

**Verhalten des Strychnins zu Schwefelammonium.** Vermischt man nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann\*) eine stark gesättigte Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, welche überschüssigen Schwefel enthält, so sieht man schon nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit glänzende Krystallflitter erscheinen, und nach 12 Stunden sind die Wände des Gefäßes mit schönen, oft centimeterlangen Nadeln von orangerother Farbe bedeckt, welche man nach der Entfernung der Mutterlauge nur mit kaltem Alkohol abzuspülen braucht, um sie rein zu erhalten. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich. Sie haben die Formel  $C_{21}H_{22}N_2O_2H_2S_8$ . Mit starker Schwefelsäure übergossen entfärben sich die Krystalle und scheiden auf Wasserzusatz klare Oeltropfen von Wasserstoffhypersulfid ab. Chinin, Cinchonin und Brucin geben unter gleichen Umständen keine derartige Verbindungen.

**Ueber die Farbenreactionen des Anilins, des Pseudotoluidins und des Toluidins.** Rosenstiehl\*\*) hat im 6ten Band dieser Zeitschrift p. 357 eine Modification der Runge'schen Reaction auf Anilin beschrieben, die nach ihm allein von allen anderen Reactionen charakteristisch für das Anilin ist. Wendet man bei diesem Versuche Pseudotoluidin anstatt des Anilins an, so färbt sich das Wasser allmählich gelb und der Aether nimmt eine schwach gefärbte Base auf, deren Salze schön violettroth gefärbt sind. Decantirt man diese alkaloidhaltige Aetherschicht und schüttelt sie mit schwach angesäuertem Wasser, so nimmt die Flüssigkeit eine Färbung an, die sich in Hinsicht auf Schönheit und Intensität mit der Lösung eines übermangansauren Salzes vergleichen lässt. Die Reaction ist sehr empfindlich; mittelst derselben lässt sich das Vorhandensein des Pseudotoluidins in Gegenwart der beiden anderen Alkaloide erkennen, selbst wenn nur eine sehr geringe Menge des ersteren dem letzteren beigemischt ist. Toluidin gibt mit Chlorkalk nur negative Resultate. — Die meisten übrigen zur Nachweisung der Anilins empfohlenen Reactionen beruhen

---

\*) Zeitschr. f. Chem. Bd. 11. 502.

\*\*) Aus Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, durch Polytechn. Journ. Bd. 190. p. 57.

auf der durch verschiedene Oxydationsmittel bewirkten Umwandlung dieser Substanz in Perkins'sches Violett. Bekanntlich geht dieses Violett durch Säuren in Blau, in Grün und dann in Gelb über. Da die blaue Farbe bei weitem die grösste Intensität besitzt, so muss man vorzugsweise diese hervorzurufen suchen, wenn es sich um die Ermittlung geringer Mengen dieses Farbstoffs handelt. Die Säure, mittelst welcher man die erwähnte Färbung ganz sicher erhält, ist das Schwefelsäurebihydrat; in diesem Medium ist dieselbe sehr stabil, sofern der Concentrationsgrad der Säure derselbe bleibt. — Alle Körper, welche in Gegenwart von Schwefelsäure Chlor oder activen Sauerstoff entwickeln, geben mit Anilin und mit Pseudotoluidin sehr intensiv blaue Färbungen. Dahin gehören die Chrmsäuresalze, die Verbindungen des Chlors und Mangans mit Sauerstoff, das Bleihyperoxyd, das Chlor, der am positiven Pol der galvanischen Batterie sich entwickelnde Sauerstoff, ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure. Das Toluidin gibt mit keinem dieser Reagentien eine Färbung. — Wenn man aber Salpetersäure als oxydirenden Körper anwendet, so findet gerade das Umgekehrte statt: das Anilin und Pseudotoluidin geben — sobald man bei gewöhnlicher Temperatur operirt — keine Färbung, während das Toluidin sich sehr rein und sehr intensiv blau färbt. Damit diese letztere Reaction sich einstellt, muss man aber genau den von Rosenstiehl angegebenen Bedingungen entsprechen, das Toluidin in Schwefelsäurebihydrat lösen, die Lösung erkalten lassen, einige CC. davon in ein vollkommen trockenes Reagensglas giessen, und dann einen Tropfen Salpetersäure zusetzen. Die Färbung tritt binnen einer Secunde ein, erhält sich eine Minute lang und geht darauf in Violett und Roth über. Diese Reaction bietet zwei kleine Vortheile dar: 1) lassen sich mit Hülfe derselben kleine Mengen von salpetersauren Salzen in Gegenwart von Chlormetallen und Chlorsäuresalzen auffinden; 2) lässt sich in Gemischen der Alkaloide z. B. im käuflichen Anilin ein geringer Gehalt an Toluidin nachweisen. Im letzteren Falle entsteht aber nicht Blau, sondern es tritt eine von Blutroth zum Violett-blau wechselnde Färbung ein, welche, der vorhandenen Menge des Toluidins entsprechend, alle Zwischentöne durchläuft. Selbstverständlich sind chlorfreie Substanzen anzuwenden, wenn man Irrthümer vermeiden will. Es ist höchst auffallend, wie wenig Chlorür hinreicht, um Anilin in Gegenwart von Salpetersäure blau zu färben. Die Anfangs sehr schwache Färbung tritt nach und nach stärker hervor, was erklärlich wird, wenn man berücksichtigt, dass in Gegenwart von Salpetersäure und Schwefelsäure von dem angegebenen Concentrationsgrade

das Chlor sich fort und fort wieder erzeugen muss, so dass seine Wirkung ver Hundertfacht wird. Reine Reagentien sind daher bei diesen zarten Reactionen absolute Nothwendigkeit.

**Auffindung des Pikrotoxins im Bier.** Köhler\*) beschreibt folgende einfache Methode zur Auffindung des Pikrotoxins im Bier, welche darauf beruht, dass Zucker, Gummiarten, Dextrin etc. durch ammoniakhaltige Bleizuckerlösung unlöslich niedergeschlagen werden, und dass das durch Bleisalze nicht fällbare Pikrotoxin durch Schütteln mit Aether aus sauren Lösungen ausgezogen werden kann. Das zu untersuchende Bier wird erst, bis es stark nach Ammoniak riecht mit solchem versetzt, und der dadurch entstehende Niederschlag, wenn es sich nicht um quantitative Bestimmungen handelt, einfach, ohne zu filtriren, absetzen gelassen. Der klaren Flüssigkeit setzt man darauf so lange eine concentrirte kochende Lösung von Bleizucker hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht, vermeidet aber einen zu grossen Ueberschuss. Mit dem voluminösen Bleiniederschlag fallen gleichzeitig Farbstoffe und Extractivstoffe zu Boden; man sammelt ihn auf einem Filter und wäscht kurze Zeit mit heissem Alkohol aus. Aus dem Filtrat fällt man das überschüssig zugesetzte Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff, filtrirt abermals und verdunstet die klare Lösung im Wasserbade bis zur dünnflüssigen Syrupconsistenz. Dem so erhaltenen essigsäuren Rückstande wird nun durch Schütteln mit Aether das Pikrotoxin entzogen, was am Besten in einem oben verschliessbaren Scheidetrichter geschieht. Hat sich über dem mit wenig Wasser vordünnten Syrup eine klare Aetherschicht abgelagert, so wird die Trennung beider Flüssigkeiten bewirkt und beim Verdunsten des Aethers ein wenig gefärbter Rückstand von Pikrotoxin erhalten, der die charakteristischen Reactionen dieses Körpers gibt. Das so in sternförmig gruppirten, gelblich gefärbten Nadeln erhaltene Pikrotoxin wird durch Abpressen zwischen Fliesspapier und einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen gereinigt. Von 2 Gran Pikrotoxin, in 1150 CC. Wasser und Bier gelöst, gewann Köhler 1,5 Gran wieder. — Pikrotoxin reducirt Kupferoxyd zu Oxydul, wird in conc. Schwefelsäure krusfarbig gelöst, gibt hierauf nach Zusatz von doppelt-chromsaurem Kali eine der des Strych-

---

\*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 17 p. 213.