

(beziehungsweise colloidalen) Eisenhydrat unlösliches Eisenoxydhydrat gebildet, welches von dem Cyanalkali nicht mehr in Ferrocyansalz übergeführt wird.

5. Erst nach Abscheidung des unlöslichen Eisenoxydhydrates kann das frei gewordene Cyanalkali weitere Veränderung durch Hydrolyse erfahren. Beide Vorgänge bedingen einen zuweilen erheblichen Verlust an Ferricyansalz.

6. Alkalische Ferrocyansalzlösungen werden durch Wärme wenig, durch Licht dagegen nur dann zerlegt, wenn zu ihnen sauerstoffhaltige Luft Zutritt hat.

7. Die Anwendung alkalisch gemachter Lösungen der Ferricyansalze als ein, infolge fortdauernd möglicher Regenerierung, permanent zu benützendes Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger hat nur bei Temperaturen unter 60° C. und in vor Licht geschützten Gefäßen stattzufinden. Unter diesen Bedingungen ist z. B. die alkalische Lösung des Ferricyankaliums unzersetzt haltbar.

8. Die Regenerierung gebrauchter Oxydationsbäder erfolgt zweckmäßig mittels aufgeschlossenen Calciumplumbats unter Einleiten von Kohlensäure oder kohlensäurehaltigen Gasen.

---

## Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Strassburg.

### Ueber die Einwirkung des Morphins, sowie des Acetanilids auf Mischungen von Ferrisalz und Kaliumferricyanid.

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 11. IV. 1896.)

Im Jahre 1894 wurden in einer Sitzung der pharmazeutischen Sektion der deutschen Naturforscherversammlung in Wien die Ergebnisse einer auf die obenstehende Frage bezüglichen Untersuchung in gedrängter Form mitgeteilt. Das praktische Interesse, welches die Reaktionen des Morphins sowie das analoge Verhalten gewisser anderer Substanzen sowohl auf pharmazeutischem, als auf forensisch-chemischem Gebiete beanspruchen müssen, mag es recht-

fertigen, wenn an diesem Orte die erwähnten Mitteilungen, welche seither durch eine Reihe nachträglicher Versuche ergänzt worden sind, in etwas erweiterter Gestalt zur Kenntnis gebracht werden. Es dürfte dazu umsomehr Grund vorliegen, als die chemische Reaktion, um die es sich hauptsächlich handelt, in der Fachliteratur noch keineswegs eine übereinstimmende Betrachtung und Darlegung aufzuweisen hat.

### I. Morphin.

Aus den seit Entdeckung des Morphins erschienenen Abhandlungen und pharmazeutischen oder chemischen Handbüchern ist das charakteristische Reduktionsvermögen dieser Pflanzenbase zu so allgemeiner Kenntnis gelangt, daß diese Eigenschaft des wichtigsten Opium-Alkaloides hier besonderer Besprechung nicht mehr bedarf. Es genügt, daran zu erinnern, daß die reduzierenden Wirkungen des Morphins bei einer Reihe von sogen. spezifischen Reaktionen desselben die Hauptrolle spielen, und daß überdies eine Anzahl von Reduktionserscheinungen, welche auch von zahlreichen anderen Stoffen verursacht werden, — wie z. B. die Reduktion der Jodsäure, der Permanganate, der Silbersalze etc. —, behufs Identifizierung jenes Alkaloides mit benützt werden. Mit diesen Fällen, welche bei dem Morphin-Nachweise in Frage kommen, ist jedoch das Register der reduzierenden Wirkungen dieser Pflanzenbase keineswegs erschöpft, da im Laufe der Zeit zahlreiche anderweitige Reduktionswirkungen bekannt geworden sind, welche, wie z. B. die bleichende Wirkung auf gewisse blaufärbte Eisen-Cyanverbindungen, das Verhalten zu Ozon und „Ozoniden“ u. A. m. weit mehr theoretisches, als praktisches Interesse besitzen und deshalb an dieser Stelle unerörtert bleiben dürfen.

Unter den auf dem spezifischen Reduktionsvermögen des Morphins beruhenden Reaktionen sind jedenfalls, — wenn auch als Identitätsreaktionen durchaus nicht an erster Stelle stehend — sowohl für die gerichtliche Chemie wie auch für die pharmazeutische Praxis u. A. von speziellerem Interesse:

I. Das Verhalten des M. (Morphins) zu gelöstem neutralem Ferrichlorid. Diese, schon frühe für den Morphin-Nachweis empfohlene Reaktion besteht bekanntlich in dem Auftreten einer mehr

oder weniger intensiven, jedoch wenig stabilen indigblauen Färbung, welche unter gleichzeitiger Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz zu Stande kommt. Diese letztere Veränderung läßt sich in sehr auffälliger Weise, sei es nach spontaner Entbläuung der Flüssigkeit, sei es nach genügend starker Verdünnung durch Zusatz von rotem Blutlaugensalz nachweisen, wie denn auch die auf solche Weise ergänzte und verschärfte Identitätsreaktion s. Z. von einzelnen Pharmakopoeen (so z. B. von Ph. helv. II) aufgenommen worden ist.

II. Das Verhalten des M. zu Gemengen von Ferrisalz (Ferri-chlorid) und Kaliumferricyanid in verdünnter wässriger Lösung, wobei der bekannte, bald als „Berlinerblau“, bald als „Turnbull's Blau“ bezeichnete blaue Niederschlag oder bei Einwirkung sehr kleiner Alkaloidmengen eine blaue bzw. grünlichblaue Färbung entsteht.

Diese in gemischten Lösungen von Eisenchlorid und Ferri-cyankalium bei Kontakt mit Morphin und Morphinsalzen eintretende Erscheinung ist nicht allein von Wichtigkeit für die Konstatierung der Abwesenheit oder Gegenwart des M. in andern officinellen Alkaloiden (s. u. A. die Vorschriften einzelner Pharmakopoeen bei der Prüfung von Chinin-Salzen), sondern es kommt derselben auch bei toxikologisch-chemischen Untersuchungen immerhin noch einige Bedeutung zu, wenn auch mit Recht die Probe mehr als eine Kontrollreaktion, denn als eine eigentliche, spezielle Identitätsreaktion betrachtet wird. Als allgemein bekannt dürfen in pharmazeutischen Kreisen die mehrfachen Mitteilungen und Diskussionen über den Wert der genannten Reaktion vorausgesetzt werden, bei welchen insbesondere auf eine eventuelle Verwechslung des M. mit Ptomatinen, Glycosiden etc. hingewiesen wurde, — eine Gefahr, die um so weniger übersehen werden darf, als der s. Z. behufs Unterscheidung des M. von Ptomatinen vorgeschlagene Zusatz von Chromsäure zu dem Reaktionsgemisch sich keineswegs als eine durchweg zuverlässige Maßregel erwiesen hat.

Der eben besprochenen, oben unter II angeführten Reaktion geschieht in der Litteratur vielfache Erwähnung; doch kann hier nicht der Ort sein, den Angaben der verschiedenen Autoren im Einzelnen nachzugehen und sämtliche Beobachtungen zusammenzustellen.

Aus der Vergleichung der in den Fachschriften zerstreuten Mitteilungen ergibt sich von selbst die Wünschbarkeit einer etwas näheren Kenntnis des Charakters der besagten Reaktion und vor allem der Natur des dabei auftretenden Reaktionsproduktes, d. h. des blauen, meist in feiner Suspension bleibenden Niederschlages.

Hinsichtlich des letzteren Punktes finden sich in der früheren Litteratur zwei Hauptauffassungen vor, welche nach den neueren Beobachtungen beide als zu einseitig zu betrachten sind. Einerseits wird nämlich angenommen, daß eine Reduktion des Ferrisalzes durch das M. als die Hauptwirkung anzusehen sei, und daß das gebildete Ferrosalz durch das gleichzeitig vorhandene Kaliumferricyanid in die unter dem Namen „Turnbull's Blau“ bekannte Verbindung übergeführt werden.

Diese Annahme ist u. A. in den vor einigen Jahren von J. L. Armitage<sup>1)</sup> publizierten Angaben vertreten; dieser Autor bespricht die Wirkung des M. auf Eisenchloridlösung und erwähnt, daß in verdünnten Lösungen, welche weniger als etwa  $\frac{1}{2000}$  M. enthalten, durch genanntes Salz keine Färbung (mehr bewirkt werde, daß aber auch unter diesen Umständen noch Reduktion des Eisenchlorides stattfindet und letztere durch eine Kombination der Reaktion mit der Anwendung von Kaliumferricyanid sichtbar gemacht werden könne. Auch bei Verdünnungen von 1:100,000 soll in diesem Fall durch Bildung von Turnbull's Blau noch ein deutlicher Nachweis des M. möglich sein.

Im Gegensatze zu dieser Erklärung steht nun die andere Auffassung, nach welcher die Reduktion des roten Blutlaugensalzes durch das Alkaloid als Hauptmoment der Reaktion anzusehen und als weiterer zweiter Vorgang die Einwirkung des gebildeten Kaliumferrocyanids auf das Ferrisalz anzunehmen ist. In diesem Falle muß der gebildete blaue Niederschlag selbstverständlich „Berlinerblau“ darstellen, d. h. mit dem Reaktionsprodukte von Ferrocyanalkalium und Ferrisalzen übereinstimmen.

Diese Betrachtungsweise wird namentlich auch unterstützt durch die Beobachtungen, welche in neuerer Zeit O. Hesse<sup>2)</sup> über die

<sup>1)</sup> Delicate test for morphine Pharm. Journ. and Trans. III. 18, 761.

<sup>2)</sup> Note on Morphine; Pharm. Journ. and Trans. III. 18, 801. (1888).

in Frage stehende M.-Reaktion mitgeteilt hat. In dieser Notiz, welche eine Kritik der Versuche von Armitage enthält, wird konstatiert, daß Morphin in verdünnter Lösung zuerst keine Reduktion von Ferrisalz bewirkt, obwohl auch dann ein nachträglicher Zusatz von Kaliumferricyanid sogleich Blaufärbung in Folge Bildung eines blauen Niederschlags erzeugt, welche Reaktion, wie sich später ergeben wird, nicht sowohl auf eine Reduktion von Ferrisalz unter prädisponierender Wirkung des roten Blutlaugensalzes, als vielmehr auf eine sehr rasch eintretende Reduktion des letzteren zurückzuführen ist. Sehr auffallend ist nach Hesse die Energie, mit der die direkte Reduktion des Kaliumferricyanids durch reines Morphinhydrat vor sich geht; es entsteht dabei Oxymorphin und zugleich nimmt die Flüssigkeit durch Auftreten freier Ferrocyanwasserstoffsäure saure Reaktion an. Es erfolgt sodann die Bildung von Morphin- und Oxymorphinferrocyanid, welche bei Zusatz von Ferri-chlorid zur Abscheidung von Berlinerblau Anlaß geben. Nach der Ansicht des genannten Autors haben wir es daher bei der bekannten Morphinreaktion nicht mit der Einwirkung von Kaliumferricyanid auf erst gebildetes Ferrochlorid, sondern hauptsächlich mit der Einwirkung der entstandenen Ferrocyanverbindung des Oxymorphins (und Morphins) auf Ferri-chlorid zu thun. Die nachstehenden Mitteilungen werden zeigen, daß der eben angedeutete Vorgang nicht ausschließlich stattfindet, daß vielmehr beide Reaktionen, die Reduktion des Ferrisalzes sowie diejenige des Kaliumferricyanids, nebeneinander hergehen, jedoch mit unbestreitbarem erheblichem Vorwiegen der von O. Hesse angenommenen Wirkung.

Seit geraumer Zeit war ich durch Beobachtungen über die in Frage stehende Reaktion zu der Ueberzeugung von der Richtigkeit einzelner Angaben der Litteratur<sup>1)</sup> gelangt, wonach durch simultanes Eintreffen zweier Reduktionserscheinungen und ihrer Folgewirkungen sowohl Turnbull's Blau (s. o. Armitage), als auch Berlinerblau (s. o. Hesse) gebildet wird und somit der jeweiligen entstehende blaue Niederschlag als ein Gemenge der beiden genannten Cyanverbindungen

---

<sup>1)</sup> s. u. a. F. A. Flückiger, pharm. Chemie (1888) II, p. 490.

des Eisens anzusehen wäre. Es mußten sich bei solcher Betrachtung sogleich die Fragen aufdrängen: 1. In welchem Maßstabe finden beide Vorgänge statt, falls überhaupt zwei verschiedene Wirkungen nachweisbar sind? und 2. welcher Vorgang ist der vorwiegende? Keine dieser Fragen läßt sich auf Grund unserer Kenntnis des Verhaltens des M. gegen Ferrichlorid einerseits und gegen Kaliumferricyanid andererseits a priori entscheiden; denn nicht allein macht sich bei dem Zusammentreffen von M. mit einem Gemisch der erwähnten beiden Eisenverbindungen ein erheblicher Einfluß sog. prädisponierender Verwandtschaft geltend, sondern es komplizieren sich die Verhältnisse auch noch durch die Einwirkung diverser weiterer Faktoren, wie der neutralen oder sauren Reaktion der Flüssigkeit, der Verdünnung, der Temperatur u. s. w. Der Wunsch, über das Wesen jener Reaktion wenigstens in einigen Hauptpunkten etwas größere Klarheit zu schaffen, gab schon vor Jahren zunächst Anlaß zu einer Reihe von Versuchen, welche 1888/89 von Herrn Apotheker H. Rordorf (im Laboratorium der pharm. Abt. d. eidg. Polyt. in Zürich) mit Morphin ausgeführt und in der Zwischenzeit durch weitere eigene Erfahrungen über Verhalten des M. und des Acetanilides ergänzt worden sind. Anlässlich der Mitteilung dieser Beobachtungen möge die Bemerkung vorausgeschickt werden, daß zur Vermeidung eines Mißverhältnisses zwischen dem in dieser Fachschrift beanspruchten Raume und der Bedeutung des Gegenstandes die Mehrzahl der erhaltenen Resultate ohne eingehendere Besprechung der einschlägigen Versuche erfolgen soll, so daß der Aufsatz mehr als eine resumierende Darlegung der die Hauptfrage beleuchtenden Ergebnisse, denn als eine detaillierte Beschreibung relativ zahlreicher, einzelner Arbeiten angesehen sein will.

In erster Linie ist darauf hinzuweisen, daß es schon in der bisherigen Litteratur nicht an Angaben über die mehr oder weniger intensive reduzierende Wirkung nicht allein verschiedener anorganischer und organischer Substanzen, sondern auch speziell des Morphins auf Kaliumferricyanid fehlt. Zu den frühesten hierauf bezüglichen Mitteilungen gehören die Abhandlungen von C. F. Schönbein „Ueber das Kaliumeisencyanid“<sup>1)</sup>, aus denen hervorgeht, daß dieses

---

<sup>1)</sup> Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 30, 129 (1843).

Salz durch eine grössere Zahl von Metallen, zu welche auch Edelmetalle wie Gold und Platin zu zählen sind, sowie durch andere anorganische Körper, wie z. B. Kupferoxydul und Phosphor zu Kaliumferrocyanid reduziert wird; von organischen Materien wurden durch den genannten Chemiker namentlich Aether und Alkohol, gewisse organische Säuren, wie Harnsäure, sodann Kreosot und Morphin als Reduktionsmittel des Kaliumferricyanids erkannt, wie denn bemerkenswerter Weise schon hier nebenbei der bläuenden Wirkung verschiedener Substanzen auf Mischungen von rotem Blutlaugensalz und Ferrinitrat Erwähnung geschieht.

Sehr viel neueren Datums ist andererseits die Erkenntnis, daß sich M. nicht allein durch Permanganate, durch Silbernitrit und durch Kupferoxyd-Ammoniak, sondern auch durch Kaliumferricyanid <sup>5)</sup> in Oxymorphin bezw. Oxydimorphin überführen läßt. Die Leichtigkeit, mit welcher dieser Oxydationsvorgang auf Kosten des Cyanids erfolgt, hat bekanntlich zu einer Darstellungsmethode des Oxydimorphins mittelst des genannten Salzes Anlaß gegeben.

Es schien behufs richtiger Beurteilung der Einwirkung des M. auf das Gemenge von Kaliumferricyanid und Ferriehlorid (welche Mischung in dieser Mitteilung der Kürze halber als „M. Reagens“ bezeichnet werden mag) nicht ohne Interesse zu sein, wenigstens in approximativer Weise die Quantität von rotem Blutlaugensalz zu bestimmen, welche bei Einwirkung von reinem M. auf gleiche Gewichtsteile dieses Salzes (in mäßig verdünnter Lösung und bei Temperatur von 15—20°) reduziert wird. Verschiedene hierauf gerichtete Versuche haben ergeben, daß 100 Teile Morphin unter diesen Umständen annähernd 25 Teile Kaliumferricyanid zu Ferrocyanid reduzieren. Dieses Resultat wurde, nach jeweiliger Abtrennung des in der Flüssigkeit eventuell ungelöst gebliebenen M., entweder durch jodometrische Bestimmung des in der Lösung noch vorhandenen Kaliumferricyanids erhalten, oder aber durch Titration des gebildeten Ferrocyanides mittels einer Quecksilberchloridlösung von bekanntem Gehalt, durch deren Fällung nur das Ferrocyanid, nicht aber das Ferricyanid angezeigt wird. Beide Methoden sind mit einigen, durch die hier obwaltenden Bedingungen gegebenen Fehlerquellen behaftet

---

<sup>5)</sup> s. Polstorff, Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 86; s. auch Flückiger, pharm. Chemie (1888) II, 496.

und konnten deshalb nur annähernde, nicht absolut genaue Werte liefern; das zweitgenannte Verfahren ergab stets etwas niedrigere Zahlen, als die erstere Methode, bei welcher in Betracht zu ziehen war, daß das aus dem Jodsalze durch das Ferricyanid abgeschiedene Jod teilweise durch das in der Flüssigkeit vorhandene M. in Form einer Molekular-Verbindung fixiert wird, welche auf die Thiosulfatlösung weniger energisch reagiert, als das freie Halogen.

In analoger Weise wurde sodann die Menge von Eisenchlorid eruiert, welche unter ähnlichen Verdünnungsverhältnissen bei Kontakt mit gleichen Gewichtsmengen M. zu Eisenchlortür reduziert wird. Auch hier geschah die Bestimmung des unverändert bleibenden Ferrichlorids auf jodometrischem Wege, und es zeigte sich, daß 100 T. reines M. approximativ 28—30 T. Ferrichlorid ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) zu reduzieren vermögen.

Wenn nun auch die beiden erwähnten Reaktionen in quantitativer Beziehung eine gewisse Uebereinstimmung zeigen, so treten andererseits dabei einige Unterschiede zu Tage, welche erheblich genug sind, um hier erwähnt zu werden. Wird reines freies Morphin, in feinstpulverisierter Form mit etwas Wasser angerieben, in die Lösungen von Kaliumferricyanid oder von Ferrichlorid gebracht, so ist das Verhalten in beiden Fällen insofern verschieden, als im ersteren nur ein sehr beschränkter Teil des M. in Lösung geht und bei gewissen Konzentrationen der Flüssigkeit überdies eine schwer lösliche Verbindung des Blutlaugensalzes mit M. sich abscheidet, während dagegen bei Einführung des M. in die Eisenchloridlösung die letztere sich ähnlich wie bei Eintragung frischgefallten Ferrihydrates verhält, sodaß das M. unter gleichzeitiger Bildung von etwas Eisenoxychlorid in Lösung geht. Dies ist selbst dann zu beobachten, wenn die Ferrichloridlösung, wie bei diesen Versuchen, aus sublimiertem Eisensalze bereitet und frei von überschüssiger Säure ist. Sehr auffällig ist überdies die Differenz in der Intensität der reduzierenden Wirkung des M., je nachdem dasselbe mit neutralen oder mit angesäuerten Lösungen von Ferricyankalium, sowie von Eisenchlorid zusammengebracht wird. Es zeigte sich, daß M. in Kontakt mit neutralen Lösungen der beiden genannten Salze, bei Einwirkungen von gleicher Zeitdauer und in gleichen Mengenverhältnissen, merklich stärker reduzierend auf das Ferrisalz als



auf Kaliumferricyanid wirkt. Dafs dieser Unterschied nicht etwa ausschliesslich darauf beruht, dafs das M. in der neutralen Ferrichloridlösung relativ bald in Lösung geht (s. o.), dagegen in derjenigen des roten Blutlaugensalzes grolsenteils fein suspendiert bleibt, geht schon aus der Beobachtung hervor, dafs das M., wenn dasselbe nicht als gefälltes M.-Hydrat, sondern als Acetat, Hydrochlorat oder Sulfat in die Eisenchloridlösung gebracht wird, bei gleichen Mengenverhältnissen ein schwächeres Reduktionsvermögen aufweist.

Wird M. mit angesäuerten Ferrichloridlösungen in Kontakt gebracht, so ist die reduzierende Wirkung — *ceteris paribus* — eine bedeutend schwächere, als sie bei Einwirkung des M. auf neutrales Ferrisalz oder neutrales Kaliumferricyanid beobachtet wird. Endlich ist umgekehrt bei Eintragung von M. in angesäuerte Lösungen von Kaliumferricyanid eine bedeutend stärkere Reduktionswirkung zu konstatieren, als solche beim Zusammenbringen von M. mit neutralen Lösungen von rotem Blutlaugensalz oder selbst mit neutraler Eisenchloridlösung eintritt.

Nicht ohne Einflufs auf den Gang und die Intensität der erwähnten Reduktionsvorgänge scheint auch eine stärkere Verdünnung der Ferrichloridlösung zu sein, sowie andauernde Erwärmung auf 80—100° während der Reaktion, — in beiden Fällen wohl infolge von Dissoziationsvorgängen in der Ferrisalzlösung. Nach Abschluß bereits begonnener Studien über diese Erscheinungen wird über dieselben bei späterer Gelegenheit zu berichten sein.

An die vorstehenden Versuche über die reduzierenden Wirkungen des M. auf Ferrisalz und auf Kaliumferricyanid schlossen sich nunmehr Beobachtungen über das Verhalten des Alkaloides auf Gemische der beiden genannten Salze an, wobei die Mehrzahl der Reaktionen in der Art vorgenommen wurde, dafs auf Mischungen gleicher Gewichtsmengen oder aber äquivalenter Gewichtsmengen beider Salze (in passenden Verdünnungen) eine der Quantität des einen oder andern Salzes annähernd entsprechende Gewichtsmenge M. einwirkte. Hierbei traten die längst bekannten Erscheinungen ein und die sich bildenden blaugefärbten Verbindungen schieden sich entweder relativ rasch als Niederschlag ab oder blieben längere Zeit in der blaugefärbten Flüssigkeit fein suspendiert, wobei er-

fahrungsgemäß die Gegenwart freier Säure die Abtrennung der blauen Niederschläge begünstigt. In allen Fällen zeigten die (durch gehärtete Doppelfilter) abfiltrierten Lösungen neben vermindertem Gehalte an Ferrichlorid noch einen kleinen Gehalt an Kaliumferricyanid, ein Beweis, daß neben den Anteilen dieses Salzes, welche durch M. reduziert werden und hernach auf Ferrisalz reagieren, sowie denjenigen, welche durch die Einwirkung gebildeten Ferrosalzes eliminiert werden, stets noch gewisse Mengen sich der Reaktion entziehen.

Die nähere Untersuchung der Natur der Niederschläge, welche unter den erwähnten Umständen erhalten werden, hat gezeigt, daß dieselben sich regelmäßig als Gemenge von „Berlinerblau“ und von „Turnbull's Blau“ erweisen, wenn auch selbstverständlich das Verhältnis, in welchem diese beiden blauen Niederschläge gebildet werden, kein konstantes sein kann, sondern von mehreren Versuchsbedingungen abhängen wird, welche bei Anstellung der Morphinreaktion in der Praxis verschiedentlich variieren können. Der Nachweis von Berlinerblau und Turnbull's Blau in den genannten Niederschlägen, welche jeweilen nach ihrer Abtrennung aus der Flüssigkeit zunächst durch Auswaschen mit verdünnter Säure von anhängendem Morphin und andern Bestandteilen der Lösungen sorgfältig befreit wurden, setzte selbstredend die Annahme voraus, daß die fraglichen beiden Verbindungen als verschieden zu betrachten sind und daß zwischen den Produkten der Einwirkung gelben Blutlaugensalzes auf Ferrisalze und andererseits der Einwirkung roten Blutlaugensalzes auf Ferrosalze gewisse Unterschiede bestehen. Solche Unterschiede sind bekanntlich gerade in neuerer Zeit öfters in Abrede gestellt worden, und in der That läßt sich nicht leugnen, daß ein sehr analog erscheinendes Verhalten der beiden blauen Verbindungen bei gewissen Zersetzungen auf die Identität derselben hinzudeuten scheint, wenn dabei einzelne leicht übersehbare sekundäre Reaktionen außer Acht gelassen werden. Dahin gehört beispielsweise die längst beobachtete Erscheinung, daß Kaliumferricyanid oxydierend auf Eisenoxydulhydrat einzuwirken vermag, so daß bei Zerlegung von Turnbull's Blau mittels Alkalien unter gewissen Bedingungen eine Ueberführung des nascierenden Ferrohydrates durch das gleichzeitig gebildete Kaliumferricyanid erfolgen und infolge

Reduktion des letzteren in den Reaktionsprodukten sich Kaliumferrocyanid neben Ferrihydrat vorfinden kann. Letztere beiden Verbindungen sind aber bisher stets als die charakteristischen Zersetzungsprodukte des Berlinerblaus bei Kontakt mit Alkalien betrachtet worden.

Schon vor Jahren wurde von mir in einer ausführlicheren Mitteilung über oxydierende Eigenschaften gewisser metallischer Cyanverbindungen<sup>1)</sup> gezeigt, daß Berlinerblau und Turnbells-Blau ein verschiedenes Verhalten zu Guajakharzlösung zeigen und daß andererseits Ferrocyan kupfer und Ferricyan kupfer sich durch die Wirkung auf Jodkalium- oder Jodkadmium-Stärkelösung unterscheiden. Während nämlich das aus Ferrisalzen durch gelbes Blutlaugensalz gefällte „Berlinerblau“ nach Analogie der Ferrisalze auf Guajak tinktur bläuend bezw. oxydierend wirkt, verhält sich das aus Ferrosalzen und rotem Blutlaugensalz entstehende „Turnbull's-Blau“ diesem Reagens gegenüber indifferent, vorausgesetzt, daß demselben kein Kaliumferricyanid, welches Guajakharz zu bläuen vermag, anhängt.<sup>2)</sup> In gleicher Weise wie Berlinerblau, aber mit noch größerer Intensität wirken die aus Kupferoxydsalzen durch die beiden Blutlaugensalze gefällten Verbindungen auf Guajakharzlösung ein; das Ferrocyan kupfer differiert aber seinerseits von dem Ferricyan kupfer darin, daß ersteres die Jodsalzstärkelösung nicht zersetzt, während das letztere schon in kleinsten Mengen eine starke Bläuung des genannten Reagens bewirkt.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen konnte die gleichzeitige Gegenwart von Berlinerblau und Turnbull's-Blau in dem bei der M. Reaktion gebildeten blaufärbten Produkte durch folgende Erscheinungen dargethan werden:

1. Zeigte der blaue Niederschlag deutlich bläuende Wirkung auf Guajaklösung, womit die Anwesenheit von Berlinerblau konsta-

<sup>1)</sup> S. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1869, No. 2, 3, 4 und Wittstein's V. J. Schr. f. prakt. Pharm. 1869, Heft 2.

<sup>2)</sup> Nach Schönbein wird umgekehrt durch Kaliumferrocyanid das Guajakblau (Guajakonsäure-Ozonid) infolge Reduktion entfärbt. Eine neuere Beobachtung zeigt mir, daß diese Erscheinung nur mit festem Salze bezw. ganz frischer Lösung hervorgerufen werden kann, da ältere Lösungen stets (durch spontane Oxydation!) etwas Kaliumferricyanid enthalten und in diesem Zustande Guajakblau nicht entfärben, sondern im Gegenteil Guajakharzlösung zu bläuen vermögen.

tiert war; es soll jedoch hier beigelegt werden, daß sich diese Art des Nachweises von Berlinerblau in der Niederschlagsmischung deshalb als weniger brauchbar und wertvoll erweist, weil die Färbungen des sog. Guajakblaus und der blaugefärbten Cyaneisenverbindungen eine gewisse Aehnlichkeit zeigen und überdies die Filter meist nicht geringe Durchlässigkeit für die letztgenannten feinsuspendierten Niederschläge aufweisen, so daß eine richtige Beurteilung der Reaktion mit etwas komplizierteren Verhältnissen zu rechnen hat. 2. Wenn die Zerlegung der blauen Niederschläge mit reinen Alkalien in einem Apparate vorgenommen wird, der die Einführung eines indifferenten Gases und damit den Ausschluß oxydierender Wirkungen atmosphärischen Sauerstoffes gestattet, so resultiert stets eine Lösung, welche nach der Neutralisation ebenso durch Ferrisalze, wie durch Ferrosalze blau gefällt wird, somit aus Berlinerblau entstandenes Ferrocyankalium, wie auch aus Turnbull's-Blau gebildetes Ferricyanalkalium enthält. 3. Wird die Zersetzung der blauen Produkte unter den soeben angeführten Bedingungen vorgenommen, so liefert die alkalische Lösung nach ihrer Neutralisation bei Zusatz von Kupfersalz (z. B. Cuprisulfat) einen gemischten Niederschlag, welcher neben guajakbläuendem Kupferferrocyanid auch guajakbläuendes Kupferferricyanid führt, welches letzteres überdies eine stark bläuende Wirkung auf Jodsaltzstärkelösung ausübt. Das vorhandene Ferrocyanokupfer entspricht annähernd dem im blauen Produkte der M. Reaktion vorhandenen Berlinerblau, das Ferricyanokupfer dagegen dem beigemengten Turnbull's-Blau. Bezüglich des quantitativen Verhältnisses der beiden blauen Verbindungen in dem gemischten Produkte stellte es sich heraus, daß in allen Fällen, in denen nach Maßgabe des früher gesagten verfahren wurde, in dem Gemenge das Berlinerblau prädominierte, das Turnbull's-Blau dagegen in bedeutend geringeren Mengen vorhanden war; es mußte daraus der Schluß gezogen werden, daß bei der in angedeuteter Weise vorgenommenen M. Reaktion, d. h. bei Einwirkung reinen M. auf gemischte Lösungen ungefähr gleicher Mengen von rotem Blutlaugensalz und Ferrisalz die Reduktionswirkung des M. sich durchaus vorwiegend dem Kaliumferricyanid gegenüber geltend macht. Weitere Versuchsreihen zeigten im Uebrigen, daß der besagte Reduktionsprozeß, im Vergleiche mit der reduzierenden Wirkung des M. auf

das Ferrisalz, um so mehr vorwiegt, 1. je verdünnter die verwendeten Salzlösungen sind, 2. je ausgeprägter die saure Reaktion der Flüssigkeit ist, welche durch vorheriges Ansäuern der Reaktionsmischung hervorgerufen wird, und 3. je höher die Reaktionstemperatur ansteigt.

In ähnlicher Weise, wie für die getrennte Einwirkung des M., einerseits auf Ferrichlorid und andererseits auf Kaliumferricyanid, wurde im weiteren eine wenigstens annähernde Schätzung der Mengen der beiden genannten Eisenverbindungen versucht, welche bei Einwirkung des M. auf gemischte Lösungen derselben dem reduzierenden Einflusse des Alkaloids unterliegen. Das Verfahren, welches wegen etwelcher Komplikation der Versuchsbedingungen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben konnte, sondern lediglich eine Orientierung über einen Kardinalpunkt bezweckte, bestand darin, daß 1. die bei der M.-Reaktion auftretenden blaugefärbten Produkte in der schon oben angedeuteten Weise unter Luftabschluß beziehungsweise in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit reinen Alkalien zerlegt und sodann das hierbei resultierende Ferrohydrat und Ferrihydrat quantitativ bestimmt wurde, 2. die bei dieser Zerlegung erhaltene, von den Eisenoxyden getrennte alkalische Lösung nach der Neutralisation und nachherigem Ansäuern mit Kupfersulfat gefällt und endlich das sich abscheidende Gemenge von Kupferferro- und ferricyanid in seiner Wirkung auf Jodkaliumstärkelösung (s. o.) mit bestimmt zusammengesetzten Mischungen der beiden Kupferverbindungen kolorimetrisch verglichen wurde, in ähnlicher Art, wie dies behufs approximativer Bestimmungen bei Einwirkung von Ozon oder von salpetriger Säure auf Jodkaliumstärke zuweilen zu geschehen pflegt.

Die Ergebnisse der zu erwähntem Zwecke ausgeführten Versuchsreihen gehen dahin, daß 100 Teile Morphin in einem Gemenge von je gleich viel (100 Teile) gelösten Ferrichlorids und gelösten Kaliumferricyanids zum wenigsten 2—2,5 Teile Ferrichlorid und im Maximum 65 Teile Kaliumferricyanid reduzieren.

Wenn nun auch bei diesen Zahlen gewisse durch Variationen einzelner Versuchsbedingungen bewirkte Schwankungen unvermeidlich und erklärlich sind, so ergibt sich aus denselben immerhin die nicht uninteressante Thatsache, daß bei unserer Morphin-Reaktion, im Vergleiche mit der separaten Einwirkung des Morphins entweder

auf Eisenchlorid oder auf rotes Blutlaugensalz, gleichzeitig eine wesentliche Verstärkung der Reduktionswirkung des Alkaloides und eine bedeutende Verschiebung dieser Wirkung im Sinne der weit vorwiegenden Reduktion des Kaliumferricyanides stattfindet, mit anderen Worten, daß dabei das blaue Reaktionsprodukt in der Hauptsache aus wirklichem „Berliner Blau“ besteht. Wir würden demnach hier, um gewisse Auffassungen und Begriffe der älteren theoretischen Chemie in Ehren zu halten, einen bemerkenswerten Fall „prädisponierender Verwandtschaftswirkung“ vor uns haben.

Zum Schlusse dieser Angaben über die Morphin-Reaktion möge, besonders im Hinblick auf gewisse immer noch ungenügend gewürdigte Unterschiede zwischen anorganischen Ferrisalzen und manchen organischen Ferrisalzen, bemerkt werden, daß keinerlei deutlich nachweisbare reduzierende Wirkung des Morphins auf Lösungen des löslichen, colloidalen Ferrihydrates, sowie auf Ferriacetatlösung zu konstatieren ist, ebenso wenig wie auf Gemenge der letztgenannten Ferriverbindungen mit Kaliumferricyanid. Dieses negative Verhalten, welches später auch für das Acetanilid zu erwähnen sein wird, steht ohne Zweifel in Beziehung zu der bekannten Indifferenz von „Ferrum dialysatum solutum“, „Ferrum aceticum solutum“ und gewissen anderen organischen Eisenoxydsalzen gegen Ferrocyankalium und gegen Rhodansalze, Erscheinungen, welche von der modernen physikalischen Chemie längst in Betracht gezogen und mittels der Dissoziationsverhältnisse und der Jonen-Theorie erklärt worden sind.

## II. Acetanilid.

Die Versuche über Wirkungen des Acetanilides auf die bei vorstehend besprochener Morphin-Reaktion beteiligten Eisenverbindungen wurden durch Beobachtungen über gewisse alkaloidartige Reaktionen des Acetanilids angeregt, die ich vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> niedergelegt habe und aus welchen sich bezüglich des Verhaltens zu Oxydationsmitteln, u. A. auch zu Kaliumferricyanid, verschiedene Analogien mit Strychnin und Morphin ergeben hatten, ohne daß jedoch Verwechslungen der beiden genannten Pflanzenbasen mit Acetanilid ohne Weiteres zu befürchten wären. Es war jedoch aus dem angedeuteten Grunde nicht uner-

<sup>1)</sup> S. Arch. Pharm. 1894. 249.

wünscht, das als Medikament nicht unwichtige Acetanilid oder „Antifebrin“ hinsichtlich seiner Wirkung auf das Gemisch von Ferrisalz und Kaliumferricyanid, wie auch auf diese beiden Verbindungen im Einzelnen kennen zu lernen.

Das Hauptergebnis der hierauf gerichteten Versuche, deren experimentelle Einzelheiten in vielen Punkten mit denjenigen der M.-Versuche übereinstimmten, läßt sich zunächst dahin formulieren, daß erstens das Acetanilid ein Gemenge von Ferrisalz- und Kaliumferricyanidlösung in augenfälligster Weise bläut und daß zweitens diese Verbindung sowohl Ferrisalze, als auch rotes Blutlaugensalz für sich allein zu reduzieren vermag. Bei eingehender Beobachtung zeigen sich jedoch sogleich einzelne auffallende Unterschiede, je nachdem die betreffenden Reaktionen in neutralen oder in stark angesäuerten Mischungen vor sich gehen und je nachdem das Acetanilid mit Lösungen von mittlerer oder höherer Temperatur zusammengebracht wird. Es soll deshalb im folgenden das Verhalten des Acetanilids unter verschiedenen Bedingungen in den Hauptpunkten mitgeteilt werden.

I. Wenn gleiche Mengen feinst pulverisierten Acetanilids und Kaliumferricyanids mit dem 30—50 fachen Wasser bei 15° und unter Einhaltung neutraler Reaktion der Mischung in Kontakt gebracht sind und die Flüssigkeit wiederholt geschüttelt wird, so ist nach ungefähr 30 Minuten eine schwache Reduktion des erwähnten Salzes bemerkbar, welche jedoch nach 12—24 stündigem Stehen der Mischung nur unerheblich vermehrt scheint.

Wird Acetanilid in genau gleicher Weise mit Ferrichlorid versetzt und die Lösung wie oben behandelt, so läßt sich auch in diesem Falle nach Ablauf von ca. 30 Minuten eine relativ schwache Reduktion des Ferrisalzes konstatieren, welche nach 12—24 Stunden nicht merklich gesteigert erscheint; jedoch ist hier die Reduktionswirkung des Acetanilids eine nachweisbar intensivere als bei der Reaktion auf Kaliumferricyanid.

Wesentlich anders gestaltet sich die Reaktion, wenn behufs simultaner Wirkung auf die beiden Eisenverbindungen gleiche Quantitäten Acetanilid, Eisenchlorid und Ferricyankalium mit der 50 fachen Wassermenge in Berührung gebracht werden, ohne daß in den übrigen Versuchsbedingungen eine Aenderung eintritt. In diesem

Falle erfolgt die Reduktion rasch und intensiv genug, um schon nach einer halben Stunde eine grünblaue Färbung der anfangs gelben Lösung zu bewirken, und nach 12—24 stündigem Stehen ist eine starke Ausscheidung blauen Niederschlages eingetreten. Wird der letztere (mittels alkalischer Behandlung, Abscheidung und Prüfung der Eisenoxyde und Fällung des neutralisierten Filtrats mit Kupfersalz etc.) weiter untersucht, so erweist sich derselbe als vorwiegend aus „Turnbull's Blau“ bestehend, woraus zu folgern ist, daß unter besagten Umständen die Hauptwirkung des Acetanilids in einer Reduktion des Ferrisalzes besteht.

II. Wird Acetanilid auf stark angesäuerte Lösungen der mehrfach genannten Salze (bezw. bei Anwesenheit größerer Mengen von Schwefelsäure oder anderen Mineralsäuren) einwirken gelassen, so ist, unter sonst gleichen Bedingungen, ein nicht unerheblicher Unterschied in den beiden Reduktionswirkungen gegenüber der Reaktion in neutraler Lösung zu beobachten. Die Reduktionswirkung auf Kaliumferricyanid ist eine merklich stärkere, als bei Kontakt von Acetanilid auf Eisenchlorid in säurefreier Lösung bei 15° und andererseits ist die reduzierende Wirkung auf Ferrichlorid in diesem Falle eine merklich schwächere, als diejenige auf neutrale Kaliumferricyanid-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Es kann deshalb nicht befremden, daß bei Gegenwart von Säure auch die Wirkung des Acetanilids auf ein Lösungsgemisch der beiden Salze eine etwas andere sein wird. Es erfolgt in der That unter diesen Umständen sehr bald, d. h. innerhalb der ersten 30 Minuten eine energische Reduktion unter Abscheidung eines blauen Niederschlages, welcher, ähnlich wie bei der M.-Reaktion und in analoger Weise untersucht, vorwiegend aus „Berlinerblau“ besteht und somit die Reduktion des Kaliumferricyanides als das Hauptmoment in der fraglichen Reaktion erkennen läßt.

III. Von relativ geringerem Einflusse als die saure Reaktion ist die Temperatur der Flüssigkeiten, insoweit es sich wenigstens um die getrennte Wirkung des Acetanilids auf Eisenchlorid oder auf rotes Blutlaugensalz handelt. Werden die unter I beschriebenen Versuche unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen so modifiziert, daß die Substanzen bei einer Temperatur von ungefähr 90° auf einander wirken, so ist bei der Lösung des Kaliumferricyanids die



reduzierende Wirkung innerhalb der ersten halben Stunde kaum erheblich stärker[als bei 15°, und selbst nach dem Erkalten und weiteren Stehen während 24 Stunden ist der Unterschied im Vergleiche mit der bei gewöhnlicher Temperatur behandelten Reaktionsmischung keineswegs bedeutend.

Bei dem Kontakt von Acetanilid mit Ferrichlorid in höherer Temperatur läßt sich relativ bald eine ziemlich bemerkbare, durch blaugrüne Färbung der Flüssigkeit sich verratende Reduktionswirkung konstatieren, welche jedoch auch durch längeres Stehen der Mischung nach dem Erkalten kaum merkbar zunimmt. Immerhin ist in diesem Falle die Reduktion des Eisensalzes unzweifelhaft deutlicher, als bei analoger Einwirkung auf Ferricyankalium.

Sehr auffallend, weil anscheinend im Widerspruche mit dem Verhalten des Acetanilids sowohl zu Kaliumferricyanid als andererseits zu Ferrichlorid in kalter und warmer Lösung, ist die bei ca. 90° erfolgende Einwirkung der genannten Verbindung auf die gemengten Lösungen von Eisenchlorid und Ferricyankalium. Es entsteht sogleich ein blauer Niederschlag, welcher nach seiner Abscheidung bei Zerlegung mit Alkali vorwiegend Ferrihydrat und außerdem ein Filtrat lieferte, welches hauptsächlich Ferrocycansalz enthielt und mit Kupfersulfat, eine im wesentlichen aus Ferrocycankupfer bestehende Fällung erzeugte. Der fragliche blaufarbte Niederschlag, welcher in vollkommen ausgewaschenem und frischgefälltem Zustande starke bläuende Wirkung auf Guajakharz äußerte, war deshalb seinem Hauptbestandteile nach als „Berlinerblau“ zu betrachten, wenn auch dessen Zusammensetzung keineswegs vollkommen mit derjenigen übereinstimmt, welche dem durch Morphin aus einem Gemisch von Ferrichlorid und Ferricyankalium ausgeschiedenen Produkte entspricht.

Was endlich die schon bei den Beobachtungen über Morphin berührte Wirkung von Acetanilid auf „lösliches Eisenoxyd“ (zu welchem seinem Verhalten nach z. B. auch das officinelle Ferriacetat zu zählen ist), betrifft, so scheint sich Acetanilid zu einer Mischung von löslichem Eisenoxyd oder von Ferriacetat und Kaliumferricyanid indifferent zu verhalten, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Wird lösliches Ferrihydrat (in Form von Liq. ferr. dialys.) oder gelöstes Ferriacetat in genügender Verdünnung mit gelöstem Kaliumferricyanid versetzt, so findet, im Gegensatze zu der bei Vermischung

anorganischer Ferrisalze mit rotem Blutlaugensalze erfolgenden Bräunung, keine merkliche Veränderung statt; dagegen scheidet, wie zu erwarten ist, die Flüssigkeit beim Erhitzen zum Kochpunkte Eisenoxydhydrat aus. Lässt man nun auf derartige Gemische der beiden Eisenverbindungen mit Kaliumferricyanid feinverteiltes Acetanilid einwirken, so ist auch nach längerer Zeit keine Bildung eines blauen Produktes zu konstatieren, wohl aber wird auch hier durch Kochen Eisenoxyd abgeschieden. Dafs unter diesen Umständen eine Reduktion der Ferriverbindung nicht in nachweisbarer Masse eintritt, ergibt sich direkt aus dem Ausbleiben einer Bläuung des Gemisches, dessen Gehalt an Ferricyankalium bei Bildung von Ferrohydrat oder Ferroacetat sofortige Abscheidung von Turnbells Blau bedingen würde. Andererseits ist, bei dem indifferenten Verhalten von Ferrocyankalium zu den Lösungen kolloidalen Eisenoxyds, in dieser Reaktionsmischung die Reduktion oder Nicht-Reduktion des roten Blutlaugensalzes durch Acetanilid nur so einigermaßen zu eruieren, dafs die durch Filtration von dem ungelösten Anilinderivate befreite Lösung mit Ferrichlorid versetzt und eine dabei auftretende Veränderung augenblicklich beobachtet wird. Mehrere auf diese Art vorgenommene Kontrollversuche ergaben, dafs unter den erwähnten Bedingungen eine Reduktion des Kaliumferricyanids nicht oder höchstens spurenweise zu beobachten ist!

Ein der Erwartung nicht vollkommen entsprechendes Verhalten zeigt Acetanilid, wenn dasselbe mit oxydulfreien Lösungen des „löslichen Eisenoxyds“ zusammengebracht wird. Bringt man beispielsweise das erwähnte Präparat zu einer verdünnten, von Ferrosalz freien Lösung von Ferriacetat, so ist zunächst anscheinend keine Reaktion bemerkbar, mit Ausnahme einer starken Verdunklung der Färbung; die Flüssigkeit bleibt auch beim Erhitzen klar und dunkel gefärbt, ohne dafs Ausscheidung von Eisenoxyd eintritt. Wird jedoch nach einiger Zeit das lösliche Eisenoxyd durch Salzsäurezusatz in Ferrichlorid übergeführt und hierauf unverzüglich Kaliumferricyanid zugesetzt, so tritt sofort eine auf kleine Mengen Ferrochlorid hindeutende Grünfärbung der Lösung ein. Diese Bildung von Ferrochlorid scheint jedoch nicht etwa auf einer durch Acetanilid bewirkten Reduktion des nachträglich entstandenen Eisenchlorids, sondern auf einer Reduktion des ursprünglich vorhandenen löslichen

Eisenoxyds (Ferriacetats) zu beruhen, da Acetanilid auf Ferri-chlorid nicht augenblicklich, sondern erst nach mehreren Minuten reduzierend wirkt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die erwähnte erhebliche Verdunkelung der Lösung zu dem Vorgange in irgend einer Beziehung steht.

Das Hauptresultat der hier mitgeteilten Beobachtungen, deren gelegentliche Ergänzung in verschiedenen Punkten beabsichtigt ist, läßt sich vorläufig in die wenigen Sätze zusammenfassen:

1. Morphin wirkt sowohl auf Eisenchlorid, als auf Kaliumferricyanid deutlich reduzierend ein, und zwar ist bei Kontakt des M. mit neutralen Lösungen der genannten Salze die Reduktionswirkung auf das Ferrisalz merklich stärker, als auf Kaliumferricyanid, während bei Einwirkung auf saure Lösungen das umgekehrte Verhältnis stattfindet.

2. Morphin scheidet bei Einwirkung auf neutrale oder angesäuerte Mischungen der Lösungen obenerwähnter Salze blaugefärbte Niederschläge ab, welche stets vorwiegend aus „Berlinerblau“ und relativ geringen Mengen „Turnbull's Blau“ bestehen.

3. Acetanilid wirkt sowohl auf Eisenchlorid, als auf Kaliumferricyanid reduzierend ein, jedoch in weniger intensivem Grade als Morphin. Wird jedoch Acetanilid mit Mischungen der genannten Salze zusammengebracht, so erfolgt meist baldige und energische Reduktionswirkung unter Bildung blauer Niederschläge, welche bei Kontakt mit neutralen Lösungen hauptsächlich aus „Turnbull's Blau“ bestehen, bei Kontakt mit stark sauren oder mit stark erwärmten Lösungen (90°) jedoch vorwiegend (wie bei Morphin) „Berlinerblau“ enthalten.

4. Morphin sowohl wie Acetanilid erzeugen in Mischungen von Ferriacetat (oder andern Formen von „löslichem Eisenoxyd“) und Kaliumferricyanid keine blaugefärbten Reaktionsprodukte und äußern somit unter diesen Umständen keine oder nur sehr unerhebliche Reduktionswirkung auf das Ferrisalz und wahrscheinlicherweise ebensowenig auf das Ferricyankalium.

Schließlich soll die Bemerkung nicht unterdrückt werden, daß die teils längst bekannten, teils in einigen meiner früheren Publikationen nachgewiesenen spezifischen Oxydationswirkungen verschiedener metallischer Cyan-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodan-

Verbindungen mehr und mehr eine gründliche Revision unserer Ansichten über die Konstitution jener Körper nahelegen scheinen, welche Aufgabe jedoch aus naheliegenden Gründen den Vertretern der neuern theoretischen Chemie überlassen bleiben muß.

Straßburg, April 1896.

---

## Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

### 62. Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Xanthinsalze (Pseudotheobromin).

Erste Mitteilung.

Von Dr. H. Pommerehne.

(Eingegangen den 1. III. 1896.)

Auf die Aehnlichkeit des Xanthins mit dem Theobromin und Coffein hat bereits Strecker<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht, und zugleich die Vermutung ausgesprochen, daß diese 3 Basen eine homologe Reihe bilden. Strecker versuchte jedoch vergebens seine Ansicht experimentell durch Ueberführung des Xanthins in Theobromin durch Methylierung des Xanthinsilbers zu beweisen. Unter diesen Bedingungen resultierte allerdings ein zweifach methyliertes Xanthin<sup>2)</sup>, von dem jedoch Strecker angiebt, daß es nur ein mit dem Theobromin isomerer, aber in seinen Eigenschaften davon verschiedener Körper sei, dessen weitere Beschreibung er sich vorbehalte. Erst Emil Fischer<sup>3)</sup>, welcher statt des amorphen Xanthinsilbers das krystallinische Bleisalz des Xanthins für denselben Zweck benutzte, erhielt ein Produkt, welches alle Eigenschaften des Theobromins besaß, und welches er, um jeden Zweifel an der Identität desselben mit dem natürlichen Theobromin zu beseitigen, auch noch nach der Methode von Strecker in Coffein überführte.

---

<sup>1)</sup> Annal. 118 p. 172.

<sup>2)</sup> Annal. 118 p. 172.

<sup>3)</sup> Annal. 215. p. 311.