

Merkmale lassen sie leicht von den Samen anderer bei uns wild wachsender Pflanzen, z. B. Heidelbeeren etc. unterscheiden. Andererseits können die Grössenunterschiede, die Farbe der Samenschale dazu dienen, die Samen der *Atropa* von denen der *Datura* und des *Hyoscyamus* *) zu unterscheiden.

2. Der rothvioletten Farbe, welche dem Fruchtfleische der *Atropa Belladonna* eigenthümlich ist, kann, wenn sie an Erbrochenem oder Magéninhalt etc. wahrgenommen wird, nur dann Bedeutung beigelegt werden, wenn zugleich die Samen der Pflanze aufgefunden werden. Ist letzteres der Fall, so wird man im Laufe der chemischen Untersuchung auch wohl einem fluorescirenden Stoff begegnen, der in saurem Wasser löslich ist, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit in den Amylalkohol und aus diesem in das saure Wasser übergeht. Dieser von Richter bereits beschriebene „Blauschillerstoff“ ist auch in dem Samen selbst und im Kraute der *Atropa* vorhanden. Bei Untersuchung des Herba *Daturae* und *Hyoscyami* ist den Verf. ein solcher Stoff nicht aufgefallen. Der in den Samen der *Datura* vorhandene stark grün fluorescirende Stoff scheint auf diesen Theil der Pflanze beschränkt zu sein, und vorzugsweise leicht in starkem Weingeist sich zu lösen.

Ueber die Abscheidung der Alkaloïde des Opiums bei forensisch-chemischen Untersuchungen. Für die Alkaloïde des Opiums hat Dragendorff nachgewiesen, dass Morphin und Narceïn nicht nach der von ihm empfohlenen Abscheidungsmethode mit Benzin isolirt werden können, wohl aber die übrigen Basen desselben: Narcotin, Thebain, Papaverin und Codeïn. Für das Morphin blieb zunächst noch eine Controle der bisher für gerichtlich-chemische Fälle gebräuchlichen Abscheidungsmethoden wünschenswerth und hat diese M. Kubly **) auf Veranlassung von Dragendorff ausgeführt. Kubly führt zunächst an, dass die Abscheidung des Morphins bei der unveränderten Stas'schen Methode nicht gut gelingt, weil das Alkaloïd in der wässerigen Lösung, durch eine Basis (oder doppeltkohlensaures Natron) frei gemacht, bald krystallinisch und daher in Aether unlöslich wird. ***) Wenn man auch dort, wo man nach Zusatz der Basis sofort mit Aether behandelt, einen Theil des Alkaloides gewinnen kann, so bleibt es doch wünschenswerth,

*) Abbildung dieser vergl. „Berg's anatom. Atlas Tafel XXXXVII.“

**) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 5, p. 457.

***) Vergl. Otto's „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte“ Aufl. II. 1856.

bei hierher gehörigen Untersuchungen alles vorhandene Morphin oder doch den grössten Theil desselben zu erlangen. Ob letzteres nach der von Erdmann und v. Uslar *) gegebenen Methode möglich, dafür haben weder sie noch Palm **) den directen Beweis geliefert, wenn dieselben auch dargethan haben, dass auf diesem Wege Morphin abgeschieden werden kann. Ebenso fehlte der Controlversuch, aus dem zu ersehen wäre, ob die Modification der Stas'schen Methode, bei welcher der Aether durch Essigäther ersetzt wird, wirklich alles Alkaloid liefern könne.

Das Morphin ist in Benzin, selbst wenn es als amorphes Alkaloid mit demselben in Berührung gebracht wird, fast absolut unlöslich. Da nun auch Aether die oben angedeuteten Uebelstände zeigt, da ferner Chloroform und Petroleumäther so gut wie gar kein Morphin lösen, so blieb, falls man überhaupt für dessen Absecheidung das Stas'sche Princip beibehalten wollte, eigentlich nur Amylalkohol und Essigäther zu prüfen.

Es wurde zunächst eine Löslichkeitsbestimmung mit letzteren Flüssigkeiten vorgenommen. Die Bestimmung geschah in nachstehender Weise, die auch bei den späteren Löslichkeitsbestimmungen der andern Alkaloide eingehalten wurde: 2—4 CC. der genannten Medien wurden durch oft wiederholtes Kochen und Erkaltenlassen bei gewöhnlicher Temperatur mit dem zerriebenen Alkaloid vollkommen gesättigt, alsdann die in eine gut verschliessbare Flasche schnell filtrirte und gewogene Lösung in einer vorher tarirten Glasschale eingedampft, der Rückstand bei 100° (Narceïn bei 95—98°) getrocknet. Dieser von dem damit gesättigt und gewogen gewesenen Medium abgezogen, ergab die Löslichkeitscapacität des letzteren für das betreffende Alkaloid. Demnach beziehen sich die weiter unten anzugebenden Löslichkeitszahlen auf das getrocknete Alkaloid. Um diese Zahlen auch auf die käuflichen Alkaloide beziehen zu können, wurde der Feuchtigkeitsgehalt derselben bei 100° (für das Narceïn bei 95—98°) bestimmt; und zwar betrug derselbe in Procenten: bei Morphin 6,000 (Narceïn 2,675, Narcotin 0,240, Papaverin 1,777, Thebain 1,497, Codein 4,421).

Die Löslichkeit des Morphins in Amylalkohol betrug 0,260 Proc., in Essigäther 0,213 Proc. Im amorphen Zustande ist das Morphin in beiden Medien, namentlich in Amylalkohol, bedeutend leichter löslich,

*) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 267 und 400.

**) Ebendasselbst Bd. 2, p. 114.

scheidet sich aber, sobald es krystallinisch geworden, zum grossen Theil wieder ab. Die Ausscheidung erfolgt aber aus Amylalkohol langsamer als aus Essigäther. In heissem Amylalkohol ist das Morphin gleichfalls leichter löslich, weniger leicht in heissem Essigäther; beim Erkalten scheidet es sich wieder ab, aber auch hier aus dem ersteren langsamer als aus dem letzteren.

Die Abscheidung des Morphins geschah aus einem künstlich bereiteten Speisebrei, bestehend aus Fleisch, Brod und Fett, nach der von Dragendorff vorgeschlagenen Methode.*) Auch bei den späteren Isolirungsversuchen blieb die Methode — abgesehen von den nöthigen Modificationen hinsichtlich des Lösungsmittels — dieselbe. Das Verfahren war demnach wie folgt: Das betreffende Alkaloid wurde mit 150—200 CC. des obigen Speisebreies vermischt, das Gemenge mit Wasser verdünnt, bis es dünnflüssig geworden war, darauf mit 10 CC. diluirter Schwefelsäure (auf 200 CC. 10 CC.) bei etwa 50° 1½—2 Stunden digerirt, colirt und der ausgedrückte Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser auf eine gleiche Weise nochmals behandelt. Die vereinigten Colaturen wurden zur Fällung der Albuminate etc. mit einem gleichen Vol. Alkohol versetzt, filtrirt, das Filtrat mit gebrannter Magnesia beinahe abgestumpft, der Weingeist abdestillirt und die rückständige saure Flüssigkeit mit Amylalkohol (Essigäther) unter Erwärmen geschüttelt. Eine zweimalige Behandlung der sauren Flüssigkeit mit einem der genannten Medien genügte, um den grössten Theil der Verunreinigungen der ersteren zu entziehen. Die derart gereinigte saure Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit Ammoniak mit ½ Vol. Amylalkohol (Essigäther) unter Erwärmen geschüttelt, letzterer abgehoben, und mit einer frischen Portion des Abscheidungsmittels dasselbe wiederholt. Die beiden letzten Amylalkohol-(Essigäther-) Extracte wurden vereinigt, durch Schütteln mit destillirtem Wasser gewaschen, darauf durch dreimalige Extraction mit saurem Wasser in der Wärme das Alkaloid in letzteres übergeführt. Die saure Flüssigkeitsmenge wurde, nachdem sie durch Ammoniak alkalisch gemacht worden, zuerst mit ½, darauf mit ⅓—½ Vol. Amylalkohol (Essigäther) extrahirt, die vereinigten Portionen des letzteren filtrirt und das Filtrat verdunstet.

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland Jahrg. V; diese Zeitschr. Bd. VI, p. 305

- | | | | | | | | | |
|----|--------|------|--------|--------------------------|-------|--------|------|--------|
| 1) | 0,077 | Grm. | Morph. | mit Amylalkohol abgesch. | gaben | 0,071 | Grm. | Morph. |
| 2) | 0,060 | » | » | » | » | 0,0558 | » | » |
| 3) | 0,070 | » | » | » | » | 0,066 | » | » |
| 4) | 0,060 | » | » | Essigäther | » | 0,031 | » | » |
| 5) | 0,0501 | » | » | » | » | 0,026 | » | » |

Wie man sieht, gibt der Essigäther nur die Hälfte des genommenen Morphins wieder, kann daher bei gerichtlichen Untersuchungen für eine Abscheidung dieser Base nicht angewendet werden. Der Grund dieses grossen Verlustes liegt zum grössten Theil in der bedeutenden Löslichkeit des Essigäthers in Wasser (1 Vol. löst sich bekanntlich in 7 Vol. Wasser), und behält daher der in diesem lösliche Antheil eine entsprechende Quantität des Alkaloids zurück. Wahrscheinlich wird auch von der ammoniakalischen Flüssigkeit, wie das auch dem Aether gegenüber geschieht*), ein Theil des Morphins so festgehalten, dass der Essigäther es nicht entziehen kann. Selbst aus einer Lösung in reinem Wasser erfolgt die Abscheidung des Morphins mit Essigäther, wie nachstehend zu ersehen, unvollständig. 0,050 Grm. Morphins wurden in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit $\frac{1}{2}$ Vol. Essigäther überschichtet, erwärmt, darauf Ammoniak zugefügt und tüchtig durchgeschüttelt. Die vom Essigäther getrennte Flüssigkeit wurde noch zweimal in der Wärme mit neuen Mengen des ersteren extrahirt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 0,039 Grm. Morphin. Aus diesem letzten Versuch geht hervor, dass auch ein mit Amylalkohol combinirtes Verfahren, analog dem für die Nachweisung des Atropins empfohlenen (wobei erst nach der zweiten Neutralisation der sauren Flüssigkeit der Amylalkohol durch Essigäther ersetzt wird), kein günstiges Resultat versprechen würde. Es ist allerdings nicht zu leugnen, dass der Essigäther das Morphin reiner hinterlässt, als der Amylalkohol, welcher bekanntlich beim Eindampfen sich leicht theilweise zersetzt und noch leichter bei der Temperatur, bei welcher derselbe verdunstet, eine partielle Zersetzung des Alkaloids bedingt. Beim Eindampfen einer Lösung des Morphins in Amylalkohol erscheint die erhaltene Base stets mehr oder weniger gefärbt. Indessen hindert die Spur so gewonnener Beimengungen nicht, die Identitätsreactionen für das Morphin aufs Deutlichste zu erkennen. Für eine Abscheidung des Morphins bei forensischen Untersuchungen muss also jedenfalls der

*) Vergl. Otto's „Ausmittlung der Gifte“ 2. Aufl. 1856, p. 98.

Amylalkohol, für den vor Allem die günstigere Ausbeute spricht, dem Essigäther vorgezogen werden.

Ein dem Morphin in seinem Verhalten zu Lösungsmitteln ähnliches Alkaloid ist das Narceïn. Während das Morphin bekanntlich in Aether fast ganz unlöslich, in Amylalkohol, wie angeführt, schwer löslich ist, löst es sich im Moment, wo es eben aus einer Verbindung frei geworden ist, ziemlich leicht in diesen Lösungsmitteln auf. Ganz so verhält sich das Narceïn diesen beiden Medien gegenüber. Doch ist die Löslichkeit des krystallinischen Narceïns in Amylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur eine geringere als die des Morphins in diesem, und zwar löst derselbe 0,084 Narceïn auf. In Benzin ist das Narceïn, analog dem Morphin, unter allen Umständen ganz unlöslich; in Essigäther löst es sich nur im Moment des Freiwerdens in geringer Menge auf. Von den hier genannten Flüssigkeiten konnten allenfalls mit dem Amylalkohol Abscheidungsversuche angestellt werden. Da aber das Narceïn bekanntlich in heissem Wasser leicht löslich ist, so war von vornherein zu bezweifeln, dass dasselbe einer alkalischen Lösung durch den Amylalkohol vollständig entzogen würde, wie das denn auch nachstehende Versuche bestätigten.

1. 0,0486 Grm. Narceïn wurden in schwefelsäurehaltigem Wasser*) gelöst, die Lösung mit $\frac{1}{2}$ Vol. Amylalkohol überschichtet, darauf erwärmt, Ammoniak hinzugefügt und tüchtig durchgeschüttelt. Der Amylalkohol wurde abgehoben, die alkalische Flüssigkeit mit $\frac{1}{3}$ Vol. frischen Amylalkohols behandelt und darauf die vereinigten Amylalkoholauszüge eingedampft. Es wurden erhalten 0,024 Grm. Narceïn.

2. 0,033 Grm. Narceïn, auf dieselbe Weise drei mal mit Amylalkohol behandelt, gaben 0,021 Grm. Narceïn. Auch nach einer viermaligen Behandlung einer alkalischen Lösung des Narceïns mit Amylalkohol konnte in der ersteren noch immer die Base nachgewiesen werden. Ein Uebergang des Narceïns aus saurer Lösung in Amylalkohol findet nur in höchst geringen Spuren statt. Von Benzin wird es ebenso wie das Morphin weder aus einer alkalischen noch sauren Lösung aufgenommen. In wie weit diese Versuche zu einer Abscheidung des Narceïns und Trennung desselben vom Morphin führen, werden wir weiter unten nach der Vorführung des Narcotins sehen.

*) Die Lösungen bei diesen mit Narceïn angestellten Elementarversuchen waren von der Concentration, dass nach dem Erwärmen auf Zusatz von Ammoniak kein Alkaloid sich ausschied.

Die Löslichkeit des Narcotins beträgt: in Amylalkohol 0,325 Proc., in Benzin 4,614 Proc.

Wie ersichtlich, ist die Löslichkeit des Narcotins in Benzin eine vielmal grössere, als in Amylalkohol, daher auch, bei der fast absoluten Unlöslichkeit des Benzins in Wasser und des Wassers in Benzin, die damit vorgenommenen Isolirungsversuche, wie aus Nachstehendem zu ersehen, ungemein günstige Resultate ergeben hatten.

- | | | | |
|----|---|-------|------------------|
| 1) | 0,0196 Grm. Narc. m. Amylalkohol abgeschieden | gaben | 0,017 Grm. Narc. |
| 2) | 0,033 » » » » » » | | 0,0298 » » |
| 3) | 0,1424 » » Benzin » » | | 0,143 » » |
| 4) | 0,043 » » » » » » | | 0,0415 » » |

Man darf also bei Untersuchungen auf Narcotin allein nach Be-
liebigen Amylalkohol oder Benzin als Abscheidungsmittel wählen. Hat
man Morphin und Narcotin gemeinschaftlich zu suchen, so dürfte das
letzte zunächst mittelst Benzins aufzunehmen und so von in der wäs-
serigen Flüssigkeit bleibendem Morphin zu trennen sein. Wäre noch
Narcotin vorhanden, so würde dieses bei der Extraction mit Benzin
zunächst beim Morphin bleiben, theilweise mit diesem gemeinschaftlich
in den Amylalkohol übergehen, indessen, nach dem Verdunsten der
Lösung, durch Wasser aus dem Rückstande auszuziehen sein. Es bliebe
dann noch zu fragen, wie das in wässriger Lösung zurückgebliebene
Narcotin ebenfalls zu gewinnen sei. Auf Grund der erhaltenen Resul-
tate wurde nun nachstehender Trennungsversuch mit einem Gemenge
der 3 Alkaloide angestellt. 0,069 Morphin, 0,053 Narcotin und
0,0305 Narcotin wurden 150 C. C. oben erwähnten Speisebreies zuge-
mischt und daraus der erste saure Auszug nach dem oben beschriebe-
nen Verfahren gewonnen. Derselbe wurde, behufs Entfernung fremd-
artiger Stoffe, zwei mal unter Erwärmen mit Benzin extrahirt, darauf
die gereinigte saure Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit
 $\frac{1}{2}$ Vol. Benzin unter Anwendung von Wärme geschüttelt, letzteres ab-
gehoben und dasselbe mit $\frac{1}{3}$ Vol. frischen Benzins wiederholt. Die
vereinigten Benzinextracte wurden durch Schütteln mit destillirtem
Wasser gereinigt, darauf das in denselben gelöste Alkaloid durch drei-
maliges Schütteln mit neuen Mengen sauren Wassers in letzteres über-
geführt. Der saure Auszug wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht,
darauf ebenso wie die erste alkalische Flüssigkeit zweimal mit Benzin
extrahirt und die vereinigten Benzinauszüge eingedampft. Es hinter-
blieb ein Rückstand von 0,0515 Grm. reinen Narcotins.

Die erste alkalische Flüssigkeit, aus welcher das Narcotin mit
Benzin extrahirt worden, musste nun noch alles zum Versuch genom-

mene Morphin und Narceïn enthalten, da dieselben, wie oben erwähnt, in Benzin ganz unlöslich sind. Durch zweimaliges Behandeln dieser Flüssigkeit mit Amylalkohol müsste daraus, obigen Versuchen zufolge, alles Morphin und ein Theil des darin enthaltenen Narceïns entzogen werden können. Zu erwarten war ferner, dass, nach der Ueberführung der in Amylalkohol gelösten Alkaloïde in saures Wasser, letzteres, nach der Neutralisation mit Ammoniak, bei der darauf folgenden Extraction mit frischem Amylalkohol wiederum einen Theil, vielleicht auch die ganze Menge des in dem ersten Amylalkoholauszuge enthaltenen Narceïns zurückbehalten würde, so dass dadurch vielleicht eine vollständige Trennung des letzteren vom Morphin ermöglicht werden könnte.

Es wurde daher die erste alkalische Flüssigkeit, welcher das Narcotin durch Benzin entzogen war, zweimal, unter Erwärmen mit Amylalkohol extrahirt und die derart ausgezogene Flüssigkeitsmenge zunächst bei Seite gesetzt. Aus den vereinigten Amylalkoholportionen*) wurde das Alkaloïd in saures Wasser übergeführt und letzteres nach der Neutralisation mit Ammoniak zweimal mit frischem Amylalkohol extrahirt. Die vereinigten Amylalkoholauszüge hinterliessen einen Rückstand von 0,0735 Grm. Morphin. Vergleicht man nun die gefundene Menge Morphins mit der zum Versuche genommenen Menge desselben, so findet man einen geringen Ueberschuss, welcher, von noch beigemengtem Narceïn herrührend, sich durch wenig warmen Wassers entfernen lässt.

Um das Narceïn aus den beiden alkalischen, mit Amylalkohol extrahirten Flüssigkeiten zu gewinnen, wurden dieselben vereinigt, eingedampft zur Trockne und der Rückstand zweimal mit wenig absoluten Alkohols extrahirt. Die filtrirten und vereinigten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 0,0275 Narceïn**).

Aus dem eben vorggeführten Versuche geht also hervor, dass auf die angegebene Art eine fast vollständige Trennung dieser drei Alkaloïde von einander möglich ist und dass bei forensischen Untersuchungen Morphin und Narceïn ausschliesslich in den mit Benzin behandelten alkalischen Flüssigkeiten zu suchen sind, von denen wiederum das

*) Dieselben waren vollkommen farblos, so dass sie, wenn Morphin nur von Narcotin zu trennen gewesen wäre, unmittelbar hätten eingedampft werden können.

**) Diesem Narceïn waren noch Spuren von schwefelsaurem Ammoniumoxyd beigemengt.

letztere (Narcein), wenn nicht ausschliesslich, so doch vorzugsweise in der mit Amylalkohol extrahirten Flüssigkeitsmenge zu suchen wäre.

Verf. hat nach dem beschriebenen Verfahren versucht, den Morphingehalt aus Opiumtinctur und aus Opium selbst zu bestimmen. Bei der Prüfung der Opiumtinctur ist es rathsam, dieselbe vorerst zu Trockne zu bringen, den Rückstand mit Wasser zu übergiessen, abermals einzudampfen und den nun erhaltenen Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser zu digeriren. Es bleibt dabei eine bedeutende Quantität eines braunen Stoffes ungelöst zurück und der erhaltene saure Auszug ist dann nur wenig gefärbt.

1) 12,838 Grm. Opiumtinctur hatten nach diesem Verfahren
ergeben 0,163 Grm. Morphin.

2) 13,235 Grm. einer anderen Opiumtinctur
lieferten 0,149 Grm. Morphin.

Da, wie weiter unten gezeigt werden soll, das Mayer'sche Alkaloidreagens zur Identitätsbestimmung für das Morphin benutzt werden kann, so wurden die in diesen beiden Versuchen erhaltenen Morphingenen einer solchen Bestimmung unterworfen. 1 CC. der Mayer'schen Lösung entspricht nach des Verf. Versuchen 0,01886 trocknen Morphins. Der Rückstand des Versuches 1) erforderte 8,6 CC. der Reagenslösung zur Fällung, entsprechend 0,162 Grm. Morphin; der des Versuches 2) 7,9 CC., entsprechend 0,1589 Grm. Morphin. Mit hin enthielt die zum Versuche 1) genommene Opiumtinctur 1,31 Proc. Morphin und die zum Versuche 2) genommene 1,13 Proc. Morphin.

Bei einer Controle der von Mayer gegebenen Methode zur quantitativen Bestimmung des Morphins hat sich gezeigt, dass, wenn man genaue Resultate erhalten will, durchaus der Concentrationsgrad der zu prüfenden Lösung annähernd bekannt sein muss. Wird das Morphin in so viel Wasser gelöst, dass eine Concentration der Lösung von 1 : 200 entsteht, so entspricht, als Mittel aus vielen angestellten Versuchen, 1 CC. der Mayer'schen Quecksilberlösung 0,01886 Grm. trocknen Morphins, entsprechend 0,0200 wasserhaltigen Morphins. Nach Mayer entspricht 1 CC. 0,0200 Morphin. Ob diese Zahl sich auf das trockne oder wasserhaltige Morphin bezieht, sowie für welche Concentration, hat Mayer nicht angegeben. Ist die Concentration eine verdünntere als oben angegeben, so wird bei gleicher Menge des Alkaloids mehr von der Reagenslösung beansprucht. Eine Concentration von 1 : 200 hält Verf. für am zweckmässigsten, weil hiebei die Entstehung des Niederschlages, namentlich auch das Ende der Reaction, deutlicher zu erkennen ist. Lässt man zu einer Morphinlösung von

dieser Concentration einige Tropfen der Quecksilberlösung hinzufliessen, so entsteht zunächst eine weisse Trübung, der feinvertheilte Niederschlag ballt sich aber schnell zu Kieselsäure ähnlichen Klumpen zusammen, die durch Schütteln oder Umrühren mit dem Glasstabe sich zu einem flockigen, leicht sich absetzenden Niederschlage vertheilen, so dass jede weitere Trübung in der Flüssigkeit leicht erkannt werden kann. Ist etwa $\frac{3}{4}$ des in der Flüssigkeit gelösten Morphins gefällt worden, so bringt jeder hineinfallende Tropfen der Reagenslösung unmittelbar, ohne dass eine Trübung vorhergeht, einen gallertartigen Klumpen hervor, welcher fest an der Stelle des Glases anhaftet, wo der Tropfen mit der Flüssigkeit in Berührung kam. Die Reaction ist vollendet, wenn auf weiteren Zusatz eines Tropfens der Reagenslösung kein solcher Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Alsdann wird eine abfiltrirte Probe weder von der Quecksilberlösung noch einer Morphinlösung gefällt.

Anlangend das Narcotin, so zeigt sich das Mayer'sche Reagens diesem gegenüber unabhängiger von dem Concentrationsgrade desselben, wenigstens hatten Lösungen von gleichen Mengen Narcotin bei einer Concentration von 1 : 200, 1 : 300 und 1 : 350 stets eine gleiche Menge der Quecksilberlösung beansprucht. Auch bei einer Concentration von 1 : 400 war die beanspruchte Menge der Reagenslösung keine grössere, allein die Endreaction war bei dieser Verdünnung nicht mehr deutlich wahrzunehmen. Bei einer Bestimmung des Narcotins hält Verf. es für zweckmässig, die Mayer'sche Lösung mit einem gleichen Vol. Wasser zu verdünnen, alsdann entspricht 1 CC., zahlreichen Versuchen zufolge, genau 0,009595 Grm. Narcotin. 1 CC. der Mayer'schen unverdünnten Lösung entspräche dann 0,01919 Grm. Narcotin, welche Zahl von der von Mayer angegebenen (0,0213) etwas abweicht. Wenn Verf. bei der Morphinbestimmung vorgezogen hat, sich der Tüpfelanalyse nicht zu bedienen, sondern die Vollendung der Reaction in der Flüssigkeit selbst zu beobachten, so gilt das noch mehr von dem Narcotin. Wird nämlich eine abfiltrirte Probe der zu bestimmenden Flüssigkeit zu einer besonderen Narcotinlösung gebracht, so entsteht bereits eine deutliche Trübung, wo auf fernerem Zusatz der Quecksilberlösung zur ersteren noch ein Niederschlag entsteht. (Dieselbe Erscheinung hat Koppé*) auch bei dem Atropin wahrgenommen.) Ausserdem ist die Vollendung der Reaction in der Flüssigkeit selbst

*) Siehe Seite 310.

sehr deutlich wahrzunehmen, da der Niederschlag hier namentlich nach dem Umrühren sich leicht in käsigen Flocken absetzt und die überstehende Flüssigkeit klar erscheinen lässt. Die Reaction ist vollendet, wenn auf erneuerten Zusatz eines Tropfens der Quecksilberlösung zur klaren Flüssigkeit keine Trübung mehr erfolgt. Wird die volumetrische Bestimmung mit einem Gemenge von Morphin und Narcotin unternommen, so entspricht die Zahl der verbrauchten CC. Quecksilberlösung genau der Summe der CC., die jedes der beiden Alkaloide einzeln erfordern würde *). Leider ist der Wirkungswerth der Mayer'schen Lösung gegen beide Alkaloide zu wenig verschieden, als dass sich hierauf eine Methode für die indirecte Bestimmung beider Alkaloide basiren liesse.

Die Löslichkeitsbestimmungen für Papaverin, Thebain und Codëin, in Amylalkohol und Benzin hatten ergeben:

100 Th. Amylalkohol nehmen auf 1,30 Papaverin, 1,67 Thebain und 15,68 Codëin;

100 Th. Benzin nehmen auf 2,73 Papaverin, 5,27 Thebain und 9,60 Codëin.

*) Die Versuche, welche dieses Resultat ergaben, waren mit der Mayer'schen unverdünnten Lösung ausgeführt in einer Lösung der beiden Alkaloide, deren Concentration 1 : 200 war. Erwähnenswerth ist hier noch, dass aus einem solchen Gemenge, wie das aus der Beschaffenheit des Niederschlages zu ersehen war, anfänglich Narcotin allein gefällt wird. Erst wenn etwa $\frac{3}{4}$ des genommenen Narcotins gefällt ist, wird mit dem noch gelöst gebliebenen Antheil desselben auch das Morphin gleichzeitig gefällt. Dieses eben Gesagte wurde auch dadurch constatirt, dass man zu einer Lösung beider Alkaloide soviel von dem Mayer'schen Reagens hinzufliessen liess, als der $\frac{3}{4}$ Theil des gelösten Narcotins erforderte. Der Niederschlag wurde dann abfiltrirt, ausgewaschen, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt, darauf zweimal mit Benzin extrahirt und die Benzinauszüge eingedampft. Die vom Benzin getrennte Flüssigkeit wurde nun, um das etwa mitgefällte Morphin zu lösen, mit Amylalkohol behandelt, dieser abgehoben und gleichfalls eingedampft. Der Benzinauszug hinterliess reines Narcotin, welches dem Gewichte nach dem gefällten Theil entsprach, während der Amylalkoholauszug gar keinen Rückstand hinterliess. Ein anderes Mal wurde einer Lösung beider Alkaloide so viel von dem Reagens hinzugesetzt, als der genommenen Quantität Narcotins der Berechnung nach entsprach, alsdann mit dem Narcotin ebenso, wie oben, verfahren. Allein diesmal war in dem zur Trockne gebrachten Amylalkoholauszuge deutlich Morphin nachzuweisen. Es lässt sich also mittelst dieses Verfahrens, was Verf. anfänglich glaubte, keine vollständige Trennung des Morphins von dem Narcotin bewerkstelligen.

Wie man sieht, ist das Löslichkeitsverhältniss dieser drei Basen zum Benzin ein sehr günstiges, nur beim Codëin ist die Löslichkeit in Amylalkohol grösser. Da aber immerhin auch bei diesem Alkaloid die Löslichkeit in Benzin völlig für unsere Zwecke genügt und diese Flüssigkeit andererseits bedeutende Vortheile vor dem Amylalkohol besitzt, so hielt Verf. es für vollkommen überflüssig, quantitative Abscheidungsversuche dieser Alkaloide mittelst Amylalkohols anzustellen. Nachdem derselbe durch qualitative Versuche festgestellt, dass ein Uebergang dieser Basen aus saurer Lösung in Amylalkohol nicht stattfindet, wohl aber vollständig aus alkalischer Lösung, wurden quantitative Abscheidungsversuche mittelst Benzins angestellt.

0,130 Papaverin mittelst Benzins abgeschieden ergaben 0,1277 Papaverin,
 0,1149 Thebain » » » 0,1125 Thebain,
 0,8756 Codëin » » » 0,874 Codëin.

Charakteristisch für Codëin und Thebain ist, dass dieselben aus Benzin in deutlichen stumpfen rhombischen Oktaëdern zurückbleiben.

Wäre eine Vergiftung mit Opium geschehen, so würden, bei Beobachtung der oben besprochenen Trennungsmethode, mit dem Narcotin auch diese drei Alkaloide in das Benzin überwandern.

Handelt es sich darum, die vier in Benzin löslichen Opiumalkaloide: Narcotin, Papaverin, Thebain und Codein, wenigstens annähernd von einander zu trennen, so lässt sich eine solche Trennung mit Berücksichtigung der angeführten Thatsachen auf folgende Weise herbeiführen:

Das Gemenge, das diese vier Alkaloide enthält, wird, um das Codein zu entfernen, mit wenig Amylalkohol übergossen, welcher, wie oben gezeigt, ein grosses Lösungsvermögen für diese Base besitzt, während Narcotin, Papaverin und Thebain in der Kälte nur wenig davon gelöst werden. Nachdem das Codein entfernt worden, wird das rückständige Gemenge in der Kälte mit essigsäurehaltigem Wasser*) behandelt, welches das Papaverin und Thebain, als darin sehr leicht löslich, aufnimmt, während das Narcotin ungelöst zurückbleibt. Thebain und Papaverin können nun von einander aus einer schwefelsäurehaltigen Lösung durch Jodwismuth-Jodkalium getrennt werden, durch welches, wie weiter unten zu ersehen, das Thebain gefällt wird, während das

*) Schon Jul. Otto gibt in seiner „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte“ (Braunschweig, 1856, p. 104) als Unterschied des Narcotins vom Morphin die „Unlöslichkeit“ des ersteren in essigsäurehaltigem Wasser an, doch gilt diess nach des Verf. Versuchen nur dann, wenn das letztere auf 2 CC. Wasser nicht mehr als 3—4 Tropfen conc. Essigsäure enthält.

Papaverin gelöst bleibt. Das Thebain kann aus dem Präcipitat gewonnen werden, indem man dieses nach Dragendorff*) mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit oder auch Kali-, Natron- oder Soda-Lösung zersetzt und darauf durch Schütteln mit Benzin das Thebain in letzteres überführt.

Mit Berücksichtigung dessen, dass Codëin, wie weiter unten zu ersehen, nur aus concentrirteren Lösungen durch Phosphormolybdänsäure gefällt wird, kann die Trennung der vier Alkaloide von einander auch so bewerkstelligt werden, dass man eine verdünnte Lösung derselben in salpeter-, salz- oder schwefelsäurehaltigem Wasser solange mit Phosphormolybdänsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, alsdann denselben durch Kali-, Natron- oder Soda-Lösung zersetzt und die freigewordenen Alkaloide durch Schütteln mit Benzin in letzteres überführt. Die abgehobene Benzinlösung wird verdunstet und mit dem Rückstande, enthaltend Narcotin, Thebain und Papaverin, die für dieselben angegebene Trennung vorgenommen.

Was die bis jetzt in der gerichtlichen Nachweisung des Morphins und der übrigen Opiumalkaloide dienenden Specialreactionen anbelangt, so sind viele derselben, namentlich für das Morphin, in Vorschlag gebracht worden, von denen aber doch die meisten mehr oder minder zu wünschen übrig lassen. Die bekannte blaue Färbung, welche Morphin mit Eisenoxydlösungen gibt, erfolgt nur in concentrirter Lösung des ersteren und erfordert einen hohen Grad der Reinheit desselben. Die Abscheidung des Jods aus der Jodsäure hat ebenfalls nur einen relativen Werth, indem bekanntlich auch andere stickstoffhaltige Körper (Eiweiss, Casein, Fibrin etc.) diese Reduction herbeiführen. Auch die von Erdmann**) mitgetheilte Reaction des Morphins mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure ist mangelhaft und gelingt nicht immer. Diese letztere Reaction wird nun nach Husemann***) zu einer unfehlbaren und ungemein empfindlichen dadurch, dass man eine Lösung des Morphins in concentrirter Schwefelsäure durch Erhitzen auf 100 bis 150° vorher von dieser partiell verändern lässt und dann nach dem Erkalten Salpetersäure zumischt. Es tritt dann die bekannte carmoisin- oder blauviolette Färbung ein, welche allmählich durch blutroth in dunkelorange übergeht. Wird eine Lösung des Morphins in Schwefel-

*) Pharmaceutische Zeitschrift f. Russland, V.

**) Diese Zeitschr. Bd. 1, p. 224.

***) Ebendasselbst Bd. 3, p. 149.

säure über 150° erhitzt, so wird sie vorübergehend hellroth violett, stärker erhitzt, schmutzig grün. Eine solche überhitzte Lösung färbt sich mit Salpetersäure sogleich roth oder dunkelorange (Dragendorff). Narcotin färbt sich nach Husemann*) mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entweder schön blaviolett und gibt eine gleiche Lösung, die allmählich schmutzig orange gelb wird, oder es färbt sich sogleich gelb und gibt eine rein gelbe Lösung. Erwärmt man diese Lösung sehr allmählich, so wird sie orange, dann immer mehr roth, endlich entstehen blaviolette Streifen und beim beginnenden Verdampfen der Schwefelsäure nimmt die ganze Flüssigkeit eine rothviolette Nüance an.**)

Das Verhalten der übrigen Opiumalkaloide gegen reine und salpetersäurehaltige Schwefelsäure ist von Dragendorff***) mit folgenden Resultaten geprüft worden: Codein gibt mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung, welche nach einigen Stunden eine schwach grünliche, nach 8 Tagen eine hübsche Indigo-Färbung annimmt. Die Erdmann'sche Mischung färbt sich mit Codein in der Kälte sogleich grünlich, nach mehreren Tagen sehr schön blau; beim Erhitzen tritt sofort die blaue Färbung ein. Papaverin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure übergossen dunkelblau violett und gibt eine prachtvoll rothviolette Flüssigkeit, welche mehrere Tage hindurch diese schöne Farbe beibehält. Dieselbe Färbung tritt mit Erdmann'scher Mischung ein, nur sind die Färbungen weniger rein. Bis 150° erhitzt, verändert sich eine Lösung des Papaverins in reiner Schwefelsäure oder Erdmann'scher Mischung nicht; beim Erkalten wird eine solche Lösung mit Salpetersäure orange. Narcein gibt mit kalter concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe Flüssigkeit; die Lösung in Erdmann'scher Mischung ist etwas missfarben blutroth gefärbt.†) Die Schwefel-

*) a. a. O.

**) Das vom Verf. geprüfte Narcotin gab nur mit Erdmann'scher Mischung eine gelbe, mit reiner Schwefelsäure dagegen eine farblose Lösung. Die letztere wurde beim Erwärmen gelb, liess dann violette Streifen entstehen und beim beginnenden Verdampfen der Schwefelsäure nahm die Flüssigkeit eine violettrothe Farbe an. Dagegen verhielt sich eine Lösung des Narcotins in Erdmann'scher Mischung beim Erhitzen ganz so, wie Husemann von seinem mit reiner Schwefelsäure eine gelbe Lösung gebenden Narcotin in ersterer angibt.

***) Pharm. Zeitschr. f. Russland, II, p. 459.

†) Das vom Verf. geprüfte Narcein gab sowohl mit Erdmann'scher Mischung als auch mit reiner Schwefelsäure eine olivengrüne Lösung.

säurelösung wird, bis 150° erhitzt, zwischen dunkelbraun und granatfarben und darauf nach dem Erkalten mit Salpetersäure blutroth braun. Thebain löst sich sowohl in concentrirter Schwefelsäure als Erdmann'scher Mischung schnell zu einer Flüssigkeit, deren Farbe zwischen dunkelroth und orange ist. Erhitzt man eine solche Lösung bis 150° , so wird sie heller und geht allmählich in olivengrün über. Letztere Lösung wird mit Salpetersäure orangefarben. In neuerer Zeit hat Froehde*) über das Verhalten des Morphins gegen molybdänsaures Natron enthaltende Schwefelsäure Mittheilung gemacht. Dasselbe gibt mit dem Reagens übergossen eine prachtvoll purpurviolette Flüssigkeit, deren Farbe bald schmutzig violett, zuletzt bräunlich wird. Bei einer Prüfung des Verhaltens der übrigen Opiumalkaloide gegen obige Mischung ergab sich:

Narcotin färbt sich prachtvoll grün und gibt eine eben solche Lösung, die ihre Farbe eine längere Zeit beibehält. Narcein färbt sich braun-gelb und löst sich zu einer olivengrünen Flüssigkeit. Codëin löst sich farblos auf, die Lösung wird allmählich bläulich und geht zuletzt in ein intensives Blau über. Papaverin gibt eine wenig intensive violettblaue Lösung, die ihre Farbe lange beibehält. Thebain verhält sich gegen dieses Reagens ebenso, wie gegen kalte reine Schwefelsäure.

Von den ziemlich zahlreichen sogenannten Gruppenreagentien, die mehr oder weniger dazu dienen, das Vorhandensein eines Alkaloides in den untersuchten Massen festzustellen, erwähnt Verf. das Verhalten folgender: Phosphormolybdänsäure, Antimonphosphorsäure, Jodquecksilberkalium, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Jodtinctur, Gerbsäure und das neuerdings von Dragendorff eingeführte Jodwismuth-Jodkalium.***) Da das Verhalten namentlich der selteneren Opiumalkaloide gegen manche der hier erwähnten Reagentien noch nicht geprüft worden ist, so lässt Verf. dasselbe, wie er es gefunden, mit dem, was bereits davon bekannt ist, folgen.

Phosphormolybdänsäure fällt nach Sonnenschein***) das Morphin hellgelbflockig, Narcotin bräunlich gelbflockig und Codëin bräunlich voluminös; †) mit Thebain und Papaverin erhielt Verf. gelbflockige

*) Diese Zeitschrift Bd. 5, p. 214.

**) Ebendasselbst Bd. 5, p. 406.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 104, p. 45.

†) Codëin gab selbst aus conc. Lösung erst nach einiger Zeit einen schönen gelben, krystallinischen Niederschlag.

Niederschläge, dagegen gab das Narceïn nur aus concentrirter Lösung einen bräunlich gelben, harzig werdenden Niederschlag.

Antimonphosphorsäure gibt nach Schulze *) mit Morphin schon bei 1000facher Verdünnung keine Reaction mehr; Narcotin und Codëin dagegen geben: ersteres einen gelblich weissen, flockigen Niederschlag, letzteres eine schmutzig weisse Trübung. Thebaïn gibt nach des Verf. Versuchen einen weissen, gallertartigen, Papaverin einen eben solchen käsigen Niederschlag; Narceïn gibt keine Reaction. Jodquecksilberkalium gibt mit Morphin einen weissen, gallertartigen, mit den übrigen Alkaloiden des Opiums, ausgenommen Narceïn, einen weissen, käsigen Niederschlag. In einer Narceïnlösung entsteht mit Jodquecksilberkalium eine weisse Trübung, die sich bald zu harzartigen Klumpen zusammenballt. Platinchlorid gibt mit allen Opiumalkaloiden, ausgenommen Narceïn, hellgelbe flockige Niederschläge. In einer Narceïnlösung entsteht erst nach einiger Zeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Quecksilberchlorid gibt mit Morphin, Narcotin, Narceïn und Codëin keine Reaction, mit Thebaïn einen weissen kleinflockigen Niederschlag, mit Papaverin eine weisse Trübung. Goldchlorid verursacht in Lösungen von Narcotin und Papaverin hellgelbflockige, in Lösungen von Thebaïn und Codëin eben solche fleischfarbige Niederschläge. In Narceïn- und Morphinlösungen verursacht dieses Reagens gelbbraunliche, harzig werdende Niederschläge. Jodtinctur gibt mit allen Opiumalkaloiden schon aus sehr verdünnten Lösungen kermesfarbige Fällungen. Gerbsäure gibt in Lösungen von Narcotin, Papaverin und Thebaïn reichliche weissflockige Niederschläge; mit Morphin, Codëin und Narceïn entstehen (und zwar auch nur aus concentrirten Lösungen) weisse Trübungen, die bei den beiden letzteren zu harzigen Niederschlägen zusammenballen. Das Jodwismuth-Jodkalium gibt nach den Versuchen von Koppe **) wie mit den meisten übrigen Alkaloiden, so auch mit Morphin, Narcotin, Codëin und Thebaïn, sulfurauratfarbene Niederschläge, mit Narceïn und Papaverin dagegen und einigen anderen Alkaloiden nur schwache Trübungen.

A. Buchner ***) hat sich in zwei Fällen zu überzeugen Gelegenheit gehabt, dass es nicht immer möglich ist, nach tödtlichen Ver-

*) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 109, p. 177.

**) Die Atropinvergiftung in forensischer Beziehung Inauguraldissert. Dorpat 1866, p. 75.

***) N. Repert. der Pharm. Bd. 16, p. 38.

giftungen mit Morphin dieses im Magen und Darmcanale zu entdecken. In dem ersten Falle hatte ein fünfjähriger Knabe, durch ein unglückliches Versehen des Apothekers, 3 Dosen essigsäures Morphin, jede zu 2 Gran, bekommen. Die tödtliche Wirkung trat noch an demselben Tage ein, der Knabe hatte also in wenigen Stunden 6 Gran Morphinsalz bekommen. Der geringe schleimige Inhalt des Magens und Darmcanals wurde nebst einem Theile der zerschnittenen Eingeweide in der Wärme mit Alkohol ausgezogen, der mit etwas Weinsäure angesäuert war, worauf man die weingeistige Flüssigkeit filtrirte und verdampfen liess. Der Rückstand wurde mit warmem Wasser behandelt, welches nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Fette etc. abfiltrirt wurde. Das wässerige angesäuerte Filtrat behandelte man dann weiter nach dem Verfahren von Stas, nur mit dem Unterschiede, dass man die Flüssigkeit nach der Sättigung mit Ammon mit Chloroform anstatt mit Aether zusammenschüttelte, weil es durch Pettenkofer bekannt ist, dass das Chloroform das Morphin, wenn auch nur schwierig, aber doch leichter auflöst als der Aether. (Kubly sagt auf Seite 315 d. B., dass Chloroform und Petroleumäther so gut wie gar kein Morphin lösen.) Jedenfalls hätte sich aber nach Buchner, wenn hier Morphin zugegen gewesen wäre, von diesem genug auflösen müssen, um es nach dem Verdunsten des Chloroforms sicher nachweisen zu können. Allein in dem Chloroform fand sich keine Spur von Morphin; der Rückstand schmeckte nicht einmal bitter. Da nun wohl erwiesen war, dass der Knabe von dem Einnehmen der ersten Dosis der Pulver an bis zu seinem Tode weder Stuhlgang noch Erbrechen hatte, so muss geschlossen werden, dass hier eine schnelle und vollständige Resorption des Morphinsalzes vom Darmcanale aus stattgefunden hatte. Interessant wäre es gewesen noch andere Organe, Leber und Nieren, auf Morphin zu untersuchen, allein diese waren nicht zur Untersuchung abgeliefert. Harn konnte ebenfalls nicht erhalten werden.

In dem zweiten Falle war ein einige Wochen altes Kind mit einem Absud von Mohnköpfen vergiftet. Der Inhalt vom Magen und Darne (7 Unzen) wurde sogleich mit dem gleichen Volumen Alkohol, den man mit Schwefelsäure angesäuert hatte, vermischt, erwärmt und noch warm filtrirt. Das Filtrat liess man, nachdem die freie Säure mit Ammon neutralisirt worden war, bei gelinder Wärme verdunsten, worauf der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt und die Lösung warm filtrirt wurde. Sie schied weder beim Erkalten noch während des Eindampfens etwas aus, auch wurde sie durch Eisenchlorid nicht im mindesten blutroth gefärbt, sie zeigte sich also frei von Mekon-

säure. Der nach dem Verdunsten dieser Lösung erhaltene Rückstand wurde endlich mit warmem Wasser behandelt, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, wobei sich etwas Fett ausschied, von welchem die Lösung nach dem Erkalten abfiltrirt wurde. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Chloroform geschüttelt, allein dieses entzog der sauren Lösung so viel wie nichts. Nachdem die letztere darauf mit Ammon alkalisch gemacht war, wurde sie abermals mit Chloroform geschüttelt. Das in der Ruhe abgeschiedene und mit Wasser gewaschene Chloroform hinterliess beim Verdunsten nur einen ganz unbedeutenden Rückstand in Form bräunlicher Ringe, der durchaus nicht bitter schmeckte und sich frei von Morphin erwies. — Uebrigens wurde die vom Chloroform abgeessene ammonikalische Flüssigkeit längere Zeit erwärmt, bis alles freie Ammoniak verflüchtigt war, und weiter concentrirt ohne dass hierbei die geringste Abscheidung von Morphin - Kryställchen oder von einem anderen Stoffe zu beobachten gewesen wäre. Zuletzt wurde die concentrirte Flüssigkeit noch mit Amylalkohol, welcher das Morphin viel besser auflöst als das Chloroform, zusammengeschüttelt und der in der Ruhe wieder abgeschiedene und abgehobene Amylalkohol bei gelinder Wärme verdunstet. Auch hierbei blieb eine nur ganz geringe Spur eines bräunlichen Rückstandes, in welchem weder durch den Geschmack noch durch Eisenchlorid die Gegenwart des Morphins erkannt werden konnte. Buchner kommt zu dem Schluss, dass in beiden Fällen vollkommene Resorption des Giftes vor dem Tode stattfand. — Es kommen jedoch unzweifelhaft Fälle vor, in welchen selbst sehr geringe Mengen von Morphin mehrere Stunden nach dem Tode in dem Magen- und Darminhalt nachgewiesen werden können. Die folgende von Winkler *) beschriebene Vergiftung eines Säuglings durch eine wässrige Abkochung eines ziemlich grossen vertrockneten Mohnkopfes liefert den Beweis. Der Gesamttinhalt des Magens betrug 13 Drachmen und wurde, da derselbe an sich stark sauer reagirte, ohne weiteren Säurezusatz in einer Porzellanschale im Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz abgedampft, und dieser Rückstand alsdann dreimal, jedesmal mit einer Unze heissem reinen Weingeist von 80° (?) ausgezogen, die filtrirten Auszüge vereinigt und die Gesamtflüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein amorpher, fast durchsichtiger gummiähnlicher Rückstand, welcher 25 Gran betrug. Dieser wurde mit wenig kaltem Wasser übergossen. Der grösste Theil löste

*) N. Repertor. d. Pharm. Bd. 16, p. 35.

sich hierbei leicht mit bräunlich-gelber Farbe unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge eines schmutzig-bräunlichgelben Fettes und einer sehr geringen Menge eines gelblich-weissen krystallinischen Pulvers, welches sich durch Abschlämmen leicht von dem vorhandenen Fett trennen liess und sich sehr leicht in kochendem Wasser löste. Die noch heiss filtrirte Lösung schied beim langsamen Verdunsten nach und nach einige sehr feine Kryställchen aus, welche sich gegen Chlorwasserstoffsäure wie reines Narcein verhielten. Die von dem Rückstande abfiltrirte wässerige Lösung wurde nun noch bis zum Gewicht von 200 Gran mit destillirtem Wasser verdünnt und in zwei gleiche Theile getheilt. Die eine Portion dieser Flüssigkeit färbte sich auf Zusatz von sehr wenig neutraler Eisenchloridlösung sehr bemerklich bläulich-grün, wie eine verdünnte Lösung eines Morphinsalzes; die andere Hälfte wurde in einer kleinen gläsernen Abdampfschale mit Ammon im Ueberschuss versetzt. Hierbei schied sich sogleich ein feinpulveriger schmutzig-gelbweisser Niederschlag aus, welcher sich in einem Ueberschuss von Ammon fast ganz wieder auflöste. Beim gelinden Erwärmen der Lösung schied sich während des Verdunstens des freien Ammoniaks nach und nach an den Wandungen des Schälchens ein deutlich krystallinischer Anflug aus. Dieser aus mikroskopischen Kryställchen bestehende Anflug, welcher im Lichte stark glänzte, verhielt sich genau wie reines Morphin und färbte sich namentlich durch neutrales Eisenchlorid sogleich dunkelblau. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit und Abwaschen der Krystalle mit Wasser wurden diese in sehr wenig heissem Weingeist gelöst und die klare Lösung auf einigen Uhrgläsern dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Das Morphin hinterblieb hierbei in gut ausgebildeten Krystallen, welche unter dem Mikroskope genau die charakteristische Gestalt der Morphinkrystalle zeigten und sich gegen Eisenchlorid und Jodsäure wie reines Morphin verhielten. Nach der Reaction, die Eisenchlorid in der Gesamtflüssigkeit der Morphinlösung bewirkte, enthielt dieselbe annähernd $\frac{1}{20}$ Gran Morphin. Mekonsäure konnte durch die bekannten Reagentien nicht ermittelt werden; die in der Flüssigkeit enthaltene Säure wurde als Milchsäure erkannt.

Nachweisung des Curarins und Trennung desselben von Strychnin. Da das Curarin in neuerer Zeit als Gegengift bei Strychninvergiftungen angewendet wird, so versuchte Dragendorff*) die Trennung

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1866, Heft 3.