

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie, welche sich auf den Nachweis einer grossen Anzahl meist stark wirkender Körper beziehen, hat G. Dragendorff¹⁾ veröffentlicht. Im Allgemeinen folgt der Nachweis dem bekannten Dragendorff'schen Gange²⁾. Bemerkenswerth ist, dass dabei das Ansäuern der dem Ausschüttel-Process zu unterwerfenden Mischungen stets mit verdünnter Schwefelsäure, das Alkalisieren stets mit Ammoniak zu erfolgen hat.

A. Die Ester des Guajakols, Naphtols, Kresols u.s.w.³⁾ sind in Organen, Körpertheilen etc., so lange sie unzersetzt sind, leicht nachzuweisen; sie werden, in saurer, wässriger Flüssigkeit gelöst oder vertheilt, schon durch Petroläther, noch leichter durch Benzol, aufgenommen. Unbequem ist die Schwerlöslichkeit der meisten hierher gehörigen Verbindungen in säurehaltigem Wasser. In solchen Fällen, in welchen man die betreffende Substanz möglichst vollständig gewinnen will, wird man daher zweckmässig verfahren, wie Verfasser es für die Untersuchung von Blut, Leber, Fäcalsubstanzen empfohlen hat, d. h. gleich nach dem Zerkleinern und Ansäuern durch verdünnte Schwefelsäure mit 4—5 Raumtheilen Alkohol mischen, 12—24 Stunden damit maceriren, dann filtriren und den Alkohol wieder durch Destillation entfernen. Der Destillationsrückstand ist vor dem Ausschütteln nicht nochmals zu filtriren. Ueber die einzelnen hierher gehörigen Substanzen ist Folgendes zu sagen:

Benzosol (Benzoylguajakol, Guajakolbenzoat) wird durch den Magensaft langsam in Guajakol und Benzoësäure zerlegt⁴⁾; leichter gelingt die Spaltung durch Alkalien, besonders in alkoholischer Lösung.

Nach einer Gabe von 2,5 g wurde bei einem Diabetiker durch v. Jaksch Medicinalvergiftung beobachtet, bei welcher grosse Mengen Sulfosäuren neben Hippursäure durch den Harn ausgeschieden wurden.

1) Archiv der Pharmacie **233**; vom Verfasser eingesandt.

2) „Ermittelung von Giften“ etc. 4. Aufl., S. 149—153.

3) Vergl. Melch. Leuzinger: Beiträge zum gerichtlich-chemischen Nachweis neuerer Arzneimittel, Inaugural-Dissertation. Dorpat 1894.

4) Nach Einführung von Benzosol per os kann schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde Guajakol im Harn und Speichel aufgefunden werden.

Letzterer kann noch die Reaction des Guajakols geben; er wirkt nach Jolles linksdrehend (Benzosol ist optisch inactiv).

Benzosol schmilzt bei 59° (Thoms), ist fast unlöslich in Wasser. Es löst sich leicht in warmem Alkohol, in Aether und Chloroform. Aus saurer wässriger Flüssigkeit wird es durch Petroläther ausgeschüttelt.

Wird Benzosol mit Schwefelsäure befeuchtet der Einwirkung von Acetondämpfen oder einer Mischung von Aceton- und Alkoholdämpfen ausgesetzt, so entsteht eine prachtvoll kirsch- bis purpurrothe Färbung, welche noch bei Anwendung von 1 mg Benzosol erkannt wird (Salol gibt nur Gelbfärbung). Die Mischung des Benzosols mit Schwefelsäure wird durch Eisenchloridlösung violett, grün und blau gestreift, sie wird nach Zugabe einer Spur Salpetersäure orange und grün, nach Zusatz von Kaliumnitrit grün, violett und gelb, von Amylnitrit in alkoholischer Lösung grün. Rohr- und Traubenzucker färben die Mischung mit Schwefelsäure hochroth. Fröhde's Reagens nimmt anfangs mit violetter, dann rother Färbung auf, später wird die Mischung grün (1 : 60 000). Vanadinschwefelsäure wird mit Benzosol grün, setzt man das Reagens zu einer Mischung von Benzosol mit Schwefelsäure, so entstehen violette, grüne und blaue Streifen (1 : 90 000).

Guajakolsalol (Guajakosalicylat) wird besonders im Darm und in Fäulnisgemengen in Guajakol und Salicylsäure gespalten. Auch durch alkoholische Kalilauge wird es in seine Componenten zerlegt. Es bildet farblose, nadelförmige Krystalle, geschmack- und geruchlos, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich; in Petroläther und Benzol geht es aus saurer Wassermischung leicht über. Es schmilzt bei 65° .

In alkoholischer Lösung wird es durch Eisenchlorid violett gefärbt, durch nicht zu viel Schwefelsäure hellroth. Gibt man zu dieser Schwefelsäure-Mischung Salpetersäure, so wird sie grün, dann violett und dann weinroth. Auch mit Alkohol verdünntes Amylnitrit macht die mit Schwefelsäure gemischte Alkohol-Lösung röthlich und später bleibend grün.

Mischt man gepulvertes Guajakolsalol mit Schwefelsäure, so bewirkt ein Zusatz von Kaliumnitrit grüne, blaue, dann roth werdende Streifen und allmählich wird die ganze Mischung weinroth (1 : 60 000). Acetondampf oder Alkohol-Aceton-Mischung machen das mit Schwefelsäure

durchfeuchtete Guajakolsalol hochroth (1 : 7 200); also auch hier wie beim Benzosol ein Unterschied von Salol. Vanadinschwefelsäure gibt beim Mischen mit gepulvertem Guajakolsalol grüne, dann blauschwarze Färbung, Fröhde's Reagens gibt anfangs violette Streifungen, die später einer smaragdgrünen Färbung weichen (1 : 80 000). Mengt man zur alkoholischen Lösung des Guajakolsalols Vanadinschwefelsäure, so tritt grüne, später bläuliche Färbung ein (1 : 180 000).

Styrakol (Cinnamylguajakol, Guajakolcinnamat) wird beim Durchgang durch den Körper, wenigstens theilweise, zersetzt; nach Anwendung von 0,5 g Styrakol konnte aus dem Harn reichlich Guajakol gewonnen werden. Styrakol geht bedeutend schwerer wie Benzosol und Guajakolsalol aus saurer wässriger Mischung in Petroläther über. Leicht und vollständig lässt es sich durch Benzol ausschütteln. In Wasser ist es sehr schwer löslich; seine farblosen, nadelförmigen Krystalle schmelzen bei 130°.

Schwefelsäure löst reines Styrakol mit gelber Farbe; diese Mischung wird auf Zusatz von Salpetersäure orange, mit Kaliumnitrit violett und grün gestreift. Auch mit Acetondampf, respective Aceton-Alkohol, wird sie violett gestreift. Ebenso bewirkt Styrakol in Vanadinschwefelsäure und Fröhde's Reagens violette und grüne Streifungen. Zur Unterscheidung von Benzosol und Guajakolsalol kann neben dem Verhalten gegen Petroläther namentlich dasjenige gegen warme Natronlauge und Permanganat benutzt werden. Der Geruch nach Bittermandelöl konnte mit 0,05 g Styrakol erlangt werden.

Alle drei bisher besprochenen Ester lassen im Körper grössere oder geringere Mengen von Guajakol als Zersetzungsproduct entstehen. Ueber den Nachweis desselben ist Folgendes zu bemerken: Das Guajakol des Handels ist verschieden rein. Das reinste, synthetisch erhaltene, Präparat bildet farblose Krystalle, daneben kommt ein zwar als »absolut rein« bezeichnetes Guajakol vor, das aber flüssig ist und in der That oft an 50 % fremde Substanzen (Kreosole etc.) enthält. Je nachdem das eine oder andere Präparat bei Anfertigung von Estern verwendet wurde, muss das im Körper entstehende Guajakol gleichfalls in einem Falle rein, im andern mit Kreosol etc. verunreinigt erhalten werden. Da nun beide Producte in ihren Eigenschaften verschieden sind, mögen diese hier neben einander aufgeführt werden. Zunächst sei nur noch bemerkt, dass beide Handelssorten aus saurer wässriger Lösung durch Petroläther ausgeschüttelt werden.

| | Kryst. Guajakol. | Flüssiges Guajakol. |
|--|--|--|
| Schwefelsäure | löst farblos | löst anfangs blass purpurfarben oder gelb |
| Schwefelsäure + wenig Salpetersäure | löst roth, beim Erhitzen braun | löst tiefbraun, dann rothbraun (bei mehr Salpetersäure orange) |
| Schwefelsäure + eine Spur Kalium- nitrit | geben violette und grüne Streifungen | wie das krystallisirte |
| Schwefelsäure + Eisenchlorid | geben grüne, blaue, violette Streifen | ebenso |
| Schwefelsäure (140) + selensaures Kali (1) | lösen grün (Styrakol gelb) | lösen schmutzig grün- braun, dann violett |
| Vanadinschwefelsäure | gibt blaue, grüne und violette Strei- fungen | löst olivengrün |
| Fröhde's Reagens | gibt anfangs grüne und violette Streifungen, dann blau-grüne Mischung | anfangs violette und grüne Zonen, dann schön violette Färbung |
| Eisenchlorid (in alkohol. Lösung des Guajakols angewendet) | färbt bei Spuren von Eisenchlorid blau und smaragdgrün, bei mehr gleich schön grün (Thoms) | wie das krystallisirte |
| Wenig Salzsäure und Kaliumpermanganat (in Wasserlösung des Guajakols) | färbt kirschroth, dann bräunlich (Thoms) | färben gleich bräunlich. |

In Wasserlösung wird Guajakol durch Eisenchlorid gleichfalls grün. Die Lösung zeigt eine Absorption in Roth und Orange von $654-610\mu$, eine schwache Beschattung bei 595μ und geringe Absorption in Violett und Indigo bis 450μ .

Alphol (Salicylsäure- α -Naphtylester) scheint im Körper zum Theil zu α -Naphtol resp. der Sulfosäure desselben umgesetzt zu werden, von denen ersteres stärker antiseptisch und weniger giftig wie β -Naphtol sein soll. Alphol ist farblos, krystallinisch, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Es kann aus sauren wässrigen Mischungen mit Petroläther ausgeschüttelt werden; aus Harn- und Blutmischungen liess es sich nach dem Dragendorff'schen Untersuchungsverfahren leicht abscheiden.

Schwefelsäure löst Alphol mit gelber Farbe (1:60000). Salpetersäure oder Salpeter machen diese Lösung blau, dann sofort grün (bei sehr

kleinen Mengen — 1:120 000 — gleich grün). Später wird die grüne Mischung von einem rothen Hof umgeben und geht endlich in braun über. Auch mit Kaliumnitrit erhält man in ähnlicher Weise schöne Grünfärbung (1:120 000). Diese Reaction kann auch umgekehrt zum Nachweis von Salpetersäure und salpetriger Säure benutzt werden und ist dann fast noch einmal so empfindlich, als die Brucinreaction. Im Spectrum der Mischung mit Schwefelsäure und Salpetersäure oder salpetriger Säure sieht man Absorption von Violett bis Grün (500 μ) und ein Band in Roth (680—650 μ).

In der Mischung des Alphols mit Schwefelsäure tritt nach Zusatz von Furfurolwasser (2 Tropfen Furfurol auf 1 cc Wasser) Purpur-Violett-färbung ein. Das Spectrum zeigt dabei einen Streifen im Gelbgrün (570—540 μ , oder bei grösserer Concentration 570—500; dann ein Dunkelheitsmaximum von 560—540 μ). Setzt man zu der Mischung mit Schwefelsäure Rohrzucker, so sieht man schön kirschrothe Färbung ¹⁾, verfolgt man den Eintritt derselben mittelst des Spectroskopes, so zeigt sich anfangs in Gelborange ein Band (590—565 μ), nach 1 bis 2 Minuten ein zweiter schwächerer Streifen in Gelb (550—535 μ), der sich später mit ersterem vereinigt (600—530 μ). Gibt man zu der Zuckermischung Ammoniak, so wird sie blau und die Spectral-Streifen schwinden. Eisenchlorid macht die Mischung des Alphols mit Schwefelsäure smaragdgrün, dann oliven- und hellgrün, Acetondampf färbt sie gelb. Erhitzt man Alphenol mit Schwefelsäure und Jodoform, so sieht man die Mischung in grün fluoresciren. Fröhde's Reagens färbt sich mit Alphenol grün (1:80 000). Das Spectrum der Mischung gleicht dem derjenigen mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Vanadinschwefelsäure wird durch Alphenol grün, dann olivengrün und nach Zusatz von wenig Wasser rothbraun. Schwefelsäure (2 cc) + uransaures Ammon (0,1 g) werden durch Alphenol grün, beim Erwärmen graubraun.

Die alkoholische Lösung von Alphenol wird mit verdünnter Lösung von Eisenchlorid violett (1:2000), mit alkoholischer Natronlauge und Chloroform färbt sie sich erst beim Erwärmen blau.

Betol (Salicylsäure- β -Naphtylester, Naphtalol, Salinaphtol) wird durch den Pankreas aber auch durch Fermente der Dünndarm- und oberen Dickdarmschleimhaut in seine Componenten zerlegt. Im Harn findet man nach innerlichem Gebrauch von Betol Salicyl- und Salicylsäure

1) Traubenzucker und Laktose machen violett.

neben Naphtylschwefelsäure, welch' letztere durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Naphtol und Schwefelsäure zerfällt. Betol bildet gleichfalls farblose Krystalle, die selbst in heissem Wasser schwer löslich sind, die aber von warmem Alkohol, von Aether und Benzol leicht gelöst werden und sich durch Petroläther aus saurer wässriger Mischung ausschütteln lassen. Die Isolirung nach Dragendorff's Methode aus Harn, Blut etc. macht keine Schwierigkeiten. Für den Nachweis sind namentlich folgende Reactionen zu beachten:

Reine Schwefelsäure löst gelb, diese Mischung wird mit wenig Salpetersäure olivengrün (Salol nicht).

Nach Flückiger färbt sich eine Mischung von 2 cc Schwefelsäure mit 0,2 g Betol und 0,1 g Chloralhydrat beim Schütteln braunroth. Diese Reaction lässt sich nach Leuzinger dadurch verbessern, dass man erst Betol in Schwefelsäure löst und dann einen Krystall von Chloralhydrat zusetzt; die Mischung wird nach einander orange, dann rothviolett und roth mit grüner Fluorescenz (1:1500). Im Spectrum der Orange-Mischung findet sich ein Streifen im Grün (520—490 μ , der auch nach dem Uebergang in violett und roth bleibt). Bromalhydrat färbt ziegelroth, dann violett. Furfurolwasser erzeugt in der Mischung von Betol mit Schwefelsäure rosa, dann rothe, roth-violette, endlich schöne Violettfärbung (1:12 000). Rohrzucker macht die Mischung roth und violett und auch hier zeigt sich im Spectrum der Streifen im Grün (520—490 μ). Laktose gibt die Violettfärbung (Traubenzucker schmutzig-violette, später grüne). Eisenchlorid macht die Mischung mit Schwefelsäure violett, dann rothbraun (im Spectrum nur ein Schatten im Blau (500—490 μ). Natriumnitrit färbt sie, wie schon Flückiger sah, rothbraun und beim Erwärmen violett. Macht man erst die Mischung mit Schwefelsäure warm (Grünfärbung) und mischt zur wieder erkalteten Flüssigkeit Nitrit, so sieht man blutrothe Färbung und allmählich verschieden gefärbte — rosa, gelbe — Ringe. Erwärmt man die Mischung mit Schwefelsäure mit einer Spur Jodoform, so wird die später erkaltete Flüssigkeit grün. Vanadinschwefelsäure, zur Schwefelsäure-Mischung des Betols gesetzt, verursacht grüne, blaue, auch violette Streifen (0,00005 g).

Nach dem Kochen von Betol mit concentrirter Kalilauge färbt Chloroform schön blau. In alkoholischer Lösung gibt Betol mit Eisenchlorid violette Färbung.

Benzonaphtol (Benzoësäure- β -Naphtolester) zerfällt im Darne in seine Componenten, von denen die Benzoësäure als Hippursäure durch

den Harn ausgeschieden wird. Behauptet wird, dass das Naphtol im Darm verbleibe, was wohl nur für einen Theil desselben gelten kann, da andere Naphtylester nach der Spaltung im Darm Naphtylschwefelsäure in den Harn liefern. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt Benzonaphtol in Kaliumbenzoat und β -Naphtol. Benzonaphtol bildet farblose Krystalle, deren Löslichkeitsverhältnisse denen des Betols gleichen. Wie dieses kann es aus saurer wässriger Flüssigkeit durch Petroläther ausgeschüttelt werden.

Von Schwefelsäure wird Benzonaphtol gelb, beim Erwärmen violett gelöst, wobei Fluorescenz in Grün beobachtet wird. In der Mischung mit Schwefelsäure bewirken Salpeter oder Salpetersäure schwarzbraune, Kaliumnitrit violette, später in Roth und Blau übergehende Färbung. Eisenchlorid macht sie violett, dann roth (1:30 000). Zusatz von Ammoniummolybdat blauviolett, roth, dann grün und blau (1:60 000). Auch Fröhde's Reagens färbt die Lösung in Schwefelsäure violett (1:20 000), Vanadinschwefelsäure macht dieselbe violett, dann roth, später blau (1:30 000). Chloralhydrat färbt die Lösung in Schwefelsäure grünlich, dann orange (1:60 000), Bromalhydrat gleich orange.

Gibt man zu der Schwefelsäuremischung Furfurolwasser, so tritt Purpur-, später Violett färbung ein (1:1000). Rohrzucker macht die Mischung mit Schwefelsäure rothviolett, Traubenzucker violett, später blau. Gibt man zu der Mischung mit Schwefelsäure eine 20procentige, alkoholische Acetonlösung, so tritt Gelbfärbung ein. Benzonaphtol gibt, erst nachdem es mit alkoholischer Natronlauge erhitzt wurde, mit Chloroform Blaufärbung (β -Naphtol¹⁾), auch ohne dass erhitzt wurde.

β -Naphtolcarbonat (Kohlensäure-, -Naphtylester) wird im Darm in Kohlensäure und Naphtol zerlegt. β -Naphtolcarbonat bildet glänzende Krystallblättchen, bei 176° schmelzend, in Wasser schwer, in heissem Alkohol leichter löslich; von Petroläther wird es schwer, leicht aber von Benzol aus saurer wässriger Mischung aufgenommen. Mittelst Benzols kann es bei Bearbeitung nach Dragendorff's Methode aus Harn, Blut etc. isolirt werden.

Nach dem Lösen in Schwefelsäure färben Salpeter oder Salpetersäure gelb, Kaliumnitrit violett (nach Wasserzusatz braunroth), Vanadin-

¹⁾ Freies β -Naphtol erkennt man auch an der kirschrothen Färbung, welche eine mit dem gleichen Volumen Salpetersäure versetzte Alkohollösung mit Quecksilberniträt annimmt.

schwefelsäure ¹⁾ hellviolett, bald rothbraun, Fröhde's Reagens ²⁾ violett, dann schwarzblau (nach Wasserzusatz grün), Chloralhydrat schmutzig gelbbraun mit grüner Fluorescenz, Jodoform (nochmals erhitzen) grün, gleichfalls mit starker Fluorescenz in Grün, Furfurolwasser rosaroth, Rohrzucker (gelinde erwärmen) grün; Traubenzucker veranlasst carmoisin-rothe und grüne Streifungen, dann olivengrüne Mischung und nach neuem Erhitzen smaragdgrüne Färbung, Laktose braune, beim Erwärmen olivengrüne Färbung.

Erwärmt man mit alkoholischer Natronlauge, so zeigt sich Fluorescenz im Blau, gibt man dann nach Verdünnen mit Wasser Chloroform hinzu, so tritt mitunter eine grünblaue Färbung ein. Will man die intensive Blaufärbung mit Chloroform haben, wie sie β -Naphtol geben soll, so muss man das Naphtolcarbonat mit starker Kalilauge kochen, nach dem Abkühlen Chloroform zusetzen und nun nochmals etwas erwärmen.

Da die zuletzt besprochenen Ester im Körper unter Abscheidung von Naphtol zersetzt werden, so wird es mitunter nicht möglich sein, erstere selbst nachzuweisen ³⁾, sondern man wird das Naphtol, respective (im Harn) Naphtolschwefelsäure oder Naphtolglykuronsäure, aufsuchen müssen. Letztere werden durch Kochen des betreffenden Harnes mit Salzsäure zerlegt und es kann dann das Naphtol durch Aether oder Petroläther ausgeschüttelt werden. Zur Unterscheidung des α - und β -Naphtols kann man folgende Reactionen verwenden:

α -Naphtol färbt sich in circa 15procentiger alkoholischer Lösung nach Zusatz von etwas Rohrzucker mit 2 Vol. Schwefelsäure tief violett, es gibt mit einem Tropfen einer Mischung aus 1 Theil Kaliumdichromat, 10 Theilen Wasser und 1 Theil concentrirter Salpetersäure schwarzen Niederschlag (Aymonier), es wird in Lösung mit verdünnter Natronlauge (0,04 Naphtol, 0,5 cc Normalnatron, 1—2 cc Wasser) durch Zusatz einer Mischung aus 0,05 g Sulfanilsäure, gelöst in 5 cc Normalnatron, sowie 0,02 g Natriumnitrit, gelöst in 5 cc Normalschwefelsäure, dunkelblutroth und nach Zugabe von mehr verdünnter Schwefelsäure braun (Richardson). Endlich soll α -Naphtol nach Flückiger, wenn

¹⁾ Die hier und in vielen Fällen besser tropfenweise zur Mischung mit Schwefelsäure zugesetzt wird.

²⁾ Ebenso.

³⁾ Namentlich wenn sie bereits den Magen, in dem sie unzersetzt bleiben, passiert haben.

0,2 g des Naphthols mit 0,2 g Quecksilberchlorid, 0,1 g Salpetersäure und 10 cc Wasser bei 100° zusammengeschüttelt werden, nur geringe Mengen eines scharlachrothen Absatzes liefern.

β -Naphthol theilt die Reaction mit Zucker und Schwefelsäure, Kaliumdichromat und Salpetersäure nicht, es gibt bei der Probe Richardson's nur eine röthlichgelbe Färbung, die aber auch nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure bleibt; bei der Flückiger'schen Reaction gibt es reichliche Mengen eines amorphen rothbraunen Absatzes. Es liefert endlich bei schwachem Erwärmen mit starker Kalilauge und Chloroform oder Chloralhydrat die bekannte Blaufärbung, auf welche Lustgarten zuerst aufmerksam machte (0,016 g).

Kresolsalole. Alle drei Kresolsalole sind farblos, krystallinisch, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter löslich. Durch Petroläther können sie aus saurer wässriger Mischung leicht ausgeschüttelt werden. Alle drei werden durch Kochen mit Natronlauge in Salicylsäure und das entsprechende Kresol zerlegt; auch im Darne erfahren sie eine analoge Spaltung. Orthokresolsalol schmilzt bei 35°, Metakresolsalol bei 73—74°, Parakresolsalol bei 39°. Beim stärkeren Erhitzen ihrer Lösungen in Petroläther sollen die Ortho- und Paraverbindung, die auch beim Verdunsten leicht etwas Lösungsmittel zurückhalten und flüssig bleiben, theilweise zersetzt werden. Alle drei Kresolsalole werden in Alkohollösung durch wenig Eisenchlorid violett gefärbt (1:10000); Zusatz von Salzsäure hebt die Färbung auf.

Metakresalol soll nach dem Schmelzen und Zersetzen mit Natronlauge beim Erwärmen mit Ammoniak und Einwirkung von Bromdampf Grün- und Blaufärbung zeigen. Das in Schwefelsäure gelöste Metakresol wird durch Kaliumnitrit orange, braun und grün gefärbt. Im Spectrum sieht man einen Streifen im Orange von 650—620 μ . Fröhde's Reagens soll das Metakresol mit blauer, später grüner, zuletzt blauschwarzer Farbe lösen. In der grün gewordenen Mischung sah v. Bunge ein Spectralband im Orange (640—600 μ) und eine Endabsorption etwa bis 500 μ . Auch nach Zusatz von Vanadinschwefelsäure zur Lösung in Schwefelsäure tritt blaue, grüne, endlich grünbraune Färbung ein (im Spectroskop Absorption im Roth von 700—650 μ und bedeutende Verdunkelung am violetten Ende).

Parakresalol wird nach dem Vertheilen in Schwefelsäure durch Salpetersäure rothbraun, dann kirschroth, durch Salpeter gelb, durch Kaliumnitrit rothbraun, dann grün, durch Kaliumdichromat grün, durch

Furfurolwasser orange, durch Vanadinschwefelsäure grün, dann blau und rothviolett (1:50 000), durch Fröhde's Reagens blau, dann violett, zuletzt rothbraun (1:6000) gefärbt. Bei diesen Reactionen sieht man folgende Spectra. Bei Schwefelsäure und Salpetersäure erst nach Eintritt der Grünfärbung einen Streifen im Roth von 700—660 μ und Absorption von Violett etc. bis 480, bei Vanadinschwefelsäure, erst nachdem die kirschrothe Färbung eingetreten, Band im Grün von 530—490 μ , mit Fröhde's Reagens anfangs einen ähnlichen Streifen, später einen zweiten im Orange von 650—600 μ , dann Verdunkelung des ganzen Spectrums, namentlich vom Violett aus, mit Furfurol Streifen im Grün von 490—475 μ , nicht charakteristisch, da auch Furfurol mit Schwefelsäure allein ein ähnliches Band gibt.

Orthokresalol, in Schwefelsäure gelöst, gibt mit Salpetersäure hellgelbe, dann schön grüne und endlich orange Färbung, mit Kaliumnitrit rothbraune, dann smaragdgrüne, weiter blaue, später rosa oder violett gerandete Färbung, mit Fröhde's Reagens wird obige Mischung violett gestreift, dann blaugrün, endlich smaragdgrün, mit Vanadinschwefelsäure olivengrün, auch mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat orange und olivengrün. Furfurolwasser macht in der Schwefelsäuremischung orange und hellviolett. Nur die Mischung mit Kaliumnitrit gibt ein charakteristisches Spectrum — Band im Roth von 700—650 μ . Bei Untersuchung des aus Harn- und Blutmischungen isolirten Orthokresalols sind diese Farbenreactionen durch Beimengungen etwas gestört.

Benzoparakresol (Benzoësäure-p-Kresylester) bildet farblose Krystalle, die bei 70—71° schmelzen, in Wasser sehr schwer löslich, in heissem Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich sind und aus saurer wässriger Mischung durch Petroläther und Benzol isolirt werden können.

In Mischung mit Schwefelsäure wird Benzoparakresol durch Salpetersäure oder Salpeter orange (1:1000), durch Kaliumnitrit dunkelrothbraun, später kirschroth gefärbt (1:6000), durch Ammoniummolybdat grün, blau und violett gestreift, später längere Zeit gleichmässig blau. Auch Fröhde's Reagens färbt sich mit Benzoparakresol intensiv blau, dann grün und zuletzt braun (1:30 000), während Vanadinschwefelsäure rosaviolette, schnell in rothbraun übergehende Färbung erzeugt.

Methylsalol (Parakresotinsäure - Phenylester) bildet farblose Nadeln, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Chloroform. Auch dieser Ester kann durch Petrol-

äther aus sauren Wassermischungen gewonnen werden. Er lässt sich nach Dragendorff's Methode gut isoliren.

In Mischung mit Schwefelsäure wird Methylsalol durch Salpetersäure orange gefärbt (1:5000), durch Zusatz von wenig Kaliumnitrit rothbraun, dann smaragdgrün, später dunkelblau mit rosa und ziegelrother Umrandung, endlich tritt violette und blutrothe Färbung hervor, die durch Zusatz von etwas Wasser schneller erlangt werden kann (1:3000). Gibt man zu der Mischung mit Schwefelsäure eine Spur Ammoniummolybdat, so erhält man schön himmelblaue Färbung (1:12000). Fröhde's Reagens löst mit blauer Farbe, schnell in olivengrün übergehend (1:60 000). Vanadinschwefelsäure färbt die Mischung mit Schwefelsäure violett, dann olivengrün (1:100 000), selensaures Kali (1:140) macht sie gelb, später schön grün, selenige Säure aber macht die Mischung mit Schwefelsäure violett und (beim Erhitzen) rothbraun. Ammoniumsulfuranat¹⁾ löst mit grünblauer Farbe. In Alkohollösung wird Methylsalol durch wenig Eisenchlorid violett gefärbt (1:4000).

Salacetol (Acetosalicylsäureester) wird nach innerlichem Gebrauch im Darne zerlegt und die dabei abgespaltene Salicylsäure kann im Harn nachgewiesen werden. Auch durch Einwirkung verdünnter Alkalilösungen wird es in Salicylsäure und Acetonalkohol zerlegt.

Salacetol krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 71° schmelzen, auch in heissem Wasser schwer löslich, in heissem Alkohol, Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff aber leicht löslich sind. Durch Petroläther kann es aus sauren wässrigen Mischungen gut ausgeschüttelt werden.

In Schwefelsäure gelöst, wird Salacetol durch Kaliumnitrit carmoisinroth gefärbt (1:4000), mit Ammoniummolybdat schön lasurblau. Fröhde's Reagens löst violett, später röthlich werdend (1:6000), Vanadinschwefelsäure smaragdgrün (1:100 000), Schwefelsäure und Kaliumdichromat braun, dann grün, Ammoniumsulfuranat rosa, beim Erwärmen violett. Resorcin färbt in Lösung mit Schwefelsäure orange (1:15000). In Alkohollösung wird Salacetol durch Eisenchlorid violett (1:30000); Salzsäure entfärbt die Mischung. Salacetol reducirt nach dem Lösen in verdünnter Natronlauge Fehling'sches Reagens.

¹⁾ Vergl. beim Alphen S. 247.

B. Amidische Verbindungen.

Salophen (Acetylparamidophenolsalicylsäureester, Salicylacetylparamidophenol) wird zwar im Körper durch Pankreasferment in Salicylsäure und Acetylparamidophenol gespalten, dessen Componenten dann im Harn nachweisbar sind, geht jedoch theilweise auch unzersetzt durch die Haut und verlässt mit dem Schweiss den Körper. Salophen bildet farblose neutrale Krystallblättchen, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Petroläther wird es nicht, leicht aber durch Benzol, aus saurer wässriger Mischung ausgeschüttelt. Es schmilzt bei 187—188°.

Salophen wird schon in der Kälte von Alkalilauge aufgelöst; kocht man es mit Natronlauge ¹⁾, so färbt sich diese anfangs blau, dann gelbroth. Schüttelt man diese erkaltete Lösung mit Luft, so wird sie wieder dunkelblau, versetzt man sie mit Jodjodkalium, Bromwasser oder Chlorkalklösung, so färbt sie sich grün (1:330) oder bei wenig Chlorkalk (kalt bereitete Lösung in Natron) violett.

In alkoholischer Lösung des Salophens bewirkt Eisenchlorid Violett-färbung (1:15 000), dagegen Salophen (in wenig Alkohol gelöst) in wässriger Lösung von Eisenchlorid gelbe Färbung.

Kocht man Salophen mit Salzsäure, so entsteht nach dem Erkalten durch wenig Phenol und frisch filtrirte Chlorkalklösung rothe, nach Zusatz von Ammoniak blaue Färbung (Indophenol).

Kocht man Salophen mit wenig Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure, so bemerkt man den Geruch nach Essigäther.

Salophen löst sich in Schwefelsäure farblos, beim Erwärmen rothbraun. Gibt man zur wieder erkalteten Lösung Bromwasser, so scheiden sich Krystalle aus. Kaliumdichromat macht grün. Mischt man Schwefelsäure mit wenig Kaliumchlorat und setzt Salophen hinzu, so sieht man Braunfärbung und grüne Streifungen in der Mischung.

Salocoll (Phenocollsalicylat) ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leicht löslich; es krystallisirt aus letzterer Lösung in Prismen und Nadeln. Sehr beachtenswerth ist es, dass Salocoll in Wasserlösung auch durch verdünnte Säuren schon zersetzt wird zu Salicylsäure und Phenocoll. Man wird also im Körper — und zwar schon im Mageninhalt — das Präparat meistens nicht mehr unzersetzt antreffen, sondern sich mit dem Nachweis seiner Componenten begnügen

¹⁾ Auch beim Kochen mit Barytwasser tritt Blaufärbung ein.

müssen. Von diesen wird Salicylsäure bekanntlich aus saurer, wässriger Mischung durch Petroläther oder besser durch Benzol ausgeschüttelt, während Phenocoll erst aus den ammoniakalisch gemachten Flüssigkeiten durch Petroläther, reichlicher durch Benzol, zu gewinnen ist. Nur wenn der Mageninhalt sehr wenig freie Säure enthielte, könnte sich in ihm Salocoll unzersetzt finden. Dann sollte man bei der Vorbereitung für Ausschüttelungen jeden Zusatz von Schwefelsäure vermeiden. Nach der Vorbereitung mit Alkohol etc. würde man Salocoll durch Petroläther nicht ausschütteln können. In Benzol, und leichter noch in Chloroform, geht es aus neutraler, wässriger Lösung über.

Salocoll gibt in alkoholischer und wässriger Lösung die Salicylsäurereaction mit Eisenchlorid (1 : 80 000), aber mit Kupfersulfat keine Grünfärbung. Mit Bromwasser gibt die wässrige Solution des Salocolls weissen Niederschlag; das Filtrat von demselben wird mit Ammoniak braun unter Abscheidung nadelförmiger Krystalle. Nach Zusatz von Phenol wird die wässrige Lösung des Salocolls mit Kaliumhypochlorit blau oder violett (später grün). Mit dem Hypochlorit allein wird die Lösung des Salocolls roth (mit Ueberschuss des ersteren farblos und dann mit Ammoniak orange).

Die Mischung des Salocolls mit Schwefelsäure färbt sich mit Salpeter roth, dann orange und gelbgrün, mit Kaliumnitrit roth, mit Ammoniummolybdat orange, grün und blau.

Verreibt man Salocoll mit Fröhde's Reagens, so färbt sich dieses orange (auch mit Phenocoll allein — Salicylsäure würde dunkelviolet und später blau machen). In der anfangs orangen Mischung bilden sich dann nach circa 1 Stunde grüne und blaue Ringe und zuletzt wird die ganze Mischung schön grün.

Vanadinschwefelsäure gibt mit der Mischung des Salocolls mit Schwefelsäure rothe, gelbe, grüne und blaue Färbung.

Tolysal (Tolypyrinsalicylat) bildet farblose Krystalle, bei 101 bis 102° schmelzend, in Wasser wenig, in Alkohol und in Essigäther leicht löslich. Durch Petroläther kann es nicht, wohl aber durch Benzol ausgeschüttelt werden. Jedoch auch hier hat man zu bemerken, dass Tolysal durch verdünnte Säuren zu Tolypyrinsulfat und Salicylsäure zersetzt wird — wenn es auch nicht so leicht und vollständig wie das Salocoll in seine Componenten zerfällt. Es ist demnach möglich, dass bei Untersuchung eines Mageninhaltes das Tolysal zum Theil noch unzersetzt wieder isolirt wird; daneben wird man aber doch auch schon Tolypyrin

und Salicylsäure antreffen und diese werden in anderen Organen allein oder doch vorzugsweise erkannt werden. Jedenfalls empfiehlt es sich auch hier, bei der Abscheidung aus Körpertheilen die beim Salocoll angegebenen Modificationen des Vorbereitungsverfahrens eintreten zu lassen. Tolysal wird am besten durch Benzol aus wenig saurer Mischung ausgeschüttelt; Tolypyrin wird erst aus ammoniakalisch gemachter Lösung durch Benzol, Salicylsäure, wie schon gesagt, aus saurer Mischung durch Petroläther oder besser Benzol isolirt.

Eisenchlorid bewirkt in wässriger und alkoholischer Lösung des Tolysals violette Färbung¹⁾, die auf Zusatz von Schwefelsäure schwindet (1:30000). Tolypyrin selbst wird durch Eisenchlorid roth. Jodjodkalium gibt rothgelben Niederschlag, löslich beim Erwärmen und in Ammoniak. Kaliumquecksilberjodid, Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und Tannin fällen gelbweisse oder weisse Niederschläge. Erhitzt man mit 25 procentiger Salpetersäure, so tritt weinrothe, nach Zusatz von Ammoniak gelbe Färbung ein (ebenso bei Antipyrin und Tolypyrin). Im Spectrum sieht man bei allen drei Absorptionen im Grün von 580—490 μ . Erwärmt man mit concentrirter Salpetersäure auf dem Uhrgläschen, so ist die Färbung blutroth (1:3000) und nach dem Verdampfen blau (Antipyrin gelb). Der Rückstand wird durch Ammoniak gelb, durch Natron braunroth.

Salpetrige Säure (2—3 Tropfen starke Salpetersäure mit wenig Arsentrioxyd, oder Kaliumnitrit + Essigsäure) färbt sich mit Tolysal grün (1:2000) und nach Zusatz von mehr rauchender Säure blutroth unter Abscheidung einer purpurfarbenen, in Chloroform löslichen Masse (Antipyrin und Tolypyrin ebenso). Spectroskopirt man die grüne Mischung, so sieht man beim Antipyrin, Tolypyrin und Orthotolypyrin in geringer Concentration nur eine Verdunkelung im Violett etc. bis 429 μ , bei stärkerer einen intensiven Streifen im Orange von 650 bis 580 μ . In Mischung mit Schwefelsäure bewirkt Kaliumnitrit orange Färbung (1:2000), die durch Ammoniak noch verdunkelt wird (ebenso Antipyrin und Tolypyrin). Vanadinschwefelsäure färbt sich mit Tolysal olivengrün (1:60000), ohne dass ein charakteristisches Spectrum beobachtet würde. Auch mit Fröhde's Reagens und Furfurolschwefelsäure wurden keine charakteristischen Spectra erhalten.

Agathin (Salicylaldehyd-Methylphenylhydrazin) ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether, Benzol ziemlich leicht löslich. Seine farblosen

¹⁾ Bei dieser Reaction der Salicylsäure wird ein charakteristisches Spectrum nicht beobachtet.

Krystalle schmelzen bei 74° . Durch Kochen mit Salzsäure wird es zersetzt. Durch Petroläther wird es aus saurer wässriger Flüssigkeit leicht ausgeschüttelt und aus Harn, Blut etc. kann es nach Dragendorff's Methode ausgeschieden werden.

Schwefelsäure löst Agathin mit rothgelber Farbe, Zusatz einer Spur Salpetersäure macht blau und dann grün (1:20 000, kein charakteristisches Spectrum). Wasserstoffsuperoxyd (1:240 000), Natriumsuperoxyd (1:500 000), Fröhde's Reagens (1:60 000), Vanadinschwefelsäure (1:150 000), Kaliumbichromat (1:400 000) und Kaliumnitrit (1:60 000) färben alle die Mischung mit Schwefelsäure violett und überall zeigt das Spectroskop ein Band im Grün von $550-510 \mu$. Gibt man zur Mischung mit Schwefelsäure Resorcin oder Pyrogallol, so tritt schöne Orangefärbung ein, ebenso mit Brenzcatechin und Orcin, bei welchen beiden letzteren später eine mehr rothe Färbung beobachtet wurde. In allen jenen Orange-Mischungen sieht man ein ähnliches Band wie bei den früher erwähnten violetten, nur scheint dasselbe (die Ränder sind sehr verwaschen) etwas mehr nach Blau gerückt. Gibt man Agathin zu einer Lösung von Orcin oder Phloroglucin in Salzsäure, so entsteht bei ersterem, namentlich beim Erwärmen, Rothfärbung (1:20 000, bei letzterem Orangefärbung. Thymol bewirkt in der Schwefelsäurelösung des Agathins purpurrothe Färbungen (bis 1:300 000), während Ammoniumsulfuranat (1 g Ammoniumuranat in 20 cc Schwefelsäure) Agathin zu blutrother, beim Erwärmen grün gestreifter Lösung aufnimmt.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **H. Bayerlein**.

Versuche über das Atomgewicht des Kobalts hat H. Thiele¹⁾, angeregt durch die Arbeiten von Krüss und Schmidt²⁾, sowie von Remmler³⁾, welche auf ein dem bisher reinsten Nickel und Kobalt beigemengtes Element hinzudeuten schienen, unternommen.

Zum Zwecke der Controle der Remmler'schen Resultate hat Thiele 3 kg Kobaltchlorür (Gehe) mit Kalilauge in 22 Fractionen

¹⁾ Die Atomgewichtsbestimmung des Kobalts. Ing.-Diss. Basel 1895.

²⁾ Diese Zeitschrift **28**, 340 und **32**, 378.

³⁾ Dasselbst **32**, 273.