

rupdicken Flüssigkeit. Sowohl die Krystallisation wie die Schmelzung deuten hiebei das Zustandekommen von fixen Verbindungen des Stickoxydpiperidins mit der Salzsäure an; nur sind diese Verbindungen so locker, dass sie schon durch blossen Wasserzusatz unter Abscheidung von ölrartigem Stickoxydpiperidin vollständig zersetzt werden.

In 100 Gewichtstheilen der salzsauren Verbindung finden sich 39,09 p.C. HCl. — Die Formel $C_5H_{10}N_2O \cdot 2.HCl$ fordert aber 39,04 p.C. — Man kann somit kaum zweifeln, dass man es hier in der That mit einer wenngleich sehr losen Verbindung von dieser Zusammensetzungsweise zu thun habe. Was die Krystalle betrifft, die im ersten Stadium der Absorption gebildet werden, so entspricht ihre Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $C_5H_{10}NH_2O.Cl$. Der Versuch der Darstellung eines Platindoppelsalzes hatte keinen Erfolg.

Der Verf. gedenkt das Stickoxydpiperidin zunächst der Einwirkung kräftiger Reductionsmittel zu unterwerfen.

XXV.

Ueber das Pikrotoxin

Von

Dr. Ludwig Barth.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
Juni, Juli 1863.)

Die bisherigen Untersuchungen des Pikrotoxins lassen über seine Natur noch keine bestimmte Ansicht zu. Gleichwohl scheint es schon wegen seiner giftigen Eigenschaften, die bei stickstofffreien Substanzen so selten sind (das *Antiarin* Mulder's ist neben dem Pikrotoxin ziemlich der einzige bekannte Körper dieser Art), einiges Interesse zu bieten.

Zu den bekannten Eigenschaften des Pikrotoxins ist wenig hinzuzufügen; es löst sich u. A. auch in fetten Oelen, wenn man damit erwärmt. Die alkalische Lösung dreht die Polarisationssebene nach links. Bei einem Procentgehalte der Lösung von 16,3 und einer Länge der eingeschalteten Röhre von 128 Millim. betrug die beobachtete Ablenkung 8° für die Uebergangsfarbe. Daraus berechnet sich für die reine Substanz von 1 Millim. Dicke ein Drehungsvermögen von $0,3827^\circ$. Bouchardat und Boudet hatten dasselbe früher zu $0,281^\circ$ gefunden.

Die Analysen bestätigten die Resultate von Regnault, Pelletier und Couerbe und Oppermann.

Neben dem Pikrotoxin findet sich in den Kokkelskörnern eine kleine Menge eines zweiten Körpers, der zum Unterschiede vom Pikrotoxin, welches keinerlei salzartige Verbindungen eingeht, eine schwache Säure ist. Er ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich aber in verdünnter Sodalösung. Aus dieser Lösung fallen ihn Säuren krystallinisch wieder aus. Er bildet ein farbloses, aus kleinen Schüppchen bestehendes Pulver. Unter dem Mikroskop erscheint er in kleinen prismatischen Nadeln. Er ist stickstofffrei.

Möglicher Weise ist es der von Boullay als Menispermensäure bezeichnete Körper.

Die Analyse gab

	I.	II.
C	53,85	53,95
H	6,27	—

Diese Zahlen lassen die empirische Formel $C_9H_{12}O_5$ zu, welche 54,0 p.C. Kohlenstoff und 6,0 p.C. Wasserstoff verlangt.

Von einer geringen Verunreinigung des Pikrotoxins mit diesem Körper mögen die Differenzen in den Analysen

C	58,69	60,29
H	5,51	6,35

herrühren, und da die übrigen noch zu beschreibenden Producte aus dem Pikrotoxin sich am nächsten einer Formel anpassen, die sich aus den höchsten gefundenen Kohlenstoffgehalten ableitet, so glaubt der Verf., dass diess der

Ausdruck der Zusammensetzung des reinen Pikrotoxins sei. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$, welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
C	60,50	60,09	60,25
H	5,88	6,03	6,28

Es ist nicht möglich, diese Formel durch Verbindungen zu controliren. Alkalien lösen zwar das Pikrotoxin mit grosser Leichtigkeit und gelber Farbe, aber weder sie noch Kalk und Baryt geben krystallisirbare Verbindungen.

Kocht man die alkalischen Flüssigkeiten, so erleidet das Pikrotoxin eine Veränderung, in Folge deren nur der kleinste Theil wieder unverändert aus der Verbindung abscheidbar ist. — Einen ähnlichen Erfolg hat das Kochen mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure. Sättigt man eine solche Flüssigkeit, die einige Stunden im Kochen erhalten war, mit kohlensaurem Baryt, so erhält man ein Filtrat, welches Baryt gelöst enthält. Dasselbe giebt beim Eindampfen einen schwach gefärbten Syrup, der ohne Spur von Krystallisation eintrocknet. Diese Barytverbindung entspricht einer, wie es scheint, durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus dem Pikrotoxin entstandenen Substanz, die übrigens ebensowenig krystallisirbar ist. Die Barytverbindung ist auch in Alkohol löslich. Aus dieser Lösung wurde sie durch Verdunsten im Wasserbade als glänzender Firniss erhalten, und gab, bei 100° getrocknet, folgende Zahlen:

	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BaO}_8$.	Gefunden.
C	40,0	40,5
H	5,3	5,2
Ba	19,1	18,7

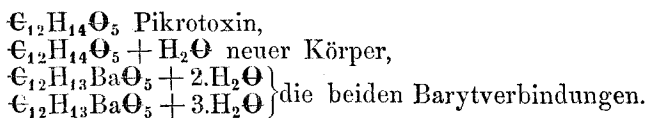
Eine zweite Barytverbindung, nach fast dreissigstündigem Kochen des Pikrotoxins mit verdünnter Schwefelsäure, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, erhalten, gab Zahlen, die annähernd auf die wasserärmere Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BaO}_7$ stimmten.

Die aus beiden vorsichtig mit Schwefelsäure abgeschiedene Substanz, eine gummiartige, lichtgelbe, beim Zerreiben ein weisses Pulver gebende, im Wasser und Alkohol leicht

lösliche Masse, von schwach saurer Reaction, und säuerlichem, hinterher etwas bitterem Geschmack, gab, bei 130° getrocknet die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	56,25	56,11
H	6,25	6,22

Hieraus ergeben sich die Verhältnisse dieser Substanzen zum Pikrotoxin:



Aus der Einwirkung des Broms auf das Pikrotoxin geht ein Substitutionsproduct hervor, für welches die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_5$ gefunden wurde.

Zur Darstellung wurde geriebenes Pikrotoxin direct mit überschüssigem Brom zusammengebracht, bis die Bromwasserstoffbildung aufgehört hatte. Die auf dem Wasserbade erwärmte Masse wurde nach dem Verjagen alles Flüchtigen in Alkohol aufgenommen. Sie löst sich darin sehr leicht, die Lösungen krystallisiren nur allmählich, und liefern krümliche und weiche Krystallaggregate. Häufig trocknen sie ganz unkrystallinisch ein, und erst durch wiederholtes Auflösen und freiwilliges Verdunsten gelingt es, wenigstens theilweise die Krystallisation herbeizuführen. Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung mit Wasser, so fällt die Substanz farblos, flockig, amorph, und stellt, nachdem sie lufttrocken zerrieben ist, ein weisses, zartes äusserst elektrisches Pulver dar. Auf diese Weise dargestellt, unterscheidet sie sich in ihrer Zusammensetzung nicht von der krystallisirten. Sie fängt schon bei 100° an sich zu zersetzen, und wird gelb. Zur Analyse wurde sie 8 Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es wurde gefunden:

	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_5$.	Gefunden.
C	36,36	35,99
H	3,03	3,31
Br	40,40	40,72

Ein bei 100° getrocknetes gelbes, nicht mehr elektrisches Präparat lieferte 35,1 C und 2,7 H.

Nitropikrotoxin. Verfäbrt man zur Darstellung eines nitrirten Pikrotoxins so, wie bei der Bereitung des Nitromannits, so löst sich das Pikrotoxin zunächst in dem Säuregemische auf, und Wasser fällt dann das nitrirte Product als weisse flockige Masse. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper in kleinen Nadeln. Er ist nicht explosiv, zersetzt sich aber leicht, theilweise schon bei 100°, und auch beim Kochen seiner Lösungen. Auch scheint bei der Bereitung selbst ein grosser Theil des angewandten Pikrotoxins weiter verändert zu werden, denn die Ausbeute entspricht durchaus nicht der verwendeten Menge.

Die Substanz, lufttrocken analysirt, führt zu der Formel $C_{12}H_{13}NO_2O_5$, welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	50,8	50,1
H	4,6	5,1
N	4,9	5,0

Ich habe eine Spaltung des Pikrotoxins durch Behandlung mit verschiedenen Säuren sowohl, als mit Lösungen von Alkalien, selbst durch Schmelzen mit denselben, herbeizuführen gesucht, habe aber, ausser solchen amorphen Producten, wie eines z. B. auch aus der Behandlung mit Schwefelsäure hervorging, keine Spur eines zweiten neuen Körpers auffinden können.

Die meisten Eigenschaften und Verhältnisse des Pikrotoxins führen vielmehr zu der Vermuthung, es stehe als solches den zuckerartigen Körpern selbst am nächsten. Man weiss, dass es den Zuckern ähnlich Kupferoxyd aus alkalischen Lösungen reducirt. Es nimmt, wie oben gezeigt ist, mit schwachen Säuren behandelt Wasser auf. Auch dieses durch Wasserstoffaufnahme entstandene Product reducirt Kupferoxyd. Es liefert mit Salpetersäure oxydirt vornehmlich Oxalsäure. Es ist indifferent wie die Zuckerarten und lässt sich nitriren wie diese. Bei der trockenen Destillation schmilzt es, und liefert dann unter Braunwerden und Blähen ein Destillat, welches aus einem wässerigsauren, und

einem dickflüssig öligen, brenzlich aromatisch riechenden, bitter, brennend und unangenehm schmeckenden Theil besteht. Die grösste Menge bleibt als kohligter Rückstand in der Retorte.

Destillirt man ein Gemenge von 1 Theil Pikrotoxin mit 3 Theilen Aetzkalk, so erhält man neben Wasser eine kleine Menge eines, wie Metaceton riechenden, braunen, etwas dünnflüssigeren Oeles.

Kurz, man findet unter allen Körpern für das Pikrotoxin am meisten Vergleichungspunkte bei den Zuckerarten, wenn man den Begriff derselben etwas weiter fasst.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich auch die Reductionsfähigkeit desselben für Kupferoxyd festgestellt und versucht, ob es vielleicht durch Jodwasserstoff reducirbar sei.

Im Mittel von 5 Versuchen wurden zur Reduction von 10 C.C. Fehling'scher Kupferoxydlösung welche 0,05 Grm. Traubenzucker entsprechen, 47 C.C. einer Pikrotoxinlösung verbraucht, welche 0,2535 Grm. davon enthielten. Hieraus ergibt sich, dass zur Reduction derselben Menge Kupferoxyd etwa 5 mal mehr Pikrotoxin erfordert werden als Traubenzucker.

Um die Einwirkung des Jodwasserstoffes kennen zu lernen, wurden 5 Grm. mit dem fünfzehnfachen Gewichte concentrirter rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas Phosphor, in einen dickwandigen Kolben eingeschmolzen, und eine Stunde lang bei 136° erhalten. Der braune Inhalt wurde dann aus einer Retorte mit Wasser destillirt. Das Destillat enthielt nur Spuren eines geruchlosen öligen Körpers, der etwas grössere Theil desselben war in Folge seiner geringen Flüchtigkeit und dickflüssigen Beschaffenheit in der Retorte zurückgeblieben. Er bestand nach dem Abkühlen der Flüssigkeit und von dieser getrennt, aus einer braunen zähen Masse, die nicht ohne Zersetzung destillirbar war. Sie löste sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und zeigte, als sie mit Kali zusammengebracht wurde, eine grüne Farbenerscheinung.

Diese verschwand beim Kochen und auf Zusatz von Salzsäure, und letztere fällte dann wieder eine weiche harzige Masse. Von einer Reinigung zur Analyse musste ich ihrer kleinen Menge wegen abstehen. Der Versuch müsste mit grösseren Quantitäten von Pikrotoxin wiederholt werden.

Endlich versuchte ich, ob durch Bromiren und Behandeln der bromirten Substanz mit Silberoxyd eine Säure darstellbar sei, etwa wie aus dem Milchzucker*). Ich fand, indem ich das dort befolgte Verfahren einhielt, dass sich allerdings kleine Mengen einer Säure bilden. Der grösste Theil des Pikrotoxins jedoch entzieht sich, selbst bei Anwendung grosser Mengen Brom der Zersetzung und krytallisirt aus der Flüssigkeit wieder heraus.

Die Säure ist amorph, leicht löslich in Wasser, von saurem und bitterem Geschmacke, fällbar durch basische Bleizuckerlösung, und kann aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Sie giebt ein krytallisirbares Kalksalz.

XXVI.

Ueber die blauen Farbstoffe, welche sich aus den Aminbasen des Cinchonins ableiten.

Die von Gr. Williams ausgesprochene Verheissung (s. dies. Journ. LXXXIII, 189) ist schon in Erfüllung gegangen und A. W. Hofmann hat aus der Fabrik des Herrn Menier in Paris die ersten Erzeugnisse der neuen Farbeindustrie zur Untersuchung erhalten. (Phil. Mag. XXVI No. 174. p. 230). Der neue blaue Farbstoff führt im Handel den Namen *Cyanin*.

*) Vergl. Annalen d. Ch. u. Pharm. CXXII, 96.
Journ. f. prakt. Chemie. XCI. 3.