil unverändert verflüchtigt. Auf dem Platinmesser erhitzt, schmilzt es leicht, bläht sich auf unter Ausstofsen weißer Nebel, entzündet sich dann und brennt mit hellleuchtender Flamme unter Hinterlassung einer glänzenden, schwarzen Kohle, die alsbald vollkommen verschwindet.

Das Daturin reagirt in seiner wässerigen Lösung stark alkalisch, sättigt die Säuren vollständig und bildet damit Salze, die durch unmittelbares Auflösen der Base in verdünnten Säuren erhalten werden können. Meine Versuche, das schwefelsaure und salzsaure Salz krystallisirt zu erhalten, gelangen eben so wenig wie beim Atropin. In Wasser und Weingeist sind diese syrupartigen Salze leicht löslich. Gegen Reagentien verhält sich das Daturin folgendermaßen: Im salzsauren Daturin erzeugt: Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali nur bei großer Concentration einen pulverigen Niederschlag, der sich im Ueberschuß des Reagens leicht löst. Kohlensaures Ammoniak, sowie doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron keinen

Niederschlag, dagegen Goldchlorid einen schwefelgelben, krystallinischen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, Platinchlorid nur bei großer Concentration einen Anfangs pulverigen, sich alsbald harzig zusammenballenden und dann in Salzsäure nicht leicht löslichen Niederschlag.

Quecksilberchlorid nur in ganz concentrirten Lösungen einen weißen, pulverigen, in Salzsäure wie Salmiak leicht löslichen Niederschlag.

Schwefelcyankalium keinen, Jodtinctur einen kermesfarbenen, sich schwarzblau färbenden, flockigen Niederschlag.

Gallustinctur und Gerbsäure erst auf Zusatz von Salzsäure eine dichte Fällung, die bei Anwendung des ersten Reagens sich im Ueberschufs von Salzsäure schwerer, bei Anwendung des zweiten leicht löst.

Pikrinsalpetersäure endlich einen schwefelgelben, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

Das Daturin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung unter die Luftpumpe gebracht, wobei es an Gewicht Nichts verlor.

- I. 0,3505 Grm. Daturin gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,8885 Kohlensäure und 0,2545 Wasser.
- II. 0,2548 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,6475 Kohlensäure und 0,1870 Wasser.
- III. 0,2187 Grm., mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gaben 0,5578 Kohlensäure und 0,1548 Wasser.

Es lieferten ferner :

- I. 0,4935 Grm. Daturin bei 27" 8" und 9° C. 20 CC. Stickgas, entsprechend 4,94 pC. Stickgas.
- II. 0,1312 Grm. gaben 0,1193 Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 5,73 pC. und aus dem Platin berechnet 5,65 pC. Stickgas *).

*) Von diesen beiden Bestimmungen verdient die erstere, als mit mehr Substanz ausgeführt, größere Glaubwürdigkeit.

Diese Zahlen geben in Procenten :

				gefunden		
				I.	II.	III.
34	Aeq. Kohlenstoff	204	berechnet 70,58	69,04	69,30	69,55
23	„ Wasserstoff	23	7,95	8,04	8,12	7,86
1	„ Stickstoff	14	4,84	4,94	4,94	4,94
6	„ Sauerstoff	48	16,60	17,98	17,64	17,65
				289.		

Wenn schon die gefundenen Resultate, mit den berechneten verglichen, nicht jene Uebereinstimmung bieten, wie man sie bei guten Analysen zu verlangen gewohnt ist, so wird dennoch der Verlauf der Untersuchung zeigen, daß dem Daturin obige Formel zukömmt und die Differenzen der gefundenen und berechneten Zahlen von einer geringen Verunreinigung herrühren, welche bei dem krystallisirten salzsauren Daturinggoldchlorid nicht in die Verbindung mit eingeht.

Das salzsaure Daturinggoldchlorid ist von sehr schöner goldgelber Farbe und wird wie das Atropingoldchlorid am besten erhalten, wenn man in eine verdünnte Lösung von Goldchlorid tropfenweise eine concentrirte Lösung von Daturin in Salzsäure einführt und erstere lebhaft umrührt. Bei Beobachtung dieser Vorsicht ballt sich der Niederschlag nicht zusammen und verwandelt sich sehr bald in eine krystallinische Masse.

Das Daturinggoldchlorid (das Platindoppelsalz konnte nicht in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten werden) ist wenig in Wasser löslich und läßt sich daher leicht auswaschen. Unter der Luftpumpe getrocknet, verlor es bei 65° C. nicht an Gewicht, zwischen 90 und 100° C. schmilzt es und bräunt sich, bei 160° C. zersetzt es sich noch nicht.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

I. 0,2800 Grm. Goldsalz 0,3362 Kohlens. und 0,1115 Wasser.

Ferner lieferten :

I. 0,6455 Grm. Goldsalz 0,2025 Gold = 31,37 pC.

II. 0,1355 „ „ 0,0425 „ = 31,36 „

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse :

		berechnet	gefunden
34 Aeq. Kohlenstoff	204	32,45	32,75
24 „ Wasserstoff	24	3,81	4,43
1 „ Stickstoff	14	2,22	„
6 „ Sauerstoff	48	7,63	„
4 „ Chlor	141,84	22,56	„
1 „ Gold	196,66	31,29	31,36
	<u>628,50.</u>		

Die Formel der Goldverbindung ist demnach :



Das Atom des Goldsalzes berechnet sich aus den obigen zwei Bestimmungen, im ersten Falle zu 626,88 und dasjenige des Daturins zu 287,83, im zweiten Falle zu 626,99 und 287,49.

Man erhält ferner, nach genauer Sättigung einer wässerigen Lösung von Daturin, mit äußerst verdünnter Schwefelsäure, aus :

	in 100 Thln. der Verb.	
	gefunden	berechnet aus $C_{34} H_{23} N O_6 + SO_3$
0,2090 Daturin, 0,0855 schwefelsaurer Baryt = 0,0293 Schwefelsäure, oder	12,29	12,15
Das Atomgewicht ist danach	285,4	289.

Wird endlich Daturin mit sehr verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, so liefern :

	in 100 Thln. der Verb.	
	gefunden	berechnet aus $C_{34} H_{23} N O_6 + H Cl$
0,3193 Daturin, 0,1419 Chlorsilber = 0,0359 Salzsäure, oder	10,17	11,20
Für das Atomgewicht	322	289.

Schließlich will ich die Resultate der Verbrennung beider Goldsalze, sowohl des Atropin- wie Daturingoldchlorids mit chromsaurem Bleioxyd und Sauerstoff zusammenstellen, welche mir besonders maßgebend für die Zusammensetzung dieser zwei Körper scheinen.

				gefunden für	
			berechnet	Atropin	Daturin
34 Aeq.	Kohlenstoff	204	32,45	32,75	32,75
24 "	Wasserstoff	24	3,81	4,12	4,43
1 "	Stickstoff	14	2,22	"	"
6 "	Sauerstoff	48	7,63	"	"
4 "	Chlor	141,84	22,56	"	"
1 "	Gold	196,66	31,29	31,3	31,3
			628,50.		

Die weiter oben angeführten Analysen des Atropins und Daturins, sowie besonders die, durch Analyse der Goldchlorid-doppelverbindungen erhaltenen Zahlen lassen kaum einen Zweifel mehr über die gleiche Zusammensetzung und über die Identität beider Basen.

In der That deuten alle Verhältnisse darauf hin, sowohl die Gleichheit beider in ihren physiologischen Wirkungen, das ganz gleiche Verhalten gegen Wasser, Weingeist und Aether, die Löslichkeit und schwierige Krystallisirbarkeit ihrer Salze und die Schmelzpunkte, die beinahe auf den Grad zusammentreffen.

III. *Aconitin*.

Die Entdeckung auch dieser organischen Base verdanken wir den Herren Geiger und Hesse *), den unermüdlichen Arbeitern in diesem Theile der organischen Chemie, die 1833 deren Reindarstellung beschrieben haben. Nichtsdestoweniger blieben noch verschiedene Lücken auszufüllen, die in der Kenntnifs dieses Alkaloïds vorhanden waren, namentlich war seine Zusammensetzung noch nicht ermittelt.

*) Annalen der Pharmacie Bd. VII, S. 276. Geiger's Pharmacie I, S. 1219.

Das von Herrn Merck bezogene Aconitin war ein weißes, kaum gelblich gefärbtes, amorphes Pulver, dessen vorläufige Prüfung durch Erhitzung auf dem Platinmesser ergab, daß es eine nicht unbeträchtliche Menge unorganischer Stoffe enthielt. Es mußte deshalb einer Reinigung unterworfen werden *). Nach verschiedenen Versuchen solche zu bewerkstelligen, stellte sich folgendes Verfahren als das zweckmäßigste heraus, um sowohl einen beigemengten harzartigen Körper, als sämtliche anorganische Bestandtheile zu entfernen :

Das Aconitin wurde in einem Kolben mit Aether behandelt, in welchem es sich, bis auf den harzigen braun gefärbten Körper, leicht löste. Von dem Filtrat wurde der Aether abdestillirt und die syrupartige Masse unter die Glocke der Luftpumpe gesetzt. Das Trocknen auf diesem Wege war indessen dadurch unmöglich gemacht oder sehr verzögert, daß sich fortwährend, auch bei häufigem Zerreißen, eine feine Haut auf der Oberfläche der Masse bildete, welche das Verdunsten des Aethers und wässeriger Theile kaum gestattete. Ein besseres Mittel, diesen Zweck zu erreichen, gab sein Verhalten gegen absoluten Alkohol, in welchem es äußerst leicht löslich ist und dasjenige gegen ganz kaltes Wasser, in dem es sich kaum löst. Eine sehr concentrirte Lösung des obigen Syrups in absolutem Alkohol wurde in einem dünnen Strahl in ein angemessenes Volum kalten Wassers gegossen, welches letztere durch einen Glasstab in Bewegung erhalten wurde, um dadurch das Zusammenballen des Aconitins zu verhindern. Auf diese Weise bildete sich ein dichter, flockig-pulveriger Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen, alsdann zwischen Fließpapier gepreßt und unter der Luftpumpe getrocknet, nach dem Pulvern

*) Ich darf nicht unerwähnt lassen, daß Hr. Merck es nicht selbst dargestellt hatte.

ein rein weißes Präparat darstellte. Das Filtrat war schwach gelblich gefärbt und hatte einen süßlichen Geruch. Wenn man das Wasser zur alkoholischen Lösung gießt, statt umgekehrt zu verfahren, ist das Zusammenballen nicht zu vermeiden, und somit auch das Auswaschen nicht zu bewerkstelligen.

Bei einer zweiten Vornahme dieser Reinigung stellte das Aconitin ein vollkommen farb- und geruchloses, luftbeständiges Pulver dar, welches, auf dem Platinmesser erhitzt, äußerst leicht schmolz, sich entflamnte und dessen glänzend schwarze Kohle alsbald vollständig verschwand, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen; indessen läßt es sich nicht verflüchtigen, wie das Daturin und Atropin. Das Aconitin ist schwerer als Wasser und wie schon erwähnt, in demselben kaum löslich. In Weingeist löst es sich sehr leicht, weniger leicht in Aether.

Im Luftbad erhitzt schmilzt es bei 80° C. zu einer durchsichtigen, glasigen Masse, ohne dabei an Gewicht zu verlieren, über 120° C. erhitzt fängt es an sich zu bräunen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Das Aconitin reagirt stark alkalisch, sättigt die Säuren vollständig und bildet damit die Aconitinsalze, die man durch unmittelbares Auflösen in denselben erhält. Sie krystallisiren ebensowenig als das reine Aconitin für sich.

Gegen Reagentien verhält sich das salzsaure Aconitin wie folgt :

Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali scheiden das Aconitin in weißer, flockiger Form aus, der Niederschlag ist im Ueberschuß des Reagens wenig löslich. Kohlensaures Ammoniak, doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron erzeugen keine Fällung. Goldchlorid erzeugt einen dichten, gelblichweißen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, dagegen Platinchlorid bei gleicher Concentration des Alkaloïdsalzes keinen Niederschlag. Quecksilberchlorid, sowie Schwefelcyankalium, geben weiße, käsige Fällungen, welche sich, bei Anwendung des ersteren Reagens in Salzsäure und Salmiak, nicht schwer lösen. Ferner

gibt : Jodtinctur einen kermesbraunen, Gallustinctur und Gerbsäure, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure einen dichten flockigen Niederschlag, der zu seiner Lösung viel Salzsäure braucht. Der dichte, schwefelgelbe Niederschlag endlich, den Pikrinsalpetersäure erzeugt, ist in Ammoniak unlöslich.

Das Aconitin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung unter der Luftpumpe getrocknet. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

- I. 0,2507 Aconitin 0,6235 Kohlensäure und 0,1992 Wasser.
 II. 0,3133 Substanz 0,7850 " " 0,2512 "
 III. 0,3365 " 0,8360 " " 0,2620 "

Die Stickstoffbestimmung wurde sowohl nach der Varrentrapp- und Will'schen, als auch nach der Dumas'schen Methode ausgeführt. Zur ersten diente das Aconitingoldchlorid, zur letzteren wurde reines Aconitin verwendet.

- I. 0,4320 Goldsalz gaben 0,1406 Platinsalmiak, entsprechend 2,05 pC. Stickstoff. (Die Bestimmung aus dem Platin gab 2,14 pC.) Wird die zuerst angeführte Menge Stickstoff in Goldsalz auf reines Aconitin berechnet, so ist sie gleich 3,31 pC.

- II. 0,2975 Aconitin gaben bei 27" 8'" und 9° C. 9 CC. Stickgas, entsprechend 3,59 pC. Stickstoff. Diese Zahlen geben in Procenten *) :

				gefunden		
				I.	II.	III.
60 Aeq.	Kohlenstoff	360	berechnet 67,54	67,81	68,34	67,75
47 "	Wasserstoff	47	8,81	8,82	8,90	8,64
1 "	Stickstoff	14	2,62	3,42	3,42	3,42
14 "	Sauerstoff	112	21,01	"	"	"
				533.		

*) Aufser obigen 3 Analysen machte ich noch zwei andere mit Aconitin aus der ersten Reinigung, während zu obigen ganz reines Aconitin diente. Jene zwei lieferten :

	I.	II.
C	64,83	66,95
H	8,14	8,59.

Von den Doppelverbindungen, die das Aconitin mit den löslichen Chlorverbindungen der schweren Metalle bildet, fand ich auch hier nur diejenige mit Goldchlorid zur Analyse geeignet, indem das Platinchlorid sich nicht in bestimmten Verhältnissen mit dem salzsauren Aconitin zu verbinden scheint.

Die Darstellung des Aconitingoldchlorids wurde in der Weise am besten gefunden, wie solche beim Atropin und Daturin angegeben ist, indessen kann dieses Doppelsalz nicht krystallinisch erhalten werden. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I. 0,3842 Aconitingoldchlorid 0,5668 Kohlensäure und 0,1954 Wasser.

II. 0,2751 gaben 0,4080 Kohlensäure und 0,1373 Wasser.

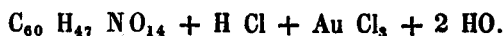
Ferner liefern:

0,2660 Aconitingoldchlorid 0,0587 Gold.

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse:

			gefunden	
		berechnet	I.	II.
60 Aeq. Kohlenstoff	360	40,44	40,23	40,42
50 „ Wasserstoff	50	5,61	5,64	5,54
1 „ Stickstoff	14	1,57	„	„
16 „ Sauerstoff	128	14,38	„	„
4 „ Chlor	141,8	15,93	„	„
1 „ Gold	196,6	22,08	22,06	22,06
	<u>890,4.</u>			

Demnach nimmt das Aconitingoldchlorid bei seiner Bildung 2 Atome Wasser auf und seine Formel ist:



Das Atom des Goldsalzes berechnet sich aus obiger Bestimmung zu 891,16 und dasjenige des Aconitins zu 533,66. Um die Menge von Salzsäure zu bestimmen, die sich mit Aconitin zu salzsaurem Aconitin verbindet, wurde während einiger Zeit, zuerst ein Strom trocknen salzsauren Gases bei 100° C. und alsdann getrocknete Luft über Aconitin geleitet. Es nahmen

hierbei 0,2970 des Alkaloids bei 100° C. 0,0460 salzsaures Gas auf, welches einer procentischen Menge von 13,41 Salzsäure entspricht. Nimmt man hierbei an, daß ein Aequivalent Aconitin zwei Aequivalente Salzsäure aufnimmt, so stimmen die gefundenen und berechneten Resultate ziemlich nahe überein, nämlich:

		100 Thle.	
		gefunden	berechnet aus $C_{80}H_{17}NO_{14} + 2HCl$
1 Aeq. Aconitin	533	86,59	87,16
2 " Salzsäure	72,92	13,41	12,84
1 " saures salzs. Aconitin	605,92	100,00	100,00.

Ueber das Apiin;

von Dr. von Planta und W. Wallace.

Die ersten Notizen über das Apiin wurden von Braconnot *) gegeben. Zu seiner Entdeckung wurde er bei dem Versuche geführt, ein flüchtiges Oel oder das Destillat der Petersilie zu erhalten, um solches für den Küchegebrauch dem frischen Kraute in einer Jahreszeit zu substituiren, wo jenes weniger leicht zu bekommen ist. Aufser dem Entdecker dieses, dem Pectin verwandten Pflanzenstoffs hat sich kein anderer Chemiker damit beschäftigt, so sehr auch seine merkwürdigen Eigenschaften eine nähere Beachtung verdienen. Wir haben diese Untersuchung auf die Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Professor Will ausgeführt.

Braconnot stellte das Apiin in der Weise dar, daß er eine hinlängliche Menge Petersilie mit Wasser kochte, durch

*) Annales de Chim. et de Phys. IX, 250.