

bestehen aus zu Flöckchen vereinigten Krystallen, welche sich rasch absetzen. Die Bromfällungen aller dieser Verbindungen sind in der Wärme löslich und scheiden sich beim Erkalten wieder aus, mit Ausnahme derjenigen des Kamphers, welche nur sehr langsam oder gar nicht wieder eintritt.

Ungeformtes Menthol beziehungsweise solches, bei welchem eine Abscheidung von Paraffin oder Fetten nicht erforderlich ist, soll zum Nachweis des Thymols direct mit Wasser extrahirt werden.

Ueber den Wirkungswerth des Papains hat Chr. Finkler*) Mittheilungen gemacht, welche hier jedoch nur erwähnt werden können, da dieselben wesentlich Neues nicht bringen.

Zur Prüfung des Cocainum hydrochloricum empfiehlt H. Beckurts**), gestützt auf die Arbeiten von E. Merck — welcher zuerst die farblose Löslichkeit des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure forderte —, der Pharmakopöe-Commission des Deutschen Apotheker-Vereines***) und von F. Giesel, †) sowie eigene Versuche, das folgende Verfahren: Eine Lösung von 0,01 g Cocainum hydrochloricum in 0,25 cc ††) Wasser darf sich auf Zusatz von einem Tropfen Zehntel-Normal-Kaliumpermanganat-Lösung nicht braun färben und muss sich auf Zusatz einiger weiterer Tropfen der Kaliumpermanganatlösung in Folge Abscheidung eines violettrothen Niederschlages (von übermangansaurem Cocain nach Giesel) trüben; beim darauf folgenden Erhitzen in einem lose verschlossenen Reagensröhrchen bis zum Köchen, darf sich bei völliger Reduction des übermangansauren Kaliums beim Oeffnen des Röhrchens nach dem Erkalten kein Bittermandelölgeruch zeigen. Derselbe würde aus den Cocablättern stammende Verunreinigungen, jedoch nicht Zersetzungsproducte des Cocaïns selbst, verrathen. Letztere bilden sich, besonders unter dem Einfluss von Säuren, leicht, und zuweilen verräth schon der Geruch nach Benzoë-

*) Chemiker-Ztg. **10**, 357; Vergleiche auch Pharm. Ztg. **31**, 171 u. f.

) Pharm. Centralhalle **27, 140.

***) Archiv d. Pharmacie **222**, 909. Ich verfehle nicht, bei dieser Gelegenheit auf die fortlaufend im Archiv d. Pharmacie veröffentlichten Arbeiten der genannten Commission besonders aufmerksam zu machen, da dieselben sich hier im Auszuge nicht wiedergeben lassen, auch meist für engere Kreise von Interesse und zu umfangreich sind, um in extenso abgedruckt zu werden.

†) Pharm. Ztg. **31**, 132.

††) Siehe die Berichtigung des Verfassers Pharm. Centralhalle **27**, 151.

säure die begonnene Zersetzung des Cocaïns. Reines Cocaïnum hydrochloricum gibt eine völlig neutrale wässerige Lösung; jedes sauer reagirende Salz ist entweder schon theilweise zersetzt oder unterliegt leicht der Zersetzung. Man prüft deshalb durch Aufstreuen des Salzes auf befeuchtetes, empfindliches, blaues Lackmuspapier und wartet, bis Lösung der aufgestreuten Partikel eingetreten ist; das Papier darf sich dann nicht geröthet zeigen.

Schliesslich muss das Cocaïnsalz sich klar und farblos im Wasser lösen, auf dem Platinblech völlig flüchtig sein und mit concentrirter Schwefelsäure (1 *cg* in 0,5 *cc**) eine farblose Lösung geben.

Einen wesentlich anderen Weg gibt G. Vulpius**) zur Werthbestimmung des Cocaïnhydrochlorids in seiner bemerkenswerthen Arbeit »Zur Qualitätsbeurtheilung von Cocaïnum hydrochloricum« an. Er löst 0,1 *g* des Salzes in 1 *cc* Wasser, gibt 5 *cc* Petrolbenzin und zuletzt 5 Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu, schüttelt tüchtig, hebt die obere Schicht ab, wiederholt die Ausschüttelung noch zweimal mit gleichen Benzinmengen und verdunstet die vereinigten Auszüge in tarirtem Becherglase. Der Rückstand darf nicht unter 0,080 *g* betragen.

Als Identitätsreactionen benutzt Beckurts ausser dem Verhalten des Cocaïns zu Kaliumpermanganat das Auftreten des charakteristischen Geruches nach Benzoëssäureäthyläther beim Erwärmen von etwas Cocaïnum hydrochloricum mit weingeistiger Kalilauge im Uhrglase. Beim Auflösen von Cocaïn in concentrirter Schwefelsäure oder einer Mischung von Schwefelsäure mit Wasser und Zusatz von sehr wenig Eisenchloridlösung entsteht eine gelbe, wolkige Trübung, welche in der Wärme verschwindet. J. Biel***) löst zum Nachweis der Identität 0,03 *g* Cocaïn in 1 *cc* concentrirter Schwefelsäure (wobei die Lösung farblos bleiben soll), erhitzt die Lösung 1—2 Minuten in siedendem Wasser, lässt abkühlen und verdünnt mit 3 *cc* Wasser. Nach halbstündigem

*) Ganz reines Cocaïn löst sich zwar in allen Verhältnissen farblos in Schwefelsäure; für das Handelscoçaïn dürfte jedoch die Forderung der farblosen Löslichkeit nur bei Anwendung der bezeichneten geringen Cocaïnmenge völlig gerechtfertigt erscheinen. Zu berücksichtigen bleibt hierbei, dass die Färbungen leicht zu verdecken sind; so genügt schon die Gegenwart der geringsten Spur Salpetersäure, um ein sonst rosa sich lösendes Cocaïn scheinbar farblos in Schwefelsäure löslich erscheinen zu lassen.

**) Pharm. Centralhalle 27, 199.

***) Pharm. Ztg. 31, 132.

Stehen scheiden sich reichlich Krystalle von Benzoësäure ab; gleichzeitig zeigt die Mischung den Geruch von Harzbenzoësäure.

Chininprobe. Im Anschluss an ihre Arbeit über Chinaalkaloide geben C. H. Wood und E. L. Barret*) folgende Prüfung des Chinins, besonders auf Cinchonidin, an. 0,7 g des zu prüfenden Chininsulfats werden in einem grossen Reagircylinder mit 20 Tropfen verdünnter Salzsäure und 7 cc Wasser übergossen, 7 cc Benzin**) zugefügt und das Ganze im Wasserbade auf 60—70° C. erhitzt. Alsdann wird 3,5 cc verdünnte Ammoniakflüssigkeit zugefügt, die Röhre ungefähr 20 Sekunden gut geschüttelt, bis zur Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten stehen gelassen, die untere Schicht mittelst Hebers abgezogen und der nunmehr nur die Benzinlösung enthaltende Cylinder (ungefähr eine halbe Stunde) bis zum Auskrystallisiren des Chininhydrates stehen gelassen. Die Lösung wird durch ein kleines trocknes Filter in einen kleinen trocknen Reagircylinder abgefüllt und nochmals zur Krystallisation stehen gelassen. Manchmal bilden sich nun noch einige rhombische Krystalle von Chininhydrat, welche jedoch vernachlässigt werden können. Enthält das Chininsulfat 5 % Cinchonidin, so bilden sich innerhalb einer halben Stunde federartige Gruppen feiner Nadeln in der Flüssigkeit, deren Menge wächst, so dass dieselben nach einer Stunde etwa überall im Reagensglas reichlich vorhanden sind. Bei 2 % Cinchonidin nimmt die Bildung dieser Nadeln etwas längere Zeit in Anspruch, ist jedoch nach 2—3 Stunden deutlich, und bei 1 % werden mittelst Lupe nach 3—4 Stunden die Krystalle gesehen werden können, welche nach 12 Stunden auch für das blosse Auge deutlich werden. Noch geringere Mengen erscheinen erst nach einigen Tagen in dem Maasse, als das Lösungsmittel verdunstet.

Die Krystalle müssen in der Flüssigkeit beobachtet werden, da sonst durch den vom verdunsteten Benzin im oberen Theil der Röhre zurückgelassenen Rückstand Täuschungen veranlasst werden können.

Die bei Gegenwart von Cinchonidin so erhaltenen Krystalle unterscheiden sich in ihrem Aussehen, besonders unter der Lupe, hinreichend

*) Chemical News 48, 3.

**) Das zu den Versuchen der Verfasser verwendete Benzin war krystallisiertes Benzol, welches behufs fernerer Reinigung mit concentrirter Kalilösung gewaschen, über Kalihydrat destillirt und dann bei seiner Siedetemperatur mit 5 % reiner Schwefelsäure digerirt war. Letztere Behandlung wurde so oft wiederholt, bis die Säure sich nicht mehr merklich färbte. Alsdann wurde wieder mit Kali gewaschen und über Kalihydrat rectificirt.