

des Verfassers das Arekolinhydrobromid mit Kobaltnitrat und mit einer Mischung von Kaliumcyanid und Pikrinsäure. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Kobaltnitrat eine entsprechende Menge von Arekolinhydrobromid, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur auch nach mehrtägigem Stehen keine bemerkbare Veränderung des Gemisches ein; erwärmt man aber die Flüssigkeit, so bildet sich eine gelbliche Masse, die zuerst noch trocken bleibt, dann aber leicht Feuchtigkeit anzieht und einen zerfliesslichen gallertartigen Körper bildet; die Farbe gleicht der des bekannten Zitronats und ist vollkommen beständig, auch wenn Kobaltnitrat im geringen Überschuss zugegen sein sollte. Zur Ausführung der Pikrinsäure-Reaktion des Arekolins bringt man auf einen Objektträger zwei kleine Mengen reiner kristallisierter Pikrinsäure, setzt der einen eine geringe Menge von Arekolinhydrobromid zu und sodann beiden einen Tropfen einer konzentrierten Lösung von Kaliumcyanid. Sofort nach dem Zufügen der Cyanidlösung färben beide Gemische sich hochgelb, und fast gleichzeitig fängt bei dem alkaloidhaltigen eine starke Rotbraunfärbung sich zu entwickeln an, unter gleichzeitiger Ausscheidung von braunen Flocken, welche tagelang die Farbe behalten, während die Mischung selbst unansehnlich grau bis grauschwärzlich wird. Das reine Pikrinsäuregemisch bleibt wenigstens einige Zeit unverändert, dann tritt auch in diesem Gemisch die unansehnlich graue Farbe auf, so dass nach längerem Stehen die beiden Reaktionsgemische nur durch die braunroten Flocken zu unterscheiden sind.

Über die Reaktionen des Konvallamarins und des Konvallarins teilt C. Reichard¹⁾ die Resultate seiner Versuche mit. Die Wurzel und das Kraut von *Convallaria majalis* enthalten zwei Glykoside, das Konvallamarin $C_{23}H_{44}O_{12}$, welches ähnliche physiologische Eigenschaften wie die Digitalis-Glykoside besitzt, und das Konvallarin $C_{34}H_{62}O_{11}$, dem lediglich abführende Wirkungen zukommen; während sich das erste Glykosid leicht in Wasser und Weingeist löst, ist das zweite in Wasser unlöslich. Zur Unterscheidung beider Körper gibt Reichard eine ganze Anzahl von Reaktionen an, von denen ich die folgenden wiedergebe. Fügt man zu etwas Konvallamarin farblose Salpetersäure von 25 $\frac{0}{100}$, so entsteht sehr bald eine farblose Lösung; das Konvallarin liefert unter den gleichen Bedingungen eine Lösung von gelblicher Farbe; lässt man diese Lösungen einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so erscheint die des Konvallamarins gelb mit einem Stich

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 52, 183.

ins Grüne, die des Konvallarins rötlich. Versetzt man nun beide Lösungen mit je einem Tropfen Wasser, so bildet das Konvallamarin eine nur sehr geringfügige Gallerte, das Konvallarin erstarrt dagegen zu einer farblosen Gallerte, welche am Boden des Glases eine gelbgrüne Farbe besitzt. Lässt man jetzt die Reaktionsmassen freiwillig verdunsten und fügt zu beiden je einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit von 10 $\frac{0}{100}$, so färbt sich das Konvallamarin zuerst eigelb, welche Farbe bei einigem Stehen in dunkelgrün übergeht; das Konvallarin liefert bei der gleichen Behandlung eine rein weisse Ausscheidung. Versetzt man Konvallamarin mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt nach kurzer Zeit Lösung ein, welche intensiv gelbbraun gefärbt ist; nach einigem Stehen geht diese Farbe in eine sehr schöne gelbrote über, die bei dem Zusatz von etwas Wasser verschwindet. Behandelt man das Konvallarin ebenso, so löst es sich anfangs überhaupt kaum, nach einiger Zeit schwimmt vielmehr der grösste Teil des pulverförmigen Glykosides auf der Schwefelsäure; auf diese Weise ist es möglich, in der ersten Zeit der Säurewirkung beide Glykoside zu unterscheiden oder eine Vermischung beider zu ermitteln; das Konvallarin löst sich nach Verlauf von einigen Stunden in der Schwefelsäure zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche, mit etwas Wasser versetzt, sofort eine fast schneeweisse Masse ausscheidet, die eine deutliche Opaleszenz besitzt. Zerreibt man Konvallamarin mit molybdänsaurem Ammon und befeuchtet mit Wasser, so tritt innerhalb weniger Stunden eine schwache aber deutliche Blaufärbung ein; das Konvallarin bleibt unter denselben Umständen auch nach zwölf Stunden farblos. Versetzt man die Trockenreste der Glykoside mit etwas Salzsäure, so färbt sich das Konvallamarin erst nach längerer Zeit tief blau, während diese Farbe bei dem Konvallarin in viel kürzerer Zeit eintritt. Versetzt man die Glykoside mit reiner Titansäure und konzentrierter Schwefelsäure, so nimmt das Konvallamarin in der Kälte, besser aber noch beim Erwärmen, eine tief braungelbe Farbe an; das Konvallarin ergibt zwar eine gleiche Färbung, aber in so schwachem Grade, dass man nach den Beobachtungen des Verfassers durch diese Reaktion beide Körper leicht von einander unterscheiden kann. Vermischt man die Glykoside mit gleichen Mengen von jodsaurem Natrium, fügt etwas Wasser hinzu und lässt an der Luft eintrocknen, so nimmt der Trockenrückstand des Konvallamarins eine Form an, die der Ätzung des Glases durch Flussssäure gleicht; das Konvallarin bildet dagegen einen rein weissen Rückstand. Fügt man zu den beiden Rückständen Salzsäure, so färbt sich der des Konvallamarins sofort intensiv gelb.

während der des Konvallarins längere Zeit farblos bleibt und erst später schwache Gelbfärbung annimmt. Versetzt man die Glykoside mit wässriger Quecksilberchloridlösung, lässt freiwillig verdunsten und fügt zu den Trockenrückständen Salzsäure, so liefert das Konvallamarin nach einstündigem ruhigem Stehen eine ausgesprochene, gelblich-schwärzliche Reduktionsfärbung, während bei dem Konvallarin eine durchsichtige Flüssigkeit von himbeer- bis violettrotlicher Farbe entsteht. Bringt man zu Konvallamarin eine farblose Lösung von Silbernitrat in Ammoniak, so tritt nach einigen Stunden eine tiefschwarze Färbung auf, die auch nach 24 Stunden ein ebenholzfarbenes Aussehen zeigt, während das Reaktionsgemisch feucht bleibt. Das Konvallarin färbt sich unter den gleichen Bedingungen mehr grau; das Reaktionsprodukt besitzt nicht den schwarzen Glanz und ist wenigstens in den ersten 24 Stunden fast vollständig trocken, erst nach längerem Stehen an der Luft wird die Mischung feucht. Eine gute Identitätsreaktion für das Konvallamarin erhält man durch die Behandlung dieses Glykosides mit Ferrosulfat. Zur Ausführung der Versuche mischt man beide Glykoside mit festem Ferrosulfat und fügt je einen Tropfen Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure hinzu. Man lässt die Gemische bei Zimmertemperatur freiwillig eintrocknen, wobei das Konvallamarin sich tief dunkelchromgrün färbt, während sich das Konvallarin fast gar nicht verändert. Fügt man zu den Glykosiden, die man am besten auf einem Objektträger ausbreitet, je einen Tropfen einer konzentrierten Lösung von Stannochlorid, so löst sich das Konvallamarin nach einigen Stunden mit gelber Farbe, das Konvallarin bildet dagegen eine rötliche Flüssigkeit.

Über die Reaktionen des Saponins berichtet C. Reichard¹⁾. Mischt man Saponin mit molybdänsaurem Ammon und fügt Wasser hinzu, so erhält man zuerst eine ziemlich klare Flüssigkeit, die sich aber teilweise trübt; bei wiederholtem Ersatz des verdunstenden Wassers entsteht besonders am Rande eine schwache aber unverkennbare Blaufärbung; fügt man Salzsäure zu, so tritt allmählich Bläuung ein, die so intensiv wird, dass sie fast schwarzblau aussieht. Versetzt man ein Gemisch von vanadinsaurem Ammon und Saponin mit Wasser, so erhält man eine bräunlichgelbe Masse, die zu einem Rückstande von derselben Farbe eintrocknet; nach einigen Stunden erscheint jedoch die innere Masse weisslich, der äussere Rand bildet dagegen einen tief dunkelgrünen Ring; fügt man jetzt Salzsäure hinzu, so färbt sich das Weiss der Mitte braungelb, in rotbraun und schliesslich in schwarzbraun

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 51, 1199.