

In Pflanzen und Pflanzentheilen vorkommende, nicht näher bestimmte organische Verbindungen.

Extractiv- und Bitterstoffe.

In Pflanzentheilen und den Pflanzensäften findet sich eine äußerst zahlreiche Klasse von Verbindungen, deren allgemeine Eigenschaften zum Theil bekannt, deren chemische Eigenschaften aber kaum studirt sind; viele davon sind in den wässerigen und weingeistigen Abkochungen der Pflanzentheile enthalten und heißen im Allgemeinen *Extractivstoffe*, oder *Bitterstoffe*, insofern sie einen bittern Geschmack besitzen. Der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse über das Verhalten dieser Körper gestattet keine scharfe und genaue Ordaung derselben oder eine Zusammenstellung der ähnlichen in Gruppen, indem ihre Eigenschaften ausnehmend von einander abweichen. Viele davon sind in Wasser löslich, andere nur in Weingeist oder Aether, manche sind weder Säuren noch Basen, andere verbinden sich mit Alkalien und Metalloxiden, wie die Zuckerarten, ohne daß sie sich den eigentlichen Säuren anreihen lassen. Viele davon sind den kristallisirbaren Harzen ähnlich, oder den kristallinischen fetten Substanzen. Den meisten unter ihnen gehören die medicinischen Wirkungen der Pflanzen an, worin sie enthalten sind. Ihre nähere Untersuchung ist eine der wichtigsten Aufgaben der organischen Chemie, sie muß von der Zukunft erwartet werden. Eine Menge derselben wird bei genauerem Studium ihres Verhaltens und ihrer Eigenschaften sicher von eben so großer Bedeutung für die Kenntniß der organischen Materien überhaupt werden, wie das Salicin und Phloridzin.

Der wässerige oder weingeistige Auszug von Pflanzenstoffen, wenn er bei Zutritt der Luft abgedampft wird, färbt sich gewöhnlich durch Sauerstoffaufnahme dunkler. Die bis zur Consistenz von Honig eingedampften Auszüge oder Abkochungen sind braun oder schwarz und heißen im Allgemeinen *Extracte*. Man unterscheidet *wässerige* oder *weingeistige Extracte*. Die letzteren enthalten in den meisten Fällen alle medicinisch wirksamen Bestandtheile des Pflanzentheils. Beim Wiederauflösen der meisten Extracte in Wasser oder Alkohol bleiben meistens braun- oder schwarzgefärbte Materien zurück, welche durch die Einwirkung der Luft auf den Auszug in Folge der Veränderung eines aufgelösten Stoffes entstanden sind. Man bezeichnet alle diese Zersetzungsprodukte, von denen kein einziger untersucht ist, mit oxidirtem Extractivstoff. Viele dieser unlöslichen Materien bestehen in wässerigen Extracten aus gefährtem Albumia oder Pflanzenleim; andere sind stickstofffrei und entstehen in gerb- oder gallensäurehaltigen Auszügen in Folge der Einwirkung der Luft. Ein Pflanzenextract stellt ein Gemenge der verschiedenartigsten Stoffe dar; Gummi, Schleim, häufig Zucker und viele Salze sind selten fehlende Bestandtheile der wässerigen Extracte; Zucker, harzähnliche und fette Materien finden sich hauptsächlich in weingeistigen Extracten.

Unter dem Namen *Bitterstoff* (*Principium amarum*) verstand man früher einen hypothetisch angenommenen eigenthümlichen Stoff, welchem organische Verbindungen ihren bitteren Geschmack verdanken sollten. Man erkannte aber bald, daß den verschiedenartigsten Produkten dieser bittere Geschmack zukomme. So schmecken manche Säuren, brenzliche und ätherische Oele, Harze, Farbstoffe bitter, ferner die meisten der später abzuhandelnden stickstoffhaltigen organischen Salzbasen. Man beschränkte diese Benennung später auf solche natürlich vorkommende organische Verbindungen, welche den allgemeinen Charakter des sogenannten Extractivstoffs besitzen, benannte diese bitteren Substanzen im Allgemeinen mit dem Namen *bitteren Extractivstoff* (*Principium extractivum amarum*) und theilte ihn ein in *milde bitteren*, *scharfen bitteren*, und *narkotisch bitteren Extractivstoff*.

In dem Folgenden werden die reinen indifferenten stickstofffreien organischen Verbindungen, die man bis jetzt im reinen Zustande kennt, näher beschrieben und denselben die noch weniger untersuchten sichtlich angereicht.

Gentianin, Enzianbitter. — Von Henry und Caventou gleichzeitig 1822 entdeckt. In dem rothen Enzian (*Gentiana lutea*) und wahrscheinlich allen bitteren Enzianarten enthalten. — Man erhält das Gentianin durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit Aether. Dieser wird zum groszen Theil abdestillirt, den Rest läst man freiwillig verdunsten. Die zurückbleibende Masse wird mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. so lange macerirt, als dieser sich dadurch färbt. Beim Verdampfen kristallisirt Gentianin, welches nochmals in schwächerem Spiritus gelöst, filtrirt und zur Trockne verdampft wird; der Rückstand wird mit etwas gebrannt Magnesia und Wasser gekocht, letzteres verdampft und die Masse mit Aether ausgezogen, woraus nun vollkommen reines Gentianin kristallisirt.

Eigenschaften: Es kristallisirt in goldgelben Nadeln von sehr bitterem Geschmack, aber keinem Geruch; es läst sich sublimiren, ist schwerlöslich in kaltem, löslicher in warmem Wasser und leichtlöslich in Aether, Alkohol und Essigsäure. Auf Pflanzenfarben ist es ohne Reaction; von alkalischen Flüssigkeiten wird es mit dunkelgelber Farbe etwas leichter als von Wasser gelöst. Das reine Gentianin schmeckt nicht bitter, fällt Eisenoxid- und Kupferoxidsalze, treibt aus kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure aus und bildet damit kristallisirbare, goldgelbe Verbindungen. (*H. Trommsdorff.*) Von Bleiessig wird seine wässerige Lösung gefällt, nicht aber von Bleizucker oder Quecksilberchlorid. — Wird bis jetzt kaum als Arzneimittel gebraucht.

Menyanthin. — Durch Fälen des weingeistigen Auszugs des Extracts von *Menyanthes trifoliata* mit Bleiessig, Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen u. s. w. erhielt Brandes eine fast weisse, durchsichtige, pulverisirbare, bittere Masse. — Bildet ein gelbbraunes, nicht pulverisirbares bitteres Extract. (*Trommsdorff.*)

Centaurin, Tausendguldenkraut-Bitter; aus *Erythraea Centaurium*. — Nur als dunkelbraunes Extract bekannt.

Absinthiin, Wermuthbitter (von *Artemisia Absinthium*). — Durch Behandeln des wässrigen Extracts der getrockneten, blühenden Spitzen des Wermuths mit Alkohol, Verdampfen und Anrühren mit Wasser, wodurch ein Theil Wermuthbitter rein abgeschieden, ein anderer aber nebst Zucker u. s. w. aufgelöst wird, zu erhalten. Das gelöste Wermuthbitter gewinnt man durch Verdampfen, Lösen in Alkohol, Fällung des Zuckers u. s. w. mit Aether, und wiederholtes Abscheiden aus der alkoholischen Auflösung mit Wasser. Ganz rein wird es durch Fällung der alkoholischen Auflösung mit Bleizucker, Vermischen mit Wasser, Verdampfen des Alkohols im Wasserbade, Zersetzen des klaren Filtrats mit Schwefelwasserstoff, und Verdampfen der heiss filtrirten Flüssigkeit erhalten. — Farblose, theilweise kristallinische, äusserst bittere, leicht in Alkohol, auch in Aether und Alkalien lösliche Masse. Aus der letzteren Auflösung wird sie durch kohlen-saures Alkali, aus der Auflösung in Essigsäure durch Wasser gefällt. Sie färbt sich mit Schwefelsäure zuerst dunkelgelb, dann purpurroth, und läst sich durch doppelte Zersetzung mit Metalloxiden verbinden. (*Mein.*)

Tanacetin, Rheinfarnbitter (aus *Tanacetum vulgare*). — Auf ähnliche Weise zu erhalten. — Feste, gelbe, geruchlose, sehr bittere, in Wasser und Weingeist lösliche Masse. Die Lösung wird durch Eisenoxidsalze braun, durch essigsäures Bleioxid hellgelb, durch Quecksilberoxidulsalze weislich gefällt. (*Frommherz.*)

Der hierher gehörige bittere Stoff der *Centaurea benedicta* verhält sich ähnlich; wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt. (*Morin.*)

Santonin, Wurmsaamenbitter. — Es wurde gleichzeitig von Kahler und Atms entdeckt, näher von Trommsdorff d. J. untersucht.

Es findet sich in den Blumenspitzen mehrerer *Artemisia*-Arten, in dem Wurmsaamen (*Semen Cynae*), einem Gemenge von Blüten, Blütenknospen und unreifem Saamen derselben Pflanzen. — Man erhält das Santonin durch Ausziehen in der Digestionswärme einer Mischung von 4 Th. Wurmsaamen und $1\frac{1}{2}$ Th. trocknen Kalkhydrats mit 20 Th. Weingeist von 0,90 spec. Gew.; dieser wird bis auf 12 Th. abdestillirt, filtrirt; die Lösung enthält Santonin und eine harzige braune Substanz in Verbindung mit Kalk. Man übersättigt mit Essigsäure und kocht auf. Beim Erkalten scheidet sich Santonin mit etwas Harz gemengt ab; beim Verdampfen erhält man noch mehr unreines Santonin; es wird mit wenig Alkohol gewaschen, um das Harz zu entfernen, dann in 8—10 Th. 80procentigem Alkohol gelöst, mit Thierkohle digerirt und kochend filtrirt. Beim Erkalten kristallisirt das Santonin in weissen, plattgedrückten, sechsseitigen Säulen oder federartigen Kristallgruppen, die vor dem Lichte geschützt werden müssen.

Es ist geschmack- und geruchlos, die weingeistige Lösung schmeckt rein bitter; sein spec. Gew. ist = 1,247; es schmilzt bei 168° zu einer farblosen, beim Erkalten kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit; läßt sich unzersetzt sublimiren; bedarf 5000 Th. kalten und 250 Th. kochenden Wassers, 43 Th. kalten und nur 2,7 Th. kochenden absoluten Alkohols zu seiner Lösung; es löst sich in 73 Th. kaltem und 42 Th. kochendem Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Zersetzung und es kann daraus durch Wasser unverändert abgetrennt werden; bei längerem Stehen färbt sich die Lösung roth und zuletzt scheidet sich eine harzige braunrothe Materie ab; dieselbe Veränderung bewirkt verdünnte Schwefelsäure beim Kochen. Auch in rauchender Salpetersäure ist es löslich und durch Wasser unverändert abscheidbar; lange mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird es zerlegt, indem Kleesäure gebildet wird. Chlor wirkt in der Kälte nicht darauf ein; beim Schmelzen in Chlorgas bildet sich eine braune, feste, in Alkohol und Alkalien leichtlösliche Substanz. Iod bewirkt eine ähnliche Veränderung. In der Kälte äufsert Kalilauge keine Wirkung; wird es aber lange damit gekocht, so löst es sich darin; bei einer gewissen Concentration trübt sich die Flüssigkeit, es scheiden sich gelbe ölarartige Tropfen ab, die beim Erkalten eine weisse, unkristallinische, in Wasser und Alkohol leichtlösliche Masse darstellen. Wird diese Lösung in Wasser mit Säure gesättigt, so fällt unverändertes Santonin heraus. Mit kohlenaurer Kalilösung zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgezogen, erhält man neutrales Santoninkali, was in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und beim Erhitzen roth wird, etwas alkalisch, salzig, bitterlich schmeckt und rothes Lackmus bläut. Wird die wässrige Lösung gekocht, so zersetzt sich die Verbindung und es scheidet sich Santonin kristallinisch ab. Die Natriumverbindung ist kristallinisch und besteht aus stark seidenglänzenden, strahlig gruppirten Nadeln. Mit Ammoniak scheidet es keine bestimmte Verbindung zu bilden. Santoninkalk bereitet man durch Kochen von Santonin und Aetzkalk mit wässrigem Weingeist bis zum Verschwinden der anfangs entstehenden Färbung, Verdampfen zur Trockne, Lösen des Rückstandes in Wasser, Ausfällen des überschüssigen Kalkes durch Hineinleiten von Kohlensäure und Verdampfen der klaren Flüssigkeit zur Kristallisation, wo Santoninkalk in seidenglänzenden Nadeln anschießt. Ganz ähnlich verhält sich Santoninbaryt. Eine concentrirte Lösung von Santoninkali wird durch schwefelsaures Zinkoxid in weissen, in Wasser löslichen Flocken

gefällt; essigsäures Bleioxid wird weifs gefällt, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in Weingeist und in weissen Nadeln krystallisirend. Eisenoxidsalze werden weifs, Eisenoxidsalze isabellgelb niedergeschlagen. Quecksilberoxidsalze werden nicht gefällt, die Oxidsalze und Silberoxidsalze bilden weisse Niederschläge mit Santonickali. Alle diese Verbindungen werden durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt; wenn die Basis unlöslich ist, so scheidet sie sich ab und beim Erkalten krystallisirt reines Santonin.

Wie erwähnt wird das Santonin durch den Einfluss des Lichtes gelb, sowohl in krystallisirtem Zustande, als in seinen Lösungen. Es zerspringt dabei die Krystalle mit Heftigkeit. Durch Lösen in Alkalien und Fällung mit Säuren wird es wieder weifs und unverändert erhalten. Es enthält 73,63 Kohlenstoff, 7,21 Wasserstoff, 19,16 Sauerstoff. Diesem entspricht die Formel $C_8 H_6 O$; aber seine Sättigungscapacität ist so gering, dass sein Atomgewicht durch 12mal so grosse Atomzahlen ausgedrückt werden muss. (Ettling.)

Populin, von Braconnot in der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* gefunden. Ist in der Mutterlauge von der Bereitung des Salicins aus Pappel-Rinde oder -Blättern enthalten. Man versetzt diese mit kohlen-säurem Kali; es fällt ein weisses Pulver heraus, welches man in heissem Wasser löst, beim Erkalten krystallisirt Populin heraus. — Weisse zarte Nadeln, von reizend süßem, dem Süßholz ähnlichen Geschmack, in 70 Th. kochendem, in 1000 Th. kaltem Wasser, in Alkohol leicht löslich. Aus der Auflösung in Säuren wird es durch Wasser wieder gefällt; von Schwefelsäure wird es roth gefärbt (Braconnot). Die Krystalle enthalten 5,43 pCt. Wasser (de Koninck).

Eichenrindebitter. — Die Rinde von *Quercus Robur* enthält nach Gerber eine dem Salicin ähnliche, in Wasser und Weingeist lösliche, in Aether unlösliche, bittere, krystallinische Materie. Die Lösung wird durch Blei-, Silber-, Zinn- und Quecksilberoxidsalze gefällt.

Liriodendrin, Tulpenbaumbitter. Von Emmet aus der Wurzelrinde des Liriodendrons (*Liriodendron tulipifera*) dargestellt. Man erschöpft die Rinde mit Alkohol und verdampft bis auf $\frac{1}{2}$, wo sich unreines Liriodendrin abscheidet; bei fernerm Verdampfen und Zusatz von etwas Ammoniak erhält man den Rest. Die unreine Substanz wird, zur Entfernung von Harz und Farbstoff, mit verdünnter Kalilauge gewaschen, der Rückstand bei 30° in Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel warmem Wasser versetzt, bis die olivengrüne Farbe sich in eine weifsliche milchige verwandelt hat; beim Erkalten krystallisirt das Liriodendrin heraus. Es bildet farblosdurchsichtige, der Boraxsäure ähnliche Schuppen oder sternförmig gruppirte Nadeln von balsamisch bitterem Geschmack. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 83° C., sublimirt theilweise unverändert und liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. Von wässrigen Alkalien und verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst, von concentrirter Salpetersäure nicht zersetzt, wohl aber von Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure, welche letztere es in ein braunes, geschmackloses Harz verwandelt. Von Iod wird es gelb gefärbt.

Picrolichenin, Flechtenbitter. — Von Atms 1831 aus der *Variolaria amara* Ach. dargestellt. — Die gepulverte Flechte wird mit rectificirtem Weingeist ausgezogen und der Weingeist bis zur schwachen Syrupconsistenz des Rückstandes abdestillirt, wo nach einiger Zeit das Picrolichenin herauskrystallisirt, welches man durch Waschen mit einer verdünnten Auflösung von kohlen-säurem Kali und Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. — Bildet farblosdurchsichtige, an der Luft unveränderliche, stumpfe vierseitige Doppelpyramiden mit

rhombischer Basis, ist geruchlos, schmeckt äußerst bitter, von 1,176 spec. Gew. Es schmilzt etwas über 100° und erstarrt wieder beim Erkalten; löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heißem, beim Erkalten der Auflösung kristallisirt nichts heraus. Leichtlöslich in Weingeist, Aether, ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff und beim Erwärmen auch in fetten Oelen. Die weingeistige Auflösung reagirt sauer und wird durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt; ebenso verhält sich die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure. Von Salpeter-, Salz- und Phosphorsäure wird es nicht zersetzt. Eine Auflösung von kohlensaurem Kali nimmt nur wenig davon auf; wässriges Chlor färbt es gelb, ohne es zu lösen. Uebergießt man Picrolichenin mit Ammoniak in einem verschließbaren Gefäß, so wird es harzartig klebrig, löst sich dann zu einer anfangs farblosen, bald röthlich- dann safrangelben Flüssigkeit auf, die sich bald trübt und nach einiger Zeit gelbe, stark glänzende, büschelförmig gruppirte platte Nadeln absetzt, die an trockener Luft verwittern. Die Flüssigkeit behält hierbei ihre gelbe Farbe. Die Kristalle sind geschmacklos, lösen sich leicht in Alkohol und ätzenden Alkalien, die Auflösungen schmecken nicht bitter. Beim Erhitzen entwickeln die Kristalle Ammoniak, schmelzen bei 40° zu einer intensiv kirschrothen, stark klebenden, harzähnlichen Masse, die sich gegen Lösungsmittel wie die Kristalle verhält. Bei der freiwilligen Verdunstung der ammoniakalischen Auflösung des Picrolichenin an der Luft bildet sich der rothe Körper ebenfalls, was auf eine Verwandtschaft mit Orcin und Erythrin hindeutet. Kalilauge löst das Picrolichenin mit anfangs weinrother, später braunroth werdender Farbe. Säuren fällen daraus eine rothbraune, noch bitter schmeckende Substanz. In höherer Temperatur liefert das Picrolichenin ammoniakfreie Produkte und verkohlt, an der Luft erhitzt verbrennt es mit heller rufsender, aufsen violetter Flamme. Die Zusammensetzung ist nicht ausgemittelt. — Soll, nach *Atms*, fieberwidrige Eigenschaften besitzen.

Cetrarin, isländisches Flechten- oder Moos-Bitter. —

Aus der *Cetraria islandica* Ach. (*Lichen islandicus*) und *Sticta pulmonacea* (Weppen) von *Berzelius* zuerst dargestellt, später von *Rigatelli* und *Herberger* untersucht. — Das Moos wird kochend mit absolutem Alkohol erschöpft; beim Abdestilliren des letzteren setzt sich Cetrarin in Körnern ab, ebenso beim freiwilligen Verdampfen der Mutterlauge. Nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser, Aether oder Alkohol von 0,83 spec. Gew., und Umkristallisiren aus absolutem Alkohol ist es rein. (*Herberger*.) Oder man zieht das Moos zuerst mit 6 Th. kochendem Weingeist von 0,90 spec. Gew., dann den gepressten Rückstand mit 2 Th. kaltem Wasser aus und versetzt die gemischten Auszüge mit verdünnter Schwefelsäure, wo sich das Cetrarin absetzt, welches durch Umkristallisiren aus Weingeist, dem man nach der Auflösung Schwefelsäure und kochendes Wasser zusetzt, gereinigt wird. 1 Pfund Moos giebt 2½ Drachme Cetrarin. (*Rigatelli*.) Die verdünnte Kalilauge, womit man isländisches Moos zur Entfernung der Bitterkeit behandelt hat, enthält Cetrarin, welches daraus durch Fällen mit Schwefelsäure erhalten werden kann.

Das Cetrarin bildet ein feines weißes, aus nichtkristallinischen Körnern bestehendes, abfärbendes Pulver; geruchlos, schmeckt unangenehm, anhaltend bitter; wenig löslich in

Wasser, leichter in wasserfreiem Alkohol und Aether (100 Th. kochender Alkohol lösen 1,7 Th. und Aether fast 1 Th. auf), etwas löslich in Terpentinöl, unlöslich in fetten Oelen. Die Auflösungen verändern Pflanzenfarben nicht, schäumen beim Schütteln, die wässerige Lösung färbt sich durch Kochen braun; Säuren, namentlich Mineralsäuren, schlagen das Cetrarin aus seiner Auflösung in Wasser oder Alkohol gallertartig nieder. Es schmilzt nicht, zersetzt sich bei 200° vollständig, unter Rücklassung von Kohle und ohne Bildung von ammoniakhaltigen Produkten. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe gelöst, Wasser bringt darin einen in Säuren unlöslichen, in Alkalien löslichen braunen Niederschlag hervor. Salpetersäure zersetzt das Cetrarin unter Bildung von Kleesäure und eines gelben Harzes. Concentrirte kalte oder verdünnte kochende Salzsäure färben es dunkelblau. Die sich hierbei auflösende geringe Menge von Cetrarin fällt beim Kochen als dunkelblaues, nach dem Trocknen hellblaues Pulver nieder, das durch längeres Kochen mit Wasser braun wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird dieser blaue Körper mit blutrother Farbe gelöst und durch Wasser anfangs blau, später braun daraus gefällt. Farblose Salpetersäure verhält sich ähnlich, nach längerer Einwirkung entsteht Kleesäure und eine harzartige Materie. Aus der Auflösung des blauen Körpers in Zinnsalz wird durch Alkalien ein blauer Lack gefällt.

In salzsaurem Gas schmilzt das Cetrarin, beim Erwärmen, unter Aufblähen und Schwarzwerden, während sich eine orangerothe ölarartige Flüssigkeit und ein rothes Sublimat bilden.

Die Auflösungen des Cetrarins in ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien färben sich im concentrirten Zustande zuerst gelb, dann braun; Säuren schlagen daraus branne Flocken nieder. Uebersättigt man eine Auflösung von Cetrarin in verdünnter Kalilauge schwach mit Essigsäure, so fallen gallertartige Flocken nieder, welche Kali enthalten, beim Trocknen sich bräunen und sich nur wenig in Alkohol und Wasser lösen. Durch Metallsalze werden aus der alkoholischen Lösung Verbindungen des Cetrarins mit Metalloxid mit eigenthümlichen Farben niedergeschlagen. Die Silberoxidverbindung enthält 10,35 — 10,47 pCt. Silberoxid. (*Herberger.*) — Das Cetrarin soll in Italien gegen Fieber angewendet werden.

Ilicin, Stechapmenbitter. — Durch Fällung der Abkochung der Blätter von *Ilex aquifolium* mit Bleiessig, Verdampfen des Filtrats und Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhält man nach dem freiwilligen Verdunsten braungelbe, durchscheinende, bitter schmeckende Kristalle, welche sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether lösen. Die Lösung wird durch Metalloxidsalze nicht gefällt. (*Delechamps.*) Wurde als wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber und Wassersucht empfohlen.

Lilac- oder Syringa-Bitter. — Die unreifen Kapseln und dünnen Zweige des spanischen Flieders enthalten einen in heißem Wasser leicht löslichen, durch Eisenvitriol und Bleiessig fällbaren Bitterstoff. (*Braconnot, Petros und Robinet.*) — Wurde als Fiebermittel empfohlen.

Scordiumbitter. — Der Lachenknoblauch (*Teucrium Scordium*) liefert bei ähnlicher Behandlung wie der Bitterklee, zur Gewinnung des Menyanthins, eine gelbe, durchsichtige, als Pulver weisse Masse, von aromatischem stark bitteren Geschmack. Leicht schmelzbar in der Wärme, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Weingeist, weniger in Aether, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Salpetersäure und in Alkalien. Wird von concentrirter Schwefelsäure rothbraun gefärbt. (*Winkler.*)

Daphnin, Seidelbastbitter. — Von *Vauquelin* entdeckt, von *C. G. Gmelin* und *Bär* genauer untersucht. Findet sich, neben scharfem Harz, in der Rinde mehrerer Seidelbastarten (*Daphne Mezereum, D. alpina* u. a.)

und wird daraus durch Ausziehen der Rinde mit Alkohol, Verdampfen des Auszugs, Behandeln des Extracts mit Wasser, Fälln mit Bleiessig u. s. w., wie Menyanthin erhalten. — Bildet farblosdurchsichtige, büschelförmig vereinigte Kristalle, von mäfsig bitterem, etwas herbem Geschmack; wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether; Alkalien färben es gelb; Metalloxydsalze fällen die wässerige Lösung nicht; von Salpetersäure wird es in Kallesäure zersetzt.

Hesperidin, Pomeranzenbitter. — Von *Lebreton* 1828 entdeckt. Findet sich im weifsen schwammigen Theil der Pomeranzen und Citronen, auch im Fruchtknoten der Blüthe. Der schwammige Theil der unreifen oder reifen Pomeranzen wird von der äufseren Haut und dem inneren Mark befreit, mit warmem Wasser ausgezogen, der erhitze und filtrirte Auszug mit Kalkwasser gesättigt, zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand hierauf mit Alkohol ausgezogen und das Filtrat verdampft. Man behandelt dann den Rückstand mit dem 20fachen Gewicht destillirtem Wasser oder Essig kalt und überläfst das Gemische 8 Tage der Ruhe, wo Hesperidin niederfällt, das durch Umkristallisiren aus Weingeist gereinigt wird. — Es bildet weifse seidenglänzende, büschelförmig oder in Warzen vereinigte Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt in gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse, die beim Reiben elektrisch wird; in stärkerer Hitze wird es zerstört, liefert hierbei kein Ammoniak, und verbrennt mit Flamme unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Salpetersäure färbt es gelb, ebenso Schwefelsäure, dann roth, Salzsäure grüngelb; es ist unlöslich in kaltem, löslich in 60 Th. heifsem Wasser, leichtlöslich in heifsem Weingeist, unlöslich in Aether. Die Auflösung in Essigsäure wird durch Wasser nicht gefällt. Schwefelsaures Eisenoxid fällt die Lösung rothbraun. In Alkalien ist es leichtlöslich. Es ist nicht weiter untersucht. — (Ueber eine etwas abweichende, kristallinische Substanz in den grünen bitteren Pomeranzen vergl. *Widmann* in *Buchner's* Repert. Bd. XXXII. S. 207. und Mag. f. Pharm. Bd. XXX. S. 303.)

Lapathin. Mit diesem Namen bezeichnet *Herberger* eine Materie, die er bei der Analyse der Grindwurzel (*Rumex obtusifolius*) erhielt. Sie ist hart, firnifsartig, schmeckt bitter, färbt den Speichel gelb, in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether und flüchtigen Oelen löslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Alkalien braun und wird durch Säuren nicht wieder gelb. Ist nicht weiter untersucht.

Cornin. — In der als Fiebermittel empfohlenen Wurzelrinde von *Cornus florida* glaubte *Carpenter* eine Pflanzenbase aufgefunden zu haben. *Geiger* fand später, daß sie neben einem kristallisirbaren Harze einen Bitterstoff enthalte, von sauren Eigenschaften, in Wasser und Alkohol löslich, mit Bleiessig und salpetersaurem Silberoxid Niederschläge bildend.

Wallnußbitter. Aus den grünen Schalen der Wallnüsse (von *Juglans regia*) durch Auspressen zu erhalten. — Der frische Saft der Wallnußschalen ist fast wasserhell, schmeckt scharf und bitter, wird an der Luft schnell braun, verliert seinen scharfen Geschmack. Bei längerer Einwirkung der Luft bilden sich bald dunkelbraune, geschmacklose, in Wasser und Weingeist unlösliche Flocken, und in dem Maafse, als sich diese bilden, verliert der Saft seine Bitterkeit. Der frische Saft grünt Eisenoxydsalze (der braungewordene fällt, in Kalilauge gelöst, Eisenvitriol unter Entfärbung der Flüssigkeit; *Buchner*), fällt Silbersolution, der Niederschlag wird schnell schwarz und enthält reducirtes Silber. — Das Extract der Wallnüsse ist unreines Wallnußbitter und wird als Arzneimittel gebraucht. — Der Saft dient auch zum Schwarzfärben der Haare.

Elaterin, Eselskürbisbitter. — Von *Morrier* aus der Eselsgurke (*Momordica Elaterium*) dargestellt. Der eingedickte Saft der Früchte wird zuerst mit Wasser behandelt, der Rückstand mit Alkohol von 0,825 spec. Gew. erschöpft und der Auszug zur Syrupdicke verdampft, wo Elaterin herauskristallisirt. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Aetzkali fällt noch mehr nieder; man wäscht alles mit Aether. Oder man gießt die sehr

concentrirte geistige Lösung in Wasser, wo Elaterin herausfällt. — Zarte weiße, seidenglänzende Kriställchen, die unter dem Mikroskope als gestreifte rhombische Säulen erscheinen, von äußerst bitterem, etwas styptischem Geschmack. Wirkt in der geringsten Dose, zu $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{16}$ Gran, heftig brechenerregend und purgirend. Es ist unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in 5 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Alkohol, in Aether und fetten Oelen. Schmilzt etwas über 100° und verflüchtigt sich in etwas höherer Temperatur in weissen, stechend riechenden Nebeln. Es ist ungewiss ob das Elaterin Stickstoff enthält. Starke Säuren zerstören es, concentrirte Salpetersäure bildet damit eine gelbe, gummiartige Masse; concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkler blutrother Farbe auf. — Verdient näher untersucht zu werden.

Colocynthin, Coloquinthenbitter. — In den Coloquinthen (*Cucumis Colocynthis*) enthalten. — Das von den Kernen befreite zerschnittene Mark wird mit kaltem Wasser ausgezogen; aus dem verdampften Auszug scheidet sich Colocynthin in ölärtigen, beim Erkalten fest werdenden Tropfen ab. (*Vauquelin.*) Oder man zieht das wässerige Extract mit Alkohol aus, verdampft das Filtrat und behandelt den Rückstand mit wenig Wasser, wo Colocynthin zurückbleibt. (*Braconnot.*) — Braun- oder blafgelbe, durchscheinende spröde Masse, von muschligem Bruch; schmeckt äußerst bitter, wirkt drastisch, purgirend. Löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Chlor fällt die wässerige Lösung; Säuren und zerfließliche Salze bringen einen schmierigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag hervor. Die Auflösung des Colocynthins wird durch mehrere Metalloxydsalze, aber nicht durch Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser gefällt.

Bryonin. — In der Wurzel von *Bryonia alba* und *diviaca*. Der aufgekochte und filtrirte Saft der Wurzel wird mit Bleiessig gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das verdampfte Filtrat mit Alkohol ausgezogen. (*Brandes.*) Oder der durch Absetzenlassen von der Stärke befreite Saft wird nach dem Aufkochen filtrirt, verdampft, der Rückstand mit Alkohol digerirt, die Auflösung wieder verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches das Bryonin aufnimmt, das man durch Verdampfen daraus gewinnt. (*Dulong.*) — Röthlich braune, im reinsten Zustande gelblich weiße Masse, schmeckt anfangs süßlich, dann etwas stechend, äußerst bitter; löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether; wird von Chlor nicht zersetzt, von Schwefelsäure mit blauer, hernach grüner Farbe gelöst; entwickelt beim Erhitzen Ammoniak. Von Alkalien wird es nicht verändert, die wässerige Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd weiß, durch Chlorgold gelb, durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Bleiessig weiß, durch Gallustinctur grauweiß gefällt. — Wirkt drastisch purgirend, giftig.

Mudarín nennt *Duncan* den stark brechenerregenden Stoff der Wurzelrinde von *Calotropis Mudarii*. Man erhält es beim Verdampfen der wässerigen Lösung des alkoholischen Extracts der Wurzelrinde als braune, durchsichtige, extractähnliche Masse. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen unlöslich. Die wässerige Auflösung wird bei 35° gallertartig, bei höherer Temperatur coagulirt sie, indem sich eine pechartige Masse abscheidet, die sich beim Erkalten erst nach einigen Tagen wieder löst.

Scillitin, Meerzwiebelbitter. — Aus dem eingedickten Saft der Meerzwiebeln (von *Scilla maritima*) durch Behandeln mit Weingeist, Abdampfen, Wiederlösen in Wasser, Versetzen der Lösung mit Bleizucker, Fällen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen zu erhalten. Farblose, zerreibliche Masse, von ekelhaft bitterem, dann süßlichem Geschmack. Wird an der Luft feucht, leichtlöslich in Wasser (nach *Tilloy* schwerlöslich), löslich in Weingeist, unlöslich in Aether; wird durch essigsäures Bleioxyd nicht gefällt. Wirkt brechenerregend, purgirend, im reinsten Zustande giftig (*Tilloy*).

Narcitin. In allen Theilen der Wiesennarcisse (*Narcissus Pseudo-*

Narcissus), sowie in anderen Narzissen enthalten. — Weiss, durchscheinend, von schwachem Geruch und Geschmack, zerfließlich, löslich in Wasser, Alkohol und Säuren. Die getrocknete Zwiebel soll 37 pCt., die Blüten 25 pCt. enthalten. Wirkt brechenerregend. (*Jourdain*.)

Cytisin. — Bei ähnlicher Behandlung des weingeistigen Extracts der Früchte des Bohnenbaums (*Cytisus Laburnum*) erhält man eine gelbgrüne, bittere Masse, deren Auflösung durch Bleiessig und salpetersaures Silberoxid gefällt wird. Bewirkt Schwindel und Erbrechen. (*Chevallier* und *Lassaigue*.) — Ist nach *Peschier* nichts anderes als die folgende Substanz.

Cathartin, *Sennesblätterbitter*. In den Sennesblättern (von *Cassia lanceolata* und *Senna* u. s. w.) nach *Lassaigue* und *Feneulle*, sowie in *Cytisus alpinus*, *Anagyris foetida* und *Coronilla varia* nach *Peschier* und *Jaquemin* enthalten. — Wird ähnlich wie Scillitin dargestellt. — Gelbbraune, nicht kristallisirbare, durchsichtige Masse, von bitterem, ekelhaftem Geschmack, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Alkalien gebräunt, von Bleiessig und Gallustinctur hellgelb gefällt; liefert beim Erhitzen stickstofffreie Produkte.

Dem Cathartin ähnlich ist nach *Gerber* die bittere, brechen- und purgirenerregende Substanz der Rinde von *Rhamnus frangula*.

Antiarin. — Formel $C_{14}H_{20}O_5$. (*Mulder*.) — Macht das wirksame Princip des *Upas Antiar* aus, worunter man das Gummiharz von *Antiaris toxicaria*, einem auf Borneo, Sumatra und Java wachsenden Baume, versteht. Das *Upas Antiar* enthält, nach *Mulder's* Analyse, in 100 Theilen: Pflanzeneiweiss 16,14, Gummi 12,34, Harz 20,93, Myricin 7,02, Antiarin 3,56, Zucker 6,31 und Extractivstoff 33,70. — Man erhält das Antiarin daraus durch Ausziehen mit Alkohol, Behandeln des alkoholischen Extracts mit Wasser und Verdampfen bis zum Syrup, wo es in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen ausschiesst, die durch einmaliges Umkristallisiren rein werden. — Das Antiarin ist geruchlos, schwerer als Wasser, löslich in 251 Th. Wasser, 70 Th. Alkohol und 2792 Th. Aether von 22,5° in 27,4 Th. Wasser von 100°. Es ist unveränderlich an der Luft, löslich in verdünnten Säuren; concentrirte Schwefelsäure färbt es bei gewöhnlicher Temperatur braun; Salpeter- und Salzsäure lösen es scheinbar ohne Zersetzung auf, ebenso Ammoniak und Aetzkali. Die wässerige Lösung reagirt weder sauer noch alkalisch; bei 220,6° schmilzt es zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit, nach dem Erkalten bleibt eine glasartige Masse. Bei 240°,5 wird es braun, sublimirt nicht und stößt saure Dämpfe aus. Das kristallisirte Antiarin enthält 13,44 pCt. Wasser, was auf 1 At. Antiarin 2 At. Wasser beträgt. Das Antiarin bringt in allen Fällen, schon auf die Wunde eines Thiers gebracht, den Tod hervor, welchem Erbrechen, Convulsionen und Diarrhöen vorangehen. Die tödtliche Wirkung wird durch Beimischung von löslichen Substanzen, Zucker u. s. w., beschleunigt.

Zanthopierin. — Von *Chevallier* und *Pelletan* in der Rinde von *Zanthoxylum Clava Herculis* (*Z. caribaeum* Lam.) entdeckt. — Man erhält es, indem die Rinde mit Alkohol ausgezogen, der Auszug verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser, dann mit Aether behandelt wird. Das in beiden Flüssigkeiten Unlösliche wird in Alkohol gelöst; beim freiwilligen Verdampfen schießt das Zanthopierin in Kristallen an. — Grünlichgelbe, seidenglänzende, verworrene Nadeln, die äußerst bitter und zusammenziehend schmecken, die Absonderung des Speichels vermehren, geruchlos und luftbeständig sind. Reagirt weder sauer noch alkalisch, sublimirt beim Erhitzen theilweise, leichtlöslich in Alkohol, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Aether; wird durch Chlor erst nach längerer Einwirkung zersetzt, leichter durch unterchlorigsaures Natron. Schwefelsäure färbt es braun, die Farbe verschwindet aber wieder beim Neutralisiren der Säure; durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zersetzt; Salpetersäure färbt es röthlich, Salzsäure verändert es nicht. Die Auflösung wird durch die meisten Salze nicht gefällt, oder wenigstens nur in-

sofern als sich Zanthopiecin flockig abscheidet, wenn die Auflösungen concentrirt sind; nur Goldchlorid bewirkt einen orangefarbenen, in Wasser und Ammoniak unlöslichen, aber in Weingeist löslichen Niederschlag; aus der weingeistigen Auflösung wird durch Zinnauflösung Goldpurpur gefällt. — Bis jetzt wurden noch keine Versuche über die medicinische Wirkung des Zanthopiecin angestellt, aber auf den Antillen benutzt man die Rinde von *Zanthoxylum Clava Herculis* als Arzneimittel.

Picrotoxin.

Synonyme: Kokkelkernbitter, Kokkulin, Menispermin.

Boullay entdeckte dasselbe 1812; später glaubte er, es sey eine organische Base, was von *Casaseca* widerlegt wurde. Es findet sich in den Kokkelskörnern (von *Menispermum Cocculus*).

§. 202. *Darstellung*. Man zieht die entschälten Kokkelskörner mit Weingeist aus und destillirt den Weingeist vom Auszug in gelinder Wärme ab; das Picrotoxin findet sich unter einer Schichte fettem Oel kristallisirt. Das Oel entfernt man, preßt das Picrotoxin noch zwischen Fließpapier, um es von Oel zu befreien, löst es in Weingeist, filtrirt durch Thierkohle und verdampft in gelinder Wärme. (*Merck.*) — *Wittstock* preßt die entschälten Kokkelskörner vorher aus, zieht den Rückstand 3mal mit Alkohol von 0,835 spec. Gew. aus, destillirt den Weingeist ab, löst den Rückstand in Wasser, nimmt das Oel ab, filtrirt und kristallisirt das Picrotoxin durch gelindes Verdampfen der Flüssigkeit. *Pelletier* und *Couerbe* behandeln den Rückstand des weingeistigen Auszugs der Kerne mit kochendem Wasser und versetzen die abgessene Flüssigkeit mit etwas Säure; beim Erkalten kristallisirt das Picrotoxin heraus. — *Boullay* kocht die entschälten Kokkelskörner mit Wasser aus, verdampft den Auszug zur Honigdicke, versetzt ihn mit Magnesia oder Baryt (vortheilhafter wohl Kalk), verdampft zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit Alkohol und verdampft; oder er zieht das wässrige Extract mit Weingeist heifs aus, läßt den Auszug einige Tage ablagern, wo sich fettes Oel abscheidet, verdampft, behandelt den Rückstand mit Magnesia u. s. w. wie vorher. Zur Reinigung wird das Picrotoxin noch mit Thierkohle behandelt; auch kann das Extract vorher durch Bleiessig und Schwefelwasserstoff entfärbt und die stark verdampfte weingeistige Lösung mit kohlen-saurem Kali zerlegt werden, wo nach einiger Zeit das Picrotoxin kristallisirt. — Nach *Meissner* erhält man schon durch bloßes Verdampfen der Abkochung von Kokkelskörnern Kristalle von Picrotoxin.

§. 203. *Eigenschaften*. Weisse, durchsichtige, vierseitige Säulchen oder sternförmig gruppirte Nadeln; luftbeständig, geruchlos, schmeckt unerträglich bitter; ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, wird in höherer Temperatur zersetzt, ohne zu schmelzen. Löst sich in 150 Th. kaltem, in 25 Th. kochendem Wasser und in 3 Th. kochendem Alkohol von 0,800 spec. Gew.; es ist auch in Aether löslich, aber nicht in fetten und flüchtigen Oelen. In Säuren, namentlich in Essigsäure, löst es sich leichter als in Wasser, ohne damit salzartige Verbindungen einzugehen; auch in Alkalien ist es leicht löslich.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Picrotoxin eine safrangelbe, nach und nach rothgelb werdende Auflösung; mit Salpetersäure entsteht Klee-säure. Mit Bleioxid geht das Picrotoxin eine lösliche, durch Kohlensäure zersetzbare Verbindung ein.

Die vorhandenen, von *Pelletier* und *Couerbe*, *Oppermann* und zuletzt von *Regnault* angestellten Analysen des Picrotoxins weichen etwas von einander ab, so daß über seine Zusammensetzung noch Zweifel herrschen. Es sind folgende:

	<i>Pell. u. Couerbe.</i>	<i>Oppermann.</i>	<i>Regnault.</i>
Kohlenstoff	60,91	61,43 — 61,53	60,21 — 60,47
Wasserstoff	6,00	6,11 — 6,22	5,83 — 5,70
Sauerstoff	33,09	32,46 — 32,25	33,96 — 33,83

Pelletier und *Caventou* berechneten hieraus die Formel $C_{12} H_{14} O_5$, *Oppermann* $C_{10} H_{12} O_4$.

Das Picrotoxin ist, als wirksames Princip der Korkelskörner, giftig; es bewirkt, innerlich genommen, Rausch, Schwindel, Convulsionen und selbst den Tod.

Unterpicrotoxinsäure. — Bei Behandlung des weingeistigen Extracts der Schalen der Korkelskörner mit kochendem Wasser, sehr verdünnter Säure und Aether, erhielten *Pelletier* und *Couerbe* eine dunkelbraune Masse als Rückstand, welche sie mit obigem, unpassenden Namen bezeichnen. Sie ist löslich in Alkohol und Alkalien, wird aus der Auflösung in den letzteren durch Säuren gefällt. Die damit angestellte Analyse hat keinen Werth.

Columbin (Columbium).

Von *Wittstock* 1830 entdeckt. — Findet sich in der *Columbowurzel* von *Menispermum palmatum*.

§. 204. *Darstellung.* Die *Columbowurzel* wird mit dem 3fachen Gewicht Alkohol von 0,835 spec. Gew. ausgezogen und der Alkohol von dem Auszug bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt, wo nach einigen Tagen unreines Columbin anschießt, welches mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und mit Thierkohle behandelt wird. Beim Verdampfen des Filtrats bleibt reines Columbin. — Oder man zieht die Wurzel mit Aether aus und überläßt den Auszug der freiwilligen Verflüchtung.

§. 205. *Eigenschaften.* Kristallisirt in farblosdurchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, oder in zarten weißen Nadeln, schmeckt sehr bitter, geruchlos, luftbeständig, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt in gelinder Hitze und liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. In kaltem Wasser, Weingeist und Aether ist es wenig löslich, kochender Weingeist von 0,835 löst $\frac{1}{40}$ — $\frac{1}{30}$ seines Gewichts, in ätherischen Oelen ist es etwas löslich, leichter in Kalilauge, woraus es durch Säuren unverändert gefällt wird. Salpetersäure löst es ohne Zersetzung, Wasser fällt die Auflösung theilweise; Salzsäure wirkt nur unbedeutend auf Columbin; concentrirte Schwefelsäure löst es erst mit orangegelber, dann dunkelrother Farbe auf, Wasser fällt die Lösung rostfarben. In Essigsäure ist es sehr leicht löslich, die Auflösung schmeckt unerträglich bitter, beim Verdampfen kristallisirt das Columbin aus der sauren Auflösung in regelmässigen Prismen. Die Auflösungen des Columbins werden von keinem Metallsalze, auch nicht von Gallustinctur gefällt.

Nach einer Analyse von J. L. enthält das Columbin 66,36 Kohlenstoff, 6,17 Wasserstoff und 27,47 Sauerstoff.

Anwendung. Bis jetzt benutzt man das Columbin nicht als Heilmittel; es macht aber den wirksamen Bestandtheil der officinellen Colombowurzel aus.

Quassiin. Von Winkler dargestellt und von Wiggers näher untersucht. Macht den bitteren Bestandtheil des Holzes von *Quassia amara* und *excelsa* aus. — Die filtrirte Abkochung des zerkleinerten Quassienholzes wird bis auf $\frac{3}{4}$ vom Gewicht des angewandten Holzes eingedampft, nach dem Erkalten mit Kalkhydrat versetzt, wodurch Pectin und andere Bestandtheile des Holzes ausgeschieden werden. Nach eintägiger Berührung mit dem Kalk wird das Filtrat fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 80—90procentigem Alkohol ausgezogen. Die Lösung hinterläßt nach der Verdunstung eine hellgelbe, kristallinische, an der Luft feucht werdende, bittere Masse, woraus das Quassiin durch wiederholte Behandlung mit möglichst wenig absolutem Alkohol, Vermischen der Auflösung mit viel Aether und Verdunsten des Filtrats erhalten wird. Zuletzt gießt man die ätherhaltige Lösung auf etwas Wasser und läßt freiwillig verdunsten. Man erhält sehr kleine, weiße, undurchsichtige, wenig glänzende Prismen, die luftbeständig, geruchlos, aber sehr bitter sind. Durch freiwillige Verdunstung der Auflösung des Quassiins in absolutem Alkohol oder Aether, ohne Wasser, erhält man es als durchsichtigen Firnifs, der bei Berührung mit Wasser weiß und undurchsichtig, nicht kristallinisch wird. Beim Erhitzen schmilzt das Quassiin wie ein Harz und verliert 1,76 pCt. hygroskopisches Wasser; nach dem Erkalten bildet es eine durchsichtige, etwas gelbliche, sehr spröde Masse. In höherer Temperatur wird es dünnflüssiger, färbt sich braun, verkohlt und liefert saure, ammoniakfreie Produkte. 100 Th. Wasser von 12° lösen 0,45 Th. Quassiin auf; die Löslichkeit wird durch Salze und leichtlösliche organische Substanzen vermehrt. Die wässrige Lösung wird durch Gerbsäure weiß gefärbt; Iod, Chlor, Sublimat, Eisen- und Bleisalze bringen darin keinen Niederschlag hervor. In Alkohol, namentlich wasserfreiem, löst sich das Quassiin sehr leicht, weniger in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. wird es ohne Farbenveränderung aufgenommen; beim Erhitzen bildet letztere Säure damit Kleesäure. — Bei der Analyse des Quassiins erhielt Wiggers 66,77 Kohlenstoff, 6,91 Wasserstoff und 26,32 Sauerstoff, woraus er die Formel $C_{20}H_{25}O_6$ entwickelt, wahrscheinlich ist sie aber $C_{20}H_{24}O_6$, wodurch die ungerade Anzahl der Wasserstoffatome vermieden ist.

Lupulin, Lupulit, Hopfenbitter. — Aus dem gelben Staub der weiblichen Hopfenblumen (von *Humulus Lupulus*) durch Ausziehen mit Alkohol, Vermischen des verdampften Auszugs mit Wasser, wodurch Harz abgeschieden wird, Sättigen der wässerigen Flüssigkeit mit Kalk, zur Entfernung von Gerbsäure und Aepfelsäure, Behandeln des verdampften Filtrats mit Aether und Auflösen in Alkohol zu erhalten. — Weiß, gelblich und undurchsichtig oder röthlichgelb und durchsichtig, geruchlos, hopfenartig bitter, löslich in 5 Th. Wasser von 100°, reagirt weder sauer noch alkalisch, unveränderlich von verdünnten Säuren und Alkalien, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. (Payen, Chevallier und Pelletan.) — Der Hopfenstaub, welcher von Yves auch Lupulin genannt wurde, enthält außer diesem Bitterstoff noch ohngefähr 2 pCt. eines farblosen, in Wasser löslichen, flüchtigen aromatischen Oels, welches Schwefel zu enthalten scheint und ein rothgelbes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz.

Lactucin, Lattigbitter (Lactucarium). — Aus Lattich (*Lactuca sativa*, auch *Lactuca virosa* und *L. Scariola*) durch Einschütte in die Stengel und Blätter, Sammeln des ausfließenden Milchsaftes und Trocknen desselben zu erhalten. Das Sammeln geschieht am besten in den frühen Morgenstunden; man nimmt den erhärtenden Saft vorsichtig mit einem silbernen

Messer ab, ohne die Oberhaut zu verletzen. — **Hellgraubraune** (von *Lactuca sativa*) oder **gelbröthlichbraune** (von *Lactuca virosa*), feste, zerreibliche, doch etwas zähe, luftbeständige Masse, von starkem eigenthümlichem, opiumähnlichen Geruch und sehr bitterem Geschmack. Wirkt narkotisch, beruhigend. Ist nur theilweise in Weingeist, Aether oder Wasser löslich. —

Das eigentliche *Lactucin*, welches wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil des Milchsaftes obiger Pflanzen ausmacht, erhält man durch Ausziehen des feinzerriebenen *Lactucariums* mit einem Gemisch von Weingeist und $\frac{1}{50}$ concentrirtem Essig und Fällen des mit Wasser versetzten Auszugs mit Bleiessig. Das durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreite Filtrat wird in gelinder Wärme verdampft und der Rückstand entweder mit Aether oder besser zuerst mit Alkohol ausgezogen und dann das alkoholische Extract mit Aether behandelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt reines *Lactucin*. (*Watz.*) Bildet, wenn es durch freiwilliges Verdunsten gewonnen ist, gelbgefärbte, unter der Loupe als verworrene Nadeln erkennbare Kristalle; beim schnelleren Verdampfen erhält man es als gelbliches, körniges, zwischen den Fingern etwas klebendes, geruchloses, stark und anhaltend bitter schmeckendes Pulver. Löst sich in 60—80 Th. kaltem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether. Die Lösungen schmecken sehr bitter, dem frischen Milchsaft ähnlich, reagiren weder sauer noch basisch. Von verdünnter Salz- und Salpetersäure wird es nicht zersetzt, Salpetersäure von 1,48 verwandelt es in ein braunes geschmackloses Harz; concentrirte Schwefelsäure färbt es braun; in Essigsäure ist es löslicher als in Wasser. Schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Masse; liefert beim Zersetzen mit Alkalien ammoniakfreie Producte. Die wässrige Lösung des *Lactucins* wird durch kein Reagens gefällt. Der eingetrocknete Milchsaft des Giftlatichs enthält, außer *Lactucin*, noch Spuren eines ätherischen Oels, eine in Aether leicht und eine andere in Aether schwer lösliche fette Materie, ein gelbrothes geschmackloses Harz, grünlichgelbes kratzendes Harz, Zucker, Gummi, Pectinsäure, eine braune humusartige Säure, eine braune basische Substanz, Pflanzeneiweiß, Kleesäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Salpetersäure, Kali, Kalk und Magnesia. Die von *Pfaff* und *Link* als *Lactuca-säure* beschriebene Säure ist nichts anderes als *Kleesäure* (*Watz.*)

Unter *Thridacium*, *Thridace* wird auch ein Produkt verstanden, welches man durch Auspressen der von dem Mark befreiten Stengel, Blüten und Blätter der Pflanze und Verdampfen des filtrirten Safts in gelinder Wärme erhält. Braungelbes, an der Luft zerfließliches, in Wasser leicht lösliches Extract; röthet Lackmus und besitzt einen dem eingetrockneten Milchsaft ähnlichen Geruch und Geschmack. — Das *Lactucarium* und *Thridacium* werden, ähnlich dem Opium, als Arzneimittel angewendet. — Hierher kann man vielleicht noch das

Opiumextract oder den *Extractivstoff des Opiums* zählen, welcher die Hälfte des Opiums ausmacht. Man erhält ihn gelegentlich aus dem Opium bei Bereitung des Morphiums und der Mohnsäure. Möglichst von allen Beimischungen befreit ist es eine schwarzbraune, harte, im Bruch glänzende, leicht zerreibliche, sauer reagierende Masse von Opium-Geruch und Geschmack; schwerlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, leichtlöslich in Essigsäure und ätzenden Alkalien, Säuren fällen die alkalische Lösung zum Theil, Alkalien die saure. Gallustinktur fällt die wässrige Lösung stark weißgelb, salzsaures Eisenoxid färbt sie braunschwarz. Ob dieses Extract narkotische Wirkungen äußert, ist nicht untersucht. In keinem Fall kann es als ein reines Pflanzenprodukt angesehen werden, es enthält wohl immer noch von den ausgeschiedenen Stoffen. (Vergl. hierüber, so wie über *Opium-Mark*, *Magaz. für Pharm.* Bd. 15. S. 165. und *Annalen der Pharmacie* Bd. 5. S. 151 u. 157.)

Ergotin. Von *Wiggers* 1831 entdeckt. — Macht den wirksamen (?) Bestandtheil des *Mutterkorns* (*Secale cornutum*) aus. — Man erhält es,

nachdem das zerstoßene Mutterkorn mit Aether ausgezogen ist, um Fett und Wachs zu entfernen, durch Behandeln desselben mit kochendem Alkohol, Verdunsten des Auszugs zur Extractconsistenz und Behandeln des Extracts mit kaltem Wasser, wo Ergotin zurückbleibt. — Ein braunrothes, scharf und bitterlich schmeckendes, beim Erwärmen eigenthümlich widerlich aromatisch riechendes Pulver, weder sauer noch basisch reagierend. Unschmelzbar, unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es unter Ausstoßen eines eigenthümlichen Geruchs. In Wasser (?) und Aether ist es unlöslich, leicht löslich in Weingeist mit rothbrauner Farbe, Wasser trübt die geistige Lösung; unlöslich in verdünnten Säuren, aber löslich in concentrirter Essigsäure, Wasser fällt die Lösung graubraun; auch löslich in Aetzkallilauge, Säuren fällen die Lösung. Salpetersäure zerstört das Ergotin in der Wärme und löst es mit gelber Farbe auf, ohne Klee- oder Schleimsäure zu bilden; Vitriolöl löst es mit rothbrauner Farbe, Wasser fällt daraus einen graubraunen Niederschlag. Das Ergotin wirkt narkotisch (?) giftig, langsam tödtend. Bestandtheile? (Vergl. Wiggers in den Annalen der Pharmacie Bd. I. S. 171 ff.).

Porphyroxin. Im bengalischen Opium von *Merck* gefunden. — Das gepulverte Opium wird zuerst mit Aether, dann mit Wasser, welches etwas kohlen-saures Kali enthält, ausgezogen, und nun von neuem mit Aether gekocht. Der letzte Auszug hinterläßt Codein, Thebain und Porphyroxin. Sie werden in Salzsäure gelöst, und mit Ammoniak gefällt, wobei Codein gelöst bleibt. Von dem mit niedergefallenen Thebain trennt man das Porphyroxin durch Behandlung mit Weingeist. — Das Porphyroxin krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, ist weder sauer noch basisch, concentrirte Säuren färben es olivengrün. Weingeist, Aether und verdünnte Säuren lösen es leicht ohne Farbenveränderung auf, Alkalien schlagen es aus der sauren Auflösung als lockere, voluminöse Masse nieder, welche beim Erwärmen harzartig zusammenschmilzt und dann leicht zerreiblich ist. Die Auflösungen in verdünnten Mineralsäuren färben sich beim Kochen roth, Alkalien fällen es daraus wieder weiß, es löst sich aber hernach auch in Essigsäure mit rother Farbe, obschon es im unveränderten Zustande durch Essigsäure beim Erhitzen nicht gefärbt wird. Die purpurrothe Lösung in Salzsäure wird durch Gerbstoff und Zinnsalz lackartig, durch Goldchlorid schmutzgröth, durch Bleizucker rosenroth gefällt. (*Merck*.)

Saponin. In der Wurzel von *Saponaria officinalis* und *Gypsophila Struthium* enthalten. Durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit kochendem Alkohol von 36° B., Filtriren, Abdestilliren des Alkohols und wiederholtes Behandeln des rückständigen Extracts mit Alkohol, so lange noch beim Erkalten Saponin herausfällt, erhält man es als eine weiße, unkristallisirbare, leicht zerreibliche, anfangs süßliche, dann anhaltend scharf, stechend kratzend schmeckende, geruchlose Masse. Das Pulver erregt, in der geringsten Menge in die Nase gebracht, heftiges Niesen. Das Saponin reagirt weder sauer noch basisch, löst sich leicht in Wasser; auch die sehr verdünnte wässrige Lösung schäumt noch stark beim Schütteln. Es ist in 500 Th. wasserfreiem, siedendem Alkohol löslich, und fällt beim Erkalten der Lösung wieder größtentheils heraus; wässriger Weingeist löst es leichter; in Aether ist es unlöslich. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. zersetzt das Saponin in ein saures gelbes Harz, Schleimsäure und Klee-säure; Alkalien verwandeln es in Saponinsäure. — Nach einer Analyse von *Bussy* enthält das Saponin in 100 Th. 51,0 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 41,6 Sauerstoff. — Bis jetzt ist das Saponin nicht officinell. Die Wurzel dient zum Reinigen der Zeuge.

Saponinsäure (Aesculinsäure, Fremy). Entsteht bei Behandlung von Saponin mit Säuren und Alkalien. Löst man Saponin in verdünntem wässrigem Kali auf, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so löst sich saponinsaures Kali in dem Weingeist auf, das bei Zerlegung mit einer Säure die Saponinsäure liefert. Weißes Pulver, unlöslich in kaltem, schwerlöslich in heißem Wasser, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt in höherer Temperatur unter Zer-

setzung und liefert bei der trockenen Destillation kein kristallinisches Product. Die Saponinsäure ist eine so schwache Säure, daß sie die Kohlensäure aus ihren Verbindungen nicht auszutreiben vermag. — Besteht nach der Analyse aus 57,3 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 34,4 Sauerstoff, was der Formel $C_{26} H_{10} O_{12}$ entspricht. (*Fremy*.)

Smilacin. — *Synon.*: *Pariglin*, *Salseparin*, *Parillinsäure*. — Von *Pallota* in der Sarsaparille (von *Smilax Sarsaparilla*) gefunden. — Kristallirt aus dem bis auf $\frac{1}{8}$ verdampften und durch Thierkohle entfärbten alkoholischen Auszug der Wurzel. Durch Umkristallisiren wird es rein erhalten (*Thuеbeuf*, *Poggiale*). Das durch freiwillige Verdunstung der alkoholischen Auflösung kristallisirte Smilacin bildet feine, farb- und geschmacklose Nadeln. Leichtlöslich in kochendem Wasser und Alkohol, schwieriger in kaltem; auch in Aether, flüchtig und wenig in fetten Oelen löslich; die wässerige und alkoholische Auflösung schäumt beim Schütteln. Löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien und scheidet sich bei der Neutralisation dieser Auflösungen wieder unverändert ab. Von Salpetersäure wird es theilweise zersetzt, Schwefelsäure färbt es zuerst dunkelroth, dann violett, endlich gelb, durch Wasser wird es daraus wieder gefällt.

Das Smilacin ist von *Poggiale*, *Thuеbeuf* und *Petersen* auf seine Zusammensetzung untersucht worden. Es enthält 8,56 pCt. Wasser und nach der Analyse des letzteren 63,63 Kohlenstoff, 9,09 Wasserstoff und 27,28 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_{15} H_{26} O_3$ entwickelt, welche 63,39 Kohlenstoff, 8,96 Wasserstoff und 27,64 Sauerstoff verlangt.

Unter dem Namen *Chinovabitter* beschrieb *Winkler* eine von ihm aus der *China nova* dargestellte Substanz, von welcher *Buchner jun.* zeigte, daß sie in ihren Eigenschaften mit dem Smilacin identisch sey. Nach der Analyse von *Petersen* enthält es 67,61 Kohlenstoff, 8,99 Wasserstoff und 23,40 Sauerstoff, was der Formel $C_{15} H_{24} O_3$ entspricht, welche sich von der des Smilacins nur durch 1 At. Wasser unterscheidet, welches das letztere mehr enthält.

Senegin, *Polygalasäure*, *Polygalin*. — Von *Gehlen* zuerst entdeckt, später von *Feneulle*, *Peschier* und am ausführlichsten von *Quevenne* untersucht. Ist in der *Polygala Senega* und *virginica* enthalten. — Man erhält es, indem man den wässerigen Auszug der Polygala mit Bleizucker fällt, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, verdampft, den Rückstand mit Alkohol von 86° auszieht, wieder verdampft, das alkoholische Extract, nachdem es vorher mit Aether behandelt wurde, in Wasser löst und mit basisch essigsaurem Bleioxid fällt. Der so erhaltene Niederschlag liefert, nach dem Auswaschen, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Behandeln des verdampften Filtrats mit Alkohol, das Senegin im reinen Zustande. — Es ist weiß, pulvrig, geruchlos, anfangs fast geschmacklos, später jedoch sehr scharf, im Schlunde zusammenziehend wirkend; an der Luft unveränderlich; erregt im gepulverten Zustande Niesen; nicht flüchtig; in kaltem Wasser langsam, in heißem leichter, auch in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen. — Das Senegin zersetzt die kohlen-sauren Alkalien nicht. Es löst sich leicht in ätzenden alkalischen Flüssigkeiten ohne sie zu neutralisiren. — Läßt man Senegin 24 Stunden mit einem großen Ueberschuß concentrirter Salzsäure in Berührung; so wird es gallertartig, in Wasser fast unlöslich und in seinen Eigenschaften überhaupt verändert.

Quevenne fand bei der Analyse des Senegins 55,70 Kohlenstoff, 7,53 Wasserstoff und 36,77 Sauerstoff, was der Formel $C_{22} H_{36} O_{11}$ entspricht.

Guajacin. Von *Trommsdorff* in dem *Guajakholz* und der *Rinde* entdeckt. — Wird erhalten, indem das Holz oder die Rinde mit Alkohol aus-

gezogen, der Alkoholauszug mit Wasser vermischt, abdestillirt, die wässrige Flüssigkeit vom Harz getrennt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt, der geistige Auszug verdampft, der trockene Rückstand in Wasser aufgenommen und das Filtrat mit einer starken Säure, verdünnter Schwefelsäure u. s. w., versetzt wird, so lange ein Niederschlag entsteht, den man mit Wasser auswäscht. — Es ist eine dunkelgelbe, feste Masse, die zerrieben ein hellgelbes Pulver gibt; luftbeständig, geruchlos, schmeckt sehr kratzend, der Senega ähnlich und bitter; in kaltem Wasser wenig, aber leicht in heissem, leichter in Alkohol löslich, die Lösungen reagiren weder sauer noch basisch; unlöslich in Aether. Alkalien verändern die wässrige Lösung nicht; starke Säuren fällen aber das Guajacin als ein gelbes Pulver, das später harzartig zusammenklebt, schwere Metallsalze fällen sie nicht, nur Bleiessig bewirkt schwache Trübung. Beim Erhitzen bläht es sich auf, entwickelt aromatisch riechende, ammoniakfreie Dämpfe und verbrennt unter Luftzutritt. Salpetersäure verwandelt es anfangs in eine gelbe harzige Substanz, später bildet sich Kleesäure. — An sich nicht officinell. Macht jedoch einen wirksamen Bestandtheil des Guajaks aus, und ist die Ursache des kratzenden Geschmacks des Guajakharzes. — Vergl. Trommsdorff in dessen Journal n. R. Bd. 21. St. 1. S. 10.

Plumbagin. — Von *Dulong d'Astafort* aus der Wurzel von *Plumbago europaea* 1828 erhalten. Man zieht die Wurzel mit Aether aus und dampft ab, den Rückstand behandelt man wiederholt mit kochendem Wasser, wo unreines Plumbagin kristallisirt, welches durch wiederholtes Lösen in Aether oder ätherhaltigem Weingeist und Verdampfen zu reinigen ist. Aus dem Wurzelrückstand läßt sich noch durch Behandeln mit Alkohol, Aether u. s. w. Plumbagin ausziehen. — Das Plumbagin kristallisirt in feinen, oft büschelförmig vereinigten orangegelben Nadeln oder Prismen, von anfangs süßlich reizendem, dann brennend scharfem Geschmack; ist leicht schmelzbar und verflüchtigt sich in der Hitze zum Theil unverändert; reagirt weder sauer noch alkalisch; ist kaum löslich in kaltem, aber mehr löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; Wasser trübt die geistigen Lösungen, kalte concentrirte Schwefel- und Salpeter-Säure bilden damit eine gelbe Lösung, woraus Wasser gelbe Flocken niederschlägt; Alkalien färben die wässrige Lösung schön kirschroth, Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Bleiessig färbt sie auch roth, unter Bildung eines carmoisinrothen Niederschlags. Neben Plumbagin enthält die Wurzel ein wenig untersuchtes Fett, welches den Händen eine bleigraue Farbe ertheilt, woher die Wurzel ihren Namen hat.

Arthanitin, Cyclamin. Von *Saladin*, dann *Buchner* und *Herberger* aus dem *Schweinsbrod* (der Wurzel von *Cyclamen europaeum*) dargestellt. — Wird erhalten, indem man die frische Wurzel mit Weingeist auszieht, den Auszug verdampft, den Rückstand zuerst mit Aether, dann mit kaltem Wasser behandelt, das Ungeübste ist Arthanitin, welches man wieder in Alkohol auflöst, mit Thierkohle behandelt, und kristallisirt. — *Eigenschaften:* Es kristallisirt in zarten weissen Nadeln, die geruchlos sind, aber äußerst scharf kratzend und brennend schmecken, reagirt weder sauer noch basisch, wirkt brechenenerregend und purgirend. In Wasser ist es schwerlöslich, 1 Theil bedarf gegen 500 Theile, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Oelen. Wird leicht zerstört, schon in der Kochhitze des Wassers wird es verändert und verliert seine Schärfe und leichte Löslichkeit in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure färbt es lebhaft violett, und verkohlt es in der Wärme. (Journal de chimie medicale t. VI. p. 417. und *Buchner's* Repertorium Bd. 37. S. 36.)

Peucedanin. — Von *Schlatter* 1832 in der *Haarstrangwurzel* (von *Peucedanum officinale*) entdeckt. — Formel: $C_4 H_4 O$ (*Erdmann, Zöppritsch*). — Wird durch Ausziehen der Wurzel mit Weingeist und Verdampfen des Auszugs erhalten, das man durch Waschen mit Wasser und Alkohol und wiederholtes Umkristallisiren aus Aether von beigemengtem Harz reinigt. — Kristallisirt in büschelförmig vereinigten, zarten, lockern,

glänzend weissen, durchsichtigen Prismen, ist geruchlos, auch fast geschmacklos, schmilzt bei 60° ohne Gewichtsverlust und wird nur langsam wieder fest, indem es zuerst einen zähen durchsichtigen Syrup bildet, in welchem sich nach und nach einzelne undurchsichtige Kerne bilden, bis endlich das Ganze zu einer wachsähnlichen Masse erstarrt. Beim Umrühren geht das Erstarren oft augenblicklich vor sich. Unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem 80procentigem Alkohol, leichter in heissem; durch Wasser wird es daraus wieder gefällt. Die Auflösung schmeckt brennend scharf und anhaltend kratzend, ist neutral. Leicht löslich in Aether, auch in fetten und flüchtigen Oelen. Wässrige Säuren lösen es nicht, aber wässrige Alkalien, Säuren schlagen daraus das Peucedanin unverändert nieder. Concentrirte Schwefel-, Salz- und Essigsäure wirken in der Kälte nicht darauf, concentrirte Salpetersäure bildet damit beim Erwärmen unter Zersetzung eine goldgelbe Flüssigkeit, die durch Wasser nicht getrübt wird; mit Iod und Chlor geht es Verbindungen ein, die nicht näher untersucht sind. — Die Niederschläge, welche eine weingeistige Auflösung des Peucedanins mit mehreren Metallsalzen, schwefelsaurem Kupferoxid und essigsaurem Bleioxid bildet, enthalten kein Peucedanin. Mit essigsaurem Kupferoxid erhielt *Erdmann* einen Niederschlag, der 45,3 — 44,2 pCt. Kupferoxid enthielt. Beim Auflösen von wahrscheinlich aus alten Wurzeln dargestelltem Peucedanin in Aether blieb eine, bis auf die Unlöslichkeit in Aether, mit Peucedanin sich gleich verhaltende, weisse pulverige Substanz zurück, deren Analyse zu der Formel $C_8 H_8 O_3$ führte, die sich von obiger, doppelt genommen, nur durch 1 At. Sauerstoff unterscheidet, den letztere mehr enthält. (*Erdmann*.)

Imperatorin. — Von *Osann* 1831 in der Meisterwurzel (von *Imperatoria Ostrutum*) gefunden. Formel: $C_{24} H_{24} O_3$ (*Fr. Döbereiner*). — Wird durch Ausziehen der Wurzel mit Aether erhalten. — Krystallisirt in farblos-durchsichtigen, langen und schiefen rhombischen Prismen, ist geruchlos, schmeckt sehr scharf und brennend, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt bei 75° und erstarrt wieder zu einer strahligen Masse von 1,192 spec. Gew.; in höherer Temperatur wird es zersetzt, unter Verbreitung eines scharfen Geruchs. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Olivenöl. Aus der Auflösung in Kalilauge wird es durch Säuren unverändert gefällt; in Schwefelsäure löst es sich mit braunrother, in Salpetersäure mit gelber Farbe; durch Wasserzusatz scheidet es sich wieder ab. Iod geht damit eine braunrothe Verbindung ein, welche das Iod beim Erwärmen wieder fahren läßt. (*Wackenroder*.)

Phyllirin. — Von *Carbonieri* in der Rinde von *Phillyrea media* und *latifolia* aufgefunden. — Die Rinde wird durch Kochen mit Wasser erschöpft, die Flüssigkeit etwas verdampft, mit Eiweiss geklärt und mit Kalkmilch etwas im Ueberschuss versetzt. Nach längerem Stehen wird das Abgesetzte abfiltrirt, gepresst, der schwarzgrüne Rückstand wiederholt mit Alkohol behandelt und der durch Thierkohle entfärbte Auszug nach dem Filtriren und Abziehen des Alkohols mit Wasser versetzt. Bei gelindem Verdampfen kristallisirt das Phyllirin in silberglänzenden Blättern. Es ist geruchlos, anfangs geschmacklos, dann bitter; wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und in Alkohol; in Aether ist es wenig, in ätherischen und fetten Oelen gar nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es, unter Zersetzung, mit rothbrauner Farbe. Salpetersäure erzeugt damit ein gelbes Harz, keine Oxalsäure. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in nicht gröfserer Quantität als von Wasser aufgenommen.

Fraxinin. — Von *Keller*, welcher es aus der Rinde von *Fraxinus excelsior* darstellte, für eine organische Base gehalten, was aber von *Buchner* und *Herberger* widerlegt wurde. — Der Auszug der Rinde wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und verdampft, wo das Fraxinin kristallisirt. — Feine sechsseitige, an der Luft unveränderliche Prismen. Leicht in Wasser und Weingeist,

schwer in Aether löslich. Die wässrige Lösung schmeckt sehr bitter und schillert, wahrscheinlich in Folge beigemischten Polychroms.

Tanghinin. — Von Henry j. und Olivier aus den von dem fetten Oele befreiten Mandeln von *Tanghinia madagascariensis* durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten dargestellt. — Krystallisirt aus der Auflösung in Alkohol von 0,815 spec. Gewicht in durchsichtigen, glänzenden, an der Luft verwitternden Schuppen. Löslich in Wasser; schmilzt beim Erhitzen; zeigt weder saure noch basische Eigenschaften und ist stickstofffrei. Schmeckt äußerst brennend, bitter; wirkt, innerlich genommen, giftig.

Melampyrin. — Von Hünefeldt aus *Melampyrum nemorosum* dargestellt. — Die getrocknete, anfangs der Blüthezeit gesammelte Pflanze wird mit Wasser ausgekocht. Aus dem zur Consistenz eines Mellago eingedampften Auszuge scheidet sich nach längerem Stehen das Melampyrin krystallinisch aus. Aus der von den Kristallen abgessenen Flüssigkeit läßt sich durch Fällen mit Bleisalzen, Kochen des Filtrats mit Bleiweiß, Ausfällen des Blei's aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen noch mehr gewinnen. — Farb-, geruch- und geschmacklose, wasserhelle Säulen, leichtlöslich in Wasser, wenig in Weingeist, unlöslich in Aether. Es ist stickstofffrei, vollkommen neutral und wird durch Blei- und andere Metalloxidsalze nicht gefällt.

Meconin. — Von Couerbe 1832 im Opium entdeckt. Formel: $C_8 H_8 O_2$ (?) (Couerbe). — Wird erhalten, indem Opium mit Wasser erschöpft, der Auszug bis auf 8° Baumé verdampft und mit verdünntem Ammoniak versetzt wird, so lange ein Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Wasser wohl gewaschen, sämtliche ammoniakalische Flüssigkeiten zur Syrupdicke verdampft und 14 Tage bis 3 Wochen an einen kühlen Ort hingestellt, wo unreines Meconin mit mohnsauren Salzen u. s. w. anschießt. Die zwischen Fließpapier gepressten Kristalle werden in kochendem Alkohol von 36° Baumé gelöst, der Alkohol bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt; beim Erkalten fällt Meconin nieder; durch ferneres Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr. Man reinigt die Kristalle wieder durch Pressen und bringt sie mit kochendem Wasser in Berührung; das Meconin schmilzt ölarig und löst sich; man setzt so viel Wasser zu, bis alles durch Kochen gelöst ist, entfärbt die braune Flüssigkeit mit Thierkohle und filtrirt; beim Erkalten schießt Meconin an, das durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Das dem rohen Morphin-Niederschlag noch anhängende Meconin kann man durch Behandlung mit Aether gewinnen, wodurch letzteres neben Narcotin gelöst wird; man behandelt das vom Aether befreite unreine Meconin mit kochendem Wasser und Thierkohle, wodurch es von Narcotin und färbender Substanz befreit wird. — Das Meconin krystallisirt in weissen, sechsseitigen Prismen, mit 2 Flächen zugespitzt, ist geruchlos, anfangs geschmacklos, später scharf schmeckend, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt bei 90° und destillirt bei 155° ohne zerlegt zu werden; beim Erkalten erstarrt es zu einer weissen fettähnlichen Masse; verbrennt, an der Luft erhitzt, mit heller Flamme. Von kaltem Wasser erfordert es 266 Th., von kochendem etwas über 18 Th. zur Lösung, wobei es zuvor ölarig schmilzt; in Alkohol und Aether ist es viel leichter löslich, ebenso in ätherischen Oelen. Die wässrige Lösung wird durch Bleiessig gefällt. Von Alkalien, nicht aber von Ammoniak, wird das Meconin aufgelöst, ebenso von Salz- und Essigsäure. — Mit dem halben Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Meconin klar und farblos auf, beim Erwärmen und Verdunsten wird die Flüssigkeit dunkelgrün. Alkohol verwandelt die grüne Farbe in rosenroth, beim Verdunsten wird sie wieder grün. Wasser fällt daraus braune Flocken, unter rother Färbung der Flüssigkeit, welche durch Concentration wieder grün wird u. s. f. Ammoniak erhöht die rothe Farbe der verdünnten Flüssigkeit. Die durch Wasser gefällte braune Substanz löst sich in Schwefelsäure mit grüner, in Alkohol und Aether mit dunkel rosenrother Farbe. Blei-, Zinnsalze und Alaun fallen aus der alkoholischen Auflösung schöne Lackfarben. —

Salpetersäure verwandelt das Meconin in Nitromeconinsäure, Chlor in Mechloinsäure (siehe unten).

Mechloinsäure, Mechlorsäure (Acide méchloïque). Entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Meconin. Formel: $C_{14}H_{14}O_{10}$ (Couverbe). — Behandelt man geschmolzenes Meconin mit Chlorgas, so erhält man eine blutrothe Masse, welche beim Erkalten zu gelbröthlichen Nadeln erstarrt, die fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in kochendem Alkohol ist, woraus sie beim freiwilligen Verdunsten in weissen körnigen Kristallen anschieft, mit einer gelben klebrigen, durch Aether zu entfernenden harzähnlichen Masse gemengt. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 125° , verflüchtigen sich unter theilweiser Zersetzung bei $190-192^{\circ}$ als gelbe Oeltropfen, welche wieder kristallinisch erstarren. Sie enthalten 5,43 Chlor, welches durch Silberoxid oder Kali entfernt werden kann. Aus der kochenden Auflösung in Aetzlauge krystallisirt, nach dem Sättigen mit Salpetersäure, die Mechloinsäure in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen oder kurzen vierseitigen Prismen, die bei 160° schmelzen und bei 165° flüchtig sind. Durch Behandlung der weingeistigen Lösung der chlorhaltigen Kristalle mit Silberoxid und Verdampfen des Filtrats erhält man die Säure ebenfalls. Sie reagirt stark sauer, ist in kochendem Wasser, Weingeist und Aether löslich; die Auflösung wird durch Blei- und Kupfersalze gefällt. Von Schwefel- und Salzsäure wird die Mechloinsäure nicht zersetzt, wohl aber von Salpetersäure.

Die harzähnliche Materie, welche sich neben den chlorhaltigen körnigen Kristallen aus dem Meconin bildet, und die durch Vermischen der Mutterlauge mit Wasser erhalten wird, enthält nach der Entfernung von allem Chlor durch Kochen mit kohlensaurem Natron 47,3 Kohlenstoff, 3,7 Wasserstoff und 48,9 Sauerstoff. (Couverbe).

Nitromeconinsäure, Meconinsalpetersäure. — Zersetzungsproduct des Meconins durch Salpetersäure. — Concentrirte Salpetersäure löst das Meconin mit schön goldgelber Farbe auf; die Lösung wird durch Wasser gefällt. Beim Verdampfen der Auflösung bleibt eine gelbe kristallinische Masse zurück, welche aus der Auflösung in kochendem Wasser in gelben regelmäßigen Kristallen anschieft. Die Auflösung in Wasser und Alkohol reagirt sauer, ist gelb, die in Aether farblos, und wenige Tropfen Aether reichen hin, die Farbe der ersteren Lösungen zu vernichten. Die Kristalle schmelzen bei 150° , sublimiren bei 190° theilweise unverändert, unter Verbreitung nach bitteren Mandeln riechender Dämpfe. Concentrirte Säuren lösen die Nitromeconinsäure ohne Veränderung, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe und die Säure krystallisirt in weissen glänzenden Prismen heraus. Alkalien lösen sie leicht mit intensiv rothgelber Farbe, Eisensalze fällen die wässrige Lösung röthlichgelb, Kupfersalze grün. — Couverbe, welcher diese Säure entdeckte, fand bei ihrer Analyse 50,32 Kohlenstoff, 3,94 Wasserstoff, 6,36 Stickstoff und 39,37 Sauerstoff, woraus er die Formel $C_{20}H_{18}N_2O_{12}$ entwickelt, welche auch durch $C_{20}H_{18}O_7 + N_2O_5$, oder durch $C_{20}H_{18}O_9 + N_2O_3$ ausgedrückt werden kann.

Cubebin. — Von Soubeiran und Capitaine aus den Cubeben (von Piper Cubeba) zuerst rein dargestellt. — Das bei der Bereitung des ätherischen Cubebenöls zurückbleibende Mark wird mit Alkohol ausgezogen und das alkoholische Extract mit Aetzkali behandelt. Man wäscht das gefällte Cubebin mit etwas Wasser und reinigt es durch wiederholte Kristallisationen aus Alkohol. — Es ist weis, geruch- und geschmacklos, aus kleinen Nadeln gruppenförmig vereinigt; verliert im leeren Raume bei 200° nichts an Gewicht und ist nicht flüchtig. In Wasser und kaltem Alkohol nur wenig löslich; 100 Th. absoluter lösen bei 12° 1,31, Alkohol von 82° löst 0,70 Th., in der Siedhitze aber so viel, dafs die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse gesteht. 100 Th. Aether lösen bei 12° 3,75 Th. Cubebin auf; es ist auch in Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich roth. Es ist neutral und scheint keine Verbindungen einzugehen, so dafs sein wahres Atom-

gewicht nicht bestimmt werden konnte. — Der Analyse zufolge enthält es 67,90 Kohlenstoff, 5,64 Wasserstoff und 26,45 Sauerstoff, was am nächsten der Formel $C_{34}H_{34}O_{10}$ entspricht, die 68,19 Kohlenstoff, 5,56 Wasserstoff und 26,25 Sauerstoff verlangt.

Monheim beschreibt als Cubebin eine bei der Analyse der Cubeben erhaltene gelbgrüne, bei 24° schmelzende und bei 36° siedende, theilweise flüchtige Materie, deren Eigenschaften sich mit den Angaben von *Soubeiran* und *Capitaine* über das reine Cubebin nicht vereinigen lassen. Es ist wahrscheinlich, daß *Monheim's* Cubebin ein Gemenge mehrerer Substanzen ist.

Kämpferid. — Von *Brandes* aus der *Radix Galangae* dargestellt. — Durch Ausziehen der Wurzel mit Aether im Deplacirungsapparat erhält man das Kämpferid mit einem balsamischen, braunen, zähen Körper gemengt, von dem es durch sehr oft wiederholtes Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten getrennt wird; das Kämpferid bleibt immer in Auflösung, während der braune Stoff sich zuerst abscheidet. — Es ist geschmack- und geruchlos, im reinen Zustande wahrscheinlich weiß, sonst immer gelblich, schmilzt erst über 100° , löst sich in 25 Th. Aether bei 15° , weniger leicht in Alkohol und kaum in Wasser. Essigsäure löst es beim Erhitzen auf, Ammoniak bringt in dieser Auflösung einen Niederschlag hervor, der in überschüssigem Ammoniak sich wieder löst. Schwefelsäure färbt es schön blaugrün, Aetzkali löst es mit gelber Farbe, kohlensaures Kali unter Entwicklung von Kohlensäure. Bei der Analyse fand *Brandes* 65,347 Kohlenstoff, 4,265 Wasserstoff und 30,388 Sauerstoff.

Olivil. — Von *Pelletier* aus dem *Oelbaunharz*, *Olivengummi* (von *Olea europaea*) durch Auflösen desselben in wässrigem Alkohol und Verdunsten des Filtrats erhalten, wo das Olivil kristallisirt. Von beigemengtem Harz befreit man es durch Behandlung mit Aether und Auflösen in Alkohol. — Kristallisirt in weissen, plattgedrückten Nadeln oder bildet ein weißes, stärkmehlartiges Pulver; geruchlos, schmeckt reizend bittersüß, etwas aromatisch, schmilzt bei 70° und erstarrt beim Erkalten zu einer blafgelben, harzartigen Masse; in höherer Temperatur wird es, ohne Ammoniak zu bilden, zersetzt. Wenig löslich in kaltem, löslich in 32 Th. kochendem Wasser; die wässrige Lösung wird beim Erkalten milchig, ohne Olivil abzusetzen, essigsaures Bleioxid fällt sie flockig. In kochendem Alkohol ist das Olivil in allen Verhältnissen, in kaltem weniger löslich, unlöslich in Aether. In Alkalien und concentrirter Essigsäure ist es ebenfalls, nicht aber in verdünnter Schwefelsäure löslich. Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf, beim Erhitzen entsteht Oxalsäure und ein bitterer Stoff. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es. Bei der Analyse erhielt *Pelletier* 63,84 Kohlenstoff, 8,06 Wasserstoff und 28,10 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_6H_8O_2$ entwickelt.

Olivin oder *Olivit* wird nach *Landerer* erhalten durch Auskochen der Blätter des Olivenbaumes (*Olea europaea*) mit säurehaltigem Wasser, Concentriren des Auszugs und Uebersättigen mit Ammoniak, wodurch ein gelbgrüner Niederschlag gefällt wird, den man in Chlorwasserstoffsäure löst, mit Blutkohle entfärbt und durch Alkali fällt. Wird dieser in Alkohol gelöst, so erhält man beim Verdampfen farblose Kristalle von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Säuren, ohne jedoch damit kristallisirbare Verbindungen zu geben. In der Hitze schmilzt das Olivin und bräunt sich unter Verbreitung aromatischer Dämpfe.

Amanitin nennt *Letellier* den, bis jetzt nicht im reinen Zustande dargestellten giftigen Stoff von *Agaricus muscarius*, *A. bulbosus* und anderer Blätterschwämme. — Durch Erhitzen des ausgepreßten Saftes zur Abscheidung des Eiweißes, Fällen des Filtrats mit basisch essigsaurem Bleioxid, Entfernen des überschüssigen Blei's aus der Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff, Verdampfen, Behandeln des Rückstandes mit Aether und Wiederauflösen in Alkohol erhielt er als Rückstand der letzteren Lösung eine braune, unkristallisirbare, geschmack- und geruchlose Masse,

welche durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht zersetzt wird, sich in Wasser nicht, aber in wasserfreiem Weingeist und Aether löst.

Substanzen, welche weder saure noch basische Eigenschaften, einen bitteren oder gar keinen Geschmack besitzen und deren Existenz zum Theil noch problematisch ist, indem die darüber vorhandenen Angaben sehr unvollständig sind, sind ferner noch folgende:

Alchornin, aus der *Rad. Alcornoco* von *Hedwigia virgilioides*. (*Biltz, Frenzel*.)

Alismin, in *Alisma Plantago*. (*Juch*.)

Arnicin, in *Arnica montana*. (*Chevallier* und *Lassaigne*.)

Asclepin, in der Wurzel von *Asclepias gigantea*. (*Faure*.)

Buenin, in der Rinde von *Buena hexandra*. (*Buchner*.)

Canellin, in der *Canella alba*. (*Petroz* und *Robinet*.)

Cascarillin, in der Rinde von *Croton Eluteria*. (*Brandes*.)

Cassiin, in der *Cassia fistula*. (*Caventou*.)

Colletiin, in der *Colletia spinosa*. (*Reuss*.)

Coriarin, in den Blättern von *Coriaria myrtifolia*. (*Peschier, Esenbeck*.)

Corticin, in der Espenrinde. (*Braconnot*.)

Daticin, in *Datisca cannabina*. (*Braconnot*.)

Diosmin, in den Buccoblättern, von *Diosma crenata*. (*Brandes*.)

Evonymin, in den Früchten von *Evonymus europaeus*. (*Riederer*.)

Fagin, in den Bucheln, von *Fagus sylvatica*. (*Buchner* und *Herberger*.)

Geraniin, in den Geraniaceen. (*Müller*.)

Granatin, aus unreifen Granatfrüchten. (*Landerer*.)

Guacin, in den Guacoblättern. (*Faure*.)

Hyssopin, in *Hyssopus officinatis*. (*Trommsdorff*.)

Ligustrin, in der Rinde von *Ligustrum vulgare* L. (*Polex*.)

Primulin, in der Wurzel von *Primula veris*. (*Hünefeldt*.)

Pyrethrin, in der Wurzel von *Anthemis Pyrethrum*. (*Parisel*.)

Rhamnusbitter, in *Rhamnus frangula*. (*Gerber*.)

Scutellarin, in *Scutellaria lateriflora*. (*Cadet de Gassicourt*.)

Serpentin, in der Wurzel von *Aristolochia Serpentaria*. (*Chevallier* und *Lassaigne*.)

Spartiin, in *Spartium monospermum*.

Spigelin, in der Wurzel und den Blättern von *Spigelia anthelmia*. (*Feneulle*.)

Taraxacin, in *Leontodon Taraxacum*. (*Polex*.)

Tremellin, in *Tremella mesenterica*. (*Brandes*.)

Zedoarin, in der Wurzel von *Curcuma aromatica*. (*Trommsdorff*.)

A n h a n g.

Lecanorin, Orcin, Erythrin.

Als Uebergang zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen wird in dem Folgenden eine Anzahl von farblosen stickstofffreien Materien abgehandelt, welche bei Gegenwart von Luft und Ammoniak roth oder blau gefärbte Verbindungen liefern, die Stickstoff als Bestandtheil und zwar in einer andern Form als im Ammoniak enthalten. Hierher gehören die Farbstoffe der Orseille und des Lackmus, die man aus sehr verschiedenen Flechten durch einen Fäulniß- und Verwesungsproceß bei Gegenwart von Urin, Kalk, Alaun und weissem Arsenik gewinnt.

Unter dem Namen *Orcin* und *Erythrin* sind von *Robiquet* und *Heeren* die farblosen Bestandtheile der *Variolaria orcina*, des *Lichen roccella*, *Lecanora tartarea* beschrieben worden; allein diese Materien bedürfen in Hinsicht auf den Zustand, in welchem sie in den Flechten enthalten sind, einer neuen Untersuchung, deren Nothwendigkeit sich aus der Beschreibung der folgenden Versuche von *Schunck* von selbst ergeben wird.

Lecanorin. Werden nemlich die Farbeflechten, hauptsächlich diejenigen, welche *Variolaria lactea* enthalten, (am besten in einem Deplacirungsapparate) mit Aether ausgezogen und die erhaltene grünliche Auflösung verduunstet, oder der größte Theil des Aethers durch Destillation davon getrennt, so erhält man beim Erkalten des Rückstandes einen Brei von feinen grünlich gefärbten Kristallen, die man durch Abwaschen auf einem Trichter mit kaltem Aether, Auflösen und Kristallisiren aus Alkohol vollkommen weiß und rein erhält.

Dieser Körper, den *Schunck* Lecanorin nennt, ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, leicht löslich in Aether und Essigsäure, er erleidet durch Contact mit Alkalien eine sehr merkwürdige Veränderung, er zerlegt sich nemlich damit bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden, beim Sieden augenblicklich in Kohlensäure und in einen neuen Körper, der identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem von *Robiquet* entdeckten Orcin ist.

Das Lecanorin ist in allen wässerigen Alkalien, so wie in Ammoniak leicht löslich, und diese Auflösung giebt unmittelbar darauf, nachdem man sie gemacht hat, mit Säuren einen Niederschlag von unverändertem Lecanorin; bleibt aber die Auflösung sich selbst nur einige Stunden überlassen, so bewirken Säuren darin ein Aufbrausen, ohne dafs sich ein Niederschlag bildet; das Aufbrausen rührt von der Entwicklung von Kohlensäure her, neben welcher sich das in Wasser leichtlösliche Orcin bildet. Diese Umsetzung zeigt sich am schönsten, wenn man Lecanorin bis zur Sättigung in Barytwasser löst und diese Auflösung zum Sieden erwärmt. Es entsteht sogleich ein Brei von neugebildetem kohlen sauren Baryt, während die Flüssigkeit reines von Baryt freies Orcin enthält, das man beim Verdampfen daraus kristallisirt erhält.

Die weingeistige Auflösung des Lecanorins giebt mit basisch essigsauerm Bleioxid einen weissen Niederschlag.

Durch langes Kochen des Lecanorins mit Wasser wird es allmählig aufgelöst zu einer Flüssigkeit, welche aufser Orcin keinen fremden Körper enthält.

Das Lecanorin liefert, der trocknen Destillation unterworfen, ebenfalls Kohlensäure und Orcin, was überdestillirt; nur bei rascher Erhitzung tritt Zersetzung und Schwärzung des Rückstandes ein.

Versetzt man eine Auflösung von Lecanorin mit wässerigem Ammoniak und überläßt diese Flüssigkeit der Einwirkung der Luft, so nimmt sie eine prachttvolle rothe Farbe an. Ueber die Zusammensetzung des Lecanorins siehe Orcin.

Die von *Schunck* untersuchten Flechten, welche, von den Basalten des Vogelsberges gesammelt, angewendet wurden, enthalten noch zwei andere kristallinische Substanzen, von denen die eine in ihren Eigenschaften mit dem von *Heeren* beschriebenen Pseuderythrin (s. S. 525) übereinstimmt. Diese ist in geringer Menge dem Lecanorin beigemischt und kann durch siedendes Wasser davon getrennt werden. Leichter erhält man sie, wenn man die Flechten mit siedendem Alkohol auszieht, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser behandelt. Beim Erkalten dieser heißen Flüssigkeit setzen sich große glänzende Kristallblätter oder platte Nadeln ab, welche in Alkohol leicht, in Aether schwierig und in kaltem Wasser kaum löslich sind. Mit Ammoniak in Berührung geht sie nur äußerst langsam in einen rothen Farbstoff über; in Barytwasser löst sie sich leicht und diese alkalische Flüssigkeit giebt gekocht einen Niederschlag von kohlen saurem Baryt. Nach einer damit angestellten Analyse enthält sie in 100 Theilen 61,68 Kohlenstoff, 6,23 Wasserstoff und 32,09 Sauerstoff, Verhältnisse, die mit der Formel $C_{10}H_{12}O_4$ nahe übereinstimmen.

Kocht man die Flechten, nachdem durch Aether alle darin löslichen Materien daraus entfernt sind, mit Alkohol aus, so erhält man beim Erkalten eine kristallinische, durch einen grünlichen Farbstoff verunreinigte Materie, die beim Waschen mit Aether weiß und rein wird. Durch eine neue Kristallisation aus Alkohol erhält man sie in Gestalt von sternförmig

gruppirten Nadeln, welche trocken seldenglänzend sind; sie röthet Lackmus, ist in Alkalien leicht löslich und daraus durch Säuren wieder unverändert fällbar. Diese Materie ist in Aether unlöslich und kann ohne Zersetzung nicht geschmolzen werden. Die Analyse derselben gab 61,68—62,15 Kohlenstoff, 5,50—5,89 Wasserstoff und 32,82—31,96 Sauerstoff. Dieser Körper weicht in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung von dem vorherbeschriebenen ab, obwohl dieser letztere in der alkoholischen Auflösung zum großen Theil enthalten seyn mußte; es scheint, als ob bei diesen leicht veränderlichen Materien die Stoffe, die zu ihrer Darstellung dienen, so wie die Temperatur auf ihre Eigenschaften einen gewissen Einfluß ausüben, in der Art, daß man aus einem oder zwei ursprünglich vorhandenen Körpern eine Reihe von Umsetzungsprodukten erhält, wenn man sich verschiedener Mittel und Wege zu ihrer Darstellung bedient.

Wenn man sich erinnert, daß das Lecanorin durch Sieden mit Wasser in Kohlensäure und Orcin zerlegt wird, so ist eine Veränderung durch siedenden Alkohol nicht unwahrscheinlich.

Von einer dem Ansehen nach ähnlichen Flechte, welche, wie es schien, längere Zeit an einem feuchten Orte gelegen hatte, erhielt *Schunck* kein Lecanorin, sondern eine durch Alkohol ausziehbare, leicht kristallisirbare Substanz, die in ihren Eigenschaften der zuletzt beschriebenen sehr nahe stand.

Orcin. Das Orcin kristallisirt aus der syrupdicken wässerigen Auflösung nach einigen Tagen in großen regelmäßigen quadratischen Prismen, welche stets eine schwach gelblichröthliche Farbe besitzen; es ist in Wasser und Alkohol löslich, die wässerige Flüssigkeit besitzt einen entschieden süßen Geschmack, sie geht durch Hefe nicht in Gährung über. Die Kristalle sind unveränderlich in ammoniakfreier Luft, sie verlieren bei 100° Wasser, indem sie flüssig werden; das wasserfreie Orcin destillirt bei 287—290° (*Dumas*) in Gestalt einer syrupdicken Flüssigkeit, ohne Rückstand über, welche an der Luft Wasser anzieht und mit Wasser zusammengebracht nach und nach wieder kristallinisch erstarrt. Nach einer Bestimmung von *Dumas* besitzt der Dampf des wasserfreien Orcins ein spec. Gewicht von 5,7.

Außer durch basisch essigsaures Bleioxid wird die Orcinauflösung durch kein Metallsalz gefällt; der damit erhaltene Niederschlag ist weiß, und giebt mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Flüssigkeit, welche sauer reagirt und neben Essigsäure reines Orcin enthält.

Die wässerige Auflösung des Orcins, der man Kali oder ein anderes lösliches fixes Alkali zusetzt, bräunt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme.

Mit Ammoniak versetzt nimmt die Auflösung des Orcins an der Luft nach und nach eine tief dunkelblutrothe Farbe an, es entsteht die Ammoniakverbindung eines neuen Körpers, des *Orceins*, welcher Stickstoff in einer andern Form als im Ammoniak enthält. Durch das vorhandene Ammoniak bleibt das Orcein in Auflösung, beim Zusatz von Essigsäure fällt es daraus als braunrothes Pulver nieder.

Das *Orcein* löst sich in Ammoniak mit dunkelblutrother, in fixen Alkalien mit violettrother Farbe auf und wird durch Säuren daraus unverändert gefällt; bei der trocknen Destillation und beim Kochen mit Alkalien liefert es reichlich Ammoniak. Durch Schwefelammonium verliert die ammoniakalische Lösung ihre schön rothe Farbe und wird gelbbraun, die Auflösung des Orceins in Kalilauge wird davon schwarzbraun, beide nehmen an der Luft ihre rothe Farbe wieder an. Mit salpetersaurem Silberoxid und Bleisalzen giebt die ammoniakalische Auflösung des Orceins tief dunkelschwarzrothe Niederschläge.

Was die Bildung des Orceins aus Orcin betrifft, so hat *Robiquet* gezeigt, daß bei Berührung mit Ammoniak allein, dieser Farbstoff nicht entsteht, beim Hinzutreten von Luft und Wasser wird hingegen Sauerstoff absorbirt, das Orcin verschwindet nach und nach völlig und an seiner

Stelle erhält man die Ammoniakverbindung des Orceins, ohne dafs man sonst ein anderes Produkt, namentlich keine Kohlensäurebildung bemerkt.

Was die Zusammensetzung des Orcins betrifft, so ist klar, dafs sie in einer bestimmten und nachweisbaren Beziehung zu der des Lecanorins stehen mufs, da es aus diesem durch ein Austreten von Kohlensäure erzeugbar ist und höchst wahrscheinlich auch in andern Fällen daraus entsteht. Nach den Analysen von *Dumas*, *Will* und *Schunck* besteht das kristallisirte Orcin in 100 Theilen aus:

	<i>Dumas.</i>		<i>Will.</i>		<i>Schunck.</i>
	Orcin aus Lecanorin.				
Kohlenstoff	57,73 — 58,35	—	58,454	—	58,98
Wasserstoff	6,77 — 6,98	—	6,755	—	7,06
Sauerstoff	34,50 — 35,67	—	34,791	—	33,96

Das wasserfreie Orcin enthält:

	<i>Dumas.</i>		<i>Schunck.</i>		<i>Robiquet.</i>
	Destillirtes		bei 100° getrocknetes Orcin.		
Kohlenstoff	67,78	—	67,26	—	68,574
Wasserstoff	6,50	—	6,60	—	6,828
Sauerstoff	25,72	—	25,52	—	24,598

Zwischen den Fehlergrenzen dieser Zahlen liegen zwei Formeln, welche beide gleich nahe Ausdrücke für die procentische Zusammensetzung sind, sie geben in 100 Theilen:

1te Formel.		2te Formel.	
C ₁₆	— 59,36	C ₁₈	— 59,1
H ₂₂	— 6,66	H ₂₄	— 6,5
O ₇	— 33,98	O ₈	— 34,4

Von der Zusammensetzung der Bleioxidverbindung ausgehend, welche 79,60 — 80 — 80,34 p. c. Bleioxid in der Analyse ergab, nahm *Dumas* die Formel C₁₈H₂₆O₈ für das kristallisirte, die Formel C₁₈H₂₀O₈ für das wasserfreie und die Formel C₁₈H₁₆O₈ + 5PbO für die Bleiverbindung an.

Mit diesen Formeln in Widerspruch stand seine Analyse des Orceins und seiner Verbindung mit Silberoxid. Beide lieferten in der Analyse in 100 Theilen:

	Orcin.		Silberoxidverbindung des Orceins.
Kohlenstoff	55,9	—	24,6
Stickstoff	7,9	—	3,5
Wasserstoff	5,2	—	1,8
Sauerstoff	31,0	—	11,5
Silberoxid		—	58,6

Stickstoff und Kohlenstoff sind in dem Orcin und seiner Silberoxidverbindung in dem Atomverhältnifs von 2:16 enthalten, und *Dumas* drückt hiernach die Zusammensetzung des ersteren durch die Formel C₁₆N₂H₁₈O₇, die der andern durch die Formel C₁₆N₂H₁₆O₆ + 2AgO aus. In beiden ist hiernach weniger Kohlenstoff enthalten als im Orcin, und bei seiner Ueberführung in Orcin müfste hiernach eine gewisse Menge Kohlenstoff von seinen Bestandtheilen austreten. Wie früher erwähnt hat man aber hierbei kein anderes Produkt beobachtet.

Vergleicht man mit diesen Verhältnissen die Formel des Lecanorins, so ergeben sich folgende Beziehungen. In seinen Analysen des Lecanorins fand *Schunck* in 100 Theilen:

Kohlenstoff	60,25	—	60,54	—	60,76
Wasserstoff	4,51	—	4,53	—	4,45
Sauerstoff	35,24	—	34,93	—	34,79

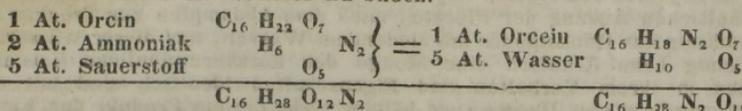
Auch auf diese Zahlen passen zwei Formeln, von denen es ohne Kenntnifs des Atomgewichts des Lecanorins schwer seyn würde zu entscheiden, welche die richtige ist; es sind die Formeln C₂₀H₁₈O₈ und C₁₈H₁₆O₈, beide geben in 100 Theilen berechnet:

C_{18}	—	60,43	C_{20}	—	60,16
H_{16}	—	4,33	H_{18}	—	4,42
O_8	—	35,24	O_9	—	35,42

Die letztere Formel erklärt auf eine, dem Anschein nach, völlig befriedigende Weise die Bildung des Orcins nach der von *Dumas* angenommenen Formel. Nimmt man in der That von den Bestandtheilen des Lecanorins die Elemente von 2 At. Kohlensäure hinweg und läßt 3 At. Wasser hinzutreten, so hat man $C_{20} H_{18} O_9 + 3H_2 O = C_{20} H_{24} O_{12} - C_2 O_4 = C_{18} H_{24} O_8$. Die Richtigkeit der ersteren Formel hat aber *Schunck* entschieden durch die genaue Bestimmung der Kohlensäuremenge, die bei dem Uebergang des Lecanorins in Orcin von seinen Elementen austritt; in übereinstimmenden Versuchen fand er, dafs der Kohlenstoff der ausgetretenen Kohlensäure sich zu dem Kohlenstoff des Lecanorins verhält wie 1 : 9, in der Art also, dafs das letztere in Summa nicht über 18 Atome Kohlenstoff enthalten kann, woraus folgt, dafs das Orcin 16 At. Kohlenstoff enthalten mufs.

Hiernach zerlegt sich 1 At. Lecanorin $C_{18} H_{16} O_8$ in zwei Atome Kohlensäure $C_2 O_4$ und in 1 Atom wasserfreies Orcin $C_{16} H_{16} O_4$ zu welchem die Elemente von 3 At. Wasser treten $H_6 O_3$ um damit 1 At. kristallisirtes Orcin zu bilden $C_{16} H_{22} O_7$.

Die Bildung des Orceins erklärt sich hiernach leicht. Zu einem Atom Orcin treten 5 At. Sauerstoff und die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak, um 1 At. Orcein und 5 At. Wasser zu bilden.



Aus der *Variotaria dealbata* erhält man nach *Robiquet* durch directe Behandlung dieser Flechte mit kochendem Alkohol eine Auflösung, welche fertig gebildetes Orcin enthält; beim Erkalten dieses heissen Auszugs setzen sich daraus feine weisse Nadeln, in ihren Eigenschaften verschieden von dem Orcin, ab, von denen man bei weiterem Verdampfen noch mehr erhält. Dieser Körper ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, löslich in wässerigen Alkalien, ohne damit bei Zutritt der Luft einen rothen Farbstoff zu bilden; trocken für sich erhitzt, zerlegt er sich ohne zu schmelzen, es verflüchtigt sich hierbei eine weisse kristallinische Substanz und es bleibt viel Kohle.

Wird der weingeistige Auszug der Flechte zur Trockne abgedampft und mit Wasser behandelt, so löst dieses das Orcin auf, was man durch Verdampfen dieser wässerigen Lösung zur Syrupconsistenz beim Stehenlassen in gefärbten Kristallen erhält, die man durch Behandlung mit Kohle reinigt.

Nach der Ausziehung des Orcins aus dem Alkoholextract mit Wasser bleibt ein Rückstand, der sich zum grossen Theil in Aether mit grünlicher Farbe löst. Die ätherische Auflösung giebt beim Verdampfen weisse Nadeln, die mit einer gefärbten Mutterlauge umgeben sind. Diese kristallinische Substanz, *Robiquet* nennt sie *Variolarin*, welche man durch Waschen mit Alkohol und Aether reinigt, ist ziemlich leicht in beiden Flüssigkeiten löslich, leicht schmelzbar in gelinder Wärme, in höherer Temperatur verflüchtigt sie sich ohne Rückstand und liefert ohne bemerkbare Zeichen von Zersetzung ein farbloses, stark und angenehm riechendes Oel, so wie eine kristallinische Substanz, welche von dem Variolarin nicht verschieden zu seyn scheint.

Diese beiden von *Robiquet* beobachteten Stoffe haben mit den von *Schunck* beschriebenen viele Aehnlichkeit; allein es läßt sich bei der unvollkommenen Kenntniss, die man davon hat, kein Schlufs auf ihre Identität ziehen, so wahrscheinlich diese auch ist.

Erythrin. Als Hauptbestandtheil der *Parmelia roccella* und *Lecanora tartarea* wurden unter dem Namen *Erythrin* und *Pseudoerythrin* von *Heeren* zwei Materien beschrieben, welche die Eigenschaft mit einander theilen, an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak in rothe Farbstoffe überzugehen. Diese beiden Substanzen sind neuerdings von *Kane* zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden, allein ohne dafs es ihm gelungen ist Licht über die Haupteigenschaften derselben zu verbreiten, was sich aus der Beschreibung seiner Versuche ergeben wird.

Heeren zieht zur Darstellung des Erythrins die Flechten mit heifsem, nicht kochendem Alkohol aus, mischt die Auflösung mit ihrem doppelten Volum Wasser, erhitzt sie zum Sieden, setzt feingepulverte Kreide hinzu, bis der gebildete Niederschlag sich zu Flocken vereinigt, filtrirt und läfst erkalten, wo das Erythrin sich als feines bräunliches Pulver absetzt, was man durch Umkristallisiren aus warmem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle weifs erhält.

Wird die Flechte mit kochendem anstatt mit heifsem Alkohol ausgezogen, und die Flüssigkeit der nemlichen Behandlung unterworfen, wie wenn man Erythrin darstellen wollte, so erhält man anstatt des Erythrins einen gefärbten Absatz von Pseudoerythrin, was in kochendem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt, in grossen farblosen Blättern und Nadeln kristallisirt, während das Erythrin stets nur ein zartes Pulver von röthlicher Farbe und kaum kristallinischem Ansehen darstellt.

Kane, welcher dem Pseudoerythrin *Heeren's* den Namen Erythrin und seinem Erythrin den Namen Erythrin gegeben hat, erhielt aus dem heifsen alkoholischen Auszug der Flechte, nach dem Abdampfen zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit siedendem Wasser, aus dieser wässerigen Auflösung beim Erkalten eine Menge der Borsäure ähnliche Kristalle, welche in ihrem Verhalten und Eigenschaften identisch sind mit dem Pseudoerythrin von *Heeren*; er hält es nicht für ein Produkt der Veränderung des Erythrins, sondern das letztere für ein Gemenge mehrerer unbestimmter Körper.

Was diesen Gegenstand noch mehr verwirrt, ist die Beobachtung von *Kane*, dafs man zuweilen aus der heifsen wässerigen Auflösung des trocknen Alkoholextracts soviel Erythrin (Pseudoerythrin) in feinen Kristallen erhält, dafs die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt; in andern Fällen hingegen, namentlich wenn das Kochen mit Wasser längere Zeit gedauert hat, erhält man sehr wenig Kristalle. Dafs hierbei durch die Einwirkung der Wärme und des Wassers eine wahre Zersetzung vorgeht, beweist noch der Umstand, dafs der kristallinische Brei des Erythrins (Pseudoerythrins) in der Flüssigkeit, worin er sich gebildet hat, bis zur Auflösung erhitzt, nach dem Erkalten derselben, sehr wenig Kristalle mehr liefert. Was hier aus diesen Kristallen geworden ist, wurde von *Kane* nicht untersucht.

Wenn man sich nun erinnert, dafs das Lecanorin von *Schunck* durch Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Orcin zerlegt wird, so läfst sich kaum daran zweifeln, dafs mit dem Erythrin eine ähnliche Veränderung vorgeht.

Die folgenden Methoden, deren sich *Heeren* und *Kane* zur Darstellung der von beiden beschriebenen Materien bedienen, lassen noch eine gröfsere Ungewifsheit über den Zustand, in welchem die in Farbstoffe übergehenden Bestandtheile der Flechten darin enthalten sind.

Nach *Heeren* erhält man nemlich das Erythrin am besten, wenn man die Flechten mit flüssigem Ammoniak auszieht, die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium fällt, und nach Absonderung des Niederschlags von der Flüssigkeit diese mit Salzsäure in schwachem Ueberschufs fällt, wodurch Erythrin gefällt wird, das man wie angegeben reinigt.

Kane löst das mit kochendem Wasser behandelte Alkoholextract in verdünnter Kalilauge auf und schlägt nach dem Filtriren das Aufgelöste

mit Salzsäure wieder nieder, nimmt den ausgewaschenen Niederschlag zum zweitenmal in schwachem Ammoniak auf, vermischt die Auflösung mit einer Chlorcalciumlösung, filtrirt die Flüssigkeit von dem etwa gebildeten Niederschlag ab und fällt sie durch Salzsäure. Der neue Niederschlag, den man jetzt erhält, ist, wie erwähnt, *Kane's Erythrin*; es stellt ein gelbes oder grünliches Pulver dar, was sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den Alkalien löst; durch anhaltendes Kochen mit Wasser entsteht eine braungefärbte bittere Auflösung (*Erythrinbitter*). In einer höheren Temperatur als 100° wird es zersetzt. Eine ammoniakalische Lösung dieses Körpers giebt mit essigsäurem Bleioxid einen grünlichen Niederschlag.

Das Pseudoerythrin *Heeren's* (*Erythrin Kane's*) kristallisirt in glänzenden weissen Blättchen, die bei 120° schmelzen; es ist kaum in kaltem, reichlich in heissem Wasser löslich, die Auflösung in heissem Wasser färbt sich an der Luft; in einer gesättigten wässerigen Auflösung gekocht schmilzt das Pseudoerythrin zu einem Oeltropfen, der beim Erstarren bei Berührung in Blätter zerfällt; es ist löslich in 5 Theilen 60procentigem Weingeist, in Aether und alkalischen Flüssigkeiten, die Auflösungen färben sich an der Luft braun, die ammoniakalische Lösung nimmt nach und nach eine weinrothe Farbe an.

Trocken erhitzt wird es zersetzt, die ammoniakalische Lösung giebt mit löslichen Bleisalzen einen weissen Niederschlag.

Das nach *Heeren's* Verfahren dargestellte Erythrin schmilzt über 100° erhitzt, es löst sich in 2,29 Th. siedendem und in 22½ Th. kaltem Weingeist von 89 pCt. Beim Kochen mit Alkohol wird es in Pseudoerythrin verwandelt; es unterscheidet sich von den Substanzen, welche *Kane* beschreibt, durch seine Unlöslichkeit in Aether und durch seine Löslichkeit in siedendem (170 Theilen) Wasser; es löst sich in Alkalien und in Ammoniak und setzt sich aus letzterem beim Verdunsten in Kristallen wieder ab. Bei längerer Einwirkung von Ammoniak entsteht daraus eine bitter-schmeckende Substanz, die nach und nach in rothen Farbstoff übergeht. Aus dem Erythrin erhält man nach *Heeren* den rothen Farbstoff, wenn es, in sehr verdünntem Ammoniak gelöst, an einem warmen Orte der Luft ausgesetzt wird; schon nach einigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit gelb, nach 24 Stunden nimmt sie die Farbe des rothen Burgunderweins an. Verdunstet man die weinrothe Flüssigkeit, bis sie anfängt trüb zu werden, setzt ihr nun gepulvertes kohlen-saures Ammoniak zu, so entsteht (was auch durch andere Salze, wie Kochsalz, Salmiak, bewirkt werden kann) ein Niederschlag, welcher trocken kastanienbraun ist, beim Reiben gelb wird und Metallglanz annimmt. Dieser Körper ist weder in Wasser noch Ammoniak löslich, was eine Aenderung des Zustandes anzeigt, in dem es in der ursprünglichen Auflösung vorhanden war, leicht löslich aber in fixen kaustischen Alkalien mit Purpurfarbe. In Alkohol löst er sich mit dunkel-carmoisinrother Farbe; zur Trockne abgedampft und mit Ammoniak behandelt hinterläßt dieses eine gelbe Substanz und es löst sich ein violettrother Farbstoff auf, der nach dem Verdampfen des Ammoniaks als rothes, in Wasser wenig, leicht in Alkalien mit prächtig violetter Farbe lösliches Pulver zurückbleibt. In Aether ist der Farbstoff unlöslich. Schwefelwasserstoff entfärbt seine ammoniakalische Lösung, die Farbe erscheint beim Kochen wieder.

Durch Sieden mit kohlen-saurer Ammoniaklösung wird das Erythrin rasch in braunes Erythrinbitter verwandelt, was man beim Abdampfen als eine braune, in Wasser und Alkohol leichtlösliche, nicht kristallinische Masse erhält. Die braune Farbe ist zufällig, sie erscheint nicht, wenn bei der Darstellung des Erythrinbitters die Luft vollkommen abgehalten wurde; das Erythrinbitter enthält kein Ammoniak und geht in Berührung mit Luft und Ammoniak ebenfalls in Flechtenroth über.

Das Pseudoerythrin *Heeren's* unterscheidet sich nach ihm wesentlich von seinem Erythrin dadurch, dafs es nicht gelingt, Erythrinbitter daraus

darzustellen, in der Art also, daß sein Uebergang in den rothen Farbstoff vor sich geht ohne Bildung dieser Zwischenverbindung.

Kane im Gegensatz zu *Heeren's* Angabe erhält aus *Heeren's* Pseudoerythrin, was er Erythrin nennt, durch bloßes Stehenlassen seiner heißen wässerigen Auflösung an der Luft reines Erythrinbitter, was nach ihm einen süßen und bitteren Geschmack besitzt. Nach *Heeren* wird das Erythrinbitter ohne Zutritt der Luft, nach *Kane* durch eine Sauerstoffaufnahme aus der Luft gebildet.

Das Erythrinbitter *Kane's* (Amarythrin) wird in seiner wässerigen Auflösung nach und nach, an der Luft stehend, kristallinisch; es entsteht hierdurch ein neuer Körper, das *Telerythrin*.

Die Zusammensetzung der von *Kane* untersuchten Materien ist folgende:

	Pseudoerythrin (<i>Heeren's</i>).	Erythrin (<i>Kane's</i>).	Erythrin.
	analysirt von J. L.		
Kohlenstoff	60,810	— 61,19 — 61,16	— 67,83 — 67,06
Wasserstoff	6,334	— 6,20 — 6,31	— 8,13 — 8,37
Sauerstoff	32,856	— 32,61 — 32,53	— 24,04 — 24,57
	Telerythrin.		
Kohlenstoff	44,79 — 45,85		
Wasserstoff	3,78 — 3,67		
Sauerstoff	51,43 — 50,98		

Kane entwickelt aus diesen Zahlen folgende Formeln:

Erythrin	$C_{22} H_{32} O_6$
Erythrin	$C_{22} H_{26} O_9$
Amarythrin	$C_{22} H_{26} O_{14}$ in der Bleiverbindung.
Telerythrin	$C_{22} H_{20} O_{19}$.

Die Behandlung des alkoholischen oder ammoniakalischen Auszugs der Flechte mit einer Auflösung von Chlorcalcium nach dem Verfahren von *Heeren* hat den Zweck, eine den fetten Säuren ähnliche Substanz zu entfernen, welche *Heeren* *Roccellsäure* nennt. (Siehe Seite 335.)

Orseille, Persio, Lackmus.

Diese drei im Handel vorkommenden Farbmaterien werden aus verschiedenen Flechtenarten durch Fäulniß bei Gegenwart von Ammoniak, oder von Ammoniak und fixen alkalischen Basen dargestellt.

Die vorzüglichste Sorte Orseille (*Orseille des canaries, des iles*) bereitet man aus der *Roccella tinctoria*, die auf den Klippen der canarischen Inseln, den Azoren, von Corsica und Sardinien häufig vorkommt; die andern Sorten werden aus der *Variolaria orcina, dealbata, Lecanora tartarea* etc. gewonnen.

Die Flechten werden, von Steinen und Erde gereinigt, aufs feinste auf Mühlen zu einem dünnen Brei gemahlen, und mit gefaultem Urin befeuchtet mehrere Wochen lang der Luft ausgesetzt. Zu den feinsten Sorten wendet man destillirten Urin oder geradezu eine Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak an. Nach 25—30 Tagen, während welcher Zeit man das Befeuchten mit Ammoniak häufig wiederholt hat, erhält man eine tief purpurrothe Flüssigkeit und einen Brei von derselben Farbe. Bei Anwendung von Urin wird zur Zersetzung der gebildeten nicht flüchtigen Ammoniak-salze Kalkhydrat zugesetzt. Die erhaltene Farbe kommt als ein mehr oder wenig consistenter Brei, als Orseille, in den Handel.

Wenn man die Flechten (*Roccella tinctoria*) anstatt mit Ammoniak allein, mit einem Gemenge von kohlen-saurem Kali und Ammoniak der Luft aussetzt, so entsteht zuerst eine rothe, später tief blaue Farbe; der gebildete blaue Brei wird durch Gyps, Kreide etc. verdickt, in Würfel geformt und als *Lackmus* in den Handel gebracht. *Persio*, ein der Orseille

ähnliches Farbmateriale, wird wie diese aus *Lecanora tartarea* vorzüglich in England dargestellt.

Die in England vorkommende Orseille enthält nach *Kane* zwei Farbstoffe, der eine ist Betaorcein, der andere wird von ihm mit Alphaorcein bezeichnet. Das Betaorcein ist, der Analyse des Orceins von *Dumas* entgegen, nach der Formel $C_{18}H_{20}N_2O_8$, das Alphaorcein $C_{18}H_{20}N_2O_5$ zusammengesetzt. Beide unterscheiden sich also lediglich durch den Sauerstoffgehalt. Das Betaorcein wird nach *Kane* aus seiner gesättigten wässerigen, so wie aus seiner alkalischen Lösung durch Kochsalz und andere Salze, ähnlich wie eine Seife abgeschieden. Einen dritten Farbstoff bezeichnet *Kane* mit *Erythroleinsäure*; er ist ölarartig, halbfüssig, roth, unlöslich in Wasser, leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten; die Formel $C_{26}H_{44}O_8$ stimmt am besten mit der Analyse überein. Da die Formeln der in den Flechten aufgefundenen farblosen Stoffe, durch deren Veränderung die gefärbten neuen Verbindungen gebildet werden, einer Bestätigung bedürfen, so ist vorläufig die Entwicklung der Bildungsweise der letzteren aus *Kane's* Erythrin, Erythrinin, als zweifelhaft anzusehen.

Das Lackmus, welches auf eine ähnliche Weise wie die Orseille aus gewissen Flechten dargestellt wird, enthält nach *Kane* vier bestimmt von einander verschiedene Stoffe. Wird es mit Wasser ausgekocht und zuletzt mit Salzsäure ausgezogen, so bleibt ein rother Rückstand, den man mit kochendem Alkohol auszieht. Die alkoholische Auflösung giebt beim Verdampfen einen Rückstand, aus welchem Aether *Erythrolein* und *Erythrolitmin* auszieht. Beim Verdampfen des Aethers scheidet sich Erythrolein als ölarartige Flüssigkeit ab, das Erythrolitmin bleibt gelöst und wird bei weiterem Verdampfen erhalten. Das mit Aether behandelte Alkoholextract ist braunroth, Ammoniak löst daraus *Azolitmin* auf, was nach dem Verdampfen durch Behandlung mit einer Säure alles Ammoniak abgiebt.

Das mit siedendem Wasser behandelte Lackmus giebt an dieses einen blauen Farbstoff ab, der seine Löslichkeit dem Ammoniak verdankt. Die wässerige Auflösung abgedampft, mit Salzsäure behandelt und mit Alkohol gewaschen, hinterläßt *Spaniolitmin*.

Das Erythrolein ist bei gewöhnlicher Temperatur halbfüssig, in Aether, Alkohol und wässerigen Alkalien leicht mit rother oder Purpurfarbe löslich, sehr wenig löslich in Wasser, zersetzbar in der Hitze, seine Formel ist $C_{26}H_{44}O_4$. (*Kane*.)

Das Erythrolitmin ist roth, wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich; aus der siedenden alkoholischen Auflösung erhält man es nach dem Erkalten als körniges kristallinisches Pulver. In Alkalien löst es sich mit blauer Farbe, mit Ammoniak bildet es eine blaue unlösliche Verbindung; seine Formel ist $C_{26}H_{46}O_{13}$. (*Kane*.)

Das Azolitmin ist unlöslich in Wasser und Alkohol, leichter in Alkalien; es ist der Hauptbestandtheil des blauen Lackmus; es enthält 49 — 50 pCt. Kohlenstoff, 5,35 — 5,52 Wasserstoff, ferner Stickstoff, der nicht bestimmt wurde.

Das Spaniolitmin enthält keinen Stickstoff, für seine Zusammensetzung giebt *Kane* die Formel $C_{18}H_{14}O_{16}$.

Wenn man nach *A. Gélis* Lackmus in Kuchen mit einer schwachen alkalischen Lauge auszieht, die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxid fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt, so hat man ein Gemenge von Schwefelblei und drei in ihrem Verhalten gegen Alkohol, Aether und Wasser von einander abweichende Farbstoffe, welche man durch Behandlung mit schwacher Ammoniakflüssigkeit von dem Schwefelblei trennt. Die ammoniakalische Auflösung ist blau, mit Essigsäure vermischt fallen die drei Farbstoffe in Gestalt eines höchst feinen rothen Pulvers vereinigt nieder, welches frei von der zur Fällung angewandten Säure ist. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether,

so färbt sich dieser orange und hinterläßt beim Verdampfen einen Rückstand von glänzendrother Farbe, in welchem man feine nadelförmige Kristalle bemerkt, die ihm ein sammtartiges Ansehen geben. Nach der Behandlung mit Aether löst Alkohol einen zweiten Farbstoff mit blutrother Farbe auf, welcher nach dem Eintrocknen einen Goldglanz besitzt, dieß ist der Hauptbestandtheil des Lackmus. Nach der Behandlung mit Alkohol bleibt ein in Wasser unlöslicher Körper, welcher nach dem Verbrennen einen Ascheurückstand hinterläßt, er löst sich in Alkalien und verbindet sich mit diesen, wie die beiden andern Farbstoffe, zu blauen Verbindungen. Diese drei Substanzen geben bei trockner Destillation ammoniakhaltige Produkte.

Nach *Peretti* ist der eigentliche Farbstoff des Lackmus roth, und seine blaue Farbe abhängig von der Gegenwart des Ammoniaks; diese Meinung wird von *Kane* getheilt. Durch desoxidirende Mittel, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür etc., verlieren die in dem Lackmus und der Orseille enthaltenen Farbstoffe ihre Farbe, bei Luftzutritt nehmen sie sie wieder an.

Löst man Alphaorcein in Ammoniak und läßt die Auflösung in einem verschlossenen Gefäße mit Zink in Berührung, so entfärbt sie sich vollkommen, mit Ammoniak im Ueberschuß erhält man daraus einen weissen Niederschlag, der an der Luft violett, zuletzt purpurroth wird. In luftleerem Raume getrocknet ist seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{18}H_{20}N_2O_6 + 3ZnO + 4aq$ ausdrückbar (*Kane*); die correspondirende Verbindung des Betaorceins enthält $C_{18}H_{20}N_2O_8 + 3ZnO + 4aq$. Das Betaorcein *Kane's* wird durch Chlor zersetzt, ebenso das Azo- und Erythrolimin; die neuen Verbindungen enthalten Chlor, wodurch eine gewisse Quantität Wasserstoff ersetzt wird. In keiner der von *Kane* untersuchten Flechten liefs sich Orcin auffinden.

Phloridzein. Unter diesem Namen hat *Stass* einen rothen Farbstoff beschrieben, welcher durch die Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff aus Phloridzin in einer ähnlichen Weise wie das Pigment der Orseille und Lackmus-Flechten entsteht.

Das *Phloridzein* wird am besten erhalten, wenn man das Phloridzin feucht und auf mehrere flache Schalen vertheilt unter eine Glocke bringt, worunter sich zugleich die Lösung eines Ammoniaksalzes befindet, aus der man durch hineingeworfenes Kalihydrat nach Belieben Ammoniakgas entwickeln kann. Nach mehrtägiger Einwirkung ist das Phloridzin in einen dunkelblauen Syrup verwandelt. Diesen bringt man im leeren Raum über Schwefelsäure, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, löst ihn dann in etwas Wasser und gießt die Flüssigkeit in viel Alkohol, wodurch das Phloridzeinammoniak als schön blaues Pulver gefällt wird. Man kocht es mit absolutem Alkohol aus, löst es in möglichst wenig Wasser und fällt es daraus durch mit Essigsäure sauregemachten Alkohol, von dem man nicht mehr zusetzen darf, als gerade zur Fällung nöthig ist, und wäscht den erhaltenen rothen Niederschlag alsdann mit absolutem Alkohol gut aus. Das Phloridzein ist nach der Formel $C_{42}H_{38}N_4O_{26}$ zusammengesetzt. Es entsteht aus dem Phloridzin, indem dieses 2 Aeq. Ammoniak und 8 At. Sauerstoff aufnimmt, während 6 At. Wasser aus der Verbindung austreten. Es ist roth, fest, unkristallisirbar, schwach bitter schmeckend, nicht schmelzbar und nicht flüchtig ohne Zersetzung. Kochendes Wasser löst es mit rother Farbe. Alkohol, Holzgeist und Aether lösen kaum Spuren davon. Chlor zersetzt es augenblicklich. Auch durch Alkalien wird es zersetzt. — Der aus dem blauen Syrup durch Alkohol gefällte Niederschlag ist die Ammoniakverbindung des Phloridzeins, welche 1 Aeq. Ammoniumoxid enthält. Sie ist blau, unlöslich in Alkohol, Holzgeist und Aether; in der Wärme verliert sie Wasser und Ammoniak; Säuren schlagen aus der wässrigen Lösung das Phloridzein nieder, welches in concentrirten Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, mit blutrother Farbe löslich ist. Desoxidirende Materien entfärben es, Schwefelwasserstoff unter Absatz von Schwefel. Auch in Kali gelöstes Zinnoxidul nimmt der Lösung die Farbe, die sich durch Absorption von Sauerstoff an der Luft schnell

wieder herstellt. Thonerdehydrat verbindet sich mit dem Phloridzein zu einem blauen Körper unter Abscheidung von Ammoniak. Salpetersaures Silberoxid und basisch essigsäures Bleioxid fällen die Ammoniakverbindung mit blauer Farbe; die Silberoxidverbindung wird durch Wasser zersetzt; in der Bleioxidverbindung ist 1 Aeq. Ammoniumoxid durch 1 At. Bleioxid ersetzt.

Als Nachtrag zu Phloridzein folgen einige neuere Beobachtungen über das Phloridzin von *Stass*.

Phloridzin. (Seine Darstellung und Eigenschaften siehe Seite 91.) Neuerdings hat *Stass* eine Untersuchung des Phloridzins, seiner Verbindungen und Zersetzungsprodukte geliefert. Die von ihm berechneten Formeln verlangen mehrere unzulässige Annahmen, die wegfallen, wenn man für das kristallisirte Phloridzin die Formel $C_{42}H_{46}O_{18} + 6aq$ annimmt. Alle erhaltenen analytischen Resultate lassen sich zwanglos aus dieser Formel ableiten. Bei 100° verliert das Phloridzin 4 At. Wasser. Wird seine kochende Lösung mit Bleizucker gefällt, so erhält man ein Salz, in dem die 6 At. Wasser des kristallisirten Phloridzins durch 6 At. Bleioxid ersetzt sind. Wird die Lösung bei niedrigerer Temperatur gefällt, so enthält das Salz wechselnde Mengen von Bleioxid. — Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Iodwasserstoffsäure und Kleesäure lösen das Phloridzin in der Kälte unverändert auf; bei längerer Berührung damit oder beim Erwärmen zersetzt es sich in Traubenzucker und in eine als kristallinischer Niederschlag sich ausscheidende Substanz, *Phloretin* genannt. Salpetersäure und Chromsäure erzeugen andere Zersetzungsprodukte.

Das *Phloretin*, durch den Einfluss verdünnter Säuren auf das Phloridzin gebildet, ist weiß, kristallinisch, von süßlichem Geschmack, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser und Aether, in jedem Verhältniß in Alkohol, Holzgeist und concentrirter Essigsäure löslich und daraus in glänzenden Körnern kristallisirend. Es verliert selbst bei 160° kein Wasser, bei 180° schmilzt es, weiter erhitzt zersetzt es sich. Von concentrirten Säuren wird es unverändert gelöst, durch Salpetersäure in einen rothen Körper verwandelt, der mit dem aus Phloridzin durch Einwirkung dieser Säure gebildeten identisch ist und später unter dem Namen *Phloretinsäure* beschrieben wird. Mit trockenem Ammoniakgas behandelt schmilzt es, nimmt 14 Procent davon auf und erstarrt wieder zu einer unkrystallinischen Substanz, die an der Luft das Ammoniak allmählig verliert. Die Ammoniakverbindung giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge, die aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurden. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{50}H_{50}O_{10}$ ausgedrückt. Addirt man hierzu die Elemente von 1 Atom Traubenzucker $C_{12}H_{22}O_{14}$, so hat man $C_{62}H_{72}O_{24}$, diess ist die Formel des Phloridzins, mit seinem Kristallwassergehalt.

Phloretinsäure bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf *Phloridzin* und *Phloretin*. Sie wird in Alkali gelöst, durch eine Säure daraus gefällt und gut ausgewaschen. Sie ist fohfarben, unkrystallisirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Alkalien. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit blutrother Farbe aufgenommen, durch concentrirte Salpetersäure allmählig in Kleesäure und Kohlenstickstoffsäure (?) verwandelt. Bei 150° zersetzt sie sich unter Entwicklung von Stickoxid. Ihre Zusammensetzung kann mit großer Wahrscheinlichkeit entweder durch die Formel $C_{50}H_{24}N_2O_{15}$ oder $C_{24}H_{18}N_2O_{12}$ ausgedrückt werden, worüber weitere Untersuchungen entscheiden müssen. — Das kristallisirte Phloridzin absorbirt 10–12 pCt. Ammoniakgas. Die Verbindung absorbirt in feuchter Luft viel Sauerstoff, indem sie von hellgelb in orange, purpurroth und blau übergeht, dann aber durch dieselben Agentien leicht weiter zersetzt wird. Der blaue Körper ist die Ammoniakverbindung eines neuen, *Phloridzein* genannten Körpers. (Siehe oben.)

Indigo, blauer.

Formel: $C_{16} N_2 H_{10} O_2$. (W. Crum, Dumas, Erdmann.)

§. 206. Zur Darstellung eines reinen Indigo wird der im Handel vorkommende Indigo fein gepulvert, in einem wohlverschlossenen Gefäße mit Eisenvitriol, Kalkhydrat und Wasser (5 Indig, 10 Eisenvitriol, 15 Kalkhydrat und 60 Wasser) mehrere Tage sich selbst überlassen, die klare Flüssigkeit vermittelst eines Hebers abgezogen, mit verdünnter Salzsäure gemischt, der erhaltene Niederschlag sorgfältig mit reinem Wasser, zuletzt mit kochendem Alkohol, bis dieser farblos oder blaugefärbt durchgeht, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet. (Anstatt der Mischung von Eisenvitriol und Kalk bedient man sich mit gröfserem Vortheil noch einer schwachen Natronlauge [1 Th. Natron auf 20 Th. Wasser], in der man ein dem Natron gleiches Gewicht Stärkezucker gelöst hat.)

Reiner Indigo stellt ein tief dunkelblaues, beim Reiben mit einem glatten Körper metallisch kupferblaues Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Salzsäure, verdünnten Alkalien vollkommen unlöslich ist. In kleinen Mengen auf ein schwach glühendes Platinblech geworfen verflüchtigt er sich in purpurfarbenen Dämpfen ohne Rückstand von Kohle, in gröfseren Massen erhitzt condensiren sich diese Dämpfe auf der Oberfläche des Pulvers zu tiefdunkelblauen Nadeln oder geraden rhombischen Säulen, die sich als kristallinisches Netzwerk leicht von dem darunter liegenden verkohlten Theile abnehmen lassen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich reiner Indigo mit tief dunkelblauer Farbe; mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet er sich zu einer purpurrothen Masse, die sich ohne Erhitzung mit blauer Farbe in Wasser löst. Durch Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, durch Chlor und Brom erleidet er eine Veränderung, er färbt sich gelb und es entsteht eine Reihe von Zersetzungsprodukten, die sich mit gelber Farbe in Wasser oder Alkohol lösen. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge wird er ebenfalls verändert; beim Zusammenbringen mit desoxidirenden Materien, wie mit faulenden Pflanzenstoffen, Eisenoxidul, Zinn- und Manganoxidul bei Gegenwart einer löslichen alkalischen Basis, verliert er seine blaue Farbe und löst sich in der alkalischen Flüssigkeit völlig auf; dieselbe Veränderung erfährt er durch eine alkalische Auflösung von Traubenzucker; in letzterem Fall findet sich, nach der Ausfällung des gelösten Indigo's mit Salzsäure, in der sauren Flüssigkeit eine gewisse Menge Ameisensäure. In diesen Fällen entsteht weifser Indigo (*desoxidirter Indigo*).

Weifser Indigo.

Formel: $C_{16} N_2 H_{12} O_2$.

Zur Darstellung des weifsen Indigo wendet man dasselbe Verfahren an wie zur Gewinnung des reinen blauen Indigo's aus dem käuflichen Indig, mit dem Unterschiede jedoch, dafs man die Auflösung des weifsen Indigo's in der alkalischen Flüssigkeit, bei und nach der Fällung mit Salzsäure, aufs sorgfältigste vor aller Berührung mit der Luft schützt. Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit ausgekochtem kaltem Wasser, oder im Anfange mit verdünnter schweflicher Säure, auf einem Filter so rasch als

möglich aus, bringt die feuchte Masse mit dem Filter auf einem trockenen Ziegelstein unter die Glocke einer Luftpumpe und läßt sie im leeren Raume über concentrirter Schwefelsäure trocknen. Man erhält eine compacte Masse, auferhalb von blauer, innerhalb von grauer oder graublauer Farbe, die letztere stellt den weissen Indigo dar, von dem man den blau-gefärbten Theil durch Abschaben trennt.

Der frisch gefällte Niederschlag des weissen Indigo erscheint in schmutzig weissen dicken Flocken, welche im Sonnenlichte glänzend sind und eine kristallinische Beschaffenheit zeigen. Der weisse Indigo ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leichtlöslich in alkalischen Flüssigkeiten, ohne ihre Reaction aufzuheben. In Alkohol und Aether ist er mit gelber Farbe löslich.

Frischgefällter weisser Indigo färbt sich, der Luft ausgesetzt, sehr rasch durch seine ganze Masse hindurch blau, purpurfarben. In trockenem Zustande verwandelt er sich langsamer, wiewohl nach einigen Tagen völlig, in blauen Indigo. Alle Auflösungen des weissen Indigo's lassen bei Berührung mit Luft den aufgelösten Indigo als dunkelblaues Pulver fallen.

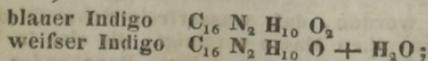
Die Auflösungen des weissen Indigo's in den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden sind gelb; Metallauflösungen werden davon gefällt, die Niederschläge, wenn sie an und für sich nicht blau sind, werden an der Luft blau. Manche davon, wie der Blei- und Silberniederschlag, geben beim trocknen Erhitzen purpurrothe Dämpfe. Die mit Eisenoxidul-, Zinnoxidul- und Bleioxidulsalzen entstandenen Niederschläge sind weisse, die Verbindungen mit Kobaltoxidul und Manganoxidul grün; Kupferoxidulsalze, so wie Eisenoxidulsalze werden zu Oxidulsalzen unter Fällung von blauem Indigo reducirt. (*Berzelius.*)

Nach *Runge* giebt eine alkalische Auflösung von weissem Indigo mit Eisenoxid- und Kupferoxidulsalzen Niederschläge, welche, trocken erhitzt, das erstere ein grünes, das andere ein gelbes kristallinisches Sublimat liefern; das Indigsilberoxid liefert auf demselben Wege orangegelbe, das Indiguecksilberoxid grasgrüne Kristalle. Diese Verbindungen verdienen eine genauere Untersuchung.

Ueber die Zusammensetzung des blauen und weissen Indigo.

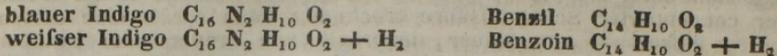
Die ersten zuverlässigen Analysen des blauen Indigo sind von *Walter Crum*; sie wurden von *Dumas* bestätigt, welcher die Formel $C_{16} N_2 H_{10} O_2$ dafür aufstellte. Spätere Analysen von *Erdmann* haben die Richtigkeit dieser Formel aufser allem Zweifel gestellt.

Was die Zusammensetzung des weissen Indigo's betrifft, so scheint aus der Untersuchung von *Dumas* hervorzugehen, dafs derselbe von dem blauen nur insofern abweicht, als er ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält. Man betrachtete früher den weissen und blauen Indigo als zwei Oxide des nemlichen Radikals, verschieden in ihrem Sauerstoffgehalte, und die Entstehung des farblosen Indigs durch Materien, welche eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, erklärte sich leicht durch eine Sauerstoffentziehung. Nach der Analyse des weissen Indigo von *Dumas* ist, wie erwähnt, sein Sauerstoffgehalt nicht kleiner als wie der des blauen, und die Ansichten, die man über die Constitution beider hegen kann, hängen von der Entscheidung der Frage ab, in welcher Form der Wasserstoff in dem weissen Indigo enthalten ist. Dieser Wasserstoff ist entweder darin in der Form von Wasser, oder in einer ähnlichen Weise darin vorhanden wie im Bittermandelöl. Nimmt man den Wasserstoff in der Form von Wasser darin an, so ist



es ist also hiernach der letztere das Hydrat eines niederen Oxids, ähnlich wie das Manganoxidulhydrat, was sein Wasser abgiebt, indem es in eine höhere Oxidationsstufe, in eine Art von Hyperoxid, übergeht.

Nach der andern Ansicht ist der blaue Indigo ähnlich dem Benzil, und der weisse dem Benzoin:



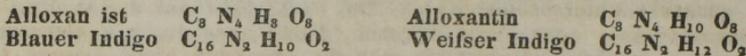
Beide sind sich darin ähnlich, dafs der Wasserstoff durch oxidirende Materien ohne Ersatz hinweggenommen werden kann; diese Hinwegnahme erfolgt bei dem Benzil durch Salpetersäure, Chlor etc., bei dem weissen Indigo durch den Contact mit Luft und andern sauerstoffhaltigen Körpern, die auf den neugebildeten blauen Indigo keine zersetzende Wirkung äufsern.

Das Verhalten des blauen Indigo's zu Traubenzucker bei Gegenwart von Alkalien scheint der ersteren Ansicht das Uebergewicht zu geben. Es ist erwähnt worden, dafs beim Zusammenbringen dieser drei Substanzen ein Theil des Zuckers in Ameisensäure übergeht, während der blaue Indigo zu weissem Indig wird. Wenn man nun den letzteren als die Wasserstoffverbindung des blauen betrachtet, so müfste hier nothwendig Wasser zersetzt worden seyn, durch dessen Sauerstoff der Wasserstoff des Zuckers hinweggenommen und Aequivalent für Aequivalent ersetzt werden würde. Auf der einen Seite hätte man also eine Wasserzerlegung anzunehmen, auf der andern eine Wasserbildung. Der Sauerstoff des Wassers würde seinen Wasserstoff abgeben, um mit dem Wasserstoff des Zuckers wieder Wasser zu bilden. Diefs ist nicht wahrscheinlich.

Wir kennen aber den weissen Indigo als einen Körper, welcher fähig ist, mit Oxiden in Verbindung zu treten, und es ist der Analogie angemessen, anzunehmen, dafs bei seiner Trennung von den Alkalien ein Aequivalent des Metalloxyds ersetzt wird durch ein Aequivalent Wasser.

Hiernach wäre also der weisse Indigo ein Hydrat eines Oxides, welches 1 At. Sauerstoff weniger enthält wie der blaue Indigo.

Vergleichen wir die Formel der beiden Indigo's mit den Formeln des Alloxans und Alloxantins, so finden wir in diesen beiden Körpern ganz das Verhalten des weissen und blauen Indigo's wieder, und kaum läfst sich ein Zweifel darüber hegen, dafs blauer Indigo und Alloxan, und weisser Indigo und Alloxantin in ihrer Constitution ähnlich sind.

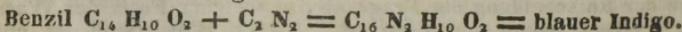


In dem Alloxantin haben wir 1 Aeq. Wasserstoff mehr wie im Alloxan, und da das letztere nachweisbar ein Hydrat ist, so ist kein Grund vorhanden die Existenz von fertig gebildetem Wasser in dem Alloxantin zu läugnen.

Hydrate von Wasserstoffverbindungen (ein Hydrat von Bittermandelöl und ähnlichen Körpern) sind aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden.

Nichtsdestoweniger verdient die Ansicht von *Dumas* Beachtung, da wir in den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit organischen Salzbasen (welche sich nicht als Oxide betrachten lassen) Wasserstoffverbindungen besitzen, welche eine gewisse Menge Kristallwasser in ihre Zusammensetzung aufnehmen.

Der blaue Indigo enthält zuletzt die Elemente von Cyan und Benzoyl oder Benzil, (es ist bekannt, dafs das Benzil mit kaustischen Alkalien eine indigblaue Auflösung bildet, die sich beim Erwärmen entfärbt). Wenn wir uns das Benzil vereinigt denken mit einem Aequivalent Cyan, so haben wir alle Elemente des Indigo's.



Indig-Schwefelsäuren.

Es ist erwähnt worden, dafs wasserfreie Schwefelsäure sich mit Indigo zu einer purpurrothen Masse vereinigt, die sich in Wasser ohne Erhitzung zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst. Rauchendes Vitriolöl löst den fünften Theil seines Gewichts gewöhnlichen Indigo unter Erwärmlung nach 24 Stunden vollkommen auf; diese Flüssigkeit mischt sich mit Wasser

unter starker Erhitzung, ohne einen unlöslichen Rückstand zu lassen. Bringt man reinen feingepulverten blauen Indigo mit 15 Theilen gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat, die man vor ihrer Anwendung einige Minuten im Sieden erhalten und wieder erkalten gelassen hat, oder 1 Theil eines feinen käuflichen Indigs mit 8 Th. Schwefelsäurehydrat zusammen, so erfolgt nach einigen Tagen in gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf 50 bis 60° eine vollkommene Lösung; sie ist tief blau und läßt sich meistens ohne Absatz mit Wasser mischen. Nimmt man auf einen Theil reinen Indigo nur 8—10 Theile Schwefelsäure, so bleibt in allen Fällen ein purpurrothes Pulver, was in verdünnten Säuren unlöslich ist, aber in reinem Wasser, beim fortgesetzten Waschen, eine klare dunkelblaue Auflösung bildet.

Was die Schwefelsäure in der blauen Auflösung enthält ist *Indigschwefelsäure*, der in Säuren unlösliche purpurrothe Absatz ist *Purpurschwefelsäure*. Beide sind Verbindungen von Schwefelsäure mit Indigo, der durch die Berührung mit dieser Säure eine Veränderung erlitten hat. *Walter Crum*, welcher diese Verbindungen zuerst einer Untersuchung unterwarf, beobachtete, daß die Indigschwefelsäure, mit einem Alkali gesättigt, einen blauen Niederschlag gab (*blauer Carmin*), der in salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich, in reinem Wasser leicht löslich war; er fand ferner, daß die blaue Auflösung der Purpurschwefelsäure in Wasser sich gegen die Salze der alkalischen Basen ganz gleich verhielt, nur war der Niederschlag nicht blau, sondern purpurroth; er hielt ihn für identisch mit dem purpurrothen Körper, der beim Verdünnen der Indiglösung ungelöst zurückblieb. Den ersteren Körper bezeichnete er mit *Coerulin*, den andern mit *Phoenicin* (*Indigpurpur*; *Berzelius*). *Berzelius* zeigte später, daß beide Substanzen Verbindungen sind von verändertem Indigo mit Schwefelsäure, die sich mit alkalischen Basen zu leicht in reinem Wasser löslichen, aber in salzhaltenden Flüssigkeiten unlöslichen Salzen verbinden; woher es denn kommt, daß blaue und purpurrothe Niederschläge durch Salze mit alkalischer Basis aus ihren wässerigen oder sauren Auflösungen erhalten werden. Legt man in die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Indiglösung reine Wolle oder Wollenzeug, so färbt sich dieses blau und die Auflösung wird farblos. Die Farbe läßt sich der Wolle weder durch Wasser noch durch Alkohol, leicht aber durch kohlenensaures Ammoniak entziehen. Verdampft man die erhaltene blaue Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so trennt er sich in zwei Ammoniaksalze, von denen das eine ungelöst zurückbleibt. Das in Alkohol lösliche enthält (nach *Berzelius*) indigblauunterschwefelsaures, das darin unlösliche Ammoniaksalz indigblauschwefelsaures Ammoniak. Beide lösen sich leicht in Wasser und geben, das erstere mit basischem, das andere mit neutralem essigsaurem Bleioxid blaue Niederschläge, die, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, in Schwefelblei und in lösliche *Indigunterschwefelsäure* oder *Indigschwefelsäure* zerlegt werden.

Frisch aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff dargestellt, sind die abgeschiedenen Indigschwefelsäuren schwach gelblich oder farblos und geben, im luftleeren Raume über Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure abgedampft, dunkelgelbe zähe Massen, die an der Luft schmutziggrün und zuletzt blau werden. An freier Luft bei 50° abgedampft färben sie sich rasch und hinterlassen blaue, an der Luft feucht werdende Massen von Indigblauunterschwefelsäure oder Indigblauschwefelsäure. Diese beiden Säuren sind leicht löslich in Alkohol, sie werden durch Schwefelwasserstoff unter Fällung von Schwefel, bei Berührung mit Zink oder Eisen, ohne Gasentwicklung farblos; es entstehen in letzterem Fall Zink- oder Eisenoxidsalze dieser Säuren, welche an der Luft mit großer Schnelligkeit Sauerstoff anziehen, wodurch die ursprüngliche blaue Farbe wieder zum Vorschein kommt.

Die beiden Indigschwefelsäuren bilden mit Basen eine Reihe von Salzen, von denen sich die Verbindungen mit alkalischen Basen durch ihre Unlöslichkeit in salzhaltigen Flüssigkeiten auszeichnen. Wenn die mit

Wasser verdünnte schwefelsaure Indiglösung von der Purpurschwefelsäure abfiltrirt und mit einem löslichen Kalisalze (Salpeter ausgenommen, durch den die Farbe zerstört wird), essigsäurem, kohlenäurem Kali, gesättigt wird, so schlägt sich schwefelsaures und indigschwefelsaures Kali in Gestalt eines aufgequollenen blauen Pulvers nieder. Wird es auf einem Filter ausgewaschen, bis das Waschwasser anfängt sich dunkelblau zu färben, sodann in Wasser vertheilt, dieses zum zweitenmale mit essigsäurem Kali gesättigt und diese Operation so oft wiederholt, als sich noch schwefelsaures Kali als Beimischung des blauen Niederschlags nachweisen läßt, zuletzt der feuchte Brei mit Alkohol vollständig ausgewaschen, so nimmt dieser das essigsäure Kali hinweg und es bleibt reines indigblauschwefelsaures Kali zurück.

Dieser Niederschlag ist es, der in Deutschland *blauer Carmin*, in Frankreich mit löslichem Indigo (*Indigo soluble*) bezeichnet wird.

Aus einer kochendheißen verdünnten Auflösung des obenerwähnten Kalisalzes, die man mit einer Auflösung von Chlorbarium mischt, erhält man nach dem Filtriren eine tiefblaue Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Art von Gallerte, welche leicht auszuwaschen ist, geseht. (*Dumas.*) Dieser Niederschlag enthält stets eine gewisse Menge Kali. (*Dumas.*)

Die indigblauunterschwefelsauren Salze unterscheiden sich von den indigblauschwefelsauren durch ihre bei weitem grössere Löslichkeit in Wasser. Namentlich sind die Baryt- und Bleisalze der Indigblauunterschwefelsäure leicht in Wasser löslich, ihre Zusammensetzung ist noch nicht näher erforscht.

Die löslicher indigblauschwefelsauren Salze erleiden in Berührung mit überschüssigen kautischen Alkalien eine Veränderung, welche derjenigen wahrscheinlich ähnlich ist, die der blaue Indigo, mit denselben Körpern behandelt, in höherer Temperatur erfährt. (Siehe Zersetzungsprodukte des blauen Indigo's durch kautische Alkalien.)

Indigblauschwefelsaures Kali in 50 Th. Kalkwasser gelöst, färbt sich beim Erwärmen in einem verschlossenen Gefäße grün, und wird bei diesem Zeitpunkt durch Säuren wieder blau; längere Zeit erwärmt nimmt die Flüssigkeit eine Purpurfarbe an, während sich beim Erkalten ein braungefärbter Kalkniederschlag bildet.

Geschieht diese Behandlung bei Zutritt der Luft, so durchläuft die Lösung alle Farben von grün, purpurroth, hochroth und nimmt zuletzt eine rein gelbe Farbe an. Diese Farben entsprechen drei von einander verschiedenen Zersetzungsprodukten, welche saure Eigenschaften besitzen und mit Leichtigkeit erhalten werden können, wenn die kalkhaltigen Flüssigkeiten durch Kohlensäure vom Kalke befreit und zur Trockne abgedampft werden.

Die purpurrothe Flüssigkeit giebt einen Rückstand, der nach der Behandlung mit Alkohol, welcher sich damit gelb färbt, in Wasser wieder mit purpurrother Farbe löslich ist. Diese Auflösung bildet mit neutralem essigsäurem Bleioxid einen braunrothen Niederschlag, aus welchem mit Schwefelwasserstoff eine mit Purpurfarbe in Wasser lösliche Säure abgeschieden wird. *Berzelius* bezeichnet sie mit *Purpurinschwefelsäure*. Die mit neutralem essigsäurem Bleioxid gefällte Flüssigkeit giebt mit Bleiessig einen zweiten Niederschlag von grauer Farbe.

Sucht man bei Behandlung des indigblauschwefelsauren Kali's, durch beschränkten Zutritt der Luft, den Punkt zu treffen, wo die Flüssigkeit hochroth erscheint, und behandelt sie auf gleiche Weise, so erhält man bei Digestion der durch Abdampfen gewonnenen dunkelbraunen, ins Grüne ziehenden Masse mit Alkohol eine gelbe Auflösung und einen rothen Rückstand, der sich mit schön rother Farbe in Wasser löst.

Die gelbe alkoholische Auflösung enthält eine kristallisirbare gelbe Säure, die man, an Bleioxid gebunden, beim Vermischen derselben mit essigsäurem Bleioxid und durch Zersetzung des gebildeten citrongelben Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff erhält. *Berzelius* nennt sie *Flavinschwefelsäure*.

Die wässrige schön rothe Auflösung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes wird durch Bleiessig blafsroth niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff scheidet aus diesem Niederschlag eine rothe, nach dem Verdunsten extractähnliche Säure, aus welcher Alkohol eine rothgelbe Säure (*Berzelius Fulvinschwefelsäure*) auszieht, während eine rothe nicht kristallinische Masse von sauren Eigenschaften zurückbleibt, die *Berzelius Rufinschwefelsäure* nennt. Alle diese Produkte bedürfen einer genauern Untersuchung.

Alle indigschwefelsauren Salze lösen sich in Aetzkalilauge in der Kälte auf, wobei sie ihre blaue Farbe in Gelb umändern; hierbei entwickelt sich Ammoniak. Diese Auflösungen werden beim Sättigen mit einer Säure wieder tief indigblau; wird hingegen die alkalische Auflösung erwärmt, so verliert sie ihr Vermögen durch Säuren wieder blau zu werden.

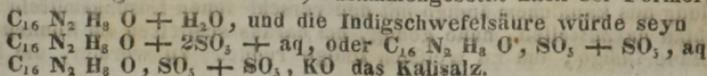
Durch Salpetersäure, Chlor und Brom wird die blaue Farbe aller indigblauschwefelsauren Salze zerstört, die Flüssigkeiten nehmen eine gelbe Farbe an.

Die *Purpurschwefelsäure* (Phöbicinschwefelsäure, *Berzelius*) erzeugt sich bei der Behandlung des Indigo's mit englischer Schwefelsäure, bei Anwendung von rauchender Nordhäuser Schwefelsäure vorzüglich nur dann, wenn man die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt. Wie erwähnt bleibt sie beim Verdünnen des schwefelsauren Indigo's ungelöst zurück, und kann auf einem Filter von der Auflösung getrennt werden. Mit reinem Wasser gewaschen löst sich die Purpurschwefelsäure mit der nemlichen blauen Farbe auf, welche die Indigblauschwefelsäure charakterisirt; allein diese Auflösung giebt, mit Alkalien oder mit essigsaurer Kali, Salmiak, Bittererde-, Kupferoxid-, Zinnoxid-, Eisenoxidul-, Thonerde-Salzen gesättigt, flockige purpurfarbene Verbindungen von Purpurschwefelsäure mit den Basen dieser Salze. Das Ammoniak- und Natronsalz dieser Säure sind am leichtesten, schwerer löslich sind ihre Verbindungen mit Talkerde, Zinnoxid und Kupferoxid, und am vollkommensten wird die Purpurschwefelsäure durch Alaun und Chlorcalcium gefällt. Das Ammoniaksalz, oder richtiger vielleicht die durch Salmiak aus der wässrigen Purpurschwefelsäure gefällte Verbindung giebt trocken erhitzt, unter Entwicklung eines rothen Gases, dem sublimirten Indigblau ähnliche Kristalle, welche zuweilen einen grün metallischen Glanz haben und beim Glätten braun-, nicht kupferglänzend werden.

Die purpurschwefelsauren Salze lösen sich leichter in Alkohol als in Wasser, die wässrige Auflösung derselben verliert durch alle reducirenden Materien ihre blaue Farbe; sie verhalten sich gegen Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol und Kalk etc. genau wie die indigschwefelsauren.

Zusammensetzung der Indigschwefelsäuren.

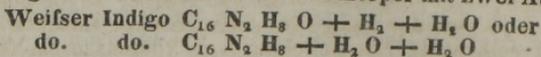
Nach der Untersuchung von *Dumas* enthält die Indigschwefelsäure in dem Kalisalz die Elemente des Indigo's, weniger 1 At. Wasser, verbunden mit 2 Atomen Schwefelsäure. Bei dem Zusammenbringen des Indigo's mit Schwefelsäure würde demnach entweder 1 At. fertig gebildetes Wasser aus dem Indigo austreten, und in dieser Beziehung wäre die Bildung der Indigschwefelsäure ähnlich der Entstehung der Aetherschwefelsäure (des sauren schwefelsauren Aethyloxids), oder es würde durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure aus dem Wasserstoff des Indigs und dem Sauerstoff der Schwefelsäure, oder aus den Bestandtheilen des Indigs selbst ein Atom Wasser neu gebildet, und dieses Wasser würde in den indigschwefelsauren Salzen ersetzbar seyn durch 1 At. Metalloxid. Nach der ersteren Ansicht wäre sonach der Indigo, ähnlich dem Alkohol, das Hydrat eines organischen Oxides, zusammengesetzt nach der Formel:



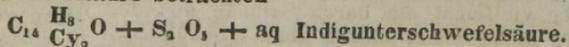
Das Verhalten der Indigschwefelsauren Salze scheint aber dieser Ansicht von der Natur des Indigs zu widersprechen. Als ein dem Aether ähnliches organisches Oxid würde der Indigo in der Indigschwefelsäure die Rolle einer Basis spielen, welche, wie das Aethyloxid, ersetzbar seyn müßte durch andere Metalloxide. Wenn es in der That gelänge, den Indigo (das Hydrat des Oxids) aus seiner schwefelsauren Verbindung, ähnlich wie Alkohol aus der Aetherschwefelsäure, wieder darzustellen, so liefse sich dieser Ansicht nichts entgegensetzen; allein dieß gelingt unter keinerlei Umständen.

Man gelangt zu noch sonderbareren Schlüssen, wenn man versucht die Zusammensetzung des weissen (reducirten) Indigo's mit der des blauen nach diesen Voraussetzungen in Beziehung zu bringen. Enthält der blaue Indigo ein Atom Sauerstoff in der Form von Wasser, so kann dieses Wasser bei seinem Uebergange in den Zustand des weissen Indigo's keine Aenderung erlitten haben.

Der weisse Indigo könnte hiernach also nur seyn entweder die Wasserstoffverbindung eines Oxids, was die Natur einer Salzbasis besitzt, oder eine Verbindung von einem sauerstofffreien Körper mit zwei Atomen Wasser.



Keine von diesen Formeln hat in Hinsicht auf die Constitution des weissen Indigo's die mindeste Wahrscheinlichkeit für sich, und es bleibt nichts anderes übrig, als die Indigschwefelsäure zu derjenigen Klasse von Verbindungen zu stellen, zu welcher die Aetherunterschweifelsäure gehört. *Dumas* ist geneigt, den blauen Indigo als die Wasserstoffverbindung von Benzoyl (oder vielleicht von Benzil) zu betrachten, in welchem letzteren, nemlich dem Benzoyl, 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Cyan, nach folgender Formel: $C_{14} \begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix} \} O + H_2$, und in diesem Fall müßte man den weissen Indigo als $C_{14} \begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix} O + 2H_2$ und die Indigschwefelsäure als Indigunterschweifelsäure betrachten



Diese Säure würde demnach entstehen durch Bildung von 1 Atom Wasser aus 1 Aeq. Sauerstoff, von zwei Atomen Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasserstoff aus 1 At. Indigo. Die Ansicht, daß die Indigschwefelsäure keine Schwefelsäure, sondern Unterschweifelsäure enthält, hat die Existenz einer großen Anzahl ähnlicher Verbindungen für sich und ist unter allen die wahrscheinlichste.

Die purpurschwefelsauren Salze enthalten nach *Dumas* eine aus 2 Atomen Indigo und 2 Atomen Schwefelsäure zusammengesetzte Säure, die zusammen 1 At. Basis sättigen.

Alle Beobachtungen, die man über das Verhalten des weissen Indigo's angestellt hat, beweisen, daß sein Uebergang in blauen Indigo von einer Sauerstoffaufnahme bedingt ist. Ist nun der weisse Indigo ein Hydrat, was höchst wahrscheinlich ist, und tritt bei seiner Oxidation das Hydratwasser aus, so wird sich sein Gewicht beim Uebergange in blauen Indigo um das Gewicht des ausgetretenen Wasserstoffs vermindern, und es läßt sich den Versuchen, die man angestellt hat, um aus der Menge des aufgenommenen Sauerstoffgases oder aus der Menge von Kupferoxid, was davon zu Oxidul oder Metall reducirt wird, die Gewichtszunahme zu bestimmen, welche der weisse Indigo erfahren muß um in blauen Indigo überzugehen, kein, diesen Gegenstand entscheidendes, Gewicht beilegen.

Berzelius fand, daß 100 Th. Indigblau bei ihrer Entstehung aus weissem Indigo 4,65 Th. Sauerstoff aufgenommen hatten; dieß ist der berechneten Menge Sauerstoff (6,015), bei der Schwierigkeit, sich durch Behandlung aus käuflichem Indigo mit den verschiedenen Lösungsmitteln reines Indigblau darzustellen, nahe genug, um daraus schliessen zu können, daß der blaue Indigo, um zu weissem Indigo reducirt zu werden, die Hälfte

seines Sauerstoffs abgibt. Bei der Oxidation des weissen Indigo's bei Gegenwart von einem freien Alkali entsteht neben blauem Indigo offenbar auf Kosten des freien Sauerstoffs eine gelbe oder vielmehr gelbrothe Materie, und die Sauerstoffquantität, welche absorbirt wird, ist weit grösser, als sie der Rechnung nach seyn sollte. Eine ähnliche gelbe Substanz bildet sich bei allen Reductionen des blauen Indigo's, sobald die reducierende Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Alkali euthält.

Oxidationsprodukte des blauen Indigo's.

Isatin.

Durch Behandlung des blauen Indigo's mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali erhält man als eins der interessantesten Oxidationsprodukte des Indigo's das von *Erdmann* und *Laurent* gleichzeitig entdeckte *Isatin*. Zu seiner Darstellung wird das mit Wasser fein abgeriebene Indigblau in einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, was man in 20—30 Th. Wasser zuvor gelöst hat, gelinde erwärmt, wo sich der Indigo im Anfange ohne Gasentwicklung, zu Ende mit sehr schwacher Entwicklung von kohlensaurem Gas zu einer tief gelbbraunen Flüssigkeit löst, aus welcher nach dem Erkalten und Abdampfen das Isatin kristallisirt. Die erhaltenen Kristalle reinigt man durch wiederholte Kristallisation aus Wasser, zuletzt aus Alkohol.

Das Isatin bildet dunkelmörgeyrothe oder gelbrothe Kristalle (Combinationen eines rhombischen Prisma's), welche, aus weingeistigen Flüssigkeiten erhalten, einen starken Glanz besitzen; sie sind in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Auflösungen färben die Haut und ertheilen ihr einen unangenehmen Geruch. Die Kristalle zerlegen sich beim Erhitzen und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. Durch Chlor wird es in Chlorisatin und Bichlorisatin verwandelt. In ätzenden Alkalien aufgelöst geht es in Isatinsäure über.

Nach *Laurent's* und *Erdmann's* Analyse entspricht die Zusammensetzung des Isatins genau der Formel $C_{16} N_2 H_{10} O_4$, welche von der des blauen Indigo's durch zwei Atome Sauerstoff differirt, den derselbe aus der Chromsäure aufnimmt, um in Isatin überzugehen.

Isatinsäure.

Das Isatin löst sich in Kalilauge mit dunkelpurpurother Farbe auf, die sich beim Erwärmen in Hellgelb umändert; beim Abdampfen erhält man aus dieser Flüssigkeit ein kristallinisches Kalisalz, was in Alkohol löslich ist und daraus in harten, farblosen, kleinen Prismen kristallisirt. Wird eine Auflösung dieses Kalisalzes mit essigsäurem Bleioxid vermischt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine saure farblose Flüssigkeit liefert, aus welcher bei freiwilligem Verdampfen *Isatinsäurehydrat* als weisses, kaum kristallinisches Pulver erhalten wird. Diese Säure ist in kaltem Wasser vollständig löslich, wird aber beim Erhitzen ihrer wässrigen Auflösung zersetzt in Wasser und Isatin, mit dessen Entstehung die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt. Die löslichen isatinsäuren Salze verhalten sich gegen Mineralsäuren auf eine ähnliche Weise; werden ihre Auflösungen in der Kälte damit versetzt, so bemerkt man keine Veränderung, beim Erwärmen der Mischung wird sie rasch rothgelb gefärbt und sie setzt alsdann beim Erkalten Isatin in Kristallen ab.

Nach der Analyse ihres Silbersalzes enthält die an Basen gebundene Isatinsäure die Elemente des Isatins plus 1 At. Wasser.

$C_{16} N_2 H_{12} O_5$ Formel der an Basen gebundenen Isatinsäure.

$C_{16} N_2 H_{12} O_5 + AgO$ isatinsäures Silberoxid.

Diese Säure entsteht mithin auf eine ähnliche Art wie die Benzilsäure aus Benzil; allein das hinzugetretene Atom Wasser ist darin sehr schwach ge-

bunden und trennt sich von dem Hydrate der Säure durch schwache Erwärmung, wodurch sie wieder in Isatin übergeht.

Isatinsaures Kali giebt mit Barytsalzen einen weissen, in heissem Wasser löslichen, mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit ebenfalls löst, wobei sich ein Theil durch Abscheidung von Metall schwärzt. Die heisse Auflösung des Silbersalzes setzt theils blättrige, theils körnige Kristalle ab.

Isatin verbindet sich mit Ammoniak zu dem Ammoniaksalz einer neuen Säure, welche die Elemente von 3 At. Isatin und 2 At. Wasser enthält. (Laurent.)

Isatyd.

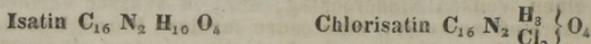
Löst man Isatin durch Erwärmen in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium auf, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung ein weisses, ins Gelbliche ziehendes, nicht kristallinisches Pulver ab, welches frei von Schwefel ist. Erdmann bezeichnet diese Substanz mit *Isatyd*; sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, leicht löslich in Ammoniak und kaustischen Alkalien mit dunkelrother Farbe, welche beim Erwärmen der Auflösung in gelb übergeht. Die concentrirte Auflösung in Kali setzt beim Erkalten Kristalle ab, mit Salzsäure übersättigt bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag.

Die Zusammensetzung des Isatyds drückt Erdmann durch die Formel $C_{16} H_{12} N_2 O_3$ aus, wonach es aus Isatin durch Entziehung von zwei Atomen Sauerstoff und durch Hinzutreten von 1 At. Wasser entstehen würde; da aber die Bestimmung des Stickstoffgehalts versäumt wurde, so bleibt ein Hinzutreten von Stickstoff in der Form von Ammoniak ungewiss. Die Formel $C_{15} N_4 H_{10} O$ ist dem ausgemittelten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (68,42 C, 4,34 H) nicht entgegen.

In einer Darstellung von Isatyd, zu welcher sich Erdmann, anstatt frischen Schwefelammoniums, der Flüssigkeit bediente, aus welcher von einer früheren Bereitung Isatyd sich ausgeschieden hatte, erhielt er anstatt eines weissen Isatyds ein violettes kristallinisches Pulver, was in seinem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Formel $C_{16} N_4 H_{12} O$ nahe kommt.

Verhalten des Isatins zu Chlor.

Beim Sättigen einer Auflösung von Isatin mit Chlor entstehen zwei chlorhaltige neue Verbindungen, von denen die eine, das Chlorisatin, dem Isatin in seiner Zusammensetzung insofern ähnlich ist, als beide einerlei Anzahl von Atomen an Elementen enthalten. In dem Chlorisatin finden sich aber 2 At. Wasserstoff des Isatins ersetzt durch 2 At. Chlor.



In dem Bichlorisatin finden sich 4 Atome Wasserstoff des Isatins ersetzt durch 4 At. Chlor $C_{16} N_2 \begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix}} \right\} O_4$.

Die beiden neu entstandenen Produkte der Einwirkung des Chlors auf Isatin sind in kaltem Wasser kaum löslich, sie scheiden sich bei ihrer Bildung in Gestalt eines gelben flockigen, etwas kristallinischen Niederschlags ab und lassen sich durch Kristallisation aus Alkohol von einander trennen. In Alkohol lösen sich beide leicht auf; die Auflösung giebt, concentrirt und erkaltet, im Anfange Kristalle von Chlorisatin; die aus der Mutterlauge sich bildenden Kristalle sind Bichlorisatin.

Chlorisatin.

Das Chlorisatin kristallisirt in durchsichtigen, orangegelben, vierseitigen, geruchlosen Prismen und Blättchen von bitterm Geschmack, es subli-

mit über 160° unter theilweiser Zersetzung, löst sich kaum in kaltem, in 50 Th. siedendem Wasser; in heißem Alkohol ist es leicht mit tief orange-gelber Farbe löslich, 100 Theile Alkohol von 14° lösen 0,455. Die Auflösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in concentrirter Schwefelsäure ist es löslich und wird durch Wasser wieder daraus dem Anschein nach unverändert abgeschieden. Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt wird es zersetzt. In Silbersalzen bringen die Auflösungen des Chlorisatins keinen Niederschlag von Chlorsilber hervor.

Chlorisatinsäure.

Gegen kaustische Alkalien verhält sich das Chlorisatin genau wie das Isatin; in Actzkali gelöst und erwärmt verwandelt sich die anfänglich entstehende dunkelrothe Färbung in Gelb, und es kristallisirt aus dieser Auflösung ein hellgelbes Kalisalz einer neuen Säure, welche die Elemente des Chlorisatins plus 1 At. Wasser enthält. Die Säure selbst läßt sich aus dem Kalisalz nicht darstellen, sie verhält sich von den Basen getrennt, mit denen sie verbunden war, wie die Isatinsäure in der Wärme, indem sie bei ihrer Abscheidung durch stärkere Säuren in Chlorisatin und Wasser zerfällt.

Chlorisatinsäures Kali. $C_{16} N_2 H_{18} Cl_2 O_5 + KO$. Dieses Salz bildet durchsichtige, schwefelgelbe, glänzende Schuppen oder vierseitige Nadeln; es ist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol löslich, die Auflösung schmeckt bitter und giebt mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag von chlorisatinsäurem Silberoxid, welcher in siedendem Wasser löslich ist. Mit einer gesättigten Auflösung von Chlorbarium vermischt erhält man tiefgelbe oder blafsgelbe Blätter von dem entsprechenden Barytsalz. Das eine dieser Barytsalze, das hellgelbe, enthält 1 Atom, das dunkelgelbe 3 Atome Kristallwasser, welche bei 160° entweichen.

Chlorisatinsäures Bleioxid erhält man aus dem Kalisalz und essigsäurem oder salpetersäurem Bleioxid in der Form eines glänzend gelben galertartigen Niederschlags, der sich nach einigen Minuten in ein scharlachrothes kristallinisches Pulver verwandelt; dieses Bleisalz löst sich in siedendem Wasser und setzt sich daraus wieder mit rother Farbe ab. Das rothe Salz ist nach der Formel $C_{16} N_2 H_{18} Cl_2 O_5, PbO + 2aq$ zusammengesetzt.

Bichlorisatin.

Das Bichlorisatin erhält man aus der alkoholischen Lösung in kleinen morgenrothen glänzenden Nadeln und Blättchen, es ist in Wasser und Alkohol etwas löslicher als Chlorisatin, 100 Theile Alkohol von 0,830 lösen 3,40 Bichlorisatin; in seinem übrigen Verhalten und Eigenschaften ist es dem Chlorisatin sehr ähnlich.

Bichlorisatinsäure.

Ganz mit den nemlichen Erscheinungen, welche die Bildung des isatin- und chlorisatinsäuren Kali's begleiten, entsteht bei Behandlung des Bichlorisatins mit Kalilauge bichlorisatinsäures Kali. Die concentrirte Auflösung giebt nach dem Erkalten dieses Salz in hellgelben Schuppen, die man durch neue Kristallisationen aus Alkohol rein erhält.

Die Bichlorisatinsäure ist beständiger wie die Chlorisatinsäure, sie läßt sich durch Mineralsäuren aus der concentrirten Lösung des Kalisalzes in der Form eines gelben Pulvers gewinnen, was sich ziemlich leicht in Wasser löst, aber beim Trocknen schon in gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt in Wasser und Bichlorisatin. Die gesättigte wässrige Auflösung dieser Säure auf 60° erwärmt trübt sich und setzt Bichlorisatin ab. Die heiß gesättigte Auflösung des bichlorisatinsäuren Kali's erstarrt zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse. Aus Wasser kristallisirt enthält das Kalisalz 2 Atome, aus Weingeist 1 Atom Kristallwasser.

Das Baryt- und Silbersalz der Bichlorisatinsäure sind den chlorisatinsäuren ähnlich. Das Bleisalz ist gelb und behält diese Farbe unverändert; das Kupfersalz besitzt im Augenblick der Darstellung die Farbe des Eisenoxidhydrates, in wenigen Augenblicken wird es aber blafsgrünlichgelb, zuletzt carminroth.

Durch die Einwirkung des Broms auf Isatin entsteht Bromisatin und Bibromisatin, von ähnlichen Eigenschaften und analoger Zusammensetzung wie die beschriebenen Chlorverbindungen. Das Bibromisatin verwandelt sich, in Alkalien gelöst, in Bibromisatinsäure.

Das Verhalten des Isatins zu Chlor ist dem der salicyligen Säure sehr ähnlich, wahrscheinlich verhalten sich die verschiedenen Chlorverbindungen zu Ammoniak auf eine ähnliche Weise wie das Chlorsalicyl.

Chlorisatyd.

Löst man Chlorisatin in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in der Wärme auf und läßt die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein weißes oder gelblichweißes, wenig kristallinisches, schwefelfreies Pulver aus, welches *Erdmann* mit *Chlorisatyd* benannt hat. Das Chlorisatyd ist in Wasser sehr wenig, in Ammoniak und Alkalien mit rother Farbe löslich, welche beim Erwärmen blafs gelb wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_4$.

Beim Erhitzen wird das Chlorisatyd zersetzt in Wasser, Chlorisatin und in einen neuen Körper, den *Erdmann* *Chlorindin* nennt; der letztere bleibt als violettes Pulver im Rückstand, seine Formel ist $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$.

Die Auflösung des Chlorisatyds in Kalilauge giebt nach dem Concentriren und Verdampfen ein Kalisalz einer neuen Säure, der *Chlorisatydsäure*.

Das Bichlorisatin verhält sich gegen Schwefelammonium ähnlich wie das Chlorisatin, es entsteht daraus Bichlorisatyd und durch dessen Auflösung in Alkali Bichlorisatydsäure.

Sulfisatyd.

Eine Auflösung von Isatin in Alkohol, die man mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, wird unter Absatz von Schwefel hellgelb und längere Zeit am Lichte stehend, röthlich; durch Zusatz von Wasser erhält man daraus einen bräunlichrothen Niederschlag, welcher 24,70 — 24,27 Schwefel, 53,51 Kohlenstoff, 3,40 Wasserstoff (Stickstoff nicht ausgemittelt) enthält. *Erdmann* nennt diesen Körper *Sulfisatin*.

Sulfochlorisatyd.

Sättigt man eine Auflösung von Chlorisatin in Alkohol mit Schwefelwasserstoffgas, so schlägt sich ein weißer pulveriger Körper nieder, aus dem man durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser noch mehr erhält. Durch die Analyse desselben erhielt *Erdmann* 31,09 Schwefel, 41,7 Kohlenstoff, 2,37 Wasserstoff (Chlor und Stickstoff unbestimmt).

Chloranil.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf eine warmgehaltene Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol entsteht unter andern Produkten ein aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor zusammengesetzter Körper, welcher von *Erdmann* entdeckt und mit *Chloranil* bezeichnet worden ist. Bei seiner Darstellung erhält man es eingemengt in eine öartige Flüssigkeit, die, durch Wasser und Alkohol hinweggenommen, das Chloranil in der Form von blafs gelben perlmutterglänzenden Schuppen hinterläßt. Das Chloranil ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, leichter in heissem

Alkohol und daraus kristallisirbar; es erleidet durch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure keine Veränderung, verflüchtigt sich in gelinder Wärme und sublimirt ohne zu schmelzen und ohne Rückstand; rasch erhitzt schmilzt es unter Zersetzung. Die Zusammensetzung des Chloranils wird durch die Formel $C_6 O_2 Cl_4$ ausgedrückt. Löst man es in kaustischer Kalilauge auf, so tritt die Hälfte seines Chlors an Kalium, dessen Sauerstoff seine Stelle einnimmt, es entsteht Chlorkalium und Chloranilsäure, $C_6 O_3 Cl_2$. In Schwefelkalium löst sich Chloranil mit gelber Farbe; diese Auflösung giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag, sie färbt sich an der Luft, alle Nuancen von Roth durchlaufend, bis sie zuletzt purpurroth und unter Absatz eines schwarzen unlöslichen Körpers undurchsichtig wird.

Chloranilsäure.

Die heisse Auflösung des Chloranils in Kalilauge giebt beim Erkalten bräunlich purpurrothe glänzende Prismen von chloranilsaurem Kali. Eine Auflösung dieses Kalisalzes giebt kalt mit Salzsäure vermischt röthlich-weiße glänzende kleine Schuppen von Chloranilsäurehydrat; in der Wärme abgeschieden setzt sie sich in mennigrothen Körnern, oder in gelbrothen Blättchen von starkem Glanz aus der Flüssigkeit beim Erkalten ab. In reinem Wasser löst sich die Chloranilsäure mit violettrother Farbe, sie wird aus dieser Auflösung durch Schwefel- und Salzsäure gefällt; durch Salpetersäure wird sie rasch und schnell zersetzt. In der Wärme ist sie unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Die kristallisirte Säure enthält 2 At. Wasser, von denen 1 Atom bei 115° entweicht, das andere ist Hydratwasser, was ohne Zersetzung durch Wärme nicht ausgeschieden werden kann.

Chloranilsaures Kali. $C_6 O_3 Cl_2, KO, aq.$ Dieses Salz zerlegt sich beim Erhitzen unter einer schwachen Verpuffung und unter Ausstofsung purpurrother Dämpfe, es löst sich in Wasser und Alkohol mit purpurvioletter Farbe. Diese Auflösungen geben mit Silbersalzen chloranilsaures Silberoxid, $C_6 O_3 Cl_2, AgO$, in Gestalt eines rothbraunen, pulverigen, in Wasser sehr wenig löslichen Niederschlags. Mit Ammoniak bildet die Säure kristallisirbares chloranilsaures Ammoniumoxid, was dem Kalisalz in seinem Verhalten ähnlich ist.

Chloranilammon und Chloranilam.

Chloranil löst sich beim Erwärmen in kaustischem Ammoniak mit blutrother Farbe, und diese Flüssigkeit giebt beim Erkalten und Verdampfen Kristalle von Chloranilammon; man erhält es in der Form von kleinen flachen kastanienbraunen Nadeln, die sich in kaltem Wasser, leichter in heissem mit purpurrother Farbe lösen. Diese Auflösung giebt durch Säuren keinen Niederschlag von Chloranilsäurehydrat, die Flüssigkeit färbt sich im Gegentheile dunkler, und aus einer mit Salzsäure versetzten gesättigten Lösung von Chloranilammon in Wasser setzen sich tief schwarze Nadeln von Diamantglanz ab. Es ist dieß ein neuer Körper, den Erdmann mit Chloranilam bezeichnet.

Das Chloranilammon enthält die Elemente von 2 At. Chloranilsäure und 2 Aeq. Ammoniak, $C_{12} O_6 Cl_4, N_4 H_{12}$, im kristallisirten Zustande ausser diesen noch 9 Atome Wasser, die es beim Erwärmen abgiebt. Das Chloranilam enthält die Elemente des Chloranilammons minus 1 Aeq. Ammoniak, $C_{12} O_6 Cl_4, N_2 H_6$, im kristallisirten Zustande ausserdem noch 5 At. Wasser, welche bei 130° entweichen.

Chloranilammon und Chloranilam lassen sich nicht als Ammoniaksalze ansehen, da in beiden im trocknen Zustande das zur Bildung des Ammoniumoxids nöthige Atom Wasser fehlt; ebensowenig läßt sich annehmen, daß sie Chloranilsäure fertig gebildet enthalten, da ihre Auflösungen gegen Metallsalze ein den löslichen Chloranilsalzen durchaus unähnliches Verhalten zeigen. Durch kaustische Alkalien werden beide in chloranilsaure Salze dieser Basen unter Entwicklung von Ammoniak verwandelt.

Chloranilammon und Chloranilam bringen in salpetersaurem Silberoxid rothbraune voluminöse Niederschläge hervor, die sich in warmem Wasser, Ammoniak und Essigsäure vollständig lösen; nach der Fällung bleibt die Flüssigkeit violett gefärbt. Der Silberoxidgehalt dieser Verbindung wechselt zwischen 36,7 und 47 p. c., der erstere entspricht einer Verbindung, welche 1 Atom Silberoxid und die Elemente von 2 Atomen Chloranilsäure enthält.

Mit mäßig concentrirten Mineralsäuren zum Sieden erhitzt, werden Chloranilammon und Chloranilam in Chloranilsäure und in Ammoniak zer-
setzt.

Gechlortes Chlorindopten.

Werden die Produkte der Einwirkung des Chlors auf eine Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin, nachdem das Chloranil davon getrennt worden, der Destillation unterworfen, so bleibt ein brauner harzähnlicher Rückstand, aus dem sich durch fortgesetzte Einwirkung der Wärme ein flüchtiges halbflüssiges ölartiges Produkt entwickelt, was häufig von weissen langen Nadeln begleitet ist, die sich in dem Retortenhalse sublimiren. Wird das ganze Destillat mit Kalllauge einer neuen Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich eine feste Substanz, der Rückstand löst sich auf und diese Auflösung giebt beim Erkalten prismatische Kristalle mit rhombischer Basis, die man durch neue Kristallisation aus verdünnter Kalilauge, in der sie in der Kälte schwerlöslich sind, rein erhält. Wird die wässrige Auflösung derselben mit Salzsäure vermischt, so entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, welcher eine neue Säure darstellt, die gechlorte Chlorindoptensäure, die sich mit den Dämpfen von siedendem Wasser verflüchtigt und in Nadeln sublimirt; sie ist in ihren Eigenschaften einem andern Körper ähnlich, den *Erdmann* durch directe Behandlung des Indigs mit Chlor bei der Destillation der erhaltenen Produkte erhielt. Gechlortes chlorindoptensaures Kali giebt mit Silbersalzen einen citrongelben Niederschlag, der bei 110° getrocknet 20,08 bis 20,12 Kohlenstoff, 0,16 Wasserstoff, 34,12 — 33,34 Silberoxid und 46,64 — 46,98 Chlor in 100 Th. enthielt. Nach der Formel $C_{12}Cl_{10}AgO$, welche *Erdmann* diesem Silbersalze beilegt, sollte man 20,02 Kohlenstoff, 48,30 Chlor und 31,68 Silberoxid erhalten, eine Abweichung, die er durch eine Einmengung von chlorindoptensaurem Silberoxid erklärt. Vielleicht wäre dieser Körper, so wie das Chlorindatmit und die Chlorindoptensäure, am einfachsten durch Destillation von Schwefelsäure, Kochsalz, Chlorisatin oder Bichlorisatin mit oder ohne Zusatz von Braunstein zu erhalten.

Produkte der Einwirkung von Chlor auf Indigo.

Trockner Indigo erleidet weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° durch trocknes Chlorgas eine Veränderung. Mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Indigblau wird hingegen bei Einleiten von Chlorgas vollkommen zersetzt; bei niedriger Temperatur verwandelt sich das Indigblau in einen rostgelben oder orangefarbenen Brei, der bei Erwärmung harzähnlich zusammenbackt. Bei dieser Zersetzung wird das Wasser durch Salzsäure stark sauer und nimmt eine rothgelbe Farbe und einen Geruch nach Ameisensäure an; gasförmige Produkte bemerkt man dabei nicht. Wird Flüssigkeit und Niederschlag zusammen der Destillation unterworfen, so geht ein flüchtiges Produkt über, was sich im Hals der Retorte und der Vorlage in weissen Schuppen oder Nadeln anlegt; diefs ist ein Gemenge von zwei Körpern, dem Chlorindatmit und Chlorindoptensäure. Wird, nachdem dieses Produkt abnimmt, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Menge an Kristallen von einem Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin. Zuletzt bleibt nach dem Auskochen ein brauner harzartiger Körper zurück, welcher, in Aetzkali gelöst, durch Essigsäure daraus in reinem Zustande wieder fällbar ist. Aus der sauren Flüssigkeit, aus welcher Chlorisatin

und Bichlorisatin kristallisirt sind, erhält man bei weiterem Verdampfen Kristalle von Salmiak.

Chlorindoptensäure, Chlorindatmit, Chlorisatin, Bichlorisatin, das erwähnte Harz und Salmiak sind die einzigen Produkte der Einwirkung von Chlor auf Indigblau.

Chlorindatmit.

Behandelt man das erwähnte, durch Destillation erhaltene Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure mit kohlen-saurem Kali, so geht beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung Chlorindatmit mit den Wasserdämpfen über. Es ist weiß, schmelzbar zu einem farblosen Oele, mit siedenden Wasserdämpfen leicht flüchtig, von Fenchel- oder Körbel- (*Scandix Cerefolium L.*) Geruch. *Erdmann* fand es in 100 Theilen aus 36,89 Kohlenstoff, 2,23 Wasserstoff, 53,58 Chlor und 7,3 Sauerstoff zusammengesetzt.

Chlorindoptensäure.

Die nach dem Abdestilliren des Chlorindatmits in der Retorte zurückbleibende Kaliverbindung erstarrt nach dem Concentriren und Erkalten zu einem Brei von feinen Kristallnadeln, welche durch neue Kristallisationen aus Weingeist rein erhalten werden. Dieses Kalisalz ist *chlorindoptensaures Kali*, aus dem man durch Zersetzung mit einer Säure *Chlorindoptensäure* in Gestalt von weißen Flocken erhält, welche einen widrigen Geruch besitzen. Die Zusammensetzung dieser Säure wird durch die Formel $C_{12} H_6 Cl_4 O$ oder $C_{12} H_4 Cl_6 + H_2O$ ausgedrückt. Das Kalisalz bringt in Silbersalzen einen citrongelben Niederschlag hervor, seine Formel ist $C_{12} H_4 Cl_6, AgO$. (*Erdmann.*)

Chlorindoptensäure und Chlorindatmit erhält man bei ihrer Darstellung gemengt mit einander. Dieses Gemenge, welches *Erdmann* mit *Chlorindopten* bezeichnet, führte bei der Analyse als einfachsten Ausdruck zur Formel $C_8 H_4 Cl_4 O$; als wahrscheinlichste Zusammensetzung muß aber die Formel $C_{24} H_{12} Cl_{12} O_2$ betrachtet werden (oder vielleicht $C_{24} H_{14} Cl_{12} O_2$), wonach das Chlorindopten gleiche Atomgewichte Chlorindoptensäure und Chlorindatmit enthält.

Die Einwirkung des Chlors auf Indigblau ist, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, dem Verhalten der Chromsäure ähnlich, mit dem Unterschied jedoch, daß sich anstatt *Isatin*, *Chlorisatin* und *Bichlorisatin* bildet. Ob das Chlorindatmit und die Chlorindoptensäure direct aus dem Indigo, oder durch die Einwirkung der Salzsäure auf Chlorisatin und Bichlorisatin entstanden sind, ist nicht ermittelt.

Die Formeln der aus dem Indigo durch die Einwirkung des Sauerstoffs, Chlors und Broms entstehenden Produkte sind folgende:

Isatin	$C_{16} N_2 H_{10} O_4$ (<i>Laurent, Erdmann</i>)
Isatinsäure	$C_{16} N_2 H_{12} O_5 + H_2O$
Chlorisatin	$C_{16} N_2 H_3 Cl_2 O_4$ (<i>Laurent, Erdmann</i>)
Chlorisatinsäure	$C_{16} N_2 H_{10} Cl_2 O_5 + H_2O$
Bichlorisatin	$C_{16} N_2 H_6 Cl_4 O_4$ (<i>Laurent, Erdmann</i>)
Bichlorisatinsäure	$C_{16} N_2 H_3 Cl_4 O_5 + H_2O$
Bromisatin	$C_{16} N_2 H_3 Br_2 O_4$
Bromisatinsäure	$C_{16} N_2 H_{10} Br_2 O_5 + H_2O$
Bibromisatin	$C_{16} N_2 H_6 Br_4 O_4$
Isatyd	$C_{16} N_2 H_{12} O_5$
Chlorisatyd	$C_{16} N_2 H_{10} O_4 Cl_2$
Bichlorisatyd	$C_{16} N_2 H_3 O_4 Cl_4$
Richlorisatydsäure	$C_{16} N_2 H_{10} O_5 Cl_4$
Chlorindin	$C_{16} N_2 H_{10} O_2 Cl_2$
Chlorindopten	$C_8 H_4 O Cl_4$
Chlorindoptensäure	$C_{12} H_6 O Cl_6$
Chlorindatmit	$C_{12} H_8 O_2 Cl_6$

Chloranil	$C_6 O_2 Cl_4$
Chloranilsäure	$C_6 O_5 Cl_2$
Chloranilammon	$C_{12} O_6 Cl_4 + N_4 H_{12}$
Chloranilam	$C_{12} O_6 Cl_4 + N_2 H_6$
Gechlortes Chlorindopten	$C_{12} Cl_{10}$

Zersetzungsprodukte des Indigblau's durch Salpetersäure.

Anilsäure.

Syn. Indigsäure.

Wenn man in ein kochendes Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure mit 10—15 Wasser, feingepulvertes Indigblau trägt, so lange noch Gasentwicklung erfolgt, so bilden sich unter andern drei Produkte; es entsteht Anilsäure, die sich in der heißen Flüssigkeit löst, eine rothbraune ölarartige saure Substanz, welche der Indigsäure in Auflösung folgt, und eine braune harzartige oder erdige Materie, letztere in um so geringerer Menge, je reiner der Indigo war. Beim Erkalten setzt die Auflösung Indigsäure ab, die man durch neue Kristallisationen und dadurch reinigt, daß man ihrer wässerigen heißen Auflösung essigsäures Bleioxid oder Bleiessig so lange zusetzt, bis der anfangs entstehende braune Niederschlag anfängt eine reine hellgelbe Farbe anzunehmen. Anilsaures Bleioxid bleibt in diesem Fall gelöst, was man nach dem Filtriren und Abdampfen kristallisirt erhält. Durch Kohle entfärbt und durch Schwefelsäure zersetzt liefert es reine Anilsäure.

Die Anilsäure stellt, aus Wasser kristallisirt, einen Brei von voluminösen, schwach gelblichen, oder weissen feinen Nadeln dar, welcher getrocknet stark zusammenschumpft; die Säure schmilzt leicht und erstarrt nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die aus sechsseitigen Tafeln besteht; sie sublimirt bei gelinder Wärme in weissen Nadeln ohne Rückstand, besitzt einen herben, schwach sauren Geschmack und röthet Lackmus. Schnell und rasch erhitzt wird sie zerlegt unter Entwicklung von (3 Vol.) Kohlensäure und (1 Vol.) Stickgas, es bleibt ein kohliges Rückstand. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und Picrinsalpetersäure verwandelt. Mit Zink und Wasser in Berührung erhält man eine rothe Auflösung, aus der sich blutrothe Flocken absetzen. Chlor, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Wirkung auf die Anilsäure.

Die Anilsäure löst sich in 1000 kaltem, reichlich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

Nach der Analyse von *Dumas* ist die Formel der Anilsäure $C_{14} H_8 N_2 O_9 + H_2 O$; in den Salzen dieser Säure ist das Hydratwasser derselben ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid. Das Ammoniaksalz ist leicht kristallisirbar, seine Formel ist $C_{14} H_8 N_2 O_9 + N_2 H_4 O$; das lösliche kristallisirbare Silbersalz ist $C_{14} H_8 N_2 O_9 + AgO$.

Mit Bleioxid bildet diese Säure ein lösliches neutrales, und zwei unlösliche basische Salze, $C_{14} H_8 N_2 O_9 + 2PbO$ und $2C_{14} H_8 N_2 O_9 + 3PbO$.

Picrinsalpetersäure.

Syn. Picrinsäure, Kohlenstickstoffsäure, *Wetter's Bitter*.

Entsteht aus der Anilsäure, sowie direct aus dem Indigblau, aus dem *Salicin*, *Coumarin*, Seide und andern Stoffen durch Behandlung mit starker Salpetersäure.

Zu ihrer Darstellung aus Indigo trägt man gröblich gepulverten ostindischen Indigo in kleinen Portionen in 10—12 Th. kochender Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht (Zusatz von großen Portionen veranlaßt Entzündung mit Flamme und Explosion), wo sich der Indigo mit rothbrauner Farbe löst, man setzt Salpetersäure hinzu, kocht bis zum Verschwinden aller Dämpfe von salpetriger Säure und läßt erkalten, wo unreine Picrinsalpe-

tersäure kristallisirt. Durch Auflösung derselben in Kali und Fällung mit Salpetersäure wird sie gereinigt.

Salicin mit concentrirter Salpetersäure behandelt giebt (nach *Döbereiner* und *Piria*) eine Kristallisation von reiner Picrinsalpetersäure.

Die Picrinsalpetersäure stellt aus Wasser kristallisirt hellgelbe Blätter dar von geringem Glanz, aus verdünnter Salpetersäure kristallisirt sie in harten octaedrischen glänzenden Kristallen, welche beim Waschen mit Wasser matt werden und ihren Glanz verlieren. Die Kristalle lösen sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heißem, mit gelber Farbe; Zusatz von Salpetersäure vermindert die Löslichkeit; sie lösen sich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen besitzen einen sehr bitteren, sauren Geschmack.

In gelinder Wärme schmilzt und sublimirt die Picrinsalpetersäure ohne Rückstand, schnell und rasch erhitzt wird sie unter Verpuffung zerstört. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Wärme und wird durch Zusatz von Wasser wieder ohne Veränderung gefällt. Setzt man der Auflösung in Schwefelsäurehydrat gepulverten Braunstein zu, so entwickeln sich reichliche salpetrigsaure Dämpfe.

Nach der Untersuchung von *Dumas* und *Marchand* ist die kristallisirte Säure nach der Formel $C_{12} N_6 H_4 O_{15} + H_2O$ zusammengesetzt; in ihren neutralen Salzen ist das Hydratwasser ersetzt durch ein Aeq. Metalloxyd.

Picrinsalpetersaure Salze. Alle Salze der Picrinsalpetersäure verpuffen beim Erhitzen, die Salze mit alkalischer Basis bei langsam steigender Hitze mit Explosion und starker Lichtentwicklung. Die löslichen Salze dieser Säure mit einem Ueberschuss von Aetzkalilauge gekocht, oder bei Gegenwart von einem Alkali mit Schwefelwasserstoff gesättigt, verlieren ihre gelbe Farbe und werden braun; lösliche Schwefelmetalle damit erwärmt zerstören die Säure unter Ammoniakentwicklung; dasselbe geschieht, wenn ihre alkalischen Auflösungen mit Kalk und Eisenvitriol in Berührung gelassen werden, man erhält in letzterem Fall eine blutrothe Flüssigkeit, welche Kalk an eine neue Säure gebunden enthält; sie giebt mit Bleisalzen einen braunen, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag, aus dem sich durch Schwefelwasserstoff die Säure darstellen läßt. Sie ist in Wasser schwerlöslich, leichter in Alkohol und giebt mit Alkalien bitter-schmeckende blutrothe Auflösungen.

Alle löslichen Salze der Picrinsalpetersäure schmecken bitter; die concentrirten Lösungen der alkalischen Salze geben, mit Salpetersäure versetzt, Kristalle von Picrinsalpetersäure; das Kalisalz ist zur Heilung des Wechselfiebers mit Erfolg angewendet worden (*Braconnot*).

Das *picrinsalpetersaure Ammoniumoxyd* ist in schönen gelben sechsseitigen Prismen, die im Sonnenlichte mit Regenbogenfarben spielen, kristallisirbar, leichtlöslich. Seine Formel ist $C_{12} H_4 N_6 O_{15} + N_2 H_4 O$. (*Dumas*, *Marchand*.)

Picrinsalpetersaures Kali. $C_{12} H_4 N_6 O_{15} + KO$ (*Dumas*, *Marchand*). Gelbe glänzende, mit Regenbogenfarben spielende, lange Prismen, löslich in 260 Th. kaltem, in 14 Th. heißem Wasser.

Das *Natronsatz* ist leicht löslich. Mit *Baryt* und *Strontian* bildet die Picrinsalpetersäure neutrale lösliche und basische unlösliche Salze. Das *Baryt-* und *Strontiansatz* enthalten 5 At. Kristallwasser, wovon 4 At. bei 100° entweichen. Die basischen Salze enthalten auf 1 At. wasserfreie Säure 2 At. Baryt oder Strontian.

Das *Silbersatz* ist nach der Formel $C_{12} H_4 N_6 O_{15} + AgO$ (*Dumas*) zusammengesetzt, es ist in Wasser löslich, kristallisirbar. *Bleisatz*, *Kupfersatz*, *Quecksilberoxydulsatz* gehen mit löslichen picrinsalpetersauren Alkalien kristallinische unlösliche Niederschläge.

Zersetzungsprodukte des Indigblau's durch Alkalien.

Wenn man feingepulvertes Indigblau in concentrirte siedende Aetzkalilauge (von 1,45 spec. Gewicht) trägt, so wird es, ohne Ammoniak-

entwicklung, leicht und schnell mit tief gelbrothbrauner Farbe gelöst; in der weiter abgedampften Lauge bemerkt man die Bildung von glänzenden gelbrothbraunen Kristallen; die Lauge erstarrt, bei diesem Zeitpunkt erkaltet, zu einer festen kristallinischen Masse, die sich in Wasser mit brandgelber, in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe löst.

Die verdünnte wässrige Auflösung verhält sich gegen die Luft wie eine Indigküpe (siehe Anhang), sie überzieht sich mit einer dunkelblauschillernden Haut von Indigblau, was sich zum Theil in kristallinischem Zustande absetzt. Neutralisirt man den größten Theil des Kali's mit einer Mineralsäure, so lange noch ein blaugrüner Niederschlag entsteht, filtrirt die goldgelbe Flüssigkeit davon ab und übersättigt sie nun mit Essigsäure, so erhält man einen voluminösen flockigen Niederschlag von kermesbrauner Farbe. Dieser Körper ist eine neue Säure (?), welche *Fritzsche*, ihr Entdecker, *Chrysanilsäure* nennt.

Die weingeistige dunkelgrüne Lösung des durch Kali zersetzten Indigblau's setzt an der Luft ebenfalls Indigblau ab; sie giebt mit Säuren ebenfalls einen Niederschlag von Chrysanilsäure; wenn sie aber längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen ist, so entsteht durch Sauerstoffaufnahme eine neue Säure, die *Anthranilsäure*.

Chrysanilsäure.

Zur Darstellung dieser Substanz wird die concentrirte Auflösung des Indigblau's in Kalilauge mit Wasser verdünnt und mit einer Säure schwach übersättigt, der erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen, als feuchter Brei in eine Flasche gegeben, und mit seinem gleichen Volum Aether geschüttelt, wo sich eine goldgelbe Lösung bildet, die man mit einem Heber abnimmt und an der Luft verdampfen läßt. Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag in siedendes Wasser tragen, wo er augenblicklich zu einer schwarzrothen harzähnlichen Masse zusammenschmilzt, welche, in Aether gelöst, nach dem Verdampfen diese Substanz in reinem Zustande hinterläßt.

Die Chrysanilsäure erhält man durch Trocknen des mit Säuren gefällten Niederschlags in Gestalt einer kermesbraunen amorphen Masse, aus Aether von brandgelber Farbe; sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; bei Ueberschufs von Kali werden diese Auflösungen nach *Fritzsche* grünlich und setzen auf ihrer Oberfläche eine hellgrüne Haut ab, die unter dem Microscope Spuren von kristallinischer Structur zeigt, sie löst sich in Aether. Mit verdünnten Mineralsäuren im Sieden erhalten färbt sich die Flüssigkeit blauroth, sie wird immer dunkler und nach dem Erkalten setzt sie blauschwarze kristallinische Nadeln ab, während Anthranilsäure in Auflösung bleibt.

Die Chrysanilsäure ist, den Analysen nach, die *Fritzsche* davon gemacht hat, ein gemengter Körper (in sechs Analysen wich der Kohlenstoff von 66,08 bis 69,06 p. c. ab), in seinen Eigenschaften den Harzen ähnlich, ohne Reaction auf die Pflanzenfarben, mit Alkalien keine neutralen Verbindungen bildend. Nach der Analyse einer Bleiverbindung (erhalten durch Präcipitation einer alkalischen Lösung der Chrysanilsäure mit einem Bleisalz) enthielt sie auf 1 At. Bleioxid 28 At. Kohlenstoff, eine Zinkoxidverbindung auf 1 At. Zinkoxid 42 At. Kohlenstoff, eine andere Zinkoxidverbindung nur 14 Atome.

Der blauschwarze Körper, der durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Chrysanilsäure entsteht, gab in der Analyse 66,85 bis 73,89 Kohlenstoff; sie scheint beim Trocknen durch die Luft eine Veränderung zu erleiden, indem sie feucht (ungetrocknet) in Alkohol mit purpurrother, ins Blaue schillernder Farbe, nach dem Trocknen mit rothbrauner Farbe löslich ist; in letzterm Fall bleibt ein Rückstand. Die feuchte Substanz zersetzt sich unter Ausscheidung von Indigblau, was bei der getrockneten viel langsamer vor sich geht. Die Schlüsse auf ihre Entstehung und Bildung aus Chrysanilsäure, zu denen *Fritzsche* gelangt, da sie sich auf die

Analyse der getrockneten Materie beziehen, haben hiernach keine Grundlage. Nach seiner Vermuthung ist die Chrysanilsäure nach der Formel $C_{28} H_{22} N_4 O_6$ zusammengesetzt, sie würde durch die Einwirkung der Säuren zerfallen in Anthranilsäure und die blauschwarze Substanz, die nach der Formel $C_{14} H_{10} N_2 O_3$ zusammengesetzt seyn müßte (berechneter Kohlenstoffgehalt 66,48 p. c.).

Anthranilsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wird Aetzkalilauge (von 1,35 spec. Gew.) mit Indigblau im Sieden erhalten, mit Wasser zuweilen verdünnt und wieder eingekocht, wodurch der Indigo nach und nach völlig in die Auflösung eingeht. Noch ehe aller Indigo verschwunden ist, setzt man der concentrirten siedenden Lauge feingepulverten Braunstein in kleinen Portionen zu, bis ein Theil derselben mit Wasser verdünnt, an der Luft stehend, kein Indigblau mehr absetzt. Bei diesem Zeitpunkte giebt die Flüssigkeit, wenn sie mit einer Säure übersättigt wird, nur einen schwachen Niederschlag von graubrauner Farbe; sie enthält nun anthranilsaures Kali, gemengt mit einer großen Menge Aetzkali. Man verdünnt nun das Ganze mit heißem Wasser, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, sondert den Niederschlag durch ein Filter ab, setzt seinem sauren Filtrate bis zur Neutralisation Kali zu und dampft es zur Trockne ab. Der Rückstand enthält schwefelsaures und anthranilsaures Kali, sowie eine braune färbende Substanz. Durch Behandlung mit warmem Weingeist geht anthranilsaures Kali und der braune Körper in Auflösung, während das schwefelsaure Kali zurückbleibt. Die weingeistige Lösung wird zur Entfernung des Weingeistes verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Essigsäure übersättigt, wo harte orangegelbe Kristalle von unreiner Anthranilsäure auskristallisiren. Zur weiteren Reinigung verwandelt man sie in Kalksalz, löst dieses in heißem Wasser auf, und versetzt die heiße Lösung mit Essigsäure. Beim Erkalten kristallisirt *Anthranilsäurehydrat* in halb Zoll langen gelblichen, regelmäßigen, durch zwei Flächen zugehörten durchsichtigen Blättern von starkem Glanz. Eine gesättigte Auflösung des Kalksalzes giebt, mit Essigsäure versetzt, feine weiße dünne vier- und sechseckige Nadeln.

In gelinder Wärme schmilzt die Anthranilsäure und sublimirt in schönen regelmäßigen glänzenden, der Benzoesäure äußerst ähnlichen Blättern. Mit grobzerstossem Glase gemengt einer raschen Destillation unterworfen, zersetzt sich die Anthranilsäure in Kohlensäure und in eine sauerstofffreie öartige Substanz, in *Anilin*, was alle Eigenschaften einer organischen Basis besitzt (siehe organ. Basen, *Anilin*). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether; die Auflösungen besitzen den Geschmack der Benzoesäure und reagiren sauer.

Nach den Analysen von *Fritzsche*, welche durch *J. L.* bestätigt sind, ist die kristallisirte Säure nach der Formel $C_{14} H_{12} N_2 O_5 + H_2O$ zusammengesetzt; in dem Silbersalz ist das Hydratwasser ersetzt durch 1 Aeq. Silberoxid.

Anthranilsäure Salze. Die im Eingang erwähnte unreine Anthranilsäure giebt, mit Kalkmilch gekocht, eine klare schwachgelbliche Auflösung, die, mit etwas Thierkohle entfärbt, nach dem Erkalten anthranilsauren Kalk in vollkommen farblosen klaren rhomboedrischen Kristallen absetzt, der sich in kaltem Wasser schwierig, leicht in heißem Wasser löst. Eine Auflösung von diesem Kalksalz giebt, in verdünntem Zustande kochend-heiß mit salpetersaurem Silberoxid vermischt, einen Niederschlag in kristallinischen glänzendweißen Blättern oder Blättchen, die sich in mehr Wasser lösen und unverändert wieder kristallisiren. Seine Formel ist $C_{14} H_{12} N_2 O_5 + AgO$.

Wenn man die Zusammensetzung des Indigblau's mit der der wasserfreien Anthranilsäure vergleicht, so ergibt sich, dafs von dem Indigo bei ihrer Bildung sich 2 At. Kohlenstoff trennen, während 1 Aeq. Wasser zu seinen Elementen tritt. Was aus dem ausgetretenen Kohlenstoff wird, ist nicht ermittelt.

Anhang zu Indigblau.

Gemeiner Indigo.

Synonyme: Color indicus, Pigmentum indicum.

Der Indig ist schon sehr lange bekannt. Die Griechen und Römer und ältesten Bewohner Hindostans kannten ihn schon. Doch ist derselbe erst seit dem 16ten Jahrhundert in Europa vorzüglich gebräuchlich. *Planner*, *Chevreul* u. a., und in neuerer Zeit *Runge*, *W. Crum*, *J. L.*, *Berzelius* und *Dumas* untersuchten ihn genauer; *J. L.* und *Berzelius* schieden 1827 zuerst den ungefärbten Indig rein ab. — Es liefern den Indig mehrere Pflanzen; dahin gehört die Gattung Indigofera, als *Indigofera tinctoria*, *Anil*, *argentea* etc., *Wrightia* (*Nerium*) *tinctoria*, der *Waid* (*Isatis tinctoria*), *Pergularia tinctoria*, *Gymnema tingens*, *Polygonum tinctorium*, *Tephrosia* (*Galega*) *tinctoria*, *Amorpha fruticosa* u. s. w. Noch viele Pflanzen verdienen auf Indiggehalt untersucht zu werden. (Ueber eine neue Art Indig aus der Pflanze *Pajanguit* oder *Aranguit* vergl. *Magaz. f. Pharmac.* Bd. 34. S. 21.)

§. 207. In den Indigpflanzen ist der Indigo als weifser Indigo (desoxidirter Indigo) enthalten, und er kann in diesem Zustande aus den Blättern derselben durch Alkohol und Aether, sowie durch kaltes und siedendes Wasser ausgezogen werden; es ist höchst wahrscheinlich, dafs er im Saft an eine Basis (ein fixes Alkali oder Ammoniak) gebunden ist, der er seine Löslichkeit in Wasser verdankt. Der Indigo verhält sich in dieser Beziehung wie die meisten stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen, die sich unter Sauerstoffaufnahme an der Luft dunkel färben und damit ihre Löslichkeit verlieren.

In Nordamerika werden die Blätter der getrockneten Indigpflanzen mit lauwarmem, die Blätter von *Nerium* mit siedendem Wasser zwei Stunden lang übergossen, bis die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat, und dieser Auszug der Luft preisgegeben, wo sich in kurzer Zeit der aufgelöste weifse Indigo als blauer Indigo absetzt. Die frisch getrockneten Blätter dürfen nicht gefleckt erscheinen und müssen zwischen den Fingern leicht zerreiblich seyn. Die schöne grüne Farbe der Blätter geht nach und nach (in 4 Wochen) in Bleigrau über; sie geben, bevor diese Farbenveränderung stattgefunden hat, an Wasser kein Pigment ab; die Ausziehbarkeit nimmt über diesen Zeitpunkt wieder ab. Das Trocknen der Blätter hat den Vortheil, dafs man nicht alle reifen Blätter auf einmal zu verarbeiten nöthig hat und die Gährung damit durch eine kurze und einfachere Behandlung ersetzt wird.

In Ost- und Westindien werden die frischen oder halb-abgetrockneten blühenden Indigpflanzen in steinernen oder hölzernen Trögen mit Wasser übergossen und mit Gewichten beschwert, wo nach einigen Stunden eine Fäulniß eintritt, in Folge welcher aller Indigo unter Ammoniak- und starker Kohlensäureentwicklung in den Zustand von löslichem Indigo übergeht; sobald auf der Oberfläche blau- oder kupferschillernde Häute entstehen, läßt man das Wasser in den Schlagbottig ab und schlägt es (zuweilen mit Zusatz von Kalkwasser) so lange, bis die Flüssigkeit eine grünlichblaue Farbe annimmt, und Indigo als körniges Pulver sich absetzt. Nach seiner völligen Abscheidung wird er gewaschen und getrocknet. In Ostindien und Europa verfährt man mit den Blättern der *Wrightia tinctoria* und *Isatis tinctoria* auf eine ähnliche Weise; der letztere wird, um ihm die Qualitäten des indischen zu geben, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgewaschen.

§. 208. Der im Handel vorkommende Indig stellt ein dunkelblaues Pulver, oder eine leichte, dunkelblaue, lose zusammenhängende Masse dar (bald sinkt sie in Wasser zu Boden, bald schwimmt sie auf Wasser). Mit dem Nagel u. s. w. gerieben, nimmt sie einen Kupferglanz an. Ist geschmack- und geruchlos; unlöslich in Wasser, (fast) unlöslich in Weingeist, Aether, wässerigen Säuren und Alkalien (s. u.). So wie der Indig im Handel vorkommt, ist er niemals rein, sondern enthält mehr oder weniger fremde Beimischungen. Man reinigt ihn, indem er mit Weingeist, Salzsäure und Wasser behandelt wird, bis ihm diese nichts mehr entziehen, oder nach *Berzelius* durch Behandeln desselben mit wässerigen Säuren, Wasser, concentrirtem wässerigen Kali und kochendem Weingeist. Der gewöhnliche Indig enthält nach *demselben* folgende Stoffe: 1) *Indigpflanzenteim*; diesen erhält man, indem man den Indig erst mit verdünnter (Schwefel-) Säure, dann mit kochendem Wasser behandelt, die heiß filtrirte wässrige Flüssigkeit mit kohlenausem Kalk sättigt, das Filtrat verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht und wieder verdampft. Eine dem Gliadin und Osmazom sehr ähnliche, aber nicht klebrige und ziemlich leicht in Wasser lösliche Masse. — 2) *Indigbraun*, wird aus dem mit Säuren und Wasser ausgezogenen Indig erhalten durch gelindes Erhitzen desselben mit concentrirter Kalilösung, Filtriren der aufgequollenen Masse ohne auszuwaschen, Versetzen des dunkelbraunen Filtrats mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, Zerlegen des mit Wasser gewaschenen gallertartigen Niederschlags mit kohlenausem Baryt, wo ein Theil in Wasser löslich, ein Theil mit Baryt verbunden ungelöst bleibt, und Verdampfen der Lösung. Das Indigbraun bleibt als ein dunkelbrauner glänzender Firniß zurück. Es verbindet sich mit Säuren zu meistens schwerlöslichen Mischungen. Reine Alkalien lösen es leicht auf, die Auflösungen sind ganz dunkelbraun, reagiren, völlig gesättigt, nicht alkalisch; zur Trockne verdampft zeigen sie zum Theil kristallinische Textur. Dieses Indigbraun hat demnach mit Humussäure oder Quellsatzsäure Aehnlichkeit. — 3) *Indigroth* erhält man durch Ausziehen des mit verdünnten Säuren, Wasser und Alkalien behandelten Indigs mit Alkohol in der Hitze, so lange sich dieser färbt. Beim Abdestilliren des Weingeistes fällt Indigroth nieder; verdampft man das Filtrat, löst es in

Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit Essigsäure, so schlägt sich der Rest nieder. Ein schwarzbraunrothes Pulver oder schwarzbrauner glänzender Firnifs, unlöslich in Wasser, verdünnten wässerigen Säuren und Alkalien, schwerlöslich in Weingeist, leichter in Aether; die Lösungen sind intensiv dunkelroth. Vitriolöl löst es mit gelber Farbe. Beim Erhitzen im luftleeren Raume sublimiren anfangs farblose glänzende Nadeln, *desoxidirtes Indigroth*, welches durch Salpetersäure wieder in gefärbtes Indigroth verwandelt wird. — Nach Entfernung dieser drei Substanzen bleibt 4) *Indigblau* zurück, welches zur völligen Reinigung mit Kalk oder Kali und Eisenvitriol behandelt, ferner mit Säuren als Indigweifs gefällt wird, welches man im feuchten Zustande der Luft darbietet, bis es vollkommen blau ist.

Bei der trocknen Destillation liefert der Indigo, neben sublimirtem Indig, kohlen-saures und blausaures Ammoniak, sehr stinkendes brenzliches Oel und Harz, ein braunes Extract, eine in Weingeist unlösliche schwarze Substanz und Kristallin (siehe Anilin); *Unverdorben*. Es bleibt eine glänzende poröse Kohle, er verpufft mit Salpeter oder chlo-saurem Kali mit prächtigem, aus Weifs, Purpurroth und Violett gemengtem Feuer, Schwefelzusatz färbt die Flamme grün.

Indig-Küpen.

Unter Indigküpen versteht man Auflösungen von reducirtem Indigo in alkalischen Flüssigkeiten, welche von den Färbern zum Behufe des Blaufärbens aus käuflichem Indigo dargestellt werden. Man unterscheidet *kalte* und *warme* Küpen.

Warme Küpe.

a) *Waidküpe*, *Waidindig-Küpe* (*cuve de pastel*, *pastel vat*). Vor der Bekanntwerdung des Indigo's wurden namentlich in Flandern und England die wollenen Tücher mittelst Waid blau gefärbt. Der Waid enthält im frischen Zustande $\frac{1}{4}$ p. c. Indigo, getrocknet etwas weniger als zwei Procent. Die gegohren oder bloß getrockneten Blätter wurden mit heissem Wasser (60—70°) unter Zusatz von Kalk, Pottasche, Kleie und Krapp sich selbst überlassen, wo durch eine bald eintretende Gährung der darin enthaltene Indigo löslich wird. Bei der Einführung des Indigo's behielt man die Waidküpe bei, er wurde angewendet, um sie zu verstärken.

4 Th. aufs feinste gemahlener Indigo, 50 Th. Waid, 2 Th. Krapp und 2 Th. Pottasche werden in einem eisernen Kessel mit 2000 Th. Wasser einige Stunden bei einer Temperatur von 90° erhalten, sodann $\frac{1}{2}$ frischgelöschter Kalk in kleinen Portionen und nach großen Zwischenräumen zugesetzt und sich selbst überlassen, wo durch eine in dem Waid vorgehende Veränderung eine Art von Fäulnifs eintritt. In Folge dieser Fäulnifs wird dem blauen Indigo Sauerstoff entzogen, der an die organischen Materien tritt; es entstehen hierbei Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure, die das Alkali neutralisiren. Der Zusatz von Kalk hat den Zweck, das doppelt kohlen-saure Kali in Kalihydrat zurückzuführen, wodurch der reducirte Indigo in Auflösung erhalten wird; er dient ferner dazu, um das aufgelöste Indigbraun, was in die Pottaschenlösung aus dem Indigo übergeht, auszufällen; bei Abwesenheit von allem Kalk fallen die gefärbten Tücher schmutzig blau aus. Durch überschüssigen Kalk wird ein Theil oder aller Indigo als eine basische gelbe unlösliche Verbindung niedergeschlagen.

Als Zeichen der eingetretenen Gährung beobachtet man das Emporsteigen von Gasblasen, mit denen sich die Oberfläche der Flüssigkeit schaumartig bedeckt; der Schaum hat eine blaue Kupferfarbe (*Blume*, *fleur de cuve*); es entwickelt sich hierbei kohlen-saures Ammoniak, was, durch den Kalk zu Aetzammoniak zurückgeführt, mit dazu beiträgt, um den reducirten Indigo gelöst zu erhalten.

Die Küpenflüssigkeit besitzt eine dunkel weingelbe Farbe, sie wird an der Luft grün, zuletzt unter Präcipitation des Indigo's blau. Die zu färbende Wolle oder das Tuch wird eine Zeitlang in derselben eingetaucht erhalten, in der Luft getrocknet, zum zweitenmal ausgefärbt, bis es die gewünschte dunkle Farbennuance an der Luft nach dem Trockenwerden und Auswaschen in einer schwachen Lauge behält. Der Indigo schlägt sich auf die Oberfläche der Wollenfasern nieder, ohne sich chemisch damit zu verbinden; durch anhaltendes Klopfen im trocknen Zustande wird das Tuch oder die Wolle wieder weiß, indem die Farbe staubartig abfliegt. Die Küpenflüssigkeit behält ihr Vermögen, den Indigo zu reduciren, unverändert fort, so lange noch eine der Oxidation fähige organische Substanz vorhanden ist. Wenn durch Zusatz von Kleien, Krapp, die organische Substanz und von frischem Indigo der hinweggenommene in der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit wieder ersetzt wird, so läßt sich die einmal angesetzte Küpe 5—6 Monate zum Färben benutzen.

Bei zuviel Kalk nimmt der Indigogehalt, das Färbungsvermögen der Flüssigkeit, ab, es entsteht durch Bildung einer Haut von kohlenisaurem Kalk eine mattblaue Blume, Zusatz von kohlenisaurem Ammoniak hebt diese schädliche Wirkung auf. Wenn die Fäulniß des Waids im Anfang, begünstigt durch eine zu hohe Temperatur, zu rasch vor sich geht, so wird der zugesetzte Indigo nicht oder nur theilweise reducirt; durch Zusatz von Honig oder Traubenzucker, Kalk und Pottasche wird diesem Uebelstande abgeholfen. Anstatt des Waids läßt sich überhaupt mit Vortheil der Stärkezucker, minder wohlfeil Honig, anwenden; die Auflösung des Indigo's in einer Mischung von Kalk, Pottasche und Stärkezucker geht bei gelinder Wärme in sehr kurzer Zeit von statten. Diese Küpe hat den Vortheil eines sehr geringen Bodensatzes, aus dem sich jederzeit durch verdünnte Salzsäure aller blaue Indigo, der ihm beigemischt ist, wieder gewinnen läßt. Ein dem Indigo gleiches Gewicht Stärkezucker, in den meisten Fällen noch weniger, reicht hin, um die Reduction zu bewirken. Bei der sogenannten Pottaschküpe wird der Indigo durch Contact mit Krapp, Kleie und Pottasche (auf 120 Kubikfuß Wasser 12 Pfund Indigo, 86 Krapp, 86 Kleie und 48 Pfund Pottasche, von der man die Hälfte im Anfang, nach 36 Stunden $\frac{1}{4}$ und nach 72 Stunden das letzte Viertel zusetzt) reducirt. Dieser Art ähnlich ist die *Opermentküpe* (1 Th. Indigo, 2 Th. Pottasche, 175 Wasser, 1 Th. Kalk und 1 Th. Arumpigmentum), wo die Reduction auf Kosten des sich bildenden Schwefelkaliums und der arsenigen Säure vor sich geht, so wie die *Urinküpe*.

Unter *kalter Küpe*, *Vitriolküpe*, versteht man eine Auflösung von weißem Indigo in Kalkhydrat, welche man durch Digestion bei gewöhnlicher Temperatur von 1 Th. feingeriebenem Indig, 2 Th. kupferfreiem Eisenvitriol, 3 Th. Kalkhydrat und 150 bis 200 Th. Wasser erhält. Vortheilhaft ist es, aus dieser Küpe durch Zusatz von Aetzammoniak und anderthalb kohlenisaurem Ammoniak den freien Kalk, welcher die Verbindung des Farbstoffs mit dem Zeuge hindert, hinwegzunehmen.

Sächsisches Blau. Mit diesem Namen bezeichnet man die durch schwefelsauren Indigo auf Zeugen erhaltene Farbennuance; in rauchender Schwefelsäure aufgelöster Indigo wurde zuerst in Sachsen von *Barth* zum Färben angewendet. Man trägt den trocknen feingepulverten Indigo in 4—6 Th. rauchende Schwefelsäure in kleinen Portionen, wobei alle Erhitzung vermieden werden muß. Die Auflösung wird in ihr 30—50faches Volum Wasser gegossen, und die zu färbende Wolle in dieser Flüssigkeit erwärmt. Am schönsten wird die Farbe, wenn man sich des indigblauschwefelsauren Kali's, dessen Auflösung in Wasser man mit Schwefelsäure ansäuert, zum Färben bedient.

Um den Gehalt an reinem Farbstoff in dem käuflichen Indigo zu bestimmen, giebt es bis jetzt kein besseres Mittel, als die fortgesetzte Behandlung einer abgewogenen Menge desselben mit Wasser, Salzsäure,

Aetzkalilauge und zuletzt mit Alkohol, wo dann das Gewicht, welches bleibt, den reinen Indigogehalt ausdrückt. Alle andern Proben können kaum auf annähernde Genauigkeit Anspruch machen, sie werden deshalb, wie die *Chlorprobe*, die *Reductionsprobe*, niemals angewendet.

Coccusroth, Carminstoff (Carmine).

Von *Pelletier* und *Caventou* 1818 zuerst rein dargestellt. — Macht den Farbstoff der *Cochenille* (*Coccus Cacti*) aus.

§. 209. Man erhält das Coccusroth, indem man die gepulverte *Cochenille* zuerst mit Aether digerirt, um alles Fett zu entfernen; dann den Rückstand durch Alkohol kochend erschöpft, den Weingeist vom Auszug größtentheils abdestillirt, und den Rest in einem offenen Gefäße in gelindeste Wärme verdunstet; den Rückstand behandelt man mit absolutem Alkohol kalt, versetzt die vom braunen Absatz befreite klare Lösung mit ihrem gleichen Volumen Aether, welcher den Farbstoff niederschlägt, indem eine gelbe Substanz gelöst bleibt. (Andere Bereitungsarten.) — Die *Eigenschaften* des Coccusroths sind: Es bildet purpurrothe, kristallinische Körner, oder eine hochrothe, syrupartige Masse; ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, aber unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Säuren rothgelb, durch Alkalien violett ohne Fällung, durch Alaunerdehydrat wird das Roth als ein schöner Lack gefällt. In der Hitze wird es zerlegt und liefert ammoniakhaltende Dämpfe. — *Bestandtheile* im Hundert: 49,33 Kohlenstoff, 6,66 Wasserstoff, 40,45 Sauerstoff und 3,56 Stickstoff; *Pelletier*.

Bereitung des Carmins: Nach *Trommsdorff* (dessen pharmac. chem. Wörterbuch Bd. 1. S. 562). Zu 6 Pfund in einem kupfernen Kessel siedenden Wassers setzt man 2 Unzen feingepulverte *Cochenille*, läßt 5 bis 6 Minuten kochen und schüttet 1 Drachme reinen Alaun zu. (Nach *John* setzt man noch $1\frac{1}{2}$ Drachmen Zinnsolution und 1 Drachme Natron zu. Andere setzen sogleich etwas Kali- oder Natron-Lösung zur *Cochenille* und erst später Alaun.) Nach 3 Minuten seih man die Flüssigkeit durch ein feines Sieb in etwas flache Gefäße von Porcellan, läßt sie 3 Tage stehen, gießt die Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlag ab, und trocknet diesen im Schatten. Aus der abgessenen Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit noch ein feinerer Carmin ab. (Verschiedene andere Vorschriften zur *Bereitung* des Carmins finden sich im *Magaz. für Pharmac.* Bd. 6. S. 162. — Um eine feurige schöne Farbe zu erhalten, soll man den Carmin an hellen sonnigen Tagen bereiten.) Der *Carmin* ist eine der feinsten Lackfarben von glänzendem Hochroth. Der gröbere Rückstand kann, mit mehr Alaun gekocht und mit Kali präcipitirt, auf *Florentiner-Lack* benutzt werden. Durch Eintauchen von Leinwandlappen in die wässerige Abkochung der *Cochenille* erhält man die *rothen Schminktläppchen*, *Tournesol*, *Bexetta rubra*. — Dem obigen Coccusroth nahe verwandt ist

Lackroth von *Stocklack* (*Lacca in ramulis*), welches durch Ausziehen aus demselben mit natronhaltigem Wasser und Füllen mit Alaun erhalten wird. — Ferner das

Chermesroth (von *Coccus Ilıcis*). — Beide verhalten sich gegen Reagentien wie obiges Carminroth.

Ueber das von *Bizio* entdeckte *Erythrogen* s. Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland Bd. 4. Heft 3.

Ueber die braune harzähnliche Masse im Oplum, *Opiumharz*, s. *Pelletier* in den Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 175.

Aloe.

Unter dem Namen *Aloe* (*soccotrina*, *hepatica*, *caballina*) kommt in dem Handel der eingedickte Saft von verschiedenen Species *Aloe* (*soccotrina*, *perfoliata*, *spicata*) vor, welcher als ein sehr geschätztes Arzneimittel in der Medicin häufig angewendet wird, und eine stickstoffhaltige Materie enthält, die sich von allen übrigen durch ihr Verhalten zu Salpetersäure unterscheidet.

§. 210. Die besseren Sorten *Aloe* werden durch freiwilliges Ausfließen des Saftes der an der Spitze abgeschnittenen Blätter in der Sonnenwärme und Eintrocknen bereitet. Das durch Auspressen der Blätter oder Auskochen erhaltene Extract wird minder geschätzt. Die vorzüglich angewendete *Aloe* ist die *soccotrinische* (von der Insel Sokotorah); sie kommt in großen braunrothen Massen vor von muschligem Bruch, welche in dünnen Splintern durchscheinend roth sind, der Bruch ist glänzend, gepulvert ist sie safrangelb, leicht zerreiblich und hat einen der Myrrhe ähnlichen Geruch. Sie besitzt einen rein bitteren, lange anhaltenden Geschmack.

Die *Aloe* ist in Weingeist und heißem Wasser vollständig löslich. Die heiß gesättigte wässrige Lösung setzt beim Erkalten eine braune pulvrige Substanz ab, die sich in heißem Wasser wieder löst und ohne Veränderung wieder daraus niederfällt.

Der kalte wässrige Auszug der *Aloe* enthält den wirksamen Bestandtheil dieses Heilmittels; der unauf lösliche Rückstand ist mäsig bitter, und von gleicher Beschaffenheit wie der aus der heißen Lösung sich bildende Absatz. Der letztere ist harzartig, löst sich aber vollständig in heißem Wasser.

Der kalte wässrige Auszug ist, bei Abschlufs der Luft bereitet, hellgelb, bei Luftzutritt braun, abgedampft giebt er eine bräunliche durchscheinende Masse, von äußerst bitterem Geschmack, sie ist in Aether in sehr geringer Menge löslich, leicht in Alkohol und Wasser. Die wässrige Auflösung ist ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, sie wird durch Schwefelsäure harzartig gefällt. Als Mittel zur weiteren Reinigung von dem in kaltem Wasser unlöslichen Gemengtheil der *Aloe* wendet *Braconnot* Bleioxid an, welches er dem kochenden kaltbereiteten Auszug der *Aloe soccotrina* zusetzt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach demselben den bitteren löslichen Bestandtheil in reinem Zustande. *Winckler* sättigt einen kochenden Auszug von *Aloe* mit Glaubersalz und läßt erkalten, filtrirt die klare Flüssigkeit von dem Absatz und den Kristallen ab und dampft sie weiter ein, wo sich reines Aloebitter an der Oberfläche der Flüssigkeit harzartig abscheidet. Durch Auflösung in Alkohol und Verdampfen erhält man ein hellgelbes Extract, was etwa 34 p. c. vom Gewicht der *Aloe* beträgt. Alle bis jetzt über diesen Körper angestellten Versuche sind sehr unvollkommen und verdienen wiederholt zu werden.

Der Absatz, den man gewöhnlich für Harz nimmt, löst sich leicht in Alkalien, selbst Kalkwasser; er scheint ein Produkt der Einwirkung der Luft auf den in kaltem Wasser löslichen Bestandtheil zu seyn; die alkalische Lösung wird durch Säuren gefällt.

Eine kalte wässerige Lösung der Aloe wird durch neutrales essigsaures Bleioxid braun gefällt; wenn dieses Salz keinen Niederschlag bewirkt, so entsteht durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxid eine neue Fällung von hellgelber Farbe, in der Art, dafs wenn die freigewordene Säure jedesmal mit Ammoniak hinweggenommen wird, zuletzt der bittere Geschmack der Auflösung völlig verschwindet. Durch Alkalien wird die Farbe der wässerigen Auflösung dunkler, ebenso durch Eisensalze.

Bei trockner Destillation, so wie beim Schmelzen mit Kalihydrat, erhält man aus der Aloe eine reichliche Menge Ammoniak.

Zersetzungsprodukte der Aloe durch Salpetersäure.

Wenn man Aloe mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so entsteht eine Reihe von Zersetzungsprodukten, deren Zusammensetzung abhängig ist von dem Zustand der Verdünnung der Säure oder der Dauer der Einwirkung. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure entsteht *künstliches Aloeabitter*, welches durch weitere Behandlung mit stärkerer Salpetersäure in Chrysamminsäure, zuletzt in Chrysolepinsäure übergeht. Die bemerkenswerthesten Untersuchungen dieser Säuren sind von *Braconnot* und *Schunck*. *Braconnot* entdeckte die Polychromsäure, *Schunck* die beiden andern Säuren.

Künstliches Aloeabitter, Polychromsäure. Man übergießt zur Darstellung des künstlichen Aloeabitters 1 Theil Aloe soccotrina mit 8 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht. Beim Erwärmen in einer Retorte erfolgt eine sehr heftige Einwirkung, mit Entwicklung von salpetriger Säure. Man dampft die tief dunkelgelbe Auflösung zur Syrupdicke ab, und vermischt sie mit kaltem Wasser, wo unreines künstliches Aloeabitter niederschlägt. Durch anhaltendes Waschen mit Wasser, bis die durchlaufende Flüssigkeit eine reine Purpurfarbe annimmt, erhält man es rein. In der sauren Waschflüssigkeit bleibt viel Oxalsäure gelöst.

Vollkommen ausgewaschen stellt das künstliche Aloeabitter ein hochgelbes oder braunes Pulver dar, von sehr bitterem zusammenziehenden Geschmack, es röthet Lackmus und löst sich in 800—850 Th. Wasser mit Purpurfarbe, in siedendem leichter. Die Auflösung wird durch Säuren gelb gefärbt. Trocken erhitzt zerlegt es sich mit heftiger Verpuffung und starker Lichtentwicklung; es löst sich in verdünnten Säuren in der Hitze und scheidet sich beim Erkalten oder Wasserzusatz wieder ab. Seine kochende wässerige Lösung ertheilt der Seide eine tiefe Purpurfarbe, etwas ins Braune spielend; wird der Stoff vorher mit Kupfersalzen, Zinnoxidulsalzen, Alaun etc. gebeizt, so lassen sich damit alle Nuancen von Braun, Blau, Violett, Grün und Gelb färben. Diese Farben widerstehen dem Seifenwasser, sie werden aber im Lichte in kürzerer oder längerer Zeit gebleicht. Wolle färbt das künstliche Aloeabitter tief schwarzroth, ins Schwarze spielend.

Das künstliche Aloeabitter löst sich in wässerigen alkalischen Flüssigkeiten leicht auf mit rothbrauner Farbe. Wird die gesättigte Auflösung des künstlichen Aloeabitters in Kali mit einer Auflösung von Chlorbarium vermischt, so erhält man einen braunrothen Niederschlag, die darüberstehende Flüssigkeit behält ihre dunkelrothe Farbe. Der Niederschlag und die Flüssigkeit enthalten zwei von einander verschiedene Körper von sauren Eigenschaften, die man als Hauptbestandtheile des künstlichen Aloeabitters zu betrachten hat; die eine nennt *Schunck Aloetinsäure*, die andere *Aloeresinsäure*.

Die *Aloeresinsäure* ist in dem braunrothen Niederschlag an Baryt gebunden, und kann daraus durch Zersetzung mit Salpetersäure erhalten werden; ihre Verbindungen mit den schweren Metalloxiden sind meistens unlöslich, von brauner Farbe; ihre Verbindungen mit Kali und Natron kristallisiren nicht, sondern bilden bei dem Abdampfen dicke gallertartige braunrothe Massen.

Die *Aloetinsäure* erhält man durch Zusatz von Salpetersäure zu der von dem erwähnten Barytniederschlag getrennten Flüssigkeit; sie fällt als ein hochgelbes, nicht kristallinisches Pulver nieder, welches mit den Basen rothe, meistens lösliche Salze bildet. Die gesättigte Auflösung der Säure in Kali liefert beim Verdampfen und Abkühlen kleine glänzende Nadeln von dunkel blutrother Farbe, an der Luft verdampft sind die Kristalle ziemlich lang, rubinroth.

Die Zusammensetzung beider Säuren ist nicht ermittelt.

Chrysamminsäure. Formel $C_{15}H_2N_4O_{12} + aq$ (Schunck). Zur Darstellung dieser Säure übergießt man 1 Th. Aloe mit 8 Th. Salpetersäure von 1,37, erhitzt, bis die erste starke Einwirkung vorüber ist, in einer weiten Porcellanschale, bringt die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt die Salpetersäure zu $\frac{2}{3}$ ab. Man setzt nun dem Rückstand aufs Neue 3—4 Th. Salpetersäure zu, und erhält das Ganze einige Tage in einer der Siedhitze nahen Temperatur, so lange man noch Gasentwicklung bemerkt. Wenn bis dahin der größte Theil der Salpetersäure abdestillirt ist, vermischt man den Rückstand mit Wasser, so lange noch Fällung erfolgt. Der Niederschlag ist Chrysamminsäure, in der Säure bleibt Chrysolepinsäure und Oxalsäure gelöst.

Die sich absetzende Chrysamminsäure ist unrein, sie enthält freie Salpetersäure, Chrysolepinsäure und, beim Mangel an Salpetersäure, eingemengte Aloetin- und Aloeresinsäure. Nach dem vollkommenen Auswaschen mit Wasser, wodurch die drei ersten Säuren entfernt werden, bleibt sie in Gestalt eines grünlichgelben, schuppig kristallinischen, glänzenden Pulvers zurück, eine Beschaffenheit, welche das Gemenge von Aloetinsäure und Aloeresinsäure niemals zeigt. Das reine Kalisalz giebt, in siedendem Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, einen gelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die reine Chrysamminsäure darstellt.

Die Chrysamminsäure besitzt eine goldgelbe Farbe und besteht aus kleinen glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem etwas leichter löslich sind. Die Auflösung ist purpurroth, von bitterm Geschmack, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in heisser Salpetersäure und andern Mineralsäuren. Trocken erhitzt verpufft sie heftig mit einer leuchtenden rufsigem Flamme und dem Geruch nach bitterm Mandeln und salpetriger Säure. In Chlorgas erwärmt entwickelt sie Chlorwasserstoffsäure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak, ebenso bei anhaltendem Kochen mit starker Kalilauge.

In rauchender Salpetersäure löst sich die Chrysamminsäure leicht, beim Erwärmen mit starker Gasentwicklung. Nach längerem Kochen kristallisirt beim Erkalten ein Körper in kleinen goldgelben glänzenden Schuppen, welcher mit Kali eine in kaltem und siedendem Wasser unlösliche, mit Natron eine in kleinen goldgrünen Nadeln lösliche Verbindung liefert.

Beim Erwärmen der Chrysamminsäure mit concentrirter Schwefelsäure löst sie sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Beim Zusatz von Wasser und Erkalten setzt sich ein Körper in kleinen grauschwarzen diamantglänzenden Nadeln ab, die sich in siedendem Wasser mit brauner Farbe lösen. Diese Auflösung mit Salpetersäure vermischt liefert kleine gelbe, stark glänzende Blätter, verschieden von der Chrysamminsäure.

Chrysamminsäure Salze. In dem Kali-, Baryt- und Bleisalz dieser Säure ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid;

sie sind durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnet und verpuffen beim Erhitzen. Mineralsäuren entziehen die Basis, und hinterlassen die Chrysamminsäure.

Chrysamminsäures Kali. Die bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure nach dem Auswaschen mit Wasser erhaltene unreine Säure wird mit 20 Th. Wasser zum Sieden erhitzt und so lange eine verdünnte Auflösung von kohlenstoffsaurem Kali zugesetzt, bis alles gelöst ist. Man filtrirt und läßt erkalten, wo das chrysamminsäure Kali krystallisirt. Die feinen körnigen Krystalle werden nun mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser hellroth abfließt. Das von aloetin- und aloeresinsäurem Kali auf diese Weise befreite Salz wird nun zum zweitenmale umkrystallisirt.

Aus einer kochendheissen gesättigten Auflösung erhält man beim raschen Erkalten dieses Salz in Gestalt eines prächtig carminrothen krystallinischen Pulvers, beim langsamen Erkalten in kleinen goldgrünen Krystallblättern, ähnlich dem Murexid. Es löst sich in 1250 kaltem Wasser, die Auflösung ist purpurroth.

Das *Natronsatz* und *Bittererdesatz* sind dem Kalisatz in ihren Eigenschaften ähnlich.

Chrysamminsäurer Kalk und *Baryt* sind dunkelroth, körnig-krystallinisch, sehr schwerlöslich; das *Bleioxidsatz* ist ziegelroth, das *Silbersatz* dunkelbraun, beide unlöslich. Das *Kupferoxidsatz* ist in heissem Wasser löslich, krystallisirbar; ebenso das *Zinkoxidsatz*.

Alle diese Salze zeigen, mit einem Polirstahl trocken gerieben, einen gelben Metallglanz.

Chrysamminsäure und Ammoniak. Chrysamminsäure löst sich in heissem wässrigem Ammoniak zu einer dunkelpurpurrothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten kleine dunkelgrüne Krystallnadeln absetzt. Diese Krystalle sind in ihrem chemischen Verhalten von dem der übrigen chrysamminsäuren Salze verschieden. Diese Krystalle gehen, in heissem Wasser gelöst, mit andern Metallsalzen Niederschläge, die in ihrem äussern Ansehen und ihrer Zusammensetzung von den chrysamminsäuren abweichen. Wird die heisse Auflösung mit Salpetersäure vermischt, so wird sie hellpurpurroth, ohne Chrysamminsäure abzusetzen; erst nach dem Erkalten setzen sich daraus schwarze diamantglänzende Blätter ab, die durch Erhitzen mit Salpetersäure oder durch Kochen mit Kali, unter Verlust von Ammoniak, wieder in Chrysamminsäure rückwärts übergehen. Dieser Körper verdient eine genauere Untersuchung.

Chrysolepinsäure. Die bei der Darstellung der Chrysamminsäure erhaltene saure Mutterlauge und Waschflüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft; die erhaltenen Krystalle werden durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Oxalsäure befreit. Der Rückstand besteht entweder aus reiner Chrysolepinsäure, in glatten Schuppen oder Blättern von glänzend gelber Farbe, oder ihre Krystallblätter sind gemengt mit künstlichem Aloeblitter, in Gestalt eines gelben, nicht krystallinischen Pulvers. In letzterem Fall muß die Säure in Kalisatz verwandelt werden, aus dessen heisser gesättigter Lösung die Chrysolepinsäure beim Zusatz von Salpetersäure nach dem Erkalten krystallisirt. Die Chrysolepinsäure erhält man in schönen goldgelben Schuppen und Krystallblättern, welche dunkler sind wie Picrinsalpetersäure, in ihren Eigenschaften sonst derselben sehr ähnlich sind. Sie löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter. Die heisse Auflösung setzt nach dem Erkalten die Säure als gelbes glanzloses Pulver ab; aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt, behält sie ihre ursprüngliche Beschaffenheit. Die wässrige Auflösung ist gelbbraun, sehr bitter, durch Salpetersäure wird sie hellgelb. In einer Röhre erhitzt schmilzt die trockene Säure zu einer dicken braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch wird; weiter erhitzt verflüchtigt sie sich in stechenden, die Lunge stark angreifenden Dämpfen. Rasch und stark erhitzt

zerlegt sie sich plötzlich mit heftiger Explosion, unter Ausscheidung von Kohle. In trockenem Chlorgase geschmolzen bildet sich keine Chlorwasserstoffsäure. Mit Kalilauge eingedampft entwickelt sich zu Ende Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung.

Nach der Analyse von *Schunck* besitzt die Chrysolepinsäure die nemliche Zusammensetzung wie die Picrinsalpetersäure, ihre Formel ist $C_{12}H_4N_6O_{13}$, aq; allein ihre Salze weichen in ihrem Verhalten von den picrinsalpetersäuren ab, namentlich ist das chrysolepinsäure Kali weit leichter löslich wie das picrinsalpetersäure; sie detoniren übrigens beim Erhitzen mit der nemlichen Heftigkeit.

Chrysolepinsäures Kali. Formel: die nemliche wie die des picrinsalpetersäuren Kali's. Werden die bei der Darstellung aus Aloe und Salpetersäure erhaltenen, von der Oxalsäure befreiten Kristalle der rohen Chrysolepinsäure mit kohlen-säurem Kali neutralisirt und zur Kristallisation gebracht, so erhält man zuerst eine kristallinische Kruste von chrysolepinsäurem Kali, später ein Gemenge dieses Salzes mit aloetinsäurem Kali. Das letztere ist dem chrysolepinsäuren in leichten Flocken beigemengt und kann durch Abschlämmen leicht davon getrennt werden. Durch wiederholte Kristallisation erhält man reines chrysolepinsäures Kali in brandgelben, glänzenden, langen Nadeln, welche im reflectirten Lichte einen violetten Metallglanz zeigen. Aus einer heissen concentrirten Auflösung setzt es sich in Schuppen ab. Das *Natronsatz* ist löslicher wie das Kalisatz, es kristallisirt in langen, spitzen Nadeln, die Kristallflächen sind gestreift und besitzen einen grünen Metallglanz. Das *Ammoniumsatz* kristallisirt in braunen Nadeln. Das *Barytsatz* ist leicht löslich und leicht in kurzen dunkelgelben Prismen zu erhalten. Das *Sibersatz* ist schwerlöslich, kristallisirbar, es stellt dunkelbraunrothe Nadeln dar, die im Lichte ein Farbenspiel von Roth und Grün zeigen.

Eine heisse concentrirte Auflösung des Kali- oder Natronsatzes mit essigsäurem Bleioxid gemischt, setzt gelbe starkglänzende Kristallblätter ab, welche eine Verbindung sind von basisch chrysolepinsäurem Bleioxid mit neutralem essigsäurem Bleioxid, $2(C_{12}H_4N_6O_{13})_2 + C_4H_6O_3$, PbO. Mit Wasser gekocht verlieren sie ihr kristallinisches Ansehen und verwandeln sich in ein gelbes Pulver, welches sich in einem Ueberschuss von einer gesättigten Auflösung von essigsäurem Bleioxid wieder löst und mit seinen früheren Eigenschaften beim Erkalten wieder kristallisirt. In verdünnter Essigsäure lösen sich die Kristalle leicht; die Auflösung setzt, zur Syrupconsistenz gebracht, kleine dunkelbraune metallglänzende Schuppen des neutralen (?) Bleisatzes ab. Das Verhalten dieser Bleisatzes charakterisirt die Chrysolepinsäure. Das picrinsalpetersäure Kali bildet mit essigsäurem Bleioxid einen gelben pulverigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag.

Bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure geht bei der Destillation ein flüchtiger Körper über, von Bittermandelgeruch. *Boutin* scheint ihn dargestellt zu haben, doch sind seine Eigenschaften nicht näher von ihm beschrieben und es gelang *Schunck* seine Darstellung nicht.

Asparagin.

Zusammensetzung im kristallisirten Zustand $C_8N_4H_{16}O_6 + 2aq$.

Zusammensetzung des bei 120° getrockneten $C_8N_4H_{16}O_6$.

Synonyme: Asparamid, Althain, Agédoil.

Das Asparagin entdeckten 1805 *Vauquelin* und *Robiquet*. Später fand letzterer eine kristallisirbare Substanz im Süßholz, die *Caventou* Agédoil nannte, und *Bacon* eine angeblich alkalische in Althäawurzeln, welche er Althain nannte. Genauere Versuche von *Henry & Plisson* zeigten jedoch,

dafs alle diese Substanzen identisch sind. — Das Asparagin u. s. w. findet sich in den Spargelsprossen, dem Süfsholz, der Althäawurzel, dem Beinwell (*Symphytum*, off.), den Kartoffeln und wohl noch mehreren andern Pflanzen.

§. 211. Man macerirt zu seiner Darstellung zerschnittene Althäawurzeln mit einer sehr dünnen Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur, seiht die Flüssigkeit klar ab, schlägt den gelösten Kalk mit kohlensaurem Ammoniak nieder, und verdampft das Filtrat zuletzt im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups. Nach 3 — 4 Tagen scheiden sich daraus körnige, wie Sand anzufühlende Kristalle von Asparagin ab, die man durch Abwaschen mit Wasser und Umkristallisiren reinigt. *Boutron* und *Pelouze* wenden anstatt Kalkwasser reines Wasser an, und verfahren sonst wie angegeben. *Vauquelin* und *Robiquet* erhielten das Asparagin durch Aufkochen des ausgepressten Saftes frischer Spargeln, Abdampfen und Kristallisiren.

§. 212. Das Asparagin kristallisirt in wasserhellen, durchsichtigen, geraden rhombischen, oder kurzen sechsseitigen Prismen von 1,519 spec. Gew. bei 14° C.; es ist geruchlos, schmeckt kühlend fade, schwach ekeleregend, knirscht zwischen den Zähnen und ist mäfsig hart, leicht zerreiblich. Beim Erhitzen werden die Kristalle unter Wasserverlust (11,91 p. c.) undurchsichtig. Es löst sich in 58 Th. Wasser von 13° C., leichter in heifsem. Es ist in Weingeist, nicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich.

Durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien wird es nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme zerlegt in Ammoniak und Asparaginsäure. Dieselbe Veränderung erleidet es, wenn es in geschlossenen Apparaten mit Wasser einer hohen Temperatur ausgesetzt wird; auch in gährenden Flüssigkeiten zerlegt es sich in dieselben Produkte. Metallsalze werden von seinen Auflösungen nicht gefällt.

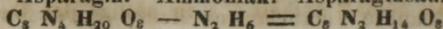
Asparaginsäure. Syn.: *Aspartsäure*, *Asparamsäure*. Zweibasische Säure. Formel der wasserfreien in dem Silbersalz $C_8 N_2 H_{10} O_6$; der kristallisirten $C_8 N_2 H_{10} O_6 + 2aq$.

Diese Säure entsteht aus dem Asparagin durch Behandlung mit Alkalien und starken Säuren. Am einfachsten wird sie durch Kochen mit Kalilauge gebildet, wenn es so lange fortgesetzt wird, bis man keine Entwicklung von Ammoniak mehr bemerkt. Es entsteht asparaginsaures Kali, aus dem sich beim Uebersättigen mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne die Asparaginsäure abscheidet; sie bleibt rein zurück, wenn der trockene Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Die *Asparaginsäure* stellt zarte weifse, glimmerartige Blättchen dar, von Perlmutterglanz, sie sind geruchlos, von schwach säuerlichem Geschmack; löslich in 128 Th. Wasser von 15°, in siedendem leichter; unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in Weingeist. Die Auflösungen röthen Lackmus; durch mäfsig concentrirte Salpetersäure unveränderlich, selbst beim Sieden. Beim anhaltenden Sieden mit starker Salzsäure, so wie beim Erhitzen in starker Kalilauge zersetzbar in Ammoniak und eine neue, in Wasser sehr lösliche, nicht näher untersuchte Säure. Die Asparaginsäure verliert bei 120° nichts an ihrem Gewicht.

Die Asparaginsäure entsteht, indem sich von den Elementen des kristallisirten Asparagins die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak trennen.

Asparagin. Ammoniak. Asparaginsäure.



Asparaginsäure Salze. Die Asparaginsäure enthält 2 At. Wasser (13,48 p. c.), welche in den Salzen ganz oder zur Hälfte ersetzt sind durch ihre Aequivalente von Metalloxid. Die bis jetzt dargestellten Salze sind meistens in Wasser löslich. Das Silbersalz ist ein weißes kristallinisches Pulver, seine Formel ist $C_8 N_2 H_{10} O_6 + 2AgO$.

Organische Basen.

Unter organischen Salzbasen begreift man im engeren Sinne eine Klasse von zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körpern, welche die Eigenschaften der basischen Metalloxide besitzen, die sich also mit Säuren zu Salzen zu verbinden vermögen. Sie unterscheiden sich wesentlich von den stickstofffreien Basen, dem Aethyl und Methyl, insofern in ihren Salzverbindungen, durch wechselseitige Zersetzung mit andern Salzen, die Säuren vertreten werden können durch andere Säuren; sie sind in diesem Verhalten am ähnlichsten den Ammoniaksalzen.

Die größere Anzahl der organischen Basen findet sich fertig gebildet in Pflanzentheilen und Pflanzensäften, sie heißen *vegetabilische* oder *Pflanzenbasen*, andere können künstlich in gewissen Zersetzungsprocessen erzeugt werden. Diejenigen unter den organischen Basen, welche in ihrer wässrigen oder weingeistigen Lösung geröthetes Lackmus wieder in Blau zurückführen oder Curcumapapier braun färben, heißen auch *organische Alkalien*, *Alkaloide*.

Die erste in der Natur vorkommende organische Basis wurde von *Sertürner* (1804) entdeckt; das allgemeine Verfahren zur Darstellung der organischen Basen richtet sich nach dem Zustande und den Eigenschaften, die sie besitzen. Die in Wasser unlöslichen erhält man aus den Pflanzenstoffen, in denen sie vorkommen, durch Ausziehung mit einer verdünnten Säure, welche damit ein lösliches Salz bildet. Im Kleinen werden die Pflanzenstoffe mit Salzsäure- oder Schwefelsäure-haltigem Wasser wiederholt ausgekocht, bis der letzte Auszug keine nachweisbare Spuren von organischen Basen mehr enthält; im Großen geschieht das Ausziehen durch die sog. Deplacirungsmethode, in welcher die gröblich gepulverten Stoffe, in mehr hohe als weite Gefäße gefüllt, anfänglich mit verdünnten Mineralsäuren, zuletzt mit reinem Wasser bis zum Verschwinden aller sauren Reaction ausgelaugt werden. Der zweite, dritte und die folgenden Aufgüsse werden zum Ausziehen von frischen Stoffen benutzt, in der Art also, daß man stets nur sehr concentrirte Auszüge zur weiteren Bearbeitung verwendet. Der saure Auszug wird entweder geradezu, oder nach vorhergegangener Concentration durch Abdampfen, mit einem löslichen Alkali, mit Ammoniak, Kalkhydrat, kohlensaurem Natron schwach übersättigt, wo dann die Pflanzenbase, wiewohl meistens gefärbt und unrein, niederfällt. Die weitere Reinigung geschieht, wenn sie in Alkohol in der Kälte und Wärme ungleich löslich ist, durch Kristallisation aus Alkohol, oder man sättigt sie genau mit einer Säure, mit der sie ein lösliches leichtkristallisirbares Salz bildet, behandelt diese Auflösung mit kalkfreier Thierkohle, reinigt das Salz durch weitere Kristallisationen aus Wasser, und schlägt zuletzt aus dem reinen Salze die Basis mit einem Alkali nieder.

Manche organische Basen sind in Wasser löslich, flüchtig und destillirbar; diese erhält man, wie das *Coniin*, *Nicotin*, am besten auf die Weise, daß man den Samen, das Kraut oder den Pflanzentheil, worin sie vorkommen, mit einer verdünnten Mineralsäure auskocht, die erhaltene Auflösung zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, mit einer starken Kalilauge vermischt und der Destillation unterwirft. Man erhält in diesem Fall ein Destillat, welches die flüchtige Basis und zu gleicher Zeit eine reichliche Menge Ammoniak enthält. Man sättigt das Destillat mit ver-

dünnter Oxalsäure oder Schwefelsäure, dampft es zur Trockne ab und digerirt es in der Kälte mit Alkohol, wo oxalsaures und schwefelsaures Ammoniak zurückbleiben, während sich das oxalsäure oder schwefelsäure Salz der organischen Basis auflöst. Aus der weingeistigen Auflösung desselben entfernt man den Weingeist durch Verdampfen, bringt den Rückstand in ein verschließbares Glas, setzt ihm sein halbes Volum einer starken Kalilauge und sodann sein gleiches Volum Aether zu, und sucht das Ganze durch anhaltendes Schütteln aufs innigste zu mengen. Das Kali scheidet die organische Basis ab, welche von dem Aether aufgenommen wird; es entstehen zwei Schichten, von denen die obere eine etwas ammoniakhaltige Auflösung der Basis in Aether ist; in einer Retorte abdestillirt entweicht das Ammoniak mit den Aetherdämpfen und es bleibt die Basis zurück, welche bei fortgesetztem Erhitzen im Wasserbade in reinem Zustande überdestillirt.

Auf eine ähnliche Weise erhält man die in Wasser und Aether löslichen organischen Basen, indem der saure Auszug abgedampft und die concentrirte Auflösung mit Aetzkalilauge und mit Aether digerirt wird, wo man eine ätherische Auflösung der Basis erhält, die beim Verdampfen des Aethers die Basis hinterläßt.

Was die alkalischen Eigenschaften der organischen Basen betrifft, so scheint der Stickstoff einen hauptsächlichlichen Antheil daran zu haben. Die meisten organischen Basen enthalten Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; in keiner einzigen fehlt der Stickstoff; in manchen ist kein Sauerstoff enthalten, und in denen, in welchen Sauerstoff einen Bestandtheil ausmacht, scheint er in keiner Beziehung zu ihrer Fähigkeit zu stehen, mit den Säuren Salze zu bilden. In geradem Gegensatz mit dem Verhalten der basischen Metalloxyde nimmt nemlich mit ihrem Sauerstoffgehalte die Säuremenge, die sie zu ihrer Sättigung bedürfen, nicht zu; die sauerstofffreien organischen Basen bedürfen bei gleichen Gewichten mehr Säure, um neutrale Salze zu bilden, als die sauerstoffhaltigen, und diese um so *weniger Säure, je mehr Sauerstoff sie enthalten.*

Die meisten bis jetzt untersuchten Basen enthalten in einem Atom (in derjenigen Menge, die man bedarf, um 1 Aeq. irgend einer Säure zu neutralisiren) 1 Aeq. Stickstoff, einige enthalten 2 und mehr Aequivalente von diesem Elemente.

Die vom Kristallwasser befreiten organischen Basen vereinigen sich direct und ohne etwas abzugeben mit wasserfreien Wasserstoffsäuren.

Zu Sauerstoffsäuren verhalten sie sich wie Ammoniak, indem sie sich nur mit den Hydraten dieser Säuren vereinigen, deren Hydratwasser, als wesentlicher Bestandtheil des Salzes, ohne Zersetzung nicht abgeschieden werden kann. Wie das Ammoniak bilden ihre salzsauren Salze Doppelverbindungen mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid. Von den Ammoniaksalzen abweichend ist der Kristallwassergehalt ihrer salzsauren Salze.

Die Salze von Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Codein, Coniin, Delphinin, Emetin, Morphin, Narcotin, Strychnin und Veratrin werden von Gallusinfusion weiß gefällt, der Niederschlag ist ein gerbsaures Salz, was durch Sauerstoffaufnahme an der Luft in ein lösliches gallussaures Salz übergeht.

Durch Chlor erleiden die organischen Basen, so wie ihre Salze, bei Gegenwart von Wasser eine Veränderung, es entsteht Salzsäure, die sich mit der freien Basis zu einem löslichen Salze vereinigt, was durch Chlor eine weitere Zersetzung erfährt. Eine Auflösung eines Brucinsalzes wird beim Einleiten von Chlorgas gelb, brandgelb, hochroth, blutroth, zuletzt wird sie wieder gelb. Chlorgas bringt in Strychninsalzen einen weißen Niederschlag hervor, welcher so lange zunimmt, bis kein Strychnin mehr in Auflösung vorhanden ist; bei Einmischung von Brucin ist der Niederschlag gelb oder roth gefärbt; der Strychnin-Niederschlag enthält Chlor und Stickstoff. Da derselbe noch in Flüssigkeiten entsteht, die nur $\frac{1}{1000}$ Strychnin enthalten, so läßt sich das Chlor als Erkennungsmittel des

Strychnins benutzen. Es ist kürzlich von *Fufs* behauptet worden, daß das *Bruzin* eine Verbindung sey von Strychnin mit einem Harze, was sein Verhalten gegen Chlor nicht sehr wahrscheinlich macht. *Chinin-* und *Cinchoninsalze* werden durch Chlor gelb, rosenroth, violetroth; es schlägt sich ein rother harzähnlicher Körper nieder, welcher an der Luft braun, hart und pulverisirbar wird. Morphinsalze werden unter denselben Umständen orange, später blutroth, zuletzt unter Fällung einer gelben Materie gelb; *Narcotin* wird fleischroth, dunkelroth, zuletzt schlägt sich ein brauner, beim Waschen grau werdender Körper nieder. (*Pelletier.*) Eine Auflösung von schwefelsaurem *Chinin*, die man mit Chlor gesättigt hat, nimmt bei Uebersättigung mit Ammoniak eine grasgrüne Farbe an, und es schlägt sich ein körniges chlorfreies (?) Pulver von derselben Farbe nieder. Die rückbleibende Flüssigkeit wird an der Luft braun, und liefert abgedampft einen Rückstand, der sich in Alkohol mit rother Farbe löst. (*Brandes & Leber.*)

Löst man 2 Th. *Strychnin* mit 1 Th. Iod in heissem Alkohol auf und läßt erkalten, so bilden sich gelbe glänzende, dem Musivgold ähnliche Krystalschuppen, und aus der rückständigen Flüssigkeit kristallisirt iodwasserstoffsäures *Strychnin*. Aus einer Auflösung von *Bruzin* in Alkohol erhält man mit Iodtinktur einen braun orangefarbenen Niederschlag; bei Ueberschufs von Iod ist derselbe braun, harzartig. *Chinin* und *Cinchonin* liefern, auf dieselbe Weise behandelt, klare braune Flüssigkeiten, die beim Verdampfen safrangelbe Blättchen einer Iodverbindung, zuletzt iodwasserstoffsäures Salz absetzen.

Die ebenerwähnten Niederschläge sind Iodverbindungen, sie werden durch Säuren beim Erwärmen unter Freiwerden von Iod zersetzt, die Säure enthält die unveränderte Basis in Auflösung. Mit Kali und Natron in Berührung entsteht Iodkalium, mit salpetersaurem Silberoxid gelbes Iodsilber und das salpetersaure Salz dieser Basen. Wo der Sauerstoff des Silberoxids oder des Kaliums hinkommt, wenn sie in diesen Zersetzungen in Iodkalium oder Iodsilber übergehen, ist nicht ermittelt. Es ist ferner nicht entschieden, ob diese Iodverbindungen, welche von *Pelletier* zuerst dargestellt wurden, mit einer Reihe von andern identisch sind, die von *Bouchardat* als Verbindungen von Iod mit iodwasserstoffsäuren Salzen beschrieben worden sind; sie werden nach ihm dargestellt durch Fällung eines Salzes einer organischen Basis mit einer mit Iod gesättigten Auflösung von Iodkalium. Es entstehen in diesem Fall gefärbte, in Wasser unlösliche, in Alkohol zum Theil lösliche und kristallisirbare Niederschläge, die mit Eisen und Zink in Berührung sich entfärben und damit Doppelverbindungen von Iod-Eisen oder -Zink und dem iodwasserstoffsäuren Salz der Basis bilden. Alkalien sollen sich mit diesen Verbindungen zerlegen in Iodkalium, in eine Portion unveränderter Basis, und in eine zweite Portion, die den Sauerstoff des in Iodkalium übergegangenen Kaliums enthält; die letztere soll hierdurch in eine neue salzfähige Basis verwandelt werden.

Aus dem Verhalten dieser Basen zu Iod erklärt sich die Eigenschaft der Iodsäure, in den iodwasserstoffsäuren Salzen der organischen Basen unter Freiwerden von Iod gefärbte Niederschläge hervorzubringen.

Das *Morphin* weicht in seinem Verhalten zu Iod von den andern Basen ab, es entsteht iodwasserstoffsäures *Morphin* und ein brauner Körper, der kein *Morphin* mehr enthält.

Die Wirkung der Säuren auf die organischen Basen, insofern sie dadurch veränßert werden, ist nur einer Färbung nach bekannt, welche das *Bruzin* und seine Salze durch Salpetersäure, *Morphin* durch diese Säure und Iodsäure erfahren. Das *Bruzin* wird durch Salpetersäure blutroth gefärbt (woran der Gehalt in brucinhaltigem Strychnin erkannt wird), *Morphin* wird rosenroth. Anhaltend mit überschüssiger Salpetersäure gekocht werden sie zerstört, die rückständige Flüssigkeit ist meistens gefärbt und enthält kein Ammoniak.

Was die Wirkung der Alkalien auf organische Basen betrifft, so weiß man davon äußerst wenig; manche sind in Alkalien löslich (Chinin in warmem Ammoniak, Morphin in kaustischen fixen Alkalien), alle werden beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Verändernde Einwirkungen von Salzen auf organische Basen kennt man nur einer Färbung nach, welche Morphin und seine Salze mit Eisenchlorid und Goldchlorid zeigt, sie nehmen damit in Berührung eine dunkelblaue, leicht verschwindende Farbe an.

Uebersicht der Zusammensetzung der organischen Salzbasen.

a) Sauerstofffreie, flüchtige Basen.

1) Anilin.		2) Nicotin. (in d. Platinverb.)		3) Coniin (?).	
<i>Fritzsche.</i>		<i>Ortigosa.</i>		<i>J. L.</i>	
	berechn.		berechn.		gefunden.
Kohlenstoff	77,63		73,26		66,91
Wasserstoff	7,40		9,65		12,00
Stickstoff	14,97		17,09		12,81
	100,00		100,00	Sauerstoff	8,28
Formel: $C_{12}H_{14}N_2$.		Formel: $C_{10}H_{16}N_2$.			100,00
Atomgew. ber. 1181,6.		Atomgew. ber. 1035,4.		Formel: $C_{12}H_{28}N_2O?$	
		— gef. 1042,5.		Atomgew. 1369 (?).	

b) Aus dem ätherischen Senföl entstehende Basen.

4) Thiosinamin.		5) Sinamin.		6) Sinapolin.	
<i>Varrentrapp u. Will.</i>		<i>Varrentrapp u. Will.</i>		<i>Varrentrapp u. Will.</i>	
Kohlenstoff	41,66		58,77		60,32
Wasserstoff	6,81		7,20		8,42
Stickstoff	24,12		34,03		19,96
Sauerstoff	0,00		0,00		11,30
Schwefel	27,41		0,00		0,00
	100,00		100,00		100,00
Formel: $C_8H_{16}N_4S_2$.		Formel: $C_4H_6N_2$.		Formel: $C_{14}H_{24}N_4O_2$.	
Atomgew. ber. 1467,7.		Atomgew. ?		Atomgew. ber. 1773,9.	
— gef. 1496,7.				— gef. 1784.	

c) In den Chinarinden enthaltene Basen.

7) Chinin.		8) Cinchonin.		9) Aricin ?	
<i>J. L.</i>		<i>J. L.</i>		<i>Pelletier.</i>	
	berechn.		berechn.		
Kohlenstoff	74,37		78,18		71,0
Wasserstoff	7,30		7,66		7,0
Stickstoff	8,60		9,05		8,0
Sauerstoff	9,75		5,10		14,0
	100,00		100,00		100,0
Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_2$.		Formel: $C_{20}H_{24}N_2O$.		Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_3?$	
Atomgew. ber. 2055,53.		Atomgew. ber. 1955,5.		Atomgew. ber. 2155.	
— gef. 2062.		— gef. 2005,1.			

d) In den Papaveraceen vorkommende Basen.

10) Morphin.

	berechn.
Kohlenstoff	72,28
Wasserstoff	6,74
Stickstoff	4,80
Sauerstoff	16,18
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{33}H_{40}N_2O_6$.
Atgew. ber.	3602.
— gef.	3700.

11) Codein.

	berechn.
Kohlenstoff	74,27
Wasserstoff	6,93
Stickstoff	4,92
Sauerstoff	13,88
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{33}H_{40}N_2O_5$.
Atgew. ber.	3702.

12) Narcotin.

	berechn. I.	berechn. II.
Kohlenstoff	65,27	64,99
Wasserstoff	5,32	5,30
Stickstoff	3,78	3,11
Sauerstoff	25,63	26,16
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{40}H_{40}N_2O_{12}$.	$C_{48}H_{48}N_2O_{11}$.
Atgew. ber.	4684.	5645.

13) Thebain.

Kane.

	berechn.	gefund.
Kohlenstoff	74,57	74,41
Wasserstoff	6,83	6,78
Stickstoff	6,89	6,94
Sauerstoff	11,71	11,87
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{21}H_{28}N_2O_5$?	
Atgew. ber.	2562,6.	
— gef.	2623 — 2745.	

14) Pseudomorphin.

Pelletier.

	gefund.
Kohlenstoff	52,74
Wasserstoff	5,81
Stickstoff	4,08
Sauerstoff	37,37
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{27}H_{36}N_2O_{14}$?
Atgew. ber.	4090.

15) Narcein.

Courbe.

Pelletier.

	gefund.	gefund.
Kohlenstoff	57,02	54,73
Wasserstoff	6,64	6,52
Stickstoff	4,76	4,33
Sauerstoff	31,58	34,42
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{23}H_{40}N_2O_{12}$?	$C_{32}H_{48}N_2O_{16}$?
Atgew. ber.	4016,3.	4821,9.
— gef.		

16) Chelidonin.

Will.

	berechn.
Kohlenstoff	68,90
Wasserstoff	5,62
Stickstoff	11,97
Sauerstoff	13,51
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{40}H_{40}N_6O_6$.
Atgew. ber.	4438,1.
— gef.	4484,9.

e) In den Solanaceen, Strychnaceen u. s. w. vorkommende Basen.

17) Atropin.

J. L.

	gefund.
Kohlenstoff	70,98
Wasserstoff	7,83
Stickstoff	4,83
Sauerstoff	16,36
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{34}H_{56}N_2O_6$?
Atgew. ber.	3662,9.

18) Solanin.

Blanchet.

	gefund.
Kohlenstoff	62,11
Wasserstoff	8,92
Stickstoff	1,64
Sauerstoff	27,33
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{84}H_{136}N_2O_{23}$?
Atgew. ber.	10308,6.
— gef.	10763.

19) Jervin.

Will.

	berechn.
Kohlenstoff	76,41
Wasserstoff	9,36
Stickstoff	5,89
Sauerstoff	8,34
	<hr/> 100,00
Formel:	$C_{60}H_{90}N_4O_4$.
Atgew. ber.	6001,7.
— gef.	6014.

20) Brucin.

	berechn.
Kohlenstoff	71,11
Wasserstoff	6,60
Stickstoff	7,49
Sauerstoff	14,80
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{44}H_{50}N_4O_7$.

Atgew. ber. 4729,1.

— gef. 4860,0.

21) Strychnin.

	berechn.
Kohlenstoff	76,36
Wasserstoff	6,51
Stickstoff	8,04
Sauerstoff	9,09
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{44}H_{46}N_4O_4$.

Atgew. ber. 4404,25.

— gef. 4404,1.

22) Sabadillin.

	Couerbe. gefunden.
Kohlenstoff	64,18
Wasserstoff	6,88
Stickstoff	7,95
Sauerstoff	20,99
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{20}H_{25}N_2O_5?$

Atgew. ber. 3368,3.

— gef. 2637,6.

23) Veratrin.

Couerbe, Dum. u. Pellet.

	gefunden.	gefunden.
Kohlenstoff	71,48	66,75
Wasserstoff	7,67	8,54
Stickstoff	5,43	5,04
Sauerstoff	16,42	19,67
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Form. Couerbe: $C_{54}H_{43}N_2O_6?$

Atgew. ber. 3644,4.

— gef. 3418,1.

24) Delphinin.

Couerbe.

	gefunden.
Kohlenstoff	76,69
Wasserstoff	8,89
Stickstoff	5,93
Sauerstoff	7,49
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{27}H_{32}N_2O_2?$

Atgew. ber. 2677,9.

— gef. 2627,8.

25) Staphisain.

Couerbe.

	gefunden.
Kohlenstoff	73,57
Wasserstoff	8,71
Stickstoff	5,78
Sauerstoff	11,94
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{15}H_{23}N O?$

26) Menisperm. in.

Pellet. u. Couerbe.

	gefunden.
Kohlenstoff	71,89
Wasserstoff	8,01
Stickstoff	9,57
Sauerstoff	10,53
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{18}H_{24}N_2O_2?$

Atgew. ber. 1902,6.

27) Emetin.

Pelletier.

	gefunden.
Kohlenstoff	64,57
Wasserstoff	7,77
Stickstoff	4,30
Sauerstoff	22,96
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{57}H_{64}N_2O_{10}?$

ber. 1369.

28) Corydalin.

Fr. Döbereiner.

	gefunden.
Kohlenstoff	63,05
Wasserstoff	6,83
Stickstoff	4,32
Sauerstoff	25,80
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{54}H_{44}N_2O_{10} \frac{1}{2}?$

29) Berberin.

Buchner, V. u. S.

	berechn.
Kohlenstoff	61,16
Wasserstoff	5,44
Stickstoff	4,29
Sauerstoff	29,11
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{55}H_{56}N_2O_{12}$.

Atgew. ber. 4124,1.

— gef. 4135,8.

30) Piperin.

berechn.

Kohlenstoff	71,94
Wasserstoff	6,56
Stickstoff	4,90
Sauerstoff	16,70
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{34}H_{58}N_2O_6$.

Atgew. ber. 3613.

— gef. 3490.

31) Harmalin.

Varrentrapp u. Will.

	berechn.
Kohlenstoff	74,80
Wasserstoff	6,64
Stickstoff	14,48
Sauerstoff	4,08
	<hr/> 100,00

Formel: $C_{24}H_{26}N_4O$.

Atgew. ber. 2450,7.

— gef. 2454.

32) Caffein.

Pfaff u. J. L.

	berechn.
Kohlenstoff	49,79
Wasserstoff	5,08
Stickstoff	28,78
Sauerstoff	16,12
	<hr/> 100,00

Formel: $C_8H_{10}N_4O_2$.

Atgew. ber. 1227,9.

33) Theobromin.

Woskresensky.

	berechn.	gefunden.
Kohlenstoff	46,43	46,97
Wasserstoff	4,21	4,61
Stickstoff	35,85	35,38
Sauerstoff	13,51	13,04
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Formel: $C_7H_{10}N_6O_2$.

Atgew. ber. 1543,8?

Aus der Betrachtung der Formeln des *Chinins* und *Cinchonins* ergibt sich, dafs beide nur durch das Gewicht von einem Atom Sauerstoff von einander verschieden sind, in der Art, dafs man beide als Oxide eines und desselben Radikals betrachten könnte. Eine ähnliche Beziehung zeigt sich zwischen dem *Codein* und *Morphin*, und ihr Vorkommen in einerlei Pflanzen, ihre wechselnde Menge giebt der Vermuthung Raum, dafs diese chemische Beziehung nicht zufällig ist, und dafs eine dieser Basen durch Aufnehmen oder Abgeben von Sauerstoff in die andere übergehen kann. Versuche, diese Verwandlung künstlich zu bewirken, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt, woraus sich natürlich nicht folgern läfst, dafs sie unmöglich ist. Nach dem von *Varrentrapp* und *Will* erhaltenen Atomgewicht des *Brucins* enthält es die Elemente von 2 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff mehr als das *Strychnin*.

Man hat die Vermuthung ausgesprochen, dafs der Stickstoff in diesen Basen in der Form von Ammoniak oder in der Form von Amid enthalten und dafs die basischen Eigenschaften hiervon abhängig seyn könnten. In dem Harnstoff hat man in der That eine Amidverbindung von basischen Eigenschaften, allein seine Constitution als Amid ist nur eine Vorstellung, für welche man keinen Beweis hat. Soviel ist gewifs, wenn Ammoniak fertig gebildet in diesen Körpern enthalten wäre, so müste man ein Ammoniak Salz bei ihrer Zerstörung durch Salpetersäure, oder beim Schmelzen mit Kalihydrat eine dem Amid entsprechende Sauerstoffverbindung erhalten; beides ist nicht der Fall.

Berzelius hat für die organischen Basen zur Bezeichnung ihres elektropositiven Charakters den oder die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen mit dem darüber angebrachten Zeichen der positiven Elektricität vorgeschlagen, was in dem Folgenden beibehalten wird. $\overset{+}{\text{Ch}}$ bezeichnet 1 At. Chinin; $\overset{+}{\text{C}}$ = 1 At. Cinchonin etc. etc.

Unter den organischen Basen sind Anilin, Coniin, Nicotin ölarartig, flüchtig, die andern größtentheils kristallisirbar, farblos, geruchlos, luftbeständig; an sich gewöhnlich geschmacklos, besitzen sie in ihren Auflösungen oder in der Form von löslichen Salzen meistens einen sehr bitteren oder bitterscharfen Geschmack; sie gehören in gewissen Dosen zu den kräftigsten Heilmitteln.

Die salzsauren Salze aller bis jetzt bekannten organischen Basen geben, wie oben erwähnt, mit Platinchlorid Doppelverbindungen, welche kein Wasser enthalten; gewöhnlich sind diese unlöslich und besitzen die Form von kristallinischen gelben Niederschlägen; manche davon, wie die des Morphins und Nicotins, sind schwer löslich, andere, wie das Coniin-Platindoppelsalz, leicht löslich in Wasser. Der Schwierigkeit wegen, die Salze der organischen Basen in einer für die Ausmittlung ihres Atomgewichts geeigneten Form zu erhalten, werden diese Platindoppelsalze gewöhnlich zu dieser Bestimmung benutzt, und als Grundlage zur Berechnung wird diejenige Menge organischer Basis als ein Atom angenommen, die sich in diesen Platindoppelsalzen verbunden findet mit 1 At. Platin. Aus der nach dem Glühen rückbleibenden Menge Platin wird das Atomgewicht des Salzes berechnet, aus dem man, nach Abzug von 1 At. Platinchlorid, das Atomgewicht des wasserfreien neutralen salzsauren Salzes übrig behält.

Eine weingeistige Auflösung von Picrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure) fällt die weingeistigen Auflösungen von Chinin, Cinchonin, Oxycanthin reichlich hellgelb, Brucin dunkelgelb, Strychnin heller gelb wie Brucin; Morphin, Narcotin, Veratrin, Solanin, Coniin, Emetin werden nicht davon gefällt; Codein giebt damit einen schwachen Niederschlag. Der Chinin- und Cinchoninniederschlag ist in Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich; der Brucin- und Strychninniederschlag löst sich leicht in Salpetersäure, der erstere mit blutrother Farbe. (*Kemp.*)

a) *Flüchtige, ölartige organische Basen.**Anilin.*

Symb. $\overset{+}{A}$. Formel und Zusammensetzung s. S. 562.

Kristallin von *Unverdorben*. Als Zersetzungsprodukt der Anthranilsäure und der anthranilsauren Salze entdeckt von *Fritzsche*.

Bei seiner Darstellung trennen sich von den Bestandtheilen der kristallisirten Anthranilsäure (s. S. 547) die Elemente von 2 At. Kohlensäure, $C_{14}H_{12}N_2O_4 - 2CO_2 = C_{12}H_{12}N_2 = 1$ Atom Anilin. Gewöhnlich destillirt bei seiner Darstellung etwas Anthranilsäure mit über, von der man es durch Rectification über etwas Kalihydrat in einem Strome kohlen-saurem Gas befreit.

Das Anilin stellt eine ölartige, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar von starkem unangenehm aromatischen Geruch; mit Aether und Alkohol ist es in allen Verhältnissen mischbar; in Wasser nur wenig löslich nimmt es beim Contact damit eine gewisse Menge auf, welche bei Destillation mit dem ersten Drittel des Destillats übergeht; an der Luft wird es gelb, dann braun und in einen harzähnlichen Körper verwandelt. Es löst in der Hitze Schwefel auf, der in der Kälte wieder auskristallirt; es verbindet sich mit Iod unter Erhitzung.

Mit Salpetersäure im Ueberschuss erwärmt löst es sich mit blauer oder grüner Farbe. In den Anilinsalzen bringt wässrige Chromsäure einen tief schwarzblauen chromoxidhaltigen Niederschlag hervor.

Chlorwasserstoffsäures Anilin, $\overset{+}{A}, Cl_2H_2$, ist leichtlöslich, kristallisirbar. *Oxalsäures Anilin*, $\overset{+}{A}, \overset{-}{O}$, aq; in Wasser löslich und daraus in schönen, mehrere Linien langen Nadeln kristallisirbar; es enthält 67,64 p. c. Anilin.

Nicotin.

Symb. $\overset{+}{Ni}$. Entdeckt von *Reimann* und *Posselt*. (Formel und Zusammensetzung s. S. 562.)

§. 213. Die ätherische Auflösung des Nicotins, welche man nach S. 560 erhalten hat, wird in einer Retorte der Destillation unterworfen, der Rückstand in der Retorte nach Entfernung des Aethers in eine kleinere Retorte gebracht und im Wasserbade destillirt; es geht im Anfange ein etwas wasser- und alkoholhaltiges, in der Mitte vollkommen farbloses, zuletzt etwas gelblich gefärbtes Nicotin über. Es ist zweckmäfsig, während der Destillation einen schwachen Strom kohlen-saures Gas durch die Retorte zu leiten, theils um die Destillation zu beschleunigen, theils um den zersetzenden Einfluss der Luft abzuschließen.

Man kann auch trockene Tabaksblätter mit $\frac{1}{2}$ Aetzkali und der nöthigen Menge Wasser destilliren, den Rückstand noch 2mal oder überhaupt so lange mit Zusatz von Wasser wieder destilliren, bis er nicht mehr scharf schmeckt. Die Destillate sättigt man mit Schwefelsäure, verdampft bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne; zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, destillirt den Weingeist ab, versetzt den Rückstand mit wässrigem Kali und destillirt, so lange eine fast farblose Flüssigkeit übergeht. Diese wird wieder-

holt mit Aether geschüttelt, bis sie nicht mehr scharf schmeckt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium geschüttelt, bis dieses nicht mehr feucht wird, und der Aether in gelinder Wärme abdestillirt. Das rückständige bräunliche Nicotin wird vorsichtig im salzsauren Kalkbad rectificirt. (*Reimann und Possell.*)

§. 214. Reines Nicotin stellt eine farblose, klare, öartige Flüssigkeit dar, von schwachem (bei Ammoniakgehalt sehr starkem) Geruch nach Tabak; es siedet bei 246° unter Zersetzung, destillirt in niedrigeren Temperaturen langsam und ohne Rückstand über; sein spec. Gew. ist 1,018 (*O. Henry und Boutron-Charlard*). Es stellt die gerötheten Pflanzenfarben wieder her und bräunt vorübergehend Curcumapapier. Es ist leicht entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend; mischt sich mit Wasser und wird aus dieser Auflösung, wenn sie mit Kalihydrat gesättigt wird, öartig wieder abgeschieden. Aether entzieht der wässerigen Auflösung alles Nicotin; es ist mischbar in jedem Verhältniß mit Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen. Beim Contact mit trockenem Kalihydrat wird es zersetzt.

An der Luft bräunt sich das Nicotin unter Bildung einer harzigen Substanz. Salpetersäure, Iod und Chlor zersetzen das Nicotin.

Das Nicotin ist äußerst giftig ($\frac{1}{4}$ Tropfen tödtet ein Kaninchen, 1 Tropfen einen Hund). Wirkt nicht erweiternd auf die Pupille (bei einer Katze brachte $\frac{1}{10}$ Gran Nicotin ins Auge gestrichen heftige Convulsionen mit Schäumen vor dem Munde, beschleunigtes röchelndes Athmen, raschen Herzschlag und Lähmung der hintern Extremitäten hervor, Zufälle, die nach einer Stunde verschwinden).

Das Nicotin verbindet sich mit Säuren und neutralisirt sie vollständig. Alle diese Verbindungen sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwierig kristallisirbar.

Das mit Salzsäure schwach übersättigte Nicotin giebt, in nicht zu concentrirter Lösung mit Platinchlorid vermischt, keinen Niederschlag; wenn diese Mischung aber sich selbst überlassen wird, so bilden sich nach einigen Stunden darin rothgelbe, schwerlösliche, sehr regelmäßige glänzende Nadeln einer dem Platinsalmiak entsprechenden Doppelverbindung, welche nach der Untersuchung von *Ortigosa* nach der Formel $C_{10}H_{16}N_2, Cl_2H_2 + PtCl_4$ zusammengesetzt ist. War das Nicotin ammoniakhaltig, so entsteht unter diesen Umständen sogleich Platinsalmiak; filtrirt man in diesem Fall die Flüssigkeit rasch von dem Niederschlag ab und läßt sie ruhig stehen, so erhält man nach einiger Zeit das Nicotin-Platinsalz.

Mit Quecksilberchlorid bildet das Nicotin in seiner wässerigen Lösung einen weissen, schwach kristallinischen Niederschlag; nach *Ortigosa* ist er nach der Formel $C_{10}H_{16}N_2, Cl_2Hg$ zusammengesetzt.

Durch Digestion des öartigen Nicotins mit Kalihydrat bilden sich zwei Schichten, von denen die obere eine reichliche Menge Kali gelöst enthält; wird sie der Destillation unterworfen, so geht ein öartiger Körper von angenehmem Geruch über, der, mit Salzsäure und Platinchlorid gemischt, keine Kristalle von Nicotinplatinsalz liefert. Bei gelindem Abdampfen liefert diese Mischung eine reichliche Kristallisation von gelblichen durchsichtigen Blättern, welche in Wasser leicht löslich sind und darin von Nicotin-Platinchlorid wesentlich abweichen.

Coniin (Coniinum).

Synonyme: Schierlingsstoff, Cicutin.

Das Coniin beobachtete zuerst *Gieseke* 1826. Es gelang ihm aber nicht, dasselbe rein abzuscheiden. *Geiger* stellte es 1831 zuerst rein dar. — Findet sich in allen Theilen des *Schierlings* (*Conium maculatum*).

§. 215. Man erhält das Coniin am reichlichsten aus den Früchten (sogenannten Samen) des Schierlings, indem diese zerquetscht, mit dem 4—6fachen Gewicht Wasser in einen Destillirapparat gegeben, $\frac{1}{4}$ der angewendeten Menge Früchte Aetzkalklauge oder ein Gemenge von $\frac{1}{6}$ Pottasche und $\frac{1}{2}$ Kalkhydrat zugesetzt, und nach gehörigem Umrühren so lange destillirt wird, als noch ein stark riechendes alkalisches Wasser übergeht; dieses sättigt man mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft in gelinder Wärme bis zur Syrupdicke, behandelt den Rückstand wiederholt mit Aether-Weingeist, aus 1 Theil Aether und 2 Theilen 90procentigem Alkohol bestehend, so lange dieser noch etwas aufnimmt, zieht den Aetherweingeist ab und erhitzt den Rückstand mit Zusatz von etwas Wasser so lange in einer offenen Schale über dem Wasserbad gelinde, als noch Alkoholdämpfe entweichen. Dann versetzt man die Flüssigkeit in einer Retorte mit etwa der Hälfte Aetzkalklauge, so dass sie stark alkalisch reagirt, und destillirt etwas rasch im salzsauren Kalkbade in eine kaltgehaltene Vorlage bis zur Trockne. Das Coniin trennt man von der wässrigen Flüssigkeit, gießt diese in die Retorte zurück und wiederholt die Operation etwa mit neuem Zusatz von etwas Aetzkali, so lange noch ölartiges Coniin übergeht. Auf ähnliche Art verfährt man mit *kurz vor dem Blühen gesammeltem, schon in Stengel geschossenen, frischem Schierlingkraut*. Zum medicinischen Gebrauch ist das so erhaltene Coniin hinreichend rein. Um es völlig zu reinigen, bringt man es mit zerkleinertem Chlorcalcium in Berührung, so lange als dieses noch Wasser anzieht, gießt es davon ab, und destillirt es in trockenem Apparaten bei etwas raschem Feuer, unter Luftausschluss, in eine kaltgehaltene Vorlage. Den etwaigen Ammoniakgehalt entfernt man, indem man es in einer Schale unter eine Luftpumpe neben Vitriolöl stellt und auspumpt, es wallt auf und Ammoniak entweicht in großen Blasen, so wie das Blasenbilden aufhört, entfernt man es und verwahrt es in hermetisch verschlossenen Gefäßen, am besten in zugeblasenen Glasröhren.

Nur frisches Schierlingkraut enthält das Coniin in unveränderten Zustande, beim Trocknen desselben verliert es seine giftigen Eigenschaften, dasselbe geschieht bei Darstellung des Extractes, wenn der Saft oder die Abkochung bei einer hohen Temperatur abgedampft werden. Der weingeistige Auszug der Samen enthält das Coniin in reichlicher Menge.

§. 216. Die *Eigenschaften* des Coniins sind: Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur tropfbare, farblosdurchsichtige, ölähnliche Flüssigkeit (ob es in starker Kälte erstarrt, ist bis jetzt

nicht untersucht), leichter als Wasser; das spec. Gewicht ist 0,89. Es riecht höchst durchdringend widerlich stechend, zum Theil dem Schierling ähnlich, doch auch abweichend, in der Nähe den Kopf sehr einnehmend und zu Thränen reizend, entfernt in geringer Menge mäuseähnlich; schmeckt höchst scharf widerlich, tabakähnlich; wirkt höchst energisch giftig, schon in sehr geringen Dosen ($\frac{1}{8}$ — 1 Gran) Starrkrampf erregend und leicht schnell tödtend! Die Wirkung ist jedoch bald vorübergehend, und wo nicht der Tod erfolgt, erholen sich die Thiere schnell wieder vollständig. Bewirkt, äußerlich in's Auge gebracht, keine Erweiterung der Pupille. Es reagirt im wasserhaltenden Zustande stark und bleibend alkalisch; das wasserleere reagirt nicht alkalisch; Zusatz von wenig Wasser bewirkt zugleich alkalische Reaction. Ist flüchtig, auf Papier gebracht macht es einen durchscheinenden Oelfleck, der bei gelindem Erwärmen vollständig verschwindet (bei sehr langsamem Verdunsten entsteht Bräunung); in verschlossenen Gefäßen destillirt es bei Luftausschluss vollständig ohne Zerlegung über; sein Siedepunkt liegt bei 170° C.; in Verbindung mit Wasser destillirt es viel leichter über. — Das Coniin erleidet leicht, mitunter sehr merkwürdige, Veränderungen, wobei es zum Theil sehr schöne und mannigfaltige Färbungen annimmt! Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft schnell braun und verwandelt sich nach und nach in eine dunkelbraune harzähnliche Masse (s. u.). Doch geht die vollständige Zerlegung nur sehr langsam vor sich. Bei der Destillation desselben für sich oder mit Wasser in luftvollen Gefäßen bräunt es sich ebenfalls und ein Theil wird zerlegt, jedoch um so weniger, je reiner es ist und je rascher und gleichförmiger die Destillation betrieben wird. Hierbei entwickelt sich immer Ammoniak. Unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es mit heller rufsender Flamme wie ein ätherisches Oel. Concentrirte Salpetersäure färbt Coniin schön blutroth, bei größerm Zusatz kommt die Mischung zum Kochen, es entwickelt sich salpetrige Säure, die Flüssigkeit färbt sich orange. Iod bildet mit Coniin sogleich dicke weisse Nebel, die Mischung erwärmt sich, wird blutroth, bei hinreichend Iod dunkelolivengrün und metallisch schimmernd, bei durchfallendem Licht schwarzroth, dick, extractartig, von widerlichem Geruch nach Iod und Coniin, Wasser nimmt nur einen Theil der Verbindung als farblose Flüssigkeit auf. Chlorgas bewirkt ebenfalls weisse Nebel, die Verbindung erhitzt sich, wird dunkelgrün, später braun, dick, extractartig, und verbreitet einen eigenthümlichen geistigen Geruch, in der Nähe auch den von Chlor, Wasser bildet damit eine trübweissliche, später braun werdende Lösung, Aetzkali entwickelt Coniingeruch unter Ablagerung einer braunen harzähnlichen bitteren Masse. Trockenens salzsaures Gas färbt Coniin zuerst purpurroth, zuletzt tief indigblau. Vitriolöl bildet damit unter Erhitzung eine purpurrothe Verbindung, die später ins Olivengrüne geht. — In Wasser ist Coniin schwierig löslich und zwar *löslicher in der Kälte wie in der Wärme*; 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 100 Theile Wasser, die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Sie schmeckt scharf und reagirt stark alkalisch. Unter Luftzutritt bräunt sich die wässerige Lösung und trübt sich nach und nach unter Ablagerung einer braunen harzähnlichen Masse. Coniin selbst löst ebenfalls Wasser und zwar bei *niederer Temperatur weit mehr als in der Wärme*. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es $\frac{1}{4}$ Wasser auf. Die Lösung trübt sich

schon bei der Wärme der Hand; durch Erkalten bis auf etwa -6° C. nimmt es mehr als sein gleiches Gewicht Wasser auf; die völlig klare Verbindung löst beim Erwärmen den größten Theil Wasser fahren! Iodtinktur bewirkt unter heftiger Reaction und scheinbarem Kochen, jedoch ohne Wärmeentwicklung, safrangelbe, schnell vorübergehende Trübung, die Flüssigkeit wird dann fast wasserhell, Gallustinktur trübt sie ebenfalls und es lagern sich später graue Flocken ab. — Mit Weingeist ist Coniin in jedem Verhältniß mischbar, die Verbindung ist weit löslicher in Wasser als reines Coniin, und ein Gemische von 1 Coniin und 4 Weingeist trübt sich nicht mit Wasser. Auch in Aether ist es leichtlöslich, 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 6 Theile; eben so ist es in ätherischen und fetten Oelen leichtlöslich. In wässerigen Alkalien ist es weniger löslich als in Wasser und diese bewirken keine weitere Veränderung als Wasser selbst unter Luftzutritt.

§. 217. Säuren neutralisirt Coniin vollständig. Die *Coniinsalze* erhält man durch unmittelbares Saturiren des Coniins mit verdünnten Säuren und Verdampfen der Lösung unter der Luftpumpe. Sie sind, so weit sie untersucht sind, nur schwierig, unter Luftausschluss, zum Theil kristallisirbar; im wasserleeren Zustande geruchlos, im wasserhaltenden verbreiten sie zum Theil schwachen Coniingeruch und schmecken höchst scharf widerlich, wirken giftig, doch nicht so energisch als reines Coniin (daher verdünnte Säuren, schnell angewendet, wohl als Gegenmittel gegen Vergiftung durch Coniin angewendet werden können). Alle sind sehr leicht löslich in Wasser, zerfließen zum Theil schnell an der Luft, ebenfalls leicht löslich in Alkohol und in der Regel auch in Aetherweingeist, aber unlöslich in reinem Aether. Die wässerige Lösung wird durch Iodtinktur (wie die wässerige Lösung des Coniins, s. o.) stark, aber schnell vorübergehend, safrangelb getrübt, durch Gallustinktur wird die Lösung flockig gefällt. Fixe Alkalien entwickeln aus den Coniinsalzen den durchdringenden betäubenden Coniingeruch. Durch Hitze werden sie zerstört. Die wässerige Lösung erleidet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftzutritt eine Veränderung, sie wird anfangs roth, dann violett, endlich dunkelgrün oder tief blau, Alkalien machen die Farben verschwinden, und entwickeln Coniingeruch. Beim Erwärmen und Verdampfen der wässerigen Lösungen unter Luftzutritt verdunkeln sie sich bald; es scheiden sich braune Flocken aus, gleichzeitig bildet sich ein Ammoniaksalz, und beim Zerlegen der Verbindung mittelst Alkalien scheidet sich neben Coniin und Ammoniak eine dunkelbraune, *bittere, geruchlose*, harzähnliche Masse aus (s. o.), die *keine giftige Eigenschaften* hat. (Dieselbe Substanz bildet sich auch beim Aussetzen des Coniins oder seiner wässerigen und geistigen Lösungen an die Luft; s. o.). Diese Substanz ist anfangs zähe, klebend, und trocknet nur langsam zu einer

festen Masse mit Firnisglanz aus. Sie ist schwerer als Wasser, nicht flüchtig; durch Hitze wird sie zerstört, wobei sich ammoniakhaltige Dämpfe entwickeln. In Wasser ist sie sehr wenig löslich, doch wird dieses beim Erhitzen damit gelblich, die Substanz selbst wird halbflüssig und schwimmt theils auf dem Wasser; die wässrige Lösung schmeckt bitter und reagirt schwach alkalisch. In Weingeist und Aetherweingeist ist sie leicht löslich, die Lösungen schmecken sehr bitter und reagiren alkalisch; reiner Aether greift sie sehr wenig an. In verdünnten wässrigen Säuren ist die Substanz leicht auflöslich; die dunkelbraunen Auflösungen schmecken auch sehr bitter, Alkalien schlagen sie unverändert daraus nieder. Salpetersäure wirkt aber verändernd darauf ein, es scheiden sich aus der verdünnten Lösung harzähnliche Flocken aus. In wässrigen Alkalien ist die Substanz unlöslich und sie wirken selbst beim anhaltenden Erhitzen nicht verändernd darauf. In dem Maafse als sich diese Substanz nebst Ammoniak bildet, verschwindet das Coniin. — Man kennt bis jetzt

Salpetersaures Coniin, unter Luftzutritt in gelinder Wärme verdampft, bildet eine bräunliche extractartige Masse, mit kristallinischen Körnchen und Nadeln untermengt; sehr leicht löslich in Wasser.

Salzsaures Coniin, unter der Luftpumpe durch langsames Zusammentreten wässriger salzsaurer Dämpfe mit Coniin erhalten, bildet grofse zusammenhängende, farblosdurchsichtige Blätter, die an der Luft sehr schnell zerfließen. Beim Verdampfen der Flüssigkeit an der Luft wird diese erst purpurroth, dann tief indigblau, und man erhält zuletzt braune blätterige Kristalle. (J. L.)

Weinsteinsaures Coniin trübte sich beim freiwilligen Verdampfen an der Luft, wurde grün, dann braun, und zeigte Spuren von körniger Kristallisation. In Wasser löste sich das Salz mit Trübung und Ablagerung brauner Flocken.

Essigsäures Coniin trocknete unter ähnlichen Verhältnissen zu einer braunen, firnisartigen Masse aus, die sich ebenfalls unter Trübung in Wasser löste.

Bis jetzt ist von Coniin nichts officinell. Es verdient jedoch als Arzneimittel eingeführt zu werden, da es bestimmt den wirksamen Bestandtheil des Schierlings ausmacht, und dieser, so wie alle bisherigen Präparate desselben, wegen der leichten Zerlegbarkeit des Coniins sehr unsichere Mittel sind. (Vergl. über Coniin Magaz. für Pharmac. Bd. 35. S. 72 u. 259; ferner Bd. 36. S. 159.)

b) Aus dem Senföl entstehende Basen.

Sinammin, Sinapolin und Thiosinammin. Formel und Zusammensetzung s. S. 562.

Aus dem Senföl geht eine Reihe basischer Körper hervor, deren schon bei Gelegenheit des Senföls gedacht worden ist und deren Verhalten hier vervollständigt werden soll. Neuere Versuche haben nemlich gezeigt, dafs das Senfölammoniak ebenfalls den Charakter einer Basis besitzt. *Varrentrapp* und *Will* nenne es deshalb *Thiosinammin* und den durch Entschwefelung daraus entstehenden Körper *Sinammin*.

Das *Thiosinammin* (Senfölammoniak) erhält man leicht, wenn Senföl mit dem 3—4fachen Volum concentrirten wässrigen Ammoniaks zusam-

mengestellt werden; schneller erhält man Kristalle, wenn man in die Flüssigkeit noch Ammoniakgas bis zur Sättigung einleitet. Nach einiger Zeit erstarrt fast die ganze Flüssigkeit zu einer kristallinen Masse, die man durch Umkristallisiren leicht farblos erhält.

Das Thiosinammin ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, auch in Aether und Weingeist; es ist geruchlos, schmeckt bitter, schmilzt bei 70°, verliert bei 100° nichts an Gewicht, zersetzt sich aber bei 200° in freies Ammoniak und einen neuen basischen Körper, welcher harzartig, spröde, kaum in Wasser, etwas leichter in Salzsäure löslich ist; die salzsaure Auflösung wird, wie die des Thiosinamins, durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt. Das Thiosinammin verbindet sich mit salzsaurem Gas; es bildet jedoch mit Säuren keine kristallisirbaren Salze. Die Platinverbindung hat die Formel $C_8 H_{16} N_4 S_2 + Cl_2 H_2 + Pt Cl_4$; der durch Quecksilberchlorid entstehende Niederschlag ist $C_4 H_8 N_2 S + Cl_4 Hg_2$. (*Varrentrapp und Will.*) Siehe auch Seite 460.

Das von *Robiquet* und *Bussy* zuerst beobachtete *Sinammin* erhält man am besten durch Entschwefelung des Thiosinamins mittelst Bleioxidhydrat. Man mischt Thiosinammin (Senfölammoniak) mit einem Brei von frischgefälltem, gut ausgewaschenem Bleioxidhydrat und erwärmt im Wasserbade so lange, bis eine abfiltrirte Probe mit Kali und neuem Bleioxidhydrat sich nicht mehr schwärzt. Man zieht nun die Masse mit Wasser, zuletzt mit Alkohol wiederholt aus und verdampft in gelinder Wärme, wo ein farbloser Syrup zurückbleibt, in dem aber nach 6—8 Wochen schöne, durchsichtige Kristalle von Sinammin entstehen. Diese Kristalle verwittern beim Stehen über Schwefelsäure, sie schmelzen beim Erwärmen und verlieren bei 100° ihren Wassergehalt. Das geschmolzene Sinammin erstarrt nur sehr langsam wieder.

Das Sinammin ist eine starke Basis, es zersetzt Ammoniaksalze, fällt Eisenoxid-, Kupferoxid- und Bleioxidsalze; die wässrige Auflösung reagirt stark alkalisch. Es verbindet sich mit salzsaurem Gas, bildet jedoch keine kristallisirbaren Salze. Platin- und Quecksilberchlorid werden davon gefällt, ebenso salpetersaures Silberoxid. — Erhitzt man Sinammin auf 160—200°, so entweicht nur Ammoniak, der Rückstand färbt sich kaum gelblich; er erstarrt beim Erkalten zu einer harzartigen, in Wasser kaum, in Salzsäure leichter löslichen Masse, welche, obwohl noch basisch in ihren Eigenschaften, von dem Sinammin gänzlich verschieden ist. Die salzsaure Auflösung dieses Körpers wird durch Ammoniak milchig getrübt; der ausgeschiedene Körper setzt sich harzartig an den Boden der Gefäße an; Platinchlorid und Quecksilberchlorid gehen Verbindungen damit ein. Der von *Simon* bei der Bereitung des Sinamins beobachtete zweite Körper ist nichts anderes als ein basisches Bleioxidsalz gewesen.

Die Entstehung des Sinamins aus dem Thiosinammin erklärt sich leicht aus ihrer Zusammensetzung. Sie beruht einfach auf dem Austreten des ganzen Schwefelgehalts des letzteren in der Form von Schwefelwasserstoff. $C_8 H_{16} N_4 S_2 + 2PbO = C_8 H_{12} N_4 + 2PbS + 2H_2O$. (*Varrentrapp und Will.*) Es ist noch unentschieden, ob das Sinammin die Formel $C_8 H_{12} N_4$ oder $C_4 H_6 N_2$ hat.

Das von *Simon* entdeckte *Sinapolin* entsteht durch Entschwefelung des Senföls mittelst eines Alkali's oder Bleioxidhydrat. Man erhält es sehr leicht, indem man Senföl mit frischgefälltem Bleioxidhydrat digerirt, bis aller Schwefel entzogen ist; oder man erhitzt Senföl mit einem Ueberschuss an Barytwasser, bis aller Geruch verschwunden ist. In beiden Fällen wird die Masse über dem Wasserbade eingetrocknet und mit Alkohol oder Wasser heiss ausgezogen, wo nach dem Erkalten des Filtrats das Sinapolin herauskristallisirt. Der Rückstand von der Bereitung mit Bleioxidhydrat enthält Schwefelblei und kohlen-saures Bleioxid, der von der Bereitung mit Baryt enthält Schwefelbarium und kohlen-sauren Baryt. Löst man Senföl in starkem Barytwasser auf und erhitzt beim Abschluss

der Luft zum Sieden, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt, während Schwefelbarium und Sinapolin gelöst bleiben. — Das Sinapolin kristallisirt aus Wasser in fettig anzufühlenden, glänzenden, in der Siedhitze des Wassers schmelzenden Blättchen. Das geschmolzene Sinapolin erstarrt augenblicklich wieder zu einer schön kristallinischen Masse. Es ist in kalter Kalilauge nicht auflöslich, beim Kochen damit schmilzt es, ohne Ammoniakentwicklung, zu ölartigen Tropfen, die sich bei Zusatz von mehr Wasser auflösen, aber schon vor dem völligen Erkalten wieder abscheiden und kristallinisch erstarren. Es ist leicht löslich in Schwefelsäure und Essigsäure und wird durch Ammoniak daraus wieder abgeschieden. Die heifs gesättigte wässrige Auflösung des Sinapolins reagirt alkalisch. Es verliert bei 100° nichts an Gewicht, in höherer Temperatur wird es partiell zersetzt, indem ein Theil sich verflüchtigt. In trockenem salzsaurem Gas schmilzt das Sinapolin unter beträchtlicher Erhitzung und ohne Abscheidung von Wasser. Die Verbindung stöfst an feuchter Luft salzsaure Dämpfe aus und wird durch Wasser unter Abscheidung von Sinapolin zersetzt; sie bildet mit Platin- und Quecksilberchlorid Niederschläge. Bei der Bildung des Sinapolins tritt aus dem Senföl der ganze Schwefelgehalt in der Form von Schwefelkohlenstoff aus, während dafür die Bestandtheile des Wassers in die Basis eintreten. 2 At. Senföl und 2 At. Wasser bilden 1 At. Sinapolin unter Austretung der Elemente von 2 At. Schwefelkohlenstoff: $C_{16}H_{20}N_4S_8 + 2H_2O = C_{14}H_{24}N_4O_2 + 2CS_2$. Der Schwefelkohlenstoff bildet mit dem Bleioxid oder Baryt ein Schwefelmetall und ein kohlensaures Salz. (*Varrentrapp und Will.*)

c) In den Chinarinden vorkommende Pflanzenbasen.

Chinin (Chinium).

Synonyme: Kinin, Quinin, Chinastoff, Chinaharz.

Das Chinin wurde 1820 von *Pelletier* und *Caventou* fast gleichzeitig mit dem Cinchonin entdeckt. — Es findet sich in allen ächten Chinasorten, vorzüglich reichlich aber in der Königschina (*China regia vera seu Catisaya*).

§. 218. Man erhält das Chinin auf verschiedene Weise aus der Königschina durch Ausziehen derselben mit säure- (Salz-, Schwefel-Säure-) haltendem Wasser, Fällen des Auszugs mit einem Alkali, Behandeln des Niederschlags mit Alkohol und Entfernen des Weingeistes vom klaren Auszug durch Destillation. — Man digerire gepulverte Königschina mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Wasser, welches mit etwa $\frac{1}{50}$ Schwefelsäure (oder Salzsäure) angesäuert wurde, 24—48 Stunden unter fleiszigem Umrühren, bei etwa 60—70° R. (gut ist es auch, die China mit nur so viel, mit der gehörigen Menge Säure angesäuertem, Wasser zu imprägniren, das ein stark feuchtes klümpertes Pulver daraus wird, sie so einige Zeit liegen lassen, das Gemenge öfter durchzuarbeiten und dann erst mit der gehörigen Menge Wasser zu digeriren), kolire dann und presse den Rückstand *scharf* aus, feuchte ihn nochmals mit wenig warmem Wasser an, und presse wieder. (Die ausgezogene China erschöpft man weiter mit schwach angesäuertem Wasser, bis sie geschmacklos ist, und benutzt die schwachen Auszüge bei einer neuen Arbeit. Oder concentrirt sie durch Verdampfen in sehr gelinder Wärme.) Den concentrirten Auszug setze man einige Tage in offenen Gefäßen unter öfterm Umrühren der Luft

aus, lasse das Trübende ablagern, filtrire, und versetze das Filtrat, so lange noch Trübung und flockiger Niederschlag entsteht, mit gepulvertem kristallisirtem kohlen-sauren Natron. Man prüfe öfter, ob auf neuen Zusatz von kohlen-saurem Natron Trübung entsteht, und höre nicht eher auf, zuzusetzen, bis die Flüssigkeit klar bleibt. Es wird hiezu ein bedeutender Ueberschufs erfordert. (Vergl. auch Morphiumbereitung S. 588.) Das kohlen-saure Natron gewinnt man wieder durch Verdampfen der Mutterlauge, Kristallisiren und Glühen des Salzes. Hierbei wird bei Anwendung von Schwefelsäure durch die gebildete Kohle von der anhängenden Lauge etwas Schwefelnatrium gebildet, was wohl der unmittelbaren Anwendung des kohlenhaltigen Salzes zu einer neuen Arbeit nichts schadet. Uebrigens kann man es auch mittelst kohlen-saurem Kali u. s. w. reinigen. Den Niederschlag reinige man von anhängender Lauge durch Pressen und Waschen mit wenig Wasser, trockne und zerreibe ihn und behandle ihn mit dem 5—6fachen Gewicht Alkohol von 80—90 Procent Gehalt, bei gewöhnlicher Temperatur, und erschöpfe das Ungelöste mit neuen Mengen Weingeist, bis dieser nichts mehr auszieht. Ist der Auszug gefärbt, was bei pünktlicher Arbeit und guter Königschina nur in geringem Grade der Fall seyn wird, so digerire man ihn mit etwas gereinigter Thierkohle oder Blutlaugenkohle, bis er farblos ist; ziehe dann den Weingeist bis auf $\frac{1}{4}$ oder weniger ab, und lasse erkalten. Kristallisirt etwas Cinchonin heraus, so giesse man die klare Lösung davon ab; ist auch Chinin als eine harzähnliche Masse niedergefallen, so nehme man dieses mit wässrigem Weingeist auf, versetze die sämtliche Lösung mit etwas Wasser und ziehe allen Weingeist ab. Beim Erkalten bleibt Chinin-Hydrat als eine gelbliche, harzähnliche, zähe Masse zurück. Um den letzten Antheil Cinchonin zu entfernen, behandelt man es wiederholt mit reinem Aether, so lange dieser etwas aufnimmt, und zieht den Aether vom klaren Auszug ab. Zum pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch ist diese letzte Reinigung unnöthig. Verlangt man es in Kristallen, so trockne man es in gelinder Wärme, über dem Wasserbad, bis es keinen Verlust mehr erleidet, löse es in absolutem Alkohol und überlasse die Lösung an trockener Luft der freiwilligen Verdunstung, oder verdampfe unter der Luftpumpe. Beim Verdampfen der vom Chinin getrennten dunkelbraunen Lauge sondert sich noch ein wenig sehr unreines Chinin aus, und aus der unkristallisirbaren Mutterlauge erhält man durch Behandeln des zur Trockne verdampften Rückstandes mit Alkohol wohl auch noch ein wenig sogenanntes *Chinoidin*. Man benutzt sie ferner zur Darstellung der Chinasäure, indem man diese an Kalk bindet und weiter nach S. 318 ff. reinigt. Gewöhnlich fällt man den sauren Chinaauszug mit Kalkhydrat (hiebei ist salzsäurehaltiges Wasser dem schwefelsäurehaltigen zum Ausziehen der China vorzuziehen), welches, mit Wasser zu dünnem Brei angerührt, unter beständigem Umrühren zugesetzt wird. Man muß ebenfalls einen Ueberschufs, etwa $\frac{1}{20}$ der angewendeten China, (Henry schlägt $\frac{1}{4}$ vor) zusetzen. Der kalkhaltige Niederschlag wird durch Pressen und Waschen gereinigt, mit Alkohol aus-

gezogen und mit dem geistigen Auszug weiter wie oben angegeben verfahren. Die Ausbeute ist hier meistens geringer, weil Chinin in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt, welches nur schwierig zum Theil durch Saturiren derselben mit einer Säure, Concentriren durch Verdampfen, Fällen mit einem Alkali und Reinigen des Niederschlags auf die angeführte Weise erhalten werden kann. — *Hermann* befeuchtet 50 Theile feingepulverte Königschina mit 15 Theilen concentrirter Salzsäure, und läßt das Gemenge 4 Wochen an der Luft liegen, dann vertheilt er es in Glaskolben oder hölzernen Bottichen in 8 gleiche Theile und laugt mit Wasser in der Art ans, daß die von der ersten Portion abgegossene Flüssigkeit auf die 2te, diese auf die 3te und so fort auf die 8te gegossen wird. Diese Operation wird wiederholt, bis die Flüssigkeit in der 8ten Flasche 6 p. c. fester Theile am Areometer zeigt. Die spätern Auswaschungen werden besonders gesammelt, bis sie nicht mehr sauer reagiren, dann alle mit $\frac{1}{2}$ Theil in Wasser gelöstem salzsaurem Zinnoxidul versetzt, filtrirt und ausgelaugt, so lange die Flüssigkeit bitter schmeckt; hierauf mit kohlensaurem Kali gefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen. Die rückständige China wird wieder gemahlen, mit den zuerst erhaltenen stärkern Auszügen gewaschen und die Operation wie angezeigt noch 2- bis 3mal wiederholt; bei diesen letztern bedarf man aber nur halb so viel oder weniger Zinnsalz. (*Magazin für Pharmacie* Bd. 25. Hft. 3. S. 71.) — Vortheilhaft kann man auch zur Darstellung des Chinins (und Cinchonins) die gelbe China (*China flava dura et fibrosa*) anwenden. Man erschöpft diese mit schwefelsäurehaltigem (oder salzsäurehaltigem) Wasser wie angeführt, filtrirt, setzt kohlensaures Natron oder Kalkmilch zu, behandelt den gewaschenen Niederschlag mit kochendem Alkohol und verfährt wie oben angegeben wurde. Beim Abdestilliren des Weingeistes bis auf $\frac{1}{3}$ oder mehr, je nach seiner Stärke, und Erkaltenlassen kristallisirt hier immer ein großer Theil Cinchonin heraus. Liefert die Flüssigkeit beim fernern Verdampfen noch mehr Kristalle, so dampft man weiter ab, zuletzt fällt (etwas cinchoninhaltenes) Chinin als eine harzige Masse nieder, welche auf die angeführte Art gereinigt wird. Zur Trennung des Cinchonins von Chinin kann man auch den Niederschlag mit Schwefelsäure genau saturiren und kristallisiren lassen; anfangs schießt nur schwefelsaures Chinin an und die Mutterlauge enthält vorzüglich schwefelsaures Cinchonin. Beide Salze werden nun wie angeführt zerlegt und gereinigt. Bei diesen Arbeiten erhält man oft in der Mutterlauge viel sogenanntes Chinoidin, welches nach S. 585 weiter gereinigt wird. — Da die Chinarinden oft sehr ungleich an Alkaligehalt sind, so ist es zweckmäßig, sie vorher hierauf zu prüfen. Man verfährt am einfachsten nach der zuerst angegebenen Bereitungs-Methode; erschöpft etwa 1 Unze mit säurehaltendem Wasser, verdampft den Auszug bis auf etwa 4 Unzen, filtrirt, fällt mit überschüssigem kohlensauren Natron, zieht den Niederschlag vollständig mit Alkohol aus und verfährt weiter wie angezeigt; oder bindet das Chinin an Schwefelsäure, die aber *nicht* vorherrschen darf, und verdampft in *gelindeste* Wärme. Gute Königschina wird gegen 4—5 Procent, auch mehr Salz geben, gelbe China fast 2 Procent Chinin- und Cinchonin-Salz. Es versteht sich, daß man bei solchen Versuchen im Kleinen *sehr pünktlich* arbeiten muß, sonst erhält man ein falsches Resultat. (Vergl. über Prüfung der Chinarinden auch *Annalen der Pharmacie* Bd. 3. S. 12. und *Duflos in Schweigger-Seidel's Journal* Bd. 62. S. 310.) — *Berzelius* schlägt vor, den Chinaauszug mit Gallusaufguss zu fällen, den gewaschenen Niederschlag in Weingeist zu lösen, mit essigsäurem Bleioxid zu fällen, die durch Hydrothionsäure von Blei befreite Lösung mit einem Alkali nie-

derzuschlagen, und weiter wie angegeben zu verfahren. — Auf diese Art könnten vielleicht die meisten organischen Alkalien dargestellt werden.

Erklärung: Chinin ist in der China an Chinasäure (zum Theil auch an Chinaroth) gebunden, aber die Verbindung ist zum Theil leicht zerlegbar, beim Ausziehen mit Wasser bleibt leicht ein Theil basisch chinasaures Chinin (und die Verbindung desselben mit Farbstoff) zurück. Man setzt deshalb Säure zu, um ein lösliches Chininsalz zu erhalten. Alkalien zerlegen diese Verbindung und scheiden Chinin als in Wasser schwer löslich aus. Man setzt dafür überschüssiges kohlenensaures Natron zu, weil Chinin in dieser Flüssigkeit (fast) unlöslich ist, während viel färbende Substanz, welche die Lauge ganz dunkel macht, gelöst bleibt. Aehnlich wirkt der überschüssig zugesetzte Kalk oder Magnesia. Ein Theil Farbstoff (Chinaroth) fällt mit nieder. Beim Behandeln des trockenen Niederschlags mit Alkohol wird nur Chinin (und Cinchonin) ausgezogen, der Farbstoff bleibt fast ganz ungelöst zurück. Thierkohle schlägt den Rest nieder. Beim Abdestilliren des Weingeistes kristallisirt zuerst Cinchonin, wenn welches vorhanden, als schwerlöslich heraus, Chinin bleibt gelöst (s. u.). Die vollständige Trennung beider Alkalien durch Aether gründet sich auf die Löslichkeit des Chinins in demselben, während Cinchonin darin unlöslich ist. Schwefelsaures Chinin ist weit schwerer löslich als schwefelsaures Cinchonin; daher sich beide Salze durch Kristallisation zum Theil trennen lassen. Die übrige Scheidungsart ist wie bei den andern organischen Basen.

§. 219. Die *Eigenschaften* des Chinins sind: Es kristallisirt nach *Pelletier* aus seiner Lösung in fast *wasserfreiem* Weingeist beim freiwilligen Verdampfen, nach *J. L.* auch aus einer heissen etwas *ammoniakhaltigen wässerigen* Lösung, in sehr feinen seidenartig glänzenden Nadeln, büschelförmig; gewöhnlich ist es nicht kristallisirt, sondern bildet nur eine poröse, schmutzig-weiße Masse, die zerrieben ein weißes Pulver giebt. Alkalien schlagen es aus seinen sauren Auflösungen in weißen käsigen Flocken nieder. Diese Flocken, so wie das kristallisirte Chinin, sind ein *Hydrat*. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, Nichtleiter der Elektrizität, geruchlos, schmeckt sehr bitter, schmilzt leicht in der Hitze zu einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden harzähnlichen Masse erstarrt; läßt bei anhaltendem Erhitzen im Wasserbad sein Wasser fahren und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil unverändert. (Im luftleeren Raume über Feuer geschmolzen, nimmt es beim langsamen Erkalten auch eine kristallinische Textur an.) Das lufttrockene Chinin verliert bei 120° $14,2$ p. c. = 3 At. Wasser. — In rascher Hitze wird es zerstört; entwickelt in trockener Destillation Ammoniak, und verbrennt, an der Luft entzündet, mit heller Flamme. — In Wasser ist Chinin schwer löslich; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es gegen 400, in der Kochhitze etwa 250 Theile. Die Lösung reagirt alkalisch, concentrirte Lösungen von Alkalien fallen daraus Chinin, Iodtinktur trübt sie braun, salpetersaures Quecksilberoxid und Silbersolution trüben sie weiß, Goldauflösung gelblichweiß und Platinauflösung gelblich, die violette Lösung des mineralischen Chamäleons färbt

sie schön grün, *Duflos*; Gallustinktur fällt sie stark weiß. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure lösen Chinin in der Kälte ohne Färbung auf; beim Erhitzen färbt sich die schwefelsaure Mischung erst *roth*, dann schwarz. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, 1 Theil bedarf in der Kochhitze nur 2 Theile, beim Erkalten bleibt die Lösung klar, sie schmeckt sehr bitter und reagirt bedeutend alkalisch. Auch in Aether ist es ziemlich löslich; 1 Theil bedarf gegen 60 Theile bei gewöhnlicher Temperatur.

§. 220. Mit Säuren bildet das Chinin die *Chininsalze*. Diese sind neutral und sauer, meistens kristallisirbar, und etwas schwerer löslich in Wasser, als die Cinchoninsalze; in Weingeist sind sie leicht löslich, schmecken viel bitterer als die Cinchoninsalze. Die wässerigen Lösungen der Chininsalze verhalten sich gegen die oben genannten Reagentien wie die Lösung des Chinins. Im Sonnenlicht färben sich die Chininsalze zum Theil gelb und braun.

Salzsaures Chinin, basisches. Formel: $2\overset{+}{\text{Ch}}, \text{Cl}_2\text{H}_2, 3\text{aq}$. Durch Sättigen von Chinin und Salzsäure zu erhalten, wobei man jedoch sehr leicht eine harzartige Masse erhält. Nach *Winkler* stellt man es am besten dar, wenn man 480 Th. verwittertes schwefelsaures Chinin mit 139 Th. kristallisirtem Chlorbarium mischt, das Gemenge einige Zeit bei 40° mit Wasser digerirt, filtrirt und bei einer nicht über 40° gehenden Temperatur zur Kristallisation verdampft, wo das Salz beim Erkalten in weissen perlmutterglänzenden Nadeln anschieft. Es ist in Wasser etwas schwer löslich. Quecksilberchlorid fällt aus der Auflösung ein Doppelsalz, welches sich in weissen käsigen Flocken abscheidet und beim Erhitzen leicht schmilzt. Wird eine Lösung des salzsauren Chinins oder eines andern Chininsalzes mit Salzsäure und Platinchlorid vermischt, so fällt ein Doppelsalz nieder, welches nach dem Trocknen als pomeranzengelbes kristallinisches Pulver erscheint. Es bedarf 1500 Th. kalten, aber nur 120 Th. kochenden Wassers zu seiner Lösung. Alkohol nimmt nur $\frac{1}{3000}$ seines Gewichtes davon auf. Es besteht aus 45,77 Platinchlorid und 54,23 salzsaurem Chinin (*J. L.*). Vernachlässigt man den Zusatz von Salzsäure bei der Fällung, so erhält man ein Gemisch von zwei Niederschlägen, wovon der eine weiß, der andere gelb ist.

Das *neutrale salzsaure Chinin* erhält man durch Sättigen von Chinin mit trockenem salzsaurem Gas. Es enthält genau die doppelte Menge Salzsäure wie das aus den neutralen Lösungen kristallisirte.

Chlorsaures Chinin, auf ähnliche Art wie salzsaures zu erhalten, kristallisirt in büschelförmig-vereinten sehr zarten Prismen, die in Wasser und Weingeist löslich sind. In gelinder Wärme schmelzen sie, beim Erkalten erstarrt das Salz zu einer durchsichtigen firnifsartigen Masse; in stärkerer Hitze explodirt es.

Iodwasserstoffsäures Chinin, basisches. Feine, zu Warzen vereinigte Kristalle (*Pelletier*). Das neutrale Salz, $\overset{+}{\text{Ch}} + \text{I}_2\text{H}_2$, kristallisirt in zarten gelben Blättern, es verliert bei 100° 7,35 p. c. Wasser.

Iodsaures Chinin, welches man durch Sättigen des Chinins mit wässriger Iodsäure und Verdampfen erhält, kristallisirt in seidenartig glänzenden Nadeln, dem schwefelsauren Chinin (s. u.) ähnlich; ist ziemlich löslich in Wasser, die Lösung wird durch freie Iodsäure gefällt, indem

ein sehr schwer lösliches saures Salz sich bildet. Auch andere leicht lösliche Chininsalze werden durch überschüssige Iodsäure gefällt; *Serullas*. (Aehnlich verhalten sich die übrigen organischen Alkalien gegen Iodsäure; bis auf Morphin, welches sich ganz eigenthümlich verhält.) Beim Erhitzen oder durch den Schlag verpufft es. — Wird von *Serullas* als Arzneimittel vorgeschlagen.

Schwefelsaures Chinin, basisches. Formel: $2\text{Ch}, \text{SO}_3, \text{8aq.}$ ⁺
 Wird bei der Darstellung des Chinins durch Behandeln des Chinins mit Schwefelsäure erhalten. Man muß einen Ueberschuß von Schwefelsäure vermeiden, sonst entsteht leicht lösliches neutrales Salz. Ein Paar Tropfen Alkali der Lauge zugesetzt, bewirkt dann schnell Kristallisation. Da das basisch schwefelsaure Chinin ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser ist, so läßt es sich leicht rein darstellen. Man kann entweder die geistige Lösung des nach §. 218 erhaltenen Chinins, von der der Weingeist größtentheils durch Destillation getrennt wurde, geradezu mit Schwefelsäure neutralisiren und, wenn die Flüssigkeit gefärbt ist, etwas (ungefähr $\frac{1}{40}$ der angewendeten China) gereinigte Thierkohle zusetzen, oder das ausgeschiedene Chinin mit dem 30fachen Gewicht Wasser erhitzen, mit Schwefelsäure neutralisiren, gereinigte Thierkohle zusetzen und kochendheiß filtriren; beim Erkalten des Filtrats kristallisirt der größte Theil schwefelsaures Chinin heraus; enthält die Flüssigkeit noch Weingeist, so entfernt man ihn durch freiwilliges Verdunsten. Das Salz reinigt man von der Mutterlauge durch vorsichtiges Abgießen, wäscht es wiederholt mit kaltem Wasser (was ohne bedeutenden Verlust geschehen kann), und trocknet es an freier Luft, aber im Schatten. Kürzer wird es durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, aber es hat dann nicht die schöne, lockere, zarte, krystallinische Beschaffenheit, sondern ein mehr pulveriges Ansehen, und muß nochmals kristallisirt werden. Es versteht sich, daß wenn die Lauge farblos ist oder durch Zinnsolution u. s. w. entfärbt wurde, der Zusatz von Kohle unnöthig ist. Auch kann aus guter Königschina, wenn der saure Auszug stark verdampft und dann filtrirt wurde, ehe er mit Alkalien behandelt wird, ohne Kohle ein Theil schwefelsaures Chinin durch Waschen mit Wasser blendendweiß erhalten werden. Sämmtliche Mutterlauge und Abwaschflüssigkeiten werden verdampft und auf schwefelsaures Chinin benutzt, indem man sie wiederholt, wie angeführt, reinigt oder sie bei einer neuen Arbeit zusetzt. — *Gilbert* behandelt die China anfangs mit sehr verdünntem wässerigen Ammoniak, entzieht ihr damit die färbenden Theile, Fett, Harz u. s. w., und erhält dann mit Schwefelsäure direct aus derselben ein reines weißes Salz. Eben so kann man mit Aetzkali oder Natronlauge verfahren, wie neuerlich *Cassola* vorschreibt. Derselbe kocht 2 Theile Königschina mit 8 Theilen Wasser, welches $\frac{1}{108}$ Aetzkali oder $\frac{1}{55}$ kohlen-saures Kali enthält, seibt durch, preßt und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser unter öfterm Pressen, bis die Flüssigkeit fast farblos erscheint; dann kocht er wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, scheidet die überschüssige Säure mit kohlen-saurem Kalk ab, zersetzt das Filtrat mit einfach kohlen-saurem Kali, löst den gewaschenen Niederschlag in Alkohol, mit Schwefelsäure vermischt u. s. w. Auch ohne Anwendung von Alkohol erhält man auf diese Art reines schwefelsaures Chinin; doch soll die mit kohlen-saurem Kali behandelte China nur einmal mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden (auf 2 Th. China 10 Th. Wasser und $\frac{1}{32}$ Schwefelsäure); das gefällte Chinin wird dann unmittelbar in verdünnter wässriger Schwefelsäure aufgelöst, der Ueberschuß an Säure mit kohlen-saurem Kalk entfernt, das Filtrat mit thierischer Kohle gekocht und heiß filtrirt. (Magazin für Pharmacie Bd. 25. Heft 3. S. 73.) Hiebei möchte jedoch ein Verlust an Chinin nicht zu vermeiden seyn. Die Anwendung von überschüssigem kohlen-sauren Natron zur Ausscheidung des Chinins ist wohl allen diesen, zum Theil unnöthig umständlichen, Methoden bei weitem vorzuziehen! — Ohne Anwendung von Alkohol läßt sich auch (jedoch nicht ohne Verlust) nach *Henry* und *Plisson*

schwefelsaures Chinin erhalten: Diese kochen Königschina mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, setzen dem Filtrat so lange frisch bereitetes, noch feuchtes Bleioxidhydrat zu, bis es neutral ist und nur wenig gefärbt erscheint; das klare Filtrat befreit man durch Schwefelsäure oder Hydrothionsäure von Blei, filtrirt, setzt Kalkmilch nur wenig im Ueberschuss zu, und neutralisirt den gewaschenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure. In den bleihaltigen Niederschlägen ist noch Chinin enthalten, das durch Ausziehen mit Alkohol u. s. w. zu erhalten ist. Die Mutterlauge enthält reinen chinasäuren Kalk und kann auf Chinasäure benutzt werden. (Magaz. für Pharmac. Bd. 19. S. 155. — Ueber *Winckler's* Vorschlag, die Chinaalkalien und deren Salze ohne Anwendung von Alkohol zu bereiten, siehe ebendasselbst S. 258.) — Die letzten Kristallisationen enthalten auch schwefelsaures Cinchonin, welches, als viel leichter in Wasser löslich, erst zuletzt kristallisirt, und die gefärbte unkrystallisirbare Mutterlauge enthält sogenanntes *Chinoidin* (S. 585). — Das basisch schwefelsaure Chinin bildet sehr feine, weiße, seidenglänzende, etwas biegsame Nadeln und zarte Blättchen, ist so leicht und locker wie Magnesia; schmeckt sehr bitter. Ist leicht schmelzbar; phosphorescirt bei 100° C. im Dunkeln durch Reiben. An trockener Luft verwittert es und verliert $\frac{3}{4}$ = 10,75 p. c. seines Kristallisationswassers. — Durch Hitze wird es zerstört. — In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, erfordert nach *Baup* 740 Theile, leichter in heißem, von welchem es 30 Theile bedarf. In Weingeist ist es leichter löslich, es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 60 Theile von 0,85 spec. Gewicht, in der Hitze weit weniger. Wenig löslich in Aether. — Wird es mit mehr Säure versetzt, so bildet es *einfach schwefelsaures Chinin*, das meistens in kleinen Nadeln anschießt, die rectanguläre Säulen sind (*Geiger* erhielt es in langen, weißen, seidenglänzenden, dünnen Nadeln, feinem Asbest ähnlich). Dieses reagirt sauer, besteht aus 1 At. Chinin, 1 At. Schwefelsäure und 8 At. Wasser. Ist viel leichter in Wasser löslich, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur nur 11 Theile. In der Hitze schmilzt es in seinem Kristallwasser und verliert bei 100° 24,66 p. c. Wasser. Daher kristallisirt es schwierig und es muß bei Bereitung des *einfach* schwefelsauren Chinins ein Ueberschuss an Säure vermieden werden. — Concentrirte freie Schwefelsäure zerstört beide Salze leicht, färbt sie in der Hitze roth und verkohlt sie. (Selbst das Sonnenlicht bräunt reines schwefelsaures Chinin; *Leverköhn*.) Auch aus dem Grunde darf bei Bereitung des *einfach* schwefelsauren Chinins keine Säure vorherrschen. — Ueber Verfälschung dieses Salzes s. u. — Wird jetzt am meisten als Arzneimittel, in Pulverform mit Zucker u. s. w. verordnet.

Unterschwefelsaures Chinin erhält man durch wechselseitige Zersetzung von neutralem schwefelsauren Chinin mit unterschwefelsaurem Baryt. Es kristallisirt leicht und ist in Wasser schwerer löslich als das schwefelsaure Salz.

Phosphorsaures Chinin kristallisirt in farblosdurchsichtigen, perlmutterglänzenden Nadeln; ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Wird neuerlichst als Arzneimittel gegen Wechselfieber u. s. w. sehr angerühmt und selbst schwefelsaurem Chinin vorgezogen.

Blausaures Eisenoxidul-Chinin, *eisenblausaures Chinin*, durch Zerlegen des schwefelsauren Chinins mit blausaurem Eisenoxidul-Kali, Behandeln des unreinen Salzes mit lauem Alkohol und Verdampfen der geistigen

Lösung zu erhalten, — kristallisirt in verworrenen, grünlichgelben Nadeln von sehr bitterm, zugleich der Blausäure ähnlichen Geschmack. Ist leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser, welches es besonders in der Hitze zerlegt. — Wird in Italien als Arzneimittel gebraucht. (Vergl. Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 206.)

Kleesaures Chinin, basisches. Formel: $2\text{Ch}, \overset{+}{\text{O}}, \bar{\text{O}}, \text{aq}$ (Regnault). Bildet ein weißes, kristallinisches, schwerlösliches Pulver.

Weinsteinsaures Chinin ist dem kleesauren ähnlich, aber leichter löslich.

Citronensaures Chinin, durch Zerlegen des schwefelsauren Chinins mit saurem citronensauren Natron zu erhalten, — kristallisirt in Nadeln von bitterm Geschmack, ist schwerlöslich in Wasser. — Wird in Italien als Arzneimittel gebraucht. (Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 208.)

Chinasaures Chinin, welches nach Henry und Plisson aufser durch unmittelbares Sättigen des Chinins mit reiner Chinasäure auch unmittelbar aus einer vorzüglich Chinin haltenden China erhalten wird; indem man das wässerige Decoct zur Syrupsdicke verdampft, in dem 3fachen Gewicht kaltem Wasser löst, filtrirt, zur Hälfte verdampft und bis fast zur völligen Neutralisation mit kohlensaurem Kalk versetzt, dann vorsichtig bis zur Neutralität Bleioxidhydrat zusetzt, das Filtrat mit Hydrothionsäure vom Blei befreit, zur Syrupsdicke verdampft, mit Alkohol von 0,842 spec. Gewicht auszieht, den Weingeist vom Filtrat abzieht, und den Rückstand wiederholt mit Wasser und Weingeist behandelt, bis letzterer nichts mehr abscheidet, und das Salz zuletzt der freiwilligen Verdunstung überläßt. — Oder man zerlegt chinasauren Baryt mit schwefelsaurem Chinin, filtrirt und verdampft das Filtrat zur Syrupsdicke, wo nach einigen Tagen das Salz anschießt. Es kristallisirt schwierig in meistens warzenförmigen Krusten, zum Theil aus kleinen Nadeln bestehend; wird an der Luft trüb und zum Theil hornartig durchscheinend (im unreinen Zustande bildet es eine schmutzige gelblich grünliche Masse); ist leichtlöslich in Wasser, etwas schwerer löslich in starkem Weingeist; grünt Violensaft. Bei etwas vorwaltender Säure kristallisirt es leichter in Nadeln. — Wird als Arzneimittel vorgeschlagen.

Essigsäures Chinin kristallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Ist schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heißem Wasser; verliert in der Wärme einen Theil Säure.

Gallussaures Chinin ist ein in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver, oder bildet durchsichtige Körner.

Die Prüfung auf die Reinheit des Chinins und der Chininsalze ergiebt sich aus den Eigenschaften. Sie müssen schön weiß seyn, sehr bitter schmecken, in der Hitze leicht schmelzen und unter Luftzutritt vollständig verbrennen. Die Kohle muß zwar langsam, aber bei anhaltendem Glühen vollständig verschwinden. Man hat das schwefelsaure Chinin bis jetzt mit Gyps, Kreide, Magnesia, Boraxsäure, Zucker, Mannastoff, Talgsäure und Cinchonin verfälscht angetroffen. Die vier ersten geben sich beim Erhitzen zu erkennen, sie bleiben beim Verbrennen zurück, oder die drei ersten durch Behandeln mit Weingeist. Enthalten sie Boraxsäure, so wird der nach dem Verbrennen bleibende Rückstand, in Alkohol gelöst, diesem angezündet, eine grüne Flamme ertheilen. Zucker und Mannastoff werden mit kaltem Wasser ausgezogen, und die Talgsäure giebt sich zu erkennen, wenn das verdächtige Chininsalz mit säurehaltendem Wasser behandelt wird, wo sie zurückbleibt. Stärkmehlgehalt würde sich durch die blaue Farbe mit Iodtinktur zu erkennen geben. Cinchoninhaltes Chinin giebt sich zum Theil durch das Ansehen zu erkennen; es ist nicht so locker; die Kristalle des Cinchonins sind meistens dicker und härter. Durch Behandeln mit schwachem Weingeist entzieht man das Chinin, und Cinchonin bleibt größtentheils ungelöst. Auch durch Zerlegen der Salze, wenn

es schwefelsaures Cinchonin wäre, mit einem Alkali und Behandeln des Niederschlags mit Aether scheidet man Cinchonin, welches unlöslich in Aether ist, von Chinin ab. Concentrirte Schwefelsäure darf keine Chininverbindung in der Kälte röthen, sonst enthielte sie Salicin. (Vergl. auch Magazin für Pharmacie Bd. 6. S. 78, Bd. 11. S. 36, Bd. 13. S. 71, Bd. 16. S. 60, Bd. 17. S. 72 u. 143, und vorzüglich *Schweinsberg*, Anleitung zur Prüfung des schwefelsauren Chinins, ebendas. Bd. 22. S. 137 ff.)

Cinchonin (Cinchonium).

Pelletier und *Caventou* erkannten 1820 den schon 1811 von *Gomes* ziemlich rein dargestellten, eigenthümlichen, kristallisirbaren Stoff der braunen China für ein organisches Alkali, und lehrten dessen Darstellung. — Das Cinchonin findet sich vorwaltend in der grauen und braunen China; ferner, nebst mehr Chinin, in der rothen und gelben China, und in geringer Menge in der Königschina.

§. 221. Das Cinchonin wird ganz auf gleiche Weise wie Chinin erhalten. Man wählt am zweckmässigsten kräftige *graue China (China Huanuco)*, auch die *rostfarbige China (China rubiginosa)* ist sehr reichhaltig an Cinchonin. Da Cinchonin schwerer löslich ist als Chinin, so muß man die ziemlich feingepulverte Rinde mit säurehaltendem Wasser wiederholt kochend erschöpfen. Den concentrirten Auszug versetzt man übrigens wieder mit überschüssigem kohlen-sauren Natron, so lange ein Niederschlag entsteht, oder versetzt ihn mit überschüssiger Kalkmilch und behandelt den durch Pressen und Waschen gereinigten Niederschlag mit starkem (90procentigem) Alkohol kochend, so lange dieser etwas aufnimmt, filtrirt heifs, wo beim Erkalten ein Theil Cinchonin herauskristallisirt, zieht etwa $\frac{2}{3}$ Weingeist ab und läßt erkalten, wo wieder ein Theil Cinchonin herauskristallisirt; versetzt den Rest der Flüssigkeit mit etwas Wasser, und destillirt wieder den grössten Theil Weingeist ab. Die Flüssigkeit enthält jetzt nur noch Chinin und sogenanntes Chinoidin. Sämmtliches herauskristallisirte Cinchonin löst man kochend in *starkem* (90procentigem) Alkohol, entfärbt die Lösung nöthigen Falls mit gereinigter Thierkohle, und filtrirt heifs. Beim Erkalten kristallisirt reines Cinchonin heraus, und durch Verdampfen erhält man den Rest. Die gefärbte Mutterlauge, so wie die Abwaschflüssigkeiten sättige man mit Schwefelsäure, entfärbe sie mit Thierkohle und concentrirte die Lösung, wo beim Erkalten etwas schwefelsaures Chinin anschießt; zerlege das Flüssige mit einem Alkali, nehme den gewaschenen Niederschlag in kochendem Alkohol auf und lasse erkalten, wo man noch etwas Cinchonin erhält. Aus der Mutterlauge erhält man wieder Chinoidin. Auch kann man das Chinin mittelst Aether von Cinchonin trennen. Dieser löst ersteres auf und läßt letzteres ungelöst. — Nach *Stratingh* soll die China, anstatt mit reiner Schwefelsäure und Wasser, mit einer Mischung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und Wasser in dem oben angeführten Verhältniß (nämlich zu 1 Theil China 5 Theile Wasser mit $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure und $\frac{2}{300}$ Salzsäure vermischt) ausgekocht und mit Kalk gefällt werden; dadurch wird der mit Alkohol zu behandelnde Niederschlag vermindert, weil der salzsaure Kalk in der Flüssigkeit gelöst bleibt. —

Oder man behandelt graue China 3mal mit Wasser, dem $\frac{1}{20}$ Salzsäure von 1,18 spec. Gew. zugesetzt wurde, wie eben angegeben, in steinernen oder gläsernen Gefäßen (wobei die Flüssigkeit nur einige Stunden fast bis zum Siedpunkt erhitzt wird), und verfährt mit Kalkhydrat u. s. w. wie angegeben wurde, oder setzt den Auszügen $\frac{1}{20}$ der angewendeten China schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) zu, und versetzt sie, so lange ein Niederschlag entsteht, mit verdünntem wässerigen Aetzkali. Der Niederschlag wird wie oben angegeben behandelt, und überhaupt mit der Flüssigkeit u. s. w. auf ähnliche Art verfahren. Auch *Hermann* behandelt die China mit Salzsäure und Wasser auf die angeführte Art und verdampft die saure Flüssigkeit bis zu einem spec. Gewicht von 1,1091. *Wittstock* versetzt die Colatur vor dem Verdampfen mit etwas Kali (auf 6 Theile angewendeter Salzsäure 2 Theile), um die Säure zum Theil abzustumpfen, und verdampft bis auf 2 Theile Flüssigkeit von 1 Theil angewendeter China; dann wird filtrirt, wo viel unlöslich gewordenes Chinarothe u. s. w. zurückbleibt, und wie oben angegeben mit Kalk, Alkohol u. s. w. verfahren. (Aehnlich verfahren sie auch beim Ausziehen des Chinins.) Zur Reinigung des Cinchonins (und Chinins) versetzt *Hermann* den sauren bis auf 1,1091 verdampften Auszug mit Zinnlösung, bis er eine helle weingelbe Farbe angenommen hat, dann wird so lange Schwefelkalilösung zugesetzt, bis alles Zinn ausgeschieden ist. Der Auszug ist nach einigen Tagen fast wasserhell (hiebei ist aber ein Ueberschuß von Schwefelleberlösung zu vermeiden, weil sonst ein Theil oder alles Chinaalkali mit gefällt werden kann). Aus dem Filtrat schlägt *derselbe* das Cinchonin (und Chinin) mit Aetzkali nieder, und behandelt den wohlgewaschenen Niederschlag mit Alkohol u. s. w. — Ferner, man verfähre mit China, Schwefelsäure und Wasser wie angegeben; löse in dem klaren Auszug $\frac{1}{12}$ der angewendeten China Alaun, versetze denselben mit $\frac{1}{4}$ so viel als China genommen wurde, einfach kohlen-saurem Kali in seinem 5fachen Gewichte Wasser gelöst, oder setze überhaupt so lange Kalilösung zu, als ein Niederschlag entsteht. Der ausgewaschene Niederschlag wird weiter wie oben behandelt. Wird von *Stratingh* als sehr vortheilhaft geschildert; die Behandlung mit Salzsäure u. s. w. möchte aber doch zweckmäßiger seyn, und die vortheilhafteste ist doch wohl die zuerst angegebene Methode. — Auch aus ausgekochter China läßt sich noch Cinchonin erhalten, wenn dieselbe, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet, mit warmem Wasser, dem $\frac{1}{200}$ Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt wurde, in der Realschen Presse ausgezogen wird, so lange das Durchlaufende bitter schmeckt. Oder wenn dieselbe mit schwach mit Schwefelsäure oder Salzsäure vermischem Wasser digerirt wird. Den Auszug behandelt man auf die angegebene Art.

Erklärung: Wie bei Chinin. Das Cinchonin ist aber etwas schwieriger ausziehbar, daher mehr Hitze angewendet werden muß. Auch ist es in kaltem Weingeist schwieriger löslich, deshalb kocht man es mit starkem, und da es leicht kristallisirt, so erhält man es leichter rein und frei von Chinin.

§. 222. Die *Eigenschaften* des Cinchonins sind: Es kristallisirt in ansehnlichen, wasserhell durchsichtigen, glänzenden, vierseitigen Prismen, oder feinen weissen Nadeln, von stark lichtbrechender Kraft; ist geruchlos, fast geschmacklos, erst später entwickelt sich ein schwacher bitterer China-geschmack (Unterschied von Chinin); luftbeständig, schmilzt etwas schwieriger als Chinin, verliert in der Wärme kein Wasser, und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast vollständig in weissen Nebeln, die sich an kalte Orte in sehr lockern Flocken, oder in glänzenden Nadeln, der Benzoessäure ähnlich, anlegen, unter aromatischem Geruch (Unterschied von Chinin). Leicht wird

es aber hiebei und in stärkerer Hitze zum Theil unter ähnlichen Erscheinungen und Produkten wie Chinin zerlegt. An der Luft erhitzt verbrennt es auch mit heller Flamme, und die rückbleibende Kohle verglimmt langsam beim Glühen, ohne Rückstand zu lassen. — Es ist in kaltem Wasser kaum, und nur in 2500 Theilen kochendem löslich. Die kalte wässerige Lösung wird nur von Gallustinktur etwas getrübt, die übrigen bei wässriger Chininlösung angeführten Reagentien wirken nicht darauf. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken nicht lösend oder verändernd in der Kälte darauf, in der Hitze färbt es letztere braunroth, dann schwarz. Auch in kaltem, etwas wasserhaltendem Weingeist ist es schwer löslich, leichter in heissem, noch leichter in absolutem Weingeist. Die Lösung schmeckt bitter nach China, und reagirt alkalisch; aus der heissen concentrirten Lösung kristallisirt beim Erkalten ein großer Theil mit Leichtigkeit heraus (Unterschied von Chinin). Das mit färbenden Theilen und Chinin vermengte Cinchonin ist auch in wässrigem Weingeist leicht löslich. In reinem Aether ist es unlöslich (Unterschied von Chinin).

§. 223. Säuren neutralisirt das Cinchonin auch vollständig, und bildet mit ihnen die *Cinchoninsalze*. Diese sind ebenfalls meistens kristallisirbar, in der Regel leichter löslich in Wasser und Weingeist als die analogen Chininsalze; unlöslich in Aether; schmecken sehr bitter, wie China. Iodtinktur bewirkt in der wässrigen Lösung braune Trübung, Quecksilber- und Silber-Solution fällen sie nicht, Goldauflösung und Platinauflösung fällen sie gelb, die violette Lösung vom mineralischen Chamäleon färbt sie grün, *Duflos*; anorganische Alkalien und Gallustinktur fällen sie reichlich weifs. — Daher darf kein Cinchoninsalz mit diesen Substanzen gegeben werden.

Salzsaures Cinchonin, basisches. Formel: $2\text{Ci}^+, \text{Cl}_2 \text{H}_2$. Kristallisirt in ansehnlichen, durchsichtigen, seidenglänzenden, plattgedrückten, geschoben vierseitigen Säulen mit 3—4 Flächen zugeshärft, oder in ästig auseinanderlaufenden weissen, glänzenden Nadeln. Ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Sublimatlösung fällt die wässrige Lösung stark in weissen käsigen Flocken, als ein Doppelsalz. Platinchlorid giebt mit salzsaurem Cinchonin ein gelbes kristallinisches Doppelsalz, welches nach *Duflos* 27,3 p. c. Platin enthält.

Iodwasserstoffsäures Cinchonin, basisches. Formel: $2\text{Ci}^+, \text{I}_2 \text{H}_2, 2\text{aq}$ (*Regnault*). Durchsichtige, perlmutterglänzende Nadeln, in heissem Wasser leicht löslich und daraus kristallisirbar.

Chlorsaures Cinchonin kristallisirt in schönen glänzendweissen, voluminösen, büschelförmig-vereinten Nadeln. Verhält sich sonst dem chlorsauren Chinin ähnlich.

Iodsaures Cinchonin. Formel: $2\text{Ci}^+, \text{I}_2 \text{O}_5, \text{H}_2 \text{O}$. Bildet sehr feine, büschelförmig-vereinigte, weisse, asbestglänzende Prismen. Verhält sich sonst wie iodsaures Chinin.

Schwefelsaures Cinchonin, basisches. Formel: $2\text{Ci}^+, \text{SO}_3, 3\text{aq}$ (Regnault). Dessen Bereitung kommt zum Theil bei der Darstellung des Cinchonins vor. Man versetzt nämlich sämmtliches, durch Alkohol erhaltene unreine Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure, wie dort angegeben wurde, und vermeidet vorzüglich einen Ueberschufs derselben; kristallisirt und reinigt es wie dort erwähnt. Oder man löst reines Cinchonin unmittelbar in verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Neutralität auf, und kristallisirt das Salz durch Verdampfen. — Dasselbe kristallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, kurzen, rhomboidischen Säulen, öfter auch in unregelmässigen, weissen, glänzenden Blättern; ist luftbeständig, schmeckt bitter, wie graue oder braune China, jedoch stärker. Schmilzt etwas über der Kochhitze des Wassers, und wird in höherer Temperatur zerstört. Verbrennt, an der Luft entzündet, mit heller Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Ist ziemlich löslich in Wasser, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 54 Theile; leicht löslich in Weingeist, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur $6\frac{1}{2}$ Theile von 0,85 spec. Gewicht und $11\frac{1}{2}$ Theile absoluten. Unlöslich in Aether. — Mit mehr Schwefelsäure entsteht *einfach saures Salz*. Dieses kristallisirt in farblosdurchsichtigen, rhomboidischen Octaedern, und besteht aus 1 At. Cinchonin, 1 At. Schwefelsäure und 4 At. Kristallisationswasser. An trockener Luft verwirrt es; ist sehr leichtlöslich, bedarf bei gewöhnlicher Temperatur nur die Hälfte Wasser und kaum sein gleiches Gewicht Alkohol zur Lösung. Concentrirte freie Schwefelsäure zerstört auch leicht das Cinchonin in der Wärme, indem sie es braunroth färbt, dann verkohlt; daher bei Bereitung dieses Salzes und des Cinchonins ebenfalls nie viel Schwefelsäure vorherrschen darf, weil diese beim Abdampfen leicht eine braunrothe Färbung bewirkt.

Salpetersaures Cinchonin ist nach der Formel $2\text{Ci}^+, \text{N}_2\text{O}_5, 3\text{aq}$ (Regnault) zusammengesetzt.

Phosphorsaures Cinchonin kristallisirt schwierig; bildet beim Verdampfen nur eine undurchsichtige Masse, welche in Berührung mit kaltem Wasser nach einigen Tagen eine kristallinische Textur annimmt. Ist leicht in Wasser löslich.

Kleesaures Cinchonin verhält sich wie kleesaures Chinin.

Weinsteinsaures Cinchonin eben so.

Chinasaures Cinchonin, wird wie chinasaures Chinin erhalten. Es kristallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die strahlenförmige Häufchen bilden, das etwas unreine kristallisirt schwierig in undeutlichen Körnern; schmeckt bitter und zugleich herb chinaartig; ist sehr leichtlöslich in Wasser, etwas weniger löslich in Weingeist. — Wird von Henry und Plisson als Arzneimittel vorgeschlagen.

Essigsäures Cinchonin reagirt gelöst immer sauer, und bildet beim gelinden Verdunsten, wobei es neutral wird, nur eine kristallinisch körnige und blätterig glänzende Masse. Wird durch Wasser partiell in saures und basisches Salz zerlegt.

Gallussaures Cinchonin ist dem gallussauren Chinin sehr ähnlich.

Die Reinheit des Cinchonins und seiner Salze erhellt aus den angeführten Eigenschaften. Dasselbe muß, so wie die angeführten Salze, leicht schmelzen, und sich beim Erhitzen an der Luft flammend entzünden, und, ohne einen Rückstand zu lassen, vollständig verbrennen. Die weitere Prüfung geschieht wie bei Chinin.

Jetzt wird vorzüglich auch das schwefelsaure Cinchonin als Arzneimittel angewendet, entweder in Pulverform, oder gelöst in Mixturen. Man vermeide, die oben angeführten Substanzen, welche es zerlegen, beizumischen. Ein empfindliches Reagens auf Chinin- und Cinchonin-Salze ist Gallustinktur, welche sie aus ihrer Lösung als einen graulichweissen Niederschlag fällt (*gerbestoffhaltiges Chinin und Cinchonin*). Daher Gallus-

tinktur als ein Prüfungsmittel für die Güte der Chinarinden anzuwenden ist. Die wässerigen Auszüge müssen dadurch reichlich gefällt werden. *Gallussäure* fällt die Chinin- und Cinchonin-Salze nicht.

Chinoidin.

So nennt *Sertürner* ein von ihm 1828 in der rothen und gelben (Königs?) China entdecktes drittes (?) Alkali. Auch andere Chemiker glaubten schon früher in den braunen Mutterlaugen, woraus durch Kristallisation weder Chinin noch Cinchonin mehr erhalten werden kann, ein eigenthümliches Alkali zu erkennen. So beschrieb schon 1823 *Thiel* ein solches im Magazin für Pharmacie Bd. 2. S. 83, welches er aus brauner China erhielt als eine gelbe harzähnliche, sehr bittere, alkalische Substanz, welche mit Säuren *unkristallisirbare gefärbte Salze* liefert, die durch Thierkohle nicht entfärbt werden konnten. Auch *Bucholz, Sohn*, bemerkte alkalische Eigenschaften an der braunen harzähnlichen Substanz aus brauner China (*Trommsdorffs* n. Journ. der Pharmac. Bd. 6. St. 2. S. 94 ff.). *Pelletier* und *Caventou* beobachteten auch abweichende Eigenschaften an dem aus rother China erhaltenen Chinin; und *Gruner* will in China flava und China nova (?), wahrscheinlich auch eine Art Ch. flava!) 2 neue Alkalien gefunden haben, welche sich nach seinen Angaben durch beträchtliche Sättigungscapacität auszeichnen (*Brandes* Archiv Bd. 12. S. 156). Diese Angaben vermehrten die Wahrscheinlichkeit der Existenz von mehr als 2 Alkalien in den Chinaarten. Indessen gelang es *Geiger* bereits 1824 das *Thiel'sche* Alkali durch Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Bleizucker im Ueberschuss, Digeriren, Filtriren, Behandeln des Filtrats mit Hydrothionsäure, wieder Digeriren und Filtriren und Digeriren des Filtrats mit Thierkohle, oder geradezu Versetzen der schwefelsauren Lösung mit überschüssigem Bleizucker, Digeriren, Filtriren und Behandeln des Filtrats mit Thierkohle, welche neben Farbstoff auch alles Blei fällte, dann Füllen des Filtrats mit Aetzammoniak, Kali oder Natron, und Behandeln des Niederschlags mit Aether; ferner Behandeln des bleihaltigen Niederschlags mit Alkohol, Verdampfen des Auszugs und Behandeln des Rückstandes mit Aether, in Chinin, Cinchonin und zweierlei Harze, ein gelbes, in Aether lösliches, und ein braunes, in Aether unlösliches zu zerlegen. (Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 44.) In neuerer Zeit haben auch *Henry* und *Delondre*, so wie *Guibourt*, das *Sertürner'sche* Chinoidin in Cinchonin, Chinin und ein gelbes Harz zerlegt (Journ. de pharmac., Mars 1830. p. 144. und Journ. de chim. medicale, Juin 1830. p. 353). — Obgleich nun diese Versuche die Wahrscheinlichkeit des Daseyns von einem dritten Alkali in den Chinarinden sehr vermindern, so ist dessen Existenz damit doch nicht ganz widerlegt, da die Versuche nicht quantitativ angestellt wurden und das dritte Alkali vielleicht der Beobachtung entging oder sich mit den beiden andern verband. Wenigstens ist die starke Sättigungscapacität des aus den Mutterlaugen erhaltenen gefärbten sogenannten Chinoidias (s. u.) bemerkenswerth, und erst weitere Versuche müssen über dessen Existenz oder Nichtexistenz entscheiden. — Da das sogenannte Chinoidin auch als Arzneimittel gebraucht wird, so theilen wir hier dessen Bereitungsart mit. *Sertürner* giebt dazu folgende Vorschrift: 20 Pfund gepulverte gelbe (Königs?) China rühre man mit Wasser zu dünnem Brei an, setze so viel Aetzkalkilauge zu, daß die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, koche $\frac{1}{4}$ Stunde, presse nach dem Erkalten und wasche das Pulver mit kaltem Wasser; wiederhole diese Operation nochmals, um die färbenden Theile möglichst zu entfernen, koche die so behandelte Rinde mit dem 16fachen Gewicht Wasser, dem so viel Schwefelsäure zugesetzt wird, daß die Flüssigkeit sauer reagirt, kolire und presse schnell aus, und wiederhole diese Operation 2mal. Sämmtliche vereinigte Auszüge erwärme man und versetze sie so lange mit Kreide, als Brausen erfolgt, gebe noch etwa $\frac{1}{50}$ der verwendeten Kreide mehr hinzu, versetze sie mit aus Eisenvitriol

mittelst Aetzkali frischgefälltem Eisenoxidul, etwa $\frac{1}{2}$ Unze in Breiform auf 1 Pfund China, lasse ablagern und filtrire; versetze das Filtrat mit geschlagenem Eiweiß aus 30—40 Eiern, erhitze zum Sieden und filtrire nach dem Erkalten. Ist die Flüssigkeit nicht klar, so muß sie nochmals mit etwas Eiweiß aufgeköcht werden. Dann fällt man die helle Flüssigkeit mit Aetzkali, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser wohl aus, löst ihn noch feucht in mit 5 Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, so daß diese nur wenig vorherrscht, filtrirt vom Gyps ab, neutralisirt mit Kreide, nach einigen Tagen kristallisirt schwefelsaures Chinin heraus, gießt hierauf die Mutterlauge ab, wäscht das Chininsalz einigemal mit wenig destillirtem Wasser, welches nur das leichtlösliche schwefelsaure Chinoidin (?) aufnimmt, fällt die Lösung mit Aetzkali, trocknet den Niederschlag an der Luft (nicht in der Wärme), löst ihn in Alkohol auf, um färbende Theile u. s. w. zu entfernen, neutralisirt die Lösung mit Essigsäure, versetzt sie mit einigen Pfunden destillirtem Wasser, zieht den Weingeist vollständig ab, filtrirt nach einiger Zeit kalt, verdünnt mit viel Wasser und fällt wieder mit Aetzkali. — Bei Bereitung des Chinins und Cinchonins, so wie deren Salze, besonders bei Bereitung des schwefelsauren Chinins, erhält man zuletzt immer mehr oder weniger gefärbte, unkrystallisirbare Mutterlauge. Diese wird entweder blos verdampft und als sogenanntes Chinoidin in den Handel gebracht; besser und allein zulässig ist es aber, das Chinoidin daraus mittelst Alkalien zu fällen, und den Niederschlag so viel als möglich zu reinigen. — Koch verdünnt die Mutterlauge, woraus schwefelsaures Chinin herauskristallisirt ist, mit Wasser, bis keine Trübung mehr entsteht (es fällt viel dunkelbraune harzige Masse heraus), schlägt das Chinoidin mit einem Alkali nieder, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn in der geringsten Menge Weingeist, wo unreines Cinchonin zurückbleibt, filtrirt, zieht den Weingeist vom klaren Filtrat ab und trocknet die rückständige Masse im Wasserbad, bis sie keine Feuchtigkeit mehr verliert, und beim Erkalten leicht zerreiblich ist. — Die *Eigenschaften* der so erhaltenen Substanz sind: Es ist eine braune harzglänzende, in dünnen Lamellen durchscheinende, dem Colophonium ähnliche, trockene, spröde Masse, die ein schmutzig gelbbraunes Pulver giebt; nach *Sertürner* ist sie gelblich durchscheinend. Beim Fällen erscheint sie in weißen Flocken, die gerne zusammenkleben; geruchlos, schmeckt sehr bitter, wie Chinin; leicht schmelzbar in der Hitze, nicht flüchtig; verbrennt, an der Luft erhitzt, ohne Rückstand zu lassen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in heißem schmilzt es zu balsamartigen Tropfen, löst sich etwas mehr, die Lösung schmeckt bitter, reagirt alkalisch und zeigt überhaupt ganz gleiche Reactionen wie die wässrige Lösung des Chinins. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, Aether trübt die alkoholische Lösung weißlich und scheidet schwarzbraune Flocken aus. In Aether ist es nur theilweise löslich, die Lösung ist gelblich (vergl. die Reinigung des *Thiel'schen* Produkts). — Säuren neutralisirt es vollständig und bildet damit *unkrystallisirbare* braune, klebende, extractartige, sehr bitter schmeckende, in Wasser und Weingeist leichtlösliche Verbindungen. Nach *Koch* sättigen 128 Theile scharf getrocknetes Chinoidin 20 Theile concentrirte Schwefelsäure, und von durch Ausziehen mit Aether erhaltenem erforderten 20 Theile Schwefelsäure nur 120 Theile. Die Sättigungscapacität des Chinoidins überträfe demnach die des Cinchonins. Auch *Sertürner* behauptet, daß sein Chinoidin eine weit größere Sättigungscapacität besitze als Chinin und Cinchonin (?). Doch müssen dieses erst genauere Versuche entscheiden. — In jedem Fall ist das auf diese Art (und wohl auch das nach *Sertürner*) bereitete Präparat kein reines Produkt, und enthält immer noch Chinin, Cinchonin und Harz, oder besteht ganz daraus? worüber nur fortgesetzte Versuche entscheiden können. — Die *Prüfung* dieser Substanz ist darum auch schwierig. Das ziemlich hellbraune glänzende Ansehen, der starke und rein bittere Geschmack, die Luftbeständigkeit, vollkommenes Verbrennen ohne Rückstand beim Erhitzen, die Unlöslichkeit in kaltem Wasser, leichte und vollständige Lös-

lichkeit in Weingeist und wässerigen Säuren, und die beträchtliche Sättigungscapacität zeugen für dessen Güte! Schwarzbraunes, klebriges Chinoidin, das theilweise in Wasser löslich ist, einen fremdartigen Geschmack besitzt und beim Verbrennen Asche hinterläßt, ist zu verwerfen. — Man wendet das Chinoidin jetzo ziemlich häufig, so wie Chinin, an und wiederholte ärztliche Beobachtungen bestätigten dessen Wirksamkeit als Fiebervertreibendes Mittel. Es soll dem schwefelsauren Chinin nicht nachstehen. Ja *Sertürner* behauptet, das nach seiner Methode dargestellte wirke noch 20mal kräftiger als Chinin! Er nennt es einen wahren Fiebertödter (*dessen* Zeitschrift über die neuesten Entdeckungen in der Physik, Chemie, Heilkunde u. s. w. Bd. 3. Hft. 2. S. 269). Indessen sind Versuche mit einem so zusammengesetzten unsichern Mittel, bevor die Chemie über dessen Eigenthümlichkeit entschieden hat, nur mit Einschränkung zu gestatten.

Aricin, Cusco-Cinchonin.

Von *Pelletier* und *Coriol* 1828 in der *Cusco-China*, *Aricarinde* (*Magaz. für Pharmac.* Bd. 29. S. 261. u. Bd. 30. S. 177) gefunden. — Wird ganz auf gleiche Weise wie Cinchonin aus dieser Rinde erhalten. — Die *Eigenschaften* des Aricins sind denen des Cinchonins zum Theil sehr ähnlich. Es kristallisirt wie dieses in weissen durchscheinenden glänzenden Nadeln, ist anfangs geschmacklos, später entwickelt sich aber ein bitterer und zugleich erwärmend herber Geschmack; luftbeständig, leicht schmelzbar, nicht flüchtig; wird durch Hitze zerstört (Unterschied von Cinchonin). — *Pelletier* nimmt an, gestützt auf seine Analyse des Aricins (S. 562), das Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in allen 3 China-Alkalien gleich sey und sie nur durch den Sauerstoffgehalt unterschieden seyen. In Cinchonin ist 1 At., in Chinin 2 und in Aricin 3 At. Sauerstoff. Also wären alle 3 nur verschiedene Oxide eines und desselben stickstoffhaltigen Radikals! (Vergl. *Annalen der Pharmacie* Bd. 6. S. 23.) — In Wasser ist Aricin unlöslich, aber leichter löslich in Weingeist als Cinchonin, und auch in Aether löslich (Unterschied von Cinchonin). *Concentrirte Salpetersäure färbt Aricin dunkelgrün* (reines Chinin und Cinchonin verbinden sich damit ohne Färbung), auch wenig verdünnte Salpetersäure färbt es noch grün, sehr verdünnte Salpetersäure löst es ohne Färbung auf. (Der wässerige Auszug der Aricarinde wird von Salpetersäure schwärzlich gefärbt.) — Die *Aricinsalze* schmecken sehr bitter, sind in der Regel leichtlöslich in Wasser und Weingeist, aber unlöslich in Aether. *Neutrales* (vielmehr *basisches*) *schwefelsaures Aricin* bildet beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung und Austrocknen eine hornartig durchscheinende Masse, ohne Kristalle; die *concentrirte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weißlichen zitternden Gallerte*. In kochendem Weingeist gelöst kristallisirt es aber beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln, dem schwefelsauren Chinin sehr ähnlich. Das *saure (einfach-) schwefelsaure Aricin* kristallisirt aber in glänzenden Nadeln. — Ueber die Wirkung des Aricins ist nichts bekannt. Wahrscheinlich wirkt es auch fieberwidrig! — Das kristallisirte schwefelsaure Aricin kann mit schwefelsaurem Chinin verwechselt werden. Die eigenthümliche Reaction der Salpetersäure auf erstes lassen beide leicht unterscheiden.

Pitoyin.

Nach *Peretti* in der *China Pitoya* enthalten. Das wässerige Extract der Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Aether behandelt, welcher gerbsaures Pitoyin löst. Aus dem Rückstand zieht Wasser reines Pitoyin aus. Für sich schmeckt es nicht bitter, sondern nur in Verbindung mit Säuren. Es schmilzt etwas über 100° und läßt sich zum Theil unverändert in feinen Nadeln sublimirt erhalten. Das

schwefelsaure Salz kristallisirt in fächerförmig-gruppirtten Prismen, welche 4 p. c. Säure und 96 p. c. Basis enthalten. Das essigsäure Salz kristallisirt nicht.

In der *Carthagena-China* fand *Gruner* eine Pflanzenbasis, die in feinen Nadeln kristallisirbar und geschmacklos ist. Sie löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Mit Schwefelsäure giebt sie ein in vierseitigen Nadeln kristallisirendes Salz von bitterm Geschmack nach Aloe. 100 Th. dieser Basis neutralisiren 14,69 Schwefelsäure. Nach *Andern* besitzt diese Basis die chemischen, aber nicht die medicinischen Eigenschaften des Chinins.

Eine andere Pflanzenbasis fand *Gruner* in der *China nova*, von welcher 100 Theile 12,3 Schwefelsäure zu ihrer Sättigung bedürfen.

Nach *Mill* enthält die von *Mutis* mit *China blanca* benannte Rinde, die von *Cinchona ovifolia* oder *macrocarpa* stammt, eine von ihm mit *Blanchinin* bezeichnete organische Basis.

d) In den Papaveraceen vorkommende Basen.

Morphin (Morphium).

Die Entdeckung des Morphins s. o. S. 559. Dasselbe konnte man im unreinen Zustande als *Magisterium Opii* bereits im 17ten Jahrhundert. — Es findet sich im Opium und dem Milchsaft des bei uns wachsenden Mohns (*Papaver somniferum*, *orientale*, wahrscheinlich auch in andern *Papaverarten*).

§. 224. Man erhält das Morphin auf sehr verschiedene Weise aus dem Opium. Die einfachste Art ist, das Opium zunächst mit reinem kaltem Wasser zu behandeln. Nach *Merck* wird in kleine Stücke geschnittenes Opium wiederholt (4mal) mit kaltem Wasser ausgezogen, bis es erschöpft ist. Sämmtliche Auszüge verdampft man in gelinder Wärme bis zur starken Syrupdicke, versetzt die Flüssigkeit noch warm mit einem bedeutenden Ueberschufs von gepulvertem kohlen-sauren Natron, so lange noch Ammoniakentwicklung erfolgt, und läßt erkalten; sammelt nach 24 Stunden den Niederschlag, wäscht ihn so lange mit kaltem Wasser, als dieses stark gefärbt wird; trocknet ihn und behandelt den trockenen zerriebenen Niederschlag kalt mit Weingeist von 0,85 spec. Gew., trocknet ihn wieder und behandelt ihn jetzt kalt mit sehr verdünnter Essigsäure, so lange diese etwas aufnimmt, mit der Vorsicht jedoch, immer nur wenig neue Säure zuzusetzen und jedesmal abzuwarten, bis die Flüssigkeit neutralisirt ist, ehe man wieder zusetzt, so dafs sie auch zuletzt nur sehr schwach sauer reagirt, filtrirt dann durch ein Kohlenfilter und schlägt aus dem wasserhellen Filtrat das Morphin mit Ammoniak nieder (webei ein Ueberschufs zu vermeiden ist), löst den gewaschenen Niederschlag in heifsem Weingeist auf und läßt erkalten, wo Morphin herauskristallisirt; durch Verdampfen der geistigen Lösung erhält man den Rest. — Nach *Mohr* wird das rohe, zerschnittene Opium mit der dreifachen Menge Wasser macerirt und jedesmal scharf ausgepresst; drei bis

vier Auszüge sind genügend. Man gießt diese in einen Kalkbrei, der an Kalk ungefähr ein $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ des Opiums enthält, und kocht die Mischung während einigen Minuten. Wird der Kalkbrei in die Auszüge gegossen, so setzt sich an den Wänden eine zusammenbackende Masse an, welche sich schwierig löst. Das Morphin wird nämlich von dem Kalke zuerst gefällt, ehe es sich im Ueberschufs löst. Die Farbstoffe werden zum größten Theil, das Narcotin vollständig durch den Kalk gefällt. Man gießt die dunkel weingelb gefärbte Flüssigkeit durch Leinen, wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser und preßt ihn aus. Die Flüssigkeit wird eingedampft, bis sie nicht mehr als das doppelte Gewicht des angewandten Opiums beträgt, durch Papier filtrirt, zum Kochen erhitzt und derselben für jedes Pfund Opium eine Unze Salmiakpulver zugesetzt. Ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so entsteht sogleich eine Fällung, ist sie weniger concentrirt, so kristallisirt das Morphin gewöhnlich erst nach einiger Zeit, beim ersten Schütteln oder Umrühren aber dann fast auf einmal, und füllt die Hälfte der Flüssigkeit als feine Kristallnadeln. Durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Kalkmilch und nochmaliges Niederschlagen mit Ammoniak wird es rein erhalten. — Im Kleinen, und um das Opium auf Morphingehalt zu prüfen, kann man nach *Merk* etwa $\frac{1}{2}$ Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen gewöhnlichem Branntwein auskochen, filtriren und den Rückstand noch einmal mit 4 Unzen Branntwein auskochen, sämtliche filtrirte Auszüge, denen man 2 Drachmen kohlen-saures Natron zugesetzt hat, zur Trockne verdunsten, die braune Masse mit kaltem Wasser aufweichen, in einem schmalen Cylinderglas decantiren, den Rückstand nochmals mit etwas Wasser waschen, dann mit 1 Unze kaltem Weingeist von 0,85 spec. Gew. eine Stunde in Berührung lassen, alles auf ein Filter bringen, noch mit Weingeist waschen, den Niederschlag trocknen, in einem Gemische von $\frac{1}{2}$ Unze destillirtem Essig und eben so viel Wasser auflösen, durch das nämliche Filter filtriren und nochmals mit $\frac{1}{2}$ Unze von derselben sauren Mischung nachwaschen, dann das Filtrat in einem Cylinderglas mit Ammoniak in geringem Ueberschufs versetzen und hiebei die Wände des Gefäßes mit einem Glasstab stark reiben, wo Morphin niederfällt, das man nach 12 Stunden sammelt, trocknet und wiegt. Von gutem Opium muß man auf diese Art 30 bis 40 Gran reines Morphin erhalten. — *Duflos* zieht Opium mit kaltem Wasser vollständig aus, versetzt den Auszug mit $\frac{1}{8}$ gepulvertem doppelt kohlen-sauren Kali, filtrirt, erhitzt das Filtrat zum Kochen, so lange noch Kohlensäure entweicht, und läßt langsam erkalten, wo nach 24 Stunden das Morphin herauskristallisirt ist, das man in sehr verdünnter Schwefelsäure auflöst. Der Lösung setzt man so viel Weingeist (etwa das Doppelte) zu, daß das Ganze $\frac{1}{4}$ des angewendeten Opiums beträgt, versetzt es mit so viel Ammoniak, daß dieses ein wenig vorherrscht; nach 24 Stunden ist Morphin herauskristallisirt, das man wieder in Schwefelsäure auflöst und wie vorher verfährt. Die geistigen Flüssigkeiten enthalten Narcotin u. s. w., aber nur sehr wenig Morphin. — *Robiquet* digerirt das wässerige Opiumextract mit Magnesia oder fällt mit Ammoniak. *Hottot* zieht Opium zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser aus, verdampft die vereinigten Auszüge bis zu einem spec. Gewicht von 1,104, versetzt die halb erkaltete Flüssigkeit vorsichtig mit Aetzammoniak, bis sie neutral ist oder nur kaum alkalisch reagirt, wozu auf 2 Pfund Opium etwa 2 Drachmen erfordert werden, filtrirt und setzt zu dem Filtrat Ammoniak, so lange ein Niederschlag entsteht. — *Anichini's* Methode ist fast dieselbe. — *Girardin* behandelt das unreine Morphin mit verdünnter Schwefelsäure, zerlegt das Filtrat mit Ammoniak und zieht aus dem Niederschlag das Narcotin mit Aether aus. Bei allen diesen Methoden muß ein Ueberschufs an Ammoniak vermieden

werden, sonst löst sich ein Theil Morphin wieder auf. Zu der von *Hottot* vorgeschriebenen Menge Opium bedarf man ungefähr 17 Drachmen. — Auch kann man Opium anstatt mit Wasser mit *verdünnten Säuren* ausziehen, mit Ammoniak fällen, und das unreine Morphin wie angeführt reinigen. Man zieht es entweder mit verdünnter Essigsäure aus, verdampft die essigsaure Auflösung zu wiederholten Malen vorsichtig zur Trockne und löst sie wieder in Wasser, bis die Flüssigkeit sehr wenig sauer mehr reagirt (hierdurch wird Narcotin und Extractivstoff abgeschieden), schlägt das Morphin mit Ammoniak nieder und verfäht wie vorher; oder man löst das mit Wasser und Weingeist gewaschene Morphin in absolutem Alkohol (auch 90- bis 96procentiger ist hinreichend stark), kocht und filtrirt heifs; das Filtrat überläßt man der freiwilligen Verdunstung. Das niedergefallene und herauskristallisirte Morphin wird durch wiederholtes Lösen in starkem Alkohol und Kristallisiren gereinigt. *Winckler* behandelt das unreine Morphin mit dem sechsfachen Gewicht Schwefelätherweingeist kalt, um Narcotin und färbende Theile zu entfernen, wäscht das Ungelöste mit wenig kaltem Weingeist, löst es in 36 Theilen kochendem von 0,823 spec. Gew., filtrirt und läßt erkalten. — *Wittstock* zieht Opium wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser aus, setzt zu dem Auszug Zinnsolution, um färbende Theile zu entfernen, schlägt das Morphin mit Ammoniak nieder und reinigt es durch Wiederauflösen in Salzsäure und Kristallisiren, von Narcotin u. s. w. durch Auspressen, Lösen des kristallisirten Salzes in Wasser, Zerlegen mit Ammoniak, Lösen in Weingeist und Kristallisiren (*Schubert's* Lehrbuch der theoretischen Chemie, 3te Auflage). *Henry* und *Plisson* verfahren anfangs wie *Wittstock*. Sie zerlegen dann die unreine saure Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak oder Aetznatron, versetzen die Mutterlauge und Abwaschwasser wieder mit wenig Salzsäure, verdampfen, fällen wie vorher mit Ammoniak oder Natron, und behandeln sämmtlichen mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag wiederholt mit kleinen Mengen sehr verdünnter Salzsäure, so lange diese neutralisirt wird; verdampfen, lassen kristallisiren, reinigen es mit Thierkohle und verfahren weiter wie *Wittstock*. — Auch zieht man das Opium mit *salzhaltigem Wasser* aus. Nach *Robinet* macerirt man Opium zu wiederholten Malen mit der sechsfachen Menge einer Kochsalzlösung von 1,155 spec. Gew., bis es erschöpft ist. Der Auszug wird verdampft, wo sich das unreine Morphinsalz als eine braune harzige Masse auf der Oberfläche ausscheidet, welche man in Alkohol löst und kristallisiren läßt; was nach *Merck* etwas schwierig geschieht und nur durch Behandeln der extractartigen Masse mit wenig Alkohol, Waschen der jetzt in eine kristallinische Substanz verwandelten und durch wiederholtes Lösen derselben in Wasser und Kristallisiren erreicht wird. Diese Kristalle sind salzsaures Morphin (*Robinet's* vermeintliches *codesaures Morphin*); gleichzeitig bildet sich meconsaures Natron, was nach *Robinet* zuletzt aus dem geistigen Auszug erhalten wird, nach *Merck* aber größtentheils in dem ungelösten Opiumrückstand enthalten ist. Das salzsaure Morphin wird nun mit Alkalien zerlegt und durch Lösen in Alkohol und Kristallisiren gereinigt. — Die neueste preuss. Pharmacopöe läßt nach *Wittstock's* späterem Verfahren den salzsäurehaltigen Auszug mit Kochsalz versetzen, die klare Flüssigkeit mit Ammoniak fällen, und den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Kristallisiren, Binden an Salzsäure, Kristallisiren des Salzes, Zerlegen des salzsauren Morphins mit Ammoniak und Kristallisiren reinigen. 4 Theile Opium werden mit 32 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure warm extrahirt und diese Operation noch dreimal wiederholt. Die Auszüge versetzt man mit 16 Th. Kochsalz, löst es unter fleißigem Umrühren auf und läßt ablagern. Die klare Flüssigkeit versetzt man mit Aetzammoniak, so lange ein Niederschlag entsteht, läßt 2 Tage ablagern, löst den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag in 3 Theilen heißem Alkohol (*Leverköhn* findet es vortheilhaft, diesen unreinen Niederschlag mit Weingeist von 0,895 zu digeriren) und behandelt das Ungelöste so lange mit neuen Mengen Alkohol, als dieser etwas löst. Durch Abdestilliren und Erkalten

kristallisirt Morphin (und Narcotin) heraus, welches mit kaltem Weingeist gewaschen und wieder in hinreichend mit 4 Theilen Wasser verdünnter Salzsäure aufgelöst wird. Nach dem Erkalten kristallisirt salzsaures Morphin heraus, welches durch Pressen zwischen Leinwand von dem flüssigen salzsauren Narcotin getrennt, wieder in hinreichend heißem Wasser gelöst und mit Aetzammoniak zerlegt wird. Den gewaschenen Niederschlag löst man in hinreichend Alkohol in der Hitze, und läßt Morphin durch Erkalten und Verdampfen kristallisiren. — Die neueste Methode, salzhaltige Flüssigkeit zur Bereitung des Morphins anzuwenden, ist die von *Gregory*. Man macerirt Opium mit bis auf 38° C. erwärmtem Wasser, bis es erschöpft ist, verdampft die Auszüge, dener man vorsichtig so viel gröblich gepulverten Marmor zusetzt, bis alle Säure neutralisirt ist, bis zur Syrupdicke, versetzt die Flüssigkeit jetzt mit einem Ueberschuß von reinem eisenfreien salzsauren Kalk und kocht das Gemische einige Minuten, gießt es dann in ein weites Gefäß und verdünnt es nach dem Erkalten mit Wasser, wo sich sehr viel harzähnliche Flocken abcheiden (man muß genau die rechte Menge Wasser treffen, dafs möglichst viel dieser Substanz ausgeschieden wird, zu viel oder zu wenig läßt die Flüssigkeit unrein); die klare Flüssigkeit verdampft man wieder, indem man ein Stückchen Marmor hineinwirft, trennt sie aufs Neue vom Absatz und prüft sie, ob hinreichend salzsaurer Kalk zugesetzt wurde, indem man etwas davon mit der beim ersten Verdampfen erhaltenen concentrirten vermischt, es muß sich mohnsaurer Kalk abcheiden. Ist dieses nicht der Fall, so muß noch salzsaurer Kalk zugesetzt werden. Man läßt nun erkalten, wo salzsaures Morphin anschießt. Man preßt die Kristalle scharf aus, um eine schwarze Flüssigkeit abzusondern, löst sie in Wasser bei 15° C., kolirt durch feine Leinwand und verdampft aufs Neue unter Zusatz von ein wenig salzsaurem Kalk, läßt kristallisiren und preßt aus, löst das Salz wieder in Wasser, versetzt die Lösung mit ein wenig Salzsäure, um die färbende Substanz löslicher zu machen, und verdampft zur Kristallisation. Die wieder durch scharfes Pressen gereinigten Kristalle von salzsaurem Morphin löst man nochmals in kochendem Wasser, nimmt die freie Säure mit Kreide weg, versetzt die Lösung mit Thierkohle, und setzt so viel Wasser zu, bis das Salz auch in der Kälte gelöst bleibt, digerirt noch 24 Stunden bei einer Temperatur, die 85° C. nicht übersteigt, und filtrirt; ist das Filtrat nicht völlig wasserklar, so versetzt man es mit wenig Salzsäure, welche es ganz entfärbt, und verdampft zur Kristallisation. Die Säure befördert zugleich die Kristallisation, ohne dafs ein saures Salz gebildet wird. Man preßt die Kristalle in 6 Unzen schweren Parthien zwischen Baumwollenlappen scharf aus, trocknet sie in einer Trockenkammer bei 38° C. und schabt die äußere etwas gefärbte Rinde der Kuchen ab, die man einer neuen Operation zusetzt, das Innere ist ganz weiß; bei accurater Arbeit und Anwendung von hinreichend salzsaurem Kalk sollen die schwarzen Mutterlaugen keine Spur Morphin enthalten. Das so erhaltene salzsaure Morphin enthält aber noch *Codein* (s. u.). Man zerlegt es mit Ammoniak und verfährt wie oben angezeigt wurde. (*Merck* erhielt jedoch nach dieser so sehr angepriesenen Methode weit weniger Morphin, als nach seiner höchst einfachen, zuerst angegebenen. Auch die übrigen hier angeführten Methoden, so wie noch eine Menge anderer, in neuerer Zeit vorgeschlagener, sind ohne Noth zu umständlich und man erleidet dabei leicht Verlust!) — Auch kann man Opium gleich anfangs mit etwas wässrigem oder säurehaltigem Weingeist extrahiren und mit Ammoniak fällen. *Guillermund* extrahirt es wiederholt mit Weingeist von 0,875, versetzt die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, wo nach einigen Tagen unreines Morphin herauskristallisirt, welches durch Waschen mit Wasser, Lösen in Alkohol und Kristallisiren gereinigt wird. — *Staples* digerirt erst Opium mit etwas verdünnter Essigsäure, setzt dann Alkohol zu, und verfährt übrigens ähnlich wie *Guillermund*. — *Duflos* behandelte früher Opium wiederholt mit absolutem Alkohol, der $\frac{1}{56}$ Schwefelsäure enthält, destillirt den Weingeist ab, zieht den Rückstand mit Wasser aus, behandelt

das Filtrat mit Thierkohle, zersetzt es mit überschüssiger Kalkmilch, zieht den gewaschenen Niederschlag mit heissem Alkohol aus, versetzt das etwas verdampfte Filtrat mit Wasser, um Narcotin zu fällen, und reinigt das Morphin durch Kristallisation. Aus dem Opiumrückstand läßt sich nach Behandeln mit Wasser u. s. w. noch Morphin gewinnen. Diese Methode ist noch weniger zu empfehlen. Aber um aus *inländischen Mohnköpfen* Morphin zu erhalten, zieht man sie, von den Samen gereinigt, zweckmäßig mit *Weingeist* aus, destillirt den Weingeist vom Auszug ab, behandelt dann das Extract mit Wasser u. s. w. nach *Merck's* Methode, wo man nach *Winckler's* Angabe selbst aus den reifen Mohnköpfen eine die Arbeit lohnende Menge Morphin erhält. Auf etwaigen Narcotiningehalt prüft man das Morphin durch Behandeln mit Aether, der Narcotin auflöst, oder man behandelt es mit wässerigen ätzenden Alkalien (Ammoniak), welche Morphin auflösen und Narcotin zurücklassen. Das narcotinhaltige Morphin reinigt man mit sehr verdünnter Essigsäure u. s. w. nach *Merck's* Angabe. Die Mutterlaugen und Abwaschwasser enthalten öfter neben Narcotin u. s. w. noch ziemlich Morphin. Diese werden mit Essigsäure übersättigt und durch Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Verdampfen und Wiederlösen in Wasser u. s. w. gereinigt. (Die neuesten Abhandlungen über Darstellung des Morphins s. im Magazin für Pharmacie Bd. 9. S. 60 u. 281, Bd. 13. S. 142, Bd. 14. S. 331, Bd. 15. S. 147, Bd. 17. S. 72, Bd. 19. S. 151, Bd. 23. S. 14 u. 189, Bd. 24. S. 62. u. Bd. 27. S. 131.)

Erklärung: Das Morphin ist im Opium an Meconsäure gebunden, und als solches oder in Verbindung mit Essigsäure, Salzsäure in Wasser löslich. Alkalien zerlegen diese Verbindung, das Morphin fällt, zum Theil mit Narcotin, Harz u. s. w. verunreinigt, als unlöslich nieder, und wird durch Waschen, vorsichtiges Binden an schwache Säuren, Zerlegen mit Alkalien, Kristallisiren u. s. w. auf die angeführte Art gereinigt. Die Salzlösungen, Kochsalz und salzsaurer Kalk, haben zum Zweck, die färbenden Theile des Opiums, welche darin unlöslich oder schwerlöslich sind, zu entfernen, und so die Reinigung des Morphins zu erleichtern.

§. 225. Die *Eigenschaften* des Morphins sind: Es kristallisirt in weissen, glänzenden, durchsichtigen, rechteckigen Säulen, die entweder gerade oder schief abgestumpft, auch mit 2 Flächen zugeschärft sind, zum Theil schiefst es auch in kubischen (? — wahrscheinlich kurzen rechteckigen) Säulen und, nach *Merck*, in Octaedern an. Es ist geruchlos; hat (nach *Geiger's* Beobachtungen) im feinertheilten Zustande einen starken und anhaltend bitteren Geschmack; ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; in gelinder Wärme wird es aber trüb und undurchsichtig, indem es Kristallwasser verliert. — Das kristallisirte Morphin enthält noch 2 At. Wasser. — In gelinder Hitze schmilzt das Morphin und läßt sein Kristallwasser fahren, beim Erkalten erstarrt es zu einer kristallinischen Masse. In stärkerer Hitze wird es zerstört und liefert in trockener Destillation die Produkte stickstoffhaltiger organischer Substanzen. An der Luft erhitzt brennt es. *Concentrirte Salpetersäure färbt es roth; wässrige Iodsäure* oder ein Gemische von jodsaurem Alkali mit verdünnter Schwefelsäure färbt es *rothbraun*, wie Kermes, unter Entwicklung von Ioddämpfen, bei 7000facher Verdünnung ist noch gelbe Färbung wahrzunehmen; *Eisenchlorid färbt es dunkelblau*, die Farbe verschwindet bald; *Robinet*. — Es ist in kaltem Wasser kaum, auch nur sehr wenig in heissem löslich. Nach *Merck* lösen 500 Theile kochendes

Wasser 1 Theil Morphin; beim Erkalten der Lösung fällt es größtentheils in kleinen Kristallen heraus; die kalte Lösung enthält etwa $\frac{1}{1000}$ Morphin. Iodsäure färbt sie gelb, Goldauflösung blaue, Silbersolution in Kurzem schwarzgrau, die violette Lösung des mineralischen Chamäleons färbt sie schön grün; *Duflos*. In kaltem Weingeist ist es auch nur sehr schwer löslich, von kochendem 85procentigen erfordert es nach *Bucholz* 24 Theile. Von 96procentigem Weingeist erfordert es nach *Merck* in der Kälte 90 Theile. Die Lösung schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, und wirkt sehr betäubend giftig. In Aether ist es (nach *Geiger's* Versuchen) unlöslich oder kaum löslich, wenigstens erfordert 1 Theil über 2000 Theile Aether von 0,725 spec. Gewicht (was vielleicht Codein war); auch in ätherischen Oelen ist es kaum löslich. Alkalien lösen es nach *Robinet* ziemlich leicht auf, daher beim Niederschlagen eines Morphinsalzes ein Ueberschufs zu vermeiden ist. Selbst Kalkwasser löst es beträchtlich, so dafs man beim Hindurchleiten von Kohlensäure durch morphinhaltiges Kalkwasser neben kohlensaurem Kalk viel Morphin erhält.

Prüfung auf Reinheit: Das Morphin mufs schön weifs und kristallisirt seyn; die Kristalle müssen die angezeigte Gestalt haben, keine breite Nadeln bilden, bitter schmecken, Aether darf kaum etwas davon lösen; ätzende Alkalien müssen sie vollkommen auflösen. Durch Eisenchlorid mufs es, so wie die weingeistige Lösung, blau gefärbt werden. Mit Essigsäure mufs es ein in Wasser leichtlösliches und mit Salzsäure ein etwas schwerlösliches, leicht kristallisirbares bitteres Salz liefern; Aetzammoniak mufs die Lösung in Essigsäure stark fällen, Gallustinktur wenig oder nicht. An der Luft entzündet mufs es mit heller Flamme, ohne Rückstand zu lassen, verbrennen.

Anwendung: Das reine Morphin wird jetzt auch für sich als Arzneimittel benutzt, und besonders einige Verbindungen desselben mit Säuren. Es ist ferner Bestandtheil des Opiums, s. o.

§. 226. Säuren neutralisirt das Morphin auch vollständig, und bildet damit die *Morphinsalze*. Sie werden durch unmittelbares Auflösen des Morphins in den verdünnten Säuren erhalten. Diese sind meistens kristallisirbar und leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether; schmecken widerlich bitter, den Krähenaugen ähnlich, und wirken schon in geringen Mengen narkotisch (schlafnachend) und in wenig bedeutenden Quantitäten giftig, selbst tödtlich! Werden durch Eisenchlorid blau gefärbt und durch Salpetersäure geröthet, ihre Lösungen werden durch Iodsäure stark in kermesartigen Flocken gefällt, unter Entwicklung von Ioddämpfen; *Serullas*. Iodtinktur fällt sie ebenfalls braunroth, und Goldauflösung färbt die sehr verdünnte Lösung blau (durch Reduction des Goldes), *Merck*; Silbersolution schwärzt sich nach einiger Zeit durch Reduction des Silbers, die violette Lösung des mineralischen Chamäleons wird vorübergehend grün, *Duflos*; Iodkalium, Kochsalz und Platinchlorid fällen die nicht zu verdünnte Lösung weifs; wässrige Gallustinktur fällt nur die concentrirte Lösung schwach in graulichweissen Flocken

(von Codein herrührend?), nicht die verdünnte. Anorganische Alkalien zerlegen sie und scheiden Morphin als ein weißes Pulver oder in Kristallen aus der Lösung. In der Hitze werden sie zerstört.

Bekannt sind bis jetzt:

Salpetersaures Morphin, bildet sternförmig vereinigte Nadeln, die sehr bitter schmecken und in Wasser sehr leicht löslich sind.

Salzsaures Morphin. Formel: $\overset{+}{M}$, Cl, H₂, 6aq. Concentrirte Salzsäure greift Morphin in der Kälte nicht merklich an. Setzt man Wasser zu, so entsteht bald ein dickes Coagulum aus weißen Flocken, welche erst in viel Wasser verschwinden. (Ueber die Bereitung dieses Salzes nach Gregory s. S. 591.) — Es kristallisirt in zarten, weichen, weißen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen; schmeckt ebenfalls sehr bitter; ist luftbeständig. — Ist in 16—20 Theilen kaltem und in seinem gleichen Gewicht heißem Wasser löslich; leichter löslich in Weingeist. — Wird auch als Arzneimittel gebraucht.

Schwefelsaures Morphin. Formel: $\overset{+}{M}$, SO₃, 6aq. Kristallisirt in büschelförmig vereinten, zarten, farblosen Prismen von Seidenglanz, die bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig sind, aber bei 120° Kristallwasser fahren lassen, sehr bitter schmecken, und sich leicht in Wasser lösen. — Das kristallisirte Salz enthält 6 At. Wasser; beim Erhitzen bis zu 120° verliert es nur 5 At. Kristallwasser und hält 1 At. zurück; dieses Wasser zieht es mit Begierde wieder aus der Luft an; J. L. — Wird als Arzneimittel angewendet. — Es existirt auch ein saures schwefelsaures Morphin.

Phosphorsaures Morphin kristallisirt in ansehnlichen dicken, schiefen, rhombischen und ungleich sechsseitigen Säulen, die an der Luft beschlagen.

Kohlensaures Morphin soll in rechteckigen Säulen mit 4 Flächen zugeschärft kristallisiren, Glasglanz haben. Ist nach Bucholz schwerlöslich in Wasser, nach Choulant erfordert es nur 4 Theile (?). Schmeckt schwach bitter. — Besteht aus 22 Morphin, 28 Kohlensäure und 50 Wasser (Choulant), wäre hiernach ein saures Salz. Verliert in gelinder Wärme die Säure. Ist sehr problematisch. — Die Existenz fester kohlen-saurer organischer Alkalien ist überhaupt höchst zweifelhaft.

Weinsteinsaures Morphin kristallisirt in verästelten Prismen; ist leicht in Wasser löslich.

Citronensaures Morphin wird im unreinen Zustande unter dem Namen schwarze Tropfen (black drops) schon lange angewendet. Nach Dr. Porter wird es unter der Benennung *Liquor Citratis Morphii* auf folgende Art bereitet: 2 Theile Opium und 4 Theile kristallisirte Citronensäure werden in einem steinernen Mörser mit 24 Theilen Wasser angerieben, 24 Stunden macerirt und dann filtrirt. (Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 11. S. 183.)

Essigsaures Morphin kristallisirt beim freiwilligen Ver-

dunsten aus der sauren Lösung in zarten, büschelförmig vereinten Prismen; beim raschen Verdampfen bleibt es als eine farblos-durchsichtige firnisartige Masse zurück; schmeckt sehr bitter; ist in Wasser leicht, etwas weniger in Weingeist löslich. Verliert mit der Zeit leicht einen Theil Säure und ist dann nur theilweise löslich in Wasser. — Wird als Arzneimittel angewendet. — Nicht selten ist dieses Salz mit Narcotin veruareinigt, oder besteht fast ganz daraus, dann ist es geschmacklos, unlöslich in Wasser und wird weder in Alkalien gelöst, noch durch Eisenchlorid blau und Salpetersäure roth und Iodsäure braunroth gefärbt. (Vergl. *Merck* im *Magaz. f. Pharmac.* Bd. 13. S. 142.) Im unreinen Zustande ist diese Verbindung als *Liquor Opii acetici* gebräuchlich. (Vergl. *Houlton* im *Magaz. für Pharmac.* Bd. 27. S. 168.)

Meconsaures Morphin, welches im Opium enthalten ist, krystallisirt nicht, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, färbt Eisenoxidsalze roth. Daher diese ein Prüfungsmittel auf Opium sind.

Codein (Codeinum).

Dieses organische Alkali entdeckte 1832 *Robiquet*. — Es findet sich ebenfalls im Opium.

§. 227. Bei Bereitung des Morphins, besonders des salzsauren Morphins nach *Gregory's* Methode, wird es nach *Robiquet* auf folgende Weise dargestellt. Es wird dieses codeinhaltige Präparat in Wasser gelöst und das Morphin mit Aetzammoniak gefällt, in der Mutterlauge ist Codein enthalten. Diese wird verdampft, wo ein Doppelsalz von salzsaurem Ammoniak und salzsaurem Codein anschießt. Dieses preßt man, wäscht es mit wenig Wasser und behandelt es mit Aetzkalilauge, wo unreines Codein als eine klebrige, bald erhärtende und kristallinisch werdende Masse abgeschieden wird, die man mit Aether behandelt, welcher reines Codein aufnimmt, und beim Verdampfen, besonders bei Zusatz von etwas Wasser, krystallisirt hinterläßt. — Nach *Merck* erhält man das Codein, indem der durch kohlenensaures Natron erhaltene Morphinniederschlag kalt mit Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure neutralisirt, nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser versetzt, so lange Trübung erfolgt, sodann filtrirt, zur Syrupconsistenz abgedampft und dieser Rückstand nun mit seinem gleichen Volumen einer mäßig starken Kalilauge und seinem 4fachen Volum Aether gemischt und in einem verschlossenen Gefäße stark geschüttelt wird. Die ätherische Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Kristalle von reinem Codein. Die Behandlung mit Aether wird mehrmals wiederholt, um alles durch das Kali abgeschiedene Codein zu erhalten. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Aus Wasser durch freiwilliges Verdampfen krystallisirt das Codein in sehr regelmäÙigen, farblosen, durchsichtigen Octae-

dem, welche 2 Atome = 5,8 p. c. Wasser bei 100° verlieren. Aus Aether kristallisirt stellt es kurze, durchsichtige, weisse Nadeln dar, die in der Wärme bei 150° ohne Gewichtsverlust schmelzen. Das Codein besitzt für sich und in seinen Auflösungen einen bitteren Geschmack, es reagirt stark alkalisch, röthet nicht Salpetersäure und färbt Eisenchlorid nicht blau. — Das Codein ist weit leichter löslich in Wasser als Morphin, 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur kaum 80 und in der Kochhitze nur 17 Theile. Ueberschüssiges Codein mit Wasser erhitzt bildet ölarartige Tropfen (wie Meconin), die schwerer als Wasser sind, ein Hydrat? In Weingeist ist es sehr leicht löslich, eben so in Aether, aber unlöslich in wässerigen Alkalien (Unterschiede von Morphin). — Säuren saturirt es vollständig und bildet damit die *Codeinsalze*, die zum Theil, wie z. B. das salpetersaure, sehr leicht kristallisiren. Die Lösungen werden von den oben angezeigten Reagentien nicht verändert, aber Gallustinktur fällt sie stark (Unterschied von Morphinsalzen).

Anwendung: Bis jetzt wurde Codein nicht als Arzneimittel gebraucht. Es ist aber Bestandtheil des Opiums und des salzsauren Morphins nach Gregory's Methode, welches die schottischen Aerzte allen andern Opiumpräparaten vorziehen. Es verdient darum auch für sich angewendet zu werden. (Vergl. über Codein Annalen der Pharmacie Bd. 5. S. 106.)

Thebain.

Synonyme: Paramorphin.

Zuerst von *Thiboumery* dargestellt, von *Pelletier* näher untersucht, später von *Couerbe*.

Das *Thebain* wird erhalten, wenn man den aus einer Opiuminfusion durch Kalkhydrat erhaltenen Niederschlag bis zur Farblosigkeit auswascht, in verdünnter Säure löst, mit Ammoniak fällt, den Niederschlag trocknet und in Alkohol oder Aether löst, woraus es beim Verdunsten in farblosen körnigen oder nadelförmigen Kristallen anschießt. Es schmeckt scharf und metallisch, reagirt stark alkalisch. Durch Reiben wird es stark negativ-elektrisch. Es schmilzt bei 130—150° und erstarrt bei 110°, in höherer Temperatur wird es zerstört. Es ist wenig löslich in Wasser, aber selbst in der Kälte leichtlöslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Säuren zerstören es, indem sie es verharzen. Von Schwefelsäure, die Salpetersäure enthält, wird es blutroth, nicht von Salpetersäure allein, durch Eisenoxidsalze nicht blau. Mit verdünnten Säuren neutralisirt, bildet es kristallisirende Salze, aus denen es durch Alkali gefällt wird. Das kristallisirte *Thebain* enthält 4 p. c. = 2 At. Wasser. Seine Zusammensetzung siehe Seite 563.

Pseudomorphin.

Es wurde 1832 von *Pelletier* entdeckt, der es zweimal bei der Verarbeitung großer Quantitäten Opiums fand. Es ist jedoch nicht in jedem Opium enthalten.

Er erhielt es durch Fällung des wässerigen Opiumextractes mit Ammoniak, Lösen des Niederschlags in kaustischem Natron, welches Morphin und Pseudomorphin löst und Narcotin zurückkläft, Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure und Fällung des Morphins durch Ammoniak. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kristallisirt beim Verdampfen das Pseudomorphin in glimmerartigen Blättchen. Es wird in kochendem Was-

ser gelöst und mit Ammoniak versetzt, worauf das Pseudomorphin in glänzenden Blättchen kristallisirt.

Es ist schwer in Wasser, nur wenig in verdünntem Weingeist und gar nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich. Aetzkali und Natronlauge lösen es leicht, und wird daraus durch Neutralisation mit Säuren gefällt, wobei es etwas Säure zurückhält. Ammoniakflüssigkeit nimmt aber nicht mehr davon auf als reines Wasser. Von Eisenoxidsalzen wird es wie Morphin blau gefärbt, beim Kochen wird diese Verbindung grün. Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird nur wenig gelöst; in Salzsäure und besonders in Essigsäure ist es leichter löslich. Seine Verbindung mit Schwefelsäure enthält 8,8 p. c. Säure. Seine Salze sind nicht näher untersucht. Seine Zusammensetzung siehe Seite 563.

Narcein.

Diese Substanz ist 1832 von *Pelletier* entdeckt worden. — Sie findet sich ebenfalls im Opium!

Man erhält das Narcein aus dem wässerigen Opiumextract, aus welchem man durch Lösen desselben in Wasser, Filtriren, Versetzen des Filtrats mit Ammoniak im Ueberschuss, Aufkochen, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, Erkaltenlassen, Filtriren, Concentriren des Filtrats durch Verdampfen, und Fällen mit Barytwasser, Mohnsäure, Meconin, Morphin und Narcotin geschieden hat, indem man das Filtrat mit kohlsaurem Ammoniak versetzt, um den überschüssigen Baryt zu fällen, dann das Filtrat bis zur Syrupdicke verdampft, wo nach einigen Tagen unreines Narcein herauskristallisirt. Dieses befreit man durch Abtröpfeln und Pressen der Kristalle von der Mutterlauge, und behandelt es kochend mit Alkohol von 0,823 spec. Gew., filtrirt, und zieht den Weingeist größtentheils vom Filtrat ab; beim Erkalten kristallisirt Narcein heraus, welches durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Umkristallisiren gereinigt wird. Von etwa anhängendem Meconin und Codein befreit man es durch Behandeln mit Aether, der beide löst, aber Narcein ungelöst läßt. — Es kristallisirt in weißen, seidenartig glänzenden, zarten, zum Theil (aus der wässerigen Lösung) platten und verfilzten Nadeln, von schwach bitterm Geschmack, mit einem, dem durch Galvanismus erregten ähnlichen metallischen Nachgeschmack; bei ungefähr 92° schmilzt es. In höherer Temperatur wird es unter ähnlichen Erscheinungen wie Narcotin zerlegt. Die Produkte der trockenen Destillation sind sauer. Das Narcein erleidet leicht, mitunter merkwürdige Veränderungen, wobei es schöne Färbungen, *blau* und *roth*, annimmt. Starke concentrirte Mineralsäuren zerstören es leicht, mit etwas Wasser verdünnte rauchende Salzsäure färbt es schön azurblau, die blauen Kristalle lösen sich in viel Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, beim langsamen Verdampfen der Flüssigkeit wird die Lösung erst *roth*, dann *violett* und endlich *dunkelblau*. Auch hygroskopische Substanzen, welche die Feuchtigkeit stark anziehen, z. B. Chlorcalcium, bewirken in der farblosen Lösung durch Wasserentziehung diese Färbungen. Salpetersäure mit 2 Theilen Wasser verdünnt, und Schwefelsäure mit 4—5 Theilen Wasser verdünnt, bewirken dieselben Färbungen mit Narcein. Concentrirte Salpetersäure löst Narcein mit *gelber* Farbe auf (ohne Röthung), das Narcein ist hierbei zerstört; beim Erhitzen der Lösung entwickelt sich salpetrige Säure und es bildet sich Kleesäure und wahrscheinlich Picrinsalpetersäure. Vegetabilische Säuren bewirken diese Färbungen nicht, außer bei Gegenwart einer starken Mineralsäure, denn Weinsteinensäure färbt salzsaures Narcein blau. Eisenoxidsalze bewirken aber mit Narcein *keine* blaue Färbung (Unterschied von Morphin). — In Wasser ist Narcein löslich; es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 375 und in der Kochhitze 230 Theile. Die Lösung reagirt weder sauer noch basisch. In Weingeist ist es leichter löslich als Narcotin; in Aether ist es unlöslich. — Seine Zusammensetzung s. S. 563. — Von verdünnten Säuren

ren wird es gelöst ohne sie zu neutralisiren; versucht man durch Abdampfen kristallisirte Salze zu erhalten, so setzt sich unverändertes Narcotin ab.

Narcotin.

Synonyme: Opian, Desrosnesches Salz.

Desrosne stellte es 1803 zuerst dar; *Sertürner* hielt es lange für ein basisches Morphin Salz. *Robiquet* erwies seine Verschiedenheit und seine basischen Eigenschaften. — Findet sich ebenfalls im Opium und im Milchsaft mehrerer Papaverarten.

§. 228. Die einfachste Bereitungsart ist, den mit Wasser bei der Morphinbereitung erschöpften Rückstand des Opiums mit starker Essigsäure zu kochen, die Flüssigkeit zu filtriren und durch Ammoniak zu fällen. Man reinigt das niedergeschlagene Narcotin durch Lösen in kochendem starkem Alkohol, dem man etwas Thierkohle beigemengt hat. Aus der kochend filtrirten Lösung kristallisirt das Narcotin beim Erkalten. Auch kann man das mit Wasser ausgezogene Opium mit Weingeist extrahiren und den Weingeist abdestilliren.

Bei der Behandlung des Opiums mit Wasser (s. S. 588) bleibt der grösste Theil Narcotin im Rückstand, aus welchem man es durch Behandlung desselben mit kochender Essigsäure, Fällung mit Ammoniak, oder durch kochenden Weingeist ausziehen kann. Der gefärbte Niederschlag oder die aus dem Weingeist erhaltenen gefärbten Kristalle werden durch Digestion mit etwas Kalilauge und neue Kristallisationen aus Alkohol, dem man etwas Thierkohle zusetzt, weiss und rein erhalten. Extrahirt man das Opium bei der Darstellung mit einem säurehaltigen Wasser, so löst sich alles Narcotin mit dem Morphin auf, und der durch Alkalien aus dieser Auflösung erhaltene Niederschlag enthält alles Narcotin neben Morphin. Durch Behandlung desselben mit sehr verdünnter Essigsäure löst sich das Morphin auf und das Narcotin bleibt ungelöst zurück; es wird wie oben erwähnt gereinigt.

Durch Behandlung des feingepulverten Opiums mit Aether kann alles Narcotin ausgezogen werden; die ätherische Lösung giebt, an der Luft verdampft, grosse und reine Kristalle von Narcotin.

§. 229. Das Narcotin kristallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, büschelförmig vereinigten, geraden rhombischen Säulen oder plattgedrückten grossen Nadeln; beim Fällen aus seinen Salzen stellt es ein zartes, lockeres, weisses Pulver dar. Es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 170°, wobei es 3—4 p. c. an Gewicht verliert, und erstarrt bei 130°, bei langsamem Erkalten kristallinisch, bei schnellem zu einer durchsichtigen zerspringenden Masse. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich wie Morphin. Seine Zusammensetzung siehe Seite 563. — In kaltem Wasser ist es unlöslich und nur sehr wenig löslich in heissem (1000 Theile lösen 2 Theile). 100 Theile 85procentigen Weingeistes lösen beim Kochen 5 Theile, von denen 4 Theile beim Erkalten herauskristallisiren. Kochender Aether löst 2 p. c., kalter nicht einmal halbsoviel. Die Lösungen schmecken sehr bitter und reagiren nicht alkalisch. Auch in ätherischen und fetten Oelen ist es

löslich. In wässrigen Alkalien und Kalkwasser ist es unlöslich. Eisenoxidsalze färben sich nicht damit blau. Durch concentrirte Salpetersäure wird es nicht geröthet; aber mit Schwefelsäure übergossen, der etwas Salpetersäure, selbst nur $\frac{1}{1000}$ zugesetzt ist, wird es blutroth.

Die Narcotinsalze erhält man durch Auflösung von soviel Narcotin in den verdünnten Säuren, als sie aufnehmen können; sie reagieren aber immer sauer und schmecken sehr bitter. Beim Verdampfen der Lösungen verflüchtigen sich die schwachen flüchtigen Säuren. Durch viel Wasser werden die Verbindungen mit schwachen Säuren zersetzt, indem sich fast alles Narcotin abscheidet.

Viele Narcotinsalze sind in Alkohol und Aether löslich. *Salzsaures Narcotin*. Zur Syrupscosistenz abgedampft, erzeugen sich bei Aufbewahrung an einem trockenen warmen Orte Kristallpunkte. Bei raschem Austrocknen erhält man es als eine harte durchscheinende Masse. Trockenes salzsaures Gas verbindet sich mit dem Narcotin zu einer Salzmasse, die, in kochendem absoluten Alkohol gelöst, kristallisirt erhalten werden kann. Es wird durch Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid zu Doppelverbindungen gefällt. Das *schwefelsaure Salz* trocknet zu einer harten Masse ein. Das *essigsäure Salz* kann durch Abdampfen unter der Luftpumpe kristallisirt erhalten werden. Die Kristalle bestehen nach *Wittstock* aus reinem Narcotin. Basisch essigsäures Kali fällt das Narcotin aus der essigsäuren Lösung, indem es sich in neutrales Salz verwandelt. Gallustinktur fällt das Narcotin aus seinen Lösungen als weisse käsige Flocken. Es äußert keine ausgezeichneten Wirkungen als Heilmittel. — Nur in Verbindung mit Essigsäure und Schwefelsäure soll es bei einer Dosis von 2—3 Grammen (30—40 Gran) Hunde tödten. In Olivenöl schon in einer Dosis von 3—4 Gran (?). Auch *Dieffenbach's* Versuche (Archiv für Physiologie und Anatomie, Januar 1829) sprechen für eine narkotischgiftige Wirkung.

Chelidonium. Von *Godefroy* zuerst aufgefunden, später von *Poler*, dann von *Probst* rein dargestellt und untersucht, ebenso von *Reuling*, jedoch nicht im vollkommen reinen Zustande. — Der bei Darstellung des Chelerythrins erhaltene, mit Aether digerirte Ammoniakniederschlag wird in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure gemischt. Nach einiger Zeit bildet sich ein körnig-kristallinischer Niederschlag, den man mit kaltem Wasser abwascht, durch Digestion mit Ammoniak von aller Säure befreit, aufs Neue in verdünnter Schwefelsäure löst, durch concentrirte Salzsäure fällt, mit Ammoniak digerirt, in Schwefelsäure löst, durch Ammoniak fällt und in Alkohol löst, woraus das Chelidonium in farblosen Täfelchen kristallisirt. Oder man löst den Niederschlag in Essigsäure, aus der das Chelidonium beim Verdunsten in ausgebildeten Kristallen rein erhalten wird. Das Pulver färbt stark ab.

Es ist farblos und ohne Geruch, von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; Gallustinktur und Alkalien schlagen es aus seinen wässrigen Salzlösungen flockig nieder. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit körnig-kristallinisch. Es schmilzt bei 130° zu einer öfartigen Flüssigkeit ohne zersetzt zu werden; bei stärkerer Hitze wird es braun und brennt mit leuchtender, rufsender Flamme ohne Rückstand zu hinterlassen. Es enthält 4,8 p. c. oder 2 At. Wasser, die es bei 100° vollständig verliert. Seine Salze sind farblos, reagieren sauer, sind meist löslich in Wasser, beim Verdunsten seiner Verbindungen mit schwachen flüchtigen Säuren kristallisirt reines Chelidonium, auch Thierkohle entzieht es seinen Salzlösungen. Seine Zusammensetzung siehe Seite 563.

Schwefelsaures Chelidonin. Durch Lösen von Chelidonin in verdünnter Schwefelsäure, Verdunsten, Wegnehmen der überschüssigen Säure durch Aether, Lösen in absolutem Alkohol und freiwilliges Verdunsten leicht kristallisirt zu erhalten. Bei etwas warmer Luft trocknet die Lösung leicht zu einer gummiartigen brüchigen Masse ein. Es ist luftbeständig, reagirt sauer, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei 50 — 60° schmilzt es.

Phosphorsaures Chelidonin kristallisirt leichter, ist ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich, und schmilzt ehe es sich zersetzt.

Salpetersaures Chelidonin. Beim Lösen in sehr verdünnter Salpetersäure erhält man durch Verdunsten leicht schöne Kristalle. Von concentrirter Säure wird es leicht zersetzt. Es ist in Wasser schwerlöslich, weshalb man es auch erhalten kann durch Versetzen der concentrirten Lösung von schwefelsaurem Salz mit verdünnter Salpetersäure als kristallinischen Niederschlag.

Salzsaures Chelidonin. Wird erhalten durch Lösen in möglichst wenig salzsaurem Wasser, Verdampfen zur Trockne, Abwaschen mit Aether, Lösen in heissem Wasser und Verdunsten, wobei sich feine Kristallkrusten abscheiden. Es reagirt wie die andern Salze sauer, schmeckt sehr bitter, löst sich in 325 Th. Wasser von 18°. Mit Platinchlorid bildet es ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz, das sich ohne Zersetzung auswaschen und mit verdünnter Salpetersäure kochen läßt.

Das essigsäure Salz läßt sich darstellen durch Fällung des schwefelsauren mit essigsäurem Baryt. An der Luft trocknet es zur gummiartigen Masse ein, die, jedoch nur bei Zusatz von Essigsäure, vollständig in Wasser sehr leicht löslich ist. Es besitzt keine giftige Wirkung. (*Probst.*)

Chelerythrin (Pyrrhopin).

Von *Probst* und *Polex* gleichzeitig in *Chelidonium majus* entdeckt, von ersterem genau untersucht.

Besonders reichlich in den Wurzeln und unreifen Samen des Schöllkrautes enthalten, auch in der Wurzel von *Glauclium luteum*.

Frische oder getrocknete Wurzel oder der bei dem Ausziehen mit kohlensaurem Natron behufs der Chelidonsäure gebliebene Rückstand wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, der Auszug durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgesüßt, durch Pressen möglichst von Wasser befreit, noch feucht in mit Schwefelsäure angesäuertem Weingeist gelöst, der Alkohol abdestillirt und die wässerige Lösung des Rückstandes durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, schnell bei gelinder Temperatur getrocknet, zerrieben und das Chelerythrin mit Aether ausgezogen, der Rückstand ist zum größten Theil Chelidonin. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdampfen eine grünliche klebrige Masse, die man in möglichst wenig wässriger Salzsäure löst, wobei eine harzartige Materie zurückbleibt. Die tiefrothe Lösung wird zur Trockne verdampft und mit Aether extrahirt, der salzsaure Chelerythrin zurückläßt. Dieses löst man in möglichst wenig kaltem Wasser, wobei etwas salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt, verdampft die Lösung zur Trockne und löst sie wieder in wenig Wasser, so oft jenes Salz noch zurückbleibt. Zuletzt wird die Masse in absolutem Alkohol gelöst, woraus man beim freiwilligen Verdunsten salzsaures Chelerythrin kristallinisch erhält. Oder man fällt die wässerige Lösung durch Ammoniak und löst den Niederschlag in Aether, der beim Verdunsten reines Chelerythrin terpeninartig hinterläßt, welches sehr schwer zu einer zerreiblichen glänzenden Masse eintrocknet. Durch Alkalien wird es aus seinen Salzlösungen als grauweißer käsiger Niederschlag gefällt, der, in sehr gelinder Temperatur getrocknet, ein zerreibliches, heftig Niesen erregendes Pulver darstellt. So lange es durch Am-

moniak nicht so gefällt wird, daß die Flüssigkeit wasserklar und farblos erscheint, ist es nicht rein. Bei 65° erweicht es harzartig. Aus absolutem Alkohol erhält man es warzenförmig kristallisirt. Es ist unlöslich in Wasser, die alkoholische Lösung ist gelblich. Mit Säuren übergossen färbt es sich prächtig oranienroth, und bildet damit meist in Wasser lösliche, schön gefärbte Salze, die selbst in kleinen Gaben narkotisch giftig wirken. Auf Curcuma wirkt es nicht.

Schwefelsaures Chelerythrin. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Verdampfen zur Trockne, Abwaschen mit Aether und Lösen in Alkohol bei freiwilliger Verdampfung nur schwierig kristallisirt zu erhalten. Es ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und nicht löslich in Aether. Ist luftbeständig und schmilzt beim Erhitzen.

Phosphorsaures Chelerythrin ist leichter kristallisirt zu erhalten. Das *salzsaure Salz* wird auf gleiche Weise dargestellt, ist in freier Säure schwerlöslich und wird dadurch theilweise gefällt. Es reagirt nicht saucr. Das *essigsäure Salz* kann zur Trockne verdampft werden, ohne Säure und seine vollständige Löslichkeit in Wasser zu verlieren. *Chelidonsaures Chelerythrin* ist ebenfalls in Wasser und Weingeist löslich. Gallustinktur fällt die wässerigen Salzlösungen, der Niederschlag wird durch Alkohol gelöst. (Probst.)

Glaucin.

Von Probst in *Glaucium luteum* aufgefunden. Es ist in dem einjährigen Kraute enthalten; aus der Wurzel konnte es nicht dargestellt werden. Die von der Wurzel und den Blumen befreite einjährige Pflanze wird unter Zusatz von Essigsäure zerstoßen, ausgepresst, der Saft bis zur Ausscheidung des Chlorophylls etc. erwärmt, die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, der abfiltrirte Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit ebensoviel Alkohol gemischt, mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag getrennt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt, der Alkohol abdestillirt, die rückständige wässerige Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und durch Ammoniak gefällt. 50 Pfund frisches Kraut gaben nur 4½ Scrupel dieses Niederschlags, der harzartig ist und sich in lange, seiden-glänzende, bald brüchig werdende Fäden ziehen läßt. Er wird mit Aether ausgezogen, der beim völligen Verdunsten eine weiße terpeninartige, nach längerem Erwärmen bei der Abkühlung zerreibliche Masse hinterläßt. Diese wird in Wasser gelöst, woraus man beim Verdunsten das Glaucin in perlmutterglänzenden schuppigen Kristallen erhält. Mehr Glaucin erhält man, wenn der geklärte Saft mit salpetersaurem Bleioxid gefällt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und aus der neutralisirten Flüssigkeit durch Eichenrindendecoct das Glaucin gefällt wird. Der Niederschlag wird mit Kalkhydrat gemischt, mit Alkohol extrahirt, der Kalk durch Kohlensäure aus der Lösung gefällt, der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen, welches fast weißes Glaucin zurückläßt. Man löst dieses dann in kochendem Wasser, woraus man es beim freiwilligen Verdunsten kristallisirt erhält. Aus seinen Salzlösungen durch Alkalien gefällt bildet es einen käsigen Niederschlag, der sich bald harzählich zusammenballt. Schon unter dem Siedepunkt des Wassers schmilzt es wie Oel, hat einen bitteren, scharfen Geschmack. In heißem Wasser ist es löslich, sehr leicht wird es von Alkohol und Aether aufgenommen. Es bläut geröthetes Lackmus. Im Sonnenlichte wird es röthlich. Mit den Säuren bildet es neutrale, weiße, scharfschmeckende Salze, die von Gallustinktur gefällt werden. Thierkohle nimmt daraus das Glaucin auf, und es kann nur sehr schwierig durch Alkohol ausgezogen werden.

Salzsaures Glaucin erhält man durch Lösen von Glaucin in verdünnter Salzsäure. Die concentrirte Lösung erstarrt zu einer weichen, aus lauter

Kristallnadeln bestehenden Masse, von der man die Mutterlauge abpresst, die bei Anwendung von nicht ganz reinem Glaucin blauroth gefärbt ist. Auch bei längerem Stehen der Lösung an der Luft, oder selbst der Kristalle am Licht, bildet sich die gefärbte Substanz; durch mehrmaliges Kristallisiren aus Alkohol kann sie entfernt werden. In Aether ist die salzsaure Verbindung unlöslich.

Schwefelsaures Glaucin. Durch Zusatz von sehr verdünnter Schwefelsäure zu Glaucin erhält man eine schmutzigothe Lösung, die beim freiwilligen Verdunsten das Salz kristallisirt hinterläßt; man wäscht es mit Aether ab, sucht die rothe Substanz durch Alkohol zu entfernen und löst dann das Salz in Alkohol, aus dem es beim freiwilligen Verdunsten kristallisirt. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Wird Glaucin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis die Säure anfängt zu rauchen, so wird die Flüssigkeit bei Luftzutritt prachtvoll indigviolett; ohne dafs sich schweflige Säure entwickelt ist alles Glaucin bei lange genug forgesetztem Erwärmen verwandelt. In verschlossenen Glasröhren behält die Flüssigkeit ihre Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird sie pfirsichroth, durch Ammoniak erhält man einen indigblauen Niederschlag, der in Alkohol mit blauer, in Säuren mit rother Farbe löslich ist und daraus durch Alkalien blau gefällt wird. Concentrirte Salzsäure wirkt in der Hitze ähnlich, nur schwächer auf Glaucin, concentrirte Salpetersäure stärker zersetzend; die Phosphorsäure läßt sich damit leichter ohne Zersetzung verbinden und die Verbindung ist leicht kristallisirbar.

Glaucopiecin.

Von Probst in der Wurzel von *Glaucium luteum* aufgefunden. Die mit Ammoniak gefällten essigsäuren Auszüge der Wurzel werden mit Essigsäure neutralisirt und mit einer Abkochung von Eichenrinde gefällt, der Niederschlag getrennt, gewaschen, mit Kalkhydrat und Weingeist gemengt, gelinde erwärmt, filtrirt, durch Kohlensäure der Kalk aus der Lösung entfernt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand im Wasserbade eingetrocknet, mit Aether erschöpft, die ätherischen Lösungen verdampft, mit ganz wenig Aether abgewaschen, wo reines Glaucopiecin zurückbleibt, welches durch Lösen in heißem Wasser und freiwilliges Verdunsten in weissen durchsichtigen Kristallblättchen erhalten wird. Aus Aether, worin es etwas schwerlöslich ist, kristallisirt es in körnigen Kristallen; in Alkohol ist es leicht löslich und in warmem Wasser mehr als in kaltem. Es wird durch Thierkohle aus seinen wässerigen und sauren Lösungen mit niedrigerissen, besitzt einen bitteren Geschmack, neutralisirt die Säuren vollkommen und bildet damit weisse, sehr bitter, ekeleregend-schmeckende Salze.

Salzsaures Glaucopiecin wird erhalten durch Lösen des Alkaloides in Salzsäure, Abdampfen, Ausziehen mit Aether, der eine braune Substanz löst und die Verbindung zurückerläßt. Diese wird in Wasser gelöst, woraus sie bei freiwilliger Verdunstung in durchsichtigen, glasglänzenden, luftbeständigen, rhombischen Tafeln oder büschelförmig vereinten Prismen anschießt.

Das *schwefelsaure und phosphorsaure Salz* werden erhalten durch Lösung von Glaucopiecin in den sehr verdünnten Säuren bis zur Sättigung. Beim freiwilligen Verdunsten liefert die Lösung Kristalle. Mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Rauchen der Säure erhitzt verwandelt sich das Glaucopiecin in eine dunkel grasgrüne, zähe, Cautschouc ähnliche Masse ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Dieselbe Veränderung erfährt es schon beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure im Wasserbade, nur langsamer.

e) In den Solaneen, Strychnaceen und andern Pflanzenfamilien vorkommende sauerstoffhaltige (?) Basen.

Hyoscyamin (Hyoscyamium).

Das Hyoscyamin ist von Geiger und Hesse dargestellt worden. — Es findet sich im schwarzen Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*), wohl auch im weissen Bilsenkraut (*Hyoscyamus albus*) und andern Bilsenarten (?). Die Zusammensetzung und sein Atomgewicht sind unbekannt.

§. 230. Man erhält das Hyoscyamin am einfachsten aus dem Samen. Dieser wird zerquetscht und mit Weingeist, der mit etwa $\frac{1}{50}$ Schwefelsäure angesäuert wurde, heifs extrahirt, gepresst, filtrirt, das Filtrat unter fleiszigem Umrühren mit gepulvertem Aetzkalk im Ueberschufs versetzt, so das die Flüssigkeit nicht unbeträchtlich alkalisch reagirt, wieder filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure gesättigt, so das diese ein wenig vorherrscht, aufs Neue filtrirt, und der Weingeist in gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit etwas Wasser und verdampft ihn in gelindeste Wärme, bis aller Weingeist verjagt ist; saturirt dann das Zurückgebliebene vorsichtig mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali und filtrirt aufs Neue, wenn Trübung entsteht. Versetzt das Filtrat mit einem grossen Ueberschufs von kohlensaurem Kali und behandelt das Gemische wiederholt mit Aether, so lange dieser etwas aufnimmt, destillirt den Aether vom klaren Auszug ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt ihn, so lange Trübung entsteht, mit neuen Mengen Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit der doppelten Menge Aether-Weingeist, und schüttelt es mit Blutlaugenkohle, bis eine Probe ganz wasserklar erscheint; filtrirt, zieht den Aetherweingeist in gelindeste Wärme ab und verdunstet den Rückstand zuletzt unter der Luftpumpe, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Ist er noch gefärbt, so mus er nochmals wie angeführt behandelt werden. Oder man bindet ihn an eine verdünnte wässerige Säure (Schwefelsäure), filtrirt, wenn die Lösung trübe ist, versetzt das Filtrat mit ebensoviel Alkohol, schüttelt mit Blutlaugenkohle, bis es entfärbt ist, zerlegt das farblose Filtrat mit kohlensaurem Kali, zieht das Hyoscyamin mit Aether aus und verfährt wie vorher. Auch kann man es durch Fällen der concentrirten Lösung eines reinen Hyoscyaminsalzes mit einem anorganischen Alkali erhalten, oder durch Destillation, jedoch mit bedeutendem Verlust, reinigen. Man verfährt dann wie bei Coniin, und unterbricht die Operation, so wie brenzliche Dämpfe erscheinen. Aus dem Kraut erhält man es, indem der Saft der frischen blühenden Pflanze ausgepresst, aufgeköcht und filtrirt wird; das Filtrat versetzt man mit Kalk, filtrirt wieder, versetzt das Filtrat mit viel überschüssigem kohlen-

sauren Kali oder Natron, erschöpft den Auszug mit Aether und verföhrt wie vorher. Oder man löst Bilsenkrautextract in Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Kalk u. s. w. und verföhrt wie vorher. Trockenenes Kraut zieht man mit säurehaltendem Wasser oder Weingeist aus, behandelt den Auszug mit Kalk u. s. w. und verföhrt überhaupt wie angezeigt. Die Ausbeute ist öfter höchst unbedeutend!

Erklärung: Hyoscyamin ist im Bilsenkraut an eine Säure gebunden vorhanden. Da es aber bei der Kochhitze des Wassers sich kaum ein wenig verflüchtigt und bei Einwirkung der Alkalien in der Wärme leicht zerstört wird (s. u.), so läßt es sich nicht wie Nicotin und Coniin durch Destillation mit Alkalien abscheiden; und wegen seiner Löslichkeit in Wasser (s. u.) hat man beim Fällen aus seinen sauren Auflösungen leicht Verlust; daher man es besser auf die angeführte Art mit Aether extrahirt. Durch Behandeln mit Thierkohle u. s. w. entzieht man ihm die färbenden Theile; da diese Kohle aber selbst auf die wässerige Lösung zerlegend einwirkt, so ist es zweckmäßiger, bei dieser Entfärbung Weingeist oder Aetherweingeist zuzusetzen, welche die zerstörende Einwirkung derselben auf Hyoscyamin vermindern.

§. 231. Die *Eigenschaften* des Hyoscyamins sind: Es kristallisirt in sternförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln, häufig erhält man es aber als eine farblosdurchsichtige, zähe klebende Masse; möglichst trocken ist es geruchlos, im feuchten, mehr noch im unreinen gefärbten Zustande riecht es aber höchst widerlich betäubend, tabakähnlich; schmeckt sehr widerlich beißend scharf, tabakähnlich; wirkt schon in sehr geringen Dosen narkotisch giftig, leicht tödtlich! ähnlich dem Nicotin. Doch tödtet es langsamer als Coniin, erregt auch nicht so heftigen Starrkrampf; die Thiere werden matt, taumeln, fallen um, bekommen Zuckungen und sterben binnen einigen Minuten oder Stunden. Auf das Auge gestrichen bewirkt es in äußerst geringer Menge *starke und anhaltende Erweiterung der Pupille* (Unterschied von Nicotin). Bei Katzen bemerkt man, wenn die Quantität nicht zu klein ist, kurze Zeit ein eigenthümliches Kauen mit Schaumbildung und öfterm Umherwerfen des Kopfs. Es reagirt im wasserleeren Zustande nicht alkalisch, Zusatz von Wasser bewirkt sogleich starke und bleibende alkalische Reaction. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Hyoscyamin nicht flüchtig und erleidet auch an der Luft keine weitere Aenderung. In gelinder Wärme schmilzt es leicht und fließt wie Oel, in stärkerer Hitze ist es flüchtig und läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen größtentheils unverändert (?) als farbloser Dampf destilliren. Leicht wird aber hiebei ein Theil zerstört. Es färbt sich braun, zuletzt schwarz, verkohlt unter Entwicklung widerlich empyreumatischer ammoniakhaltiger Dämpfe. Mit Wasser anhaltend gekocht verflüchtigt sich auch ein geringer Theil, und ertheilt dem schwach alkalisch reagirenden Destillat narkotisch giftige Eigenschaften. Der bei weitem größte Theil bleibt jedoch zurück (Unterschied von Coniin und Nicotin). — Das Hyoscyamin ist leicht zerlegbar (sein Verhalten in der Hitze bei Luft-

ausschluss s. o.). An der Luft erhitzt verbrennt es mit heller rufsender Flamme. Besonders wirken fixe Alkalien in der Wärme zerlegend darauf. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien wird es braun, es entwickelt sich Ammoniak und der Rückstand nimmt eine dunkle harzähnliche Beschaffenheit an, und bei anhaltender Einwirkung wässriger Alkalien *verliert es alle giftige Eigenschaften*, so dass Hyoscyamin ganz zerstört wird! (Unterschied von Coniin und Nicotin). — In Wasser ist Hyoscyamin ziemlich löslich, das etwas unreine ist in jedem Verhältniss darin löslich. Die wässerige Lösung reagirt beträchtlich alkalisch. Iodtinktur verdickt die ziemlich verdünnte Lösung mit Kermesfarbe, Gallustinktur fällt sie stark in weissen Flocken, Goldauflösung bewirkt auch starke weisliche Fällung, Platinauflösung fällt sie nicht. Concentrirte Salpetersäure löst Hyoscyamin ohne Färbung auf. Vitriolöl färbt es bräunlich. Auch in Weingeist und Aether ist Hyoscyamin leicht löslich.

§. 232. Säuren neutralisirt Hyoscyamin vollständig und zeigt hiebei eine nicht unbeträchtliche Sättigungs-Capacität. Die *Hyoscyaminsalze* erhält man durch Saturiren des reinen oder wässerigen Hyoscyamins mit verdünnten Säuren und Verdampfen in *gelmdesten* Wärme, am besten zuletzt unter der Luftpumpe. Sie sind zum Theil kristallisirbar und luftbeständig, wie schwefelsaures Hyoscyamin. Geruchlos, schmecken widerlich scharf, wie Hyoscyamin, und wirken sehr giftig; in der Regel leichtlöslich in Wasser und Weingeist. Die wässerigen Lösungen verhalten sich gegen die oben genannten Reagentien wie die wässerige Lösung von reinem Hyoscyamin. Anorganische Alkalien scheiden Hyoscyamin aus, und zwar aus den concentrirten Lösungen zum Theil *in fester Form*, aus den verdünnten Lösungen jedoch *ohne Fällung*. In der Hitze werden sie zerstört.

Anwendung: Das Hyoscyamin, so wie die Hyoscyaminsalze, verdienen als sehr reine Produkte, weil sie die wirksame Substanz des Bilsenkrauts ausmachen, als Arzneimittel eingeführt zu werden, und sie sind wegen ihrer Gleichförmigkeit und sichern Bestimmung der Dose den bisherigen unsichern Präparaten des Bilsenkrauts bei weitem vorzuziehen!

Daturin (Daturium).

Auch dieses organische Alkali stellten *Geiger* und *Hesse* rein dar. — Es findet sich in dem Stechapfel (*Datura Stramonium*) und wahrscheinlich in noch andern Daturaarten.

Zusammensetzung und Atomgewicht unbekannt.

§. 233. Man erhält das Daturin auch am einfachsten aus dem Stechapfelsamen, und verfährt anfangs ganz so wie bei Hyoscyamin, mit säurehaltendem Weingeist, Kalk und Schwefelsäure, scheidet zuletzt das Oel von der wässerigen Salzlösung, schlägt aus dem klaren Filtrat das Daturin mit überschüssigem kohlen-sauren Kali nieder, welches sich in fester

Form als Flocken ausscheidet. Diese preßt man gelinde zwischen vielfach gelegtem, öfter zu erneuerndem Druckpapier, löst sie in absolutem Alkohol oder Aetherweingeist, zieht den Geist vom klaren Filtrat ab, nimmt den weingeistfreien Rückstand mit verdünnter wässriger Schwefelsäure auf, filtrirt, vermischt das Filtrat mit seinem gleichen Gewicht Alkohol und behandelt die Lösung mit Thierkohle, bis sie ganz entfärbt ist; verjagt von dem wasserklaren Filtrat den Weingeist durch Verdampfen, schlägt aus der wässrigen Salzlösung das Daturin mit überschüssiger concentrirter kohlenaurer Kalilösung nieder, reinigt den Niederschlag wie oben durch Pressen zwischen Druckpapier, löst ihn in dem 4—5fachen Gewicht absolutem Alkohol, filtrirt, versetzt das Filtrat nach und nach mit so viel Wasser, bis es milchig ist, und verdampft in offener Schale in sehr gelinder Wärme.

Erklärung: Wie bei Hyoscyamin. Allein da Daturin schwierig in Wasser löslich ist und mehr Tendenz zum Festwerden hat, so läßt es sich viel leichter unmittelbar aus seiner Lösung in wässrigen Säuren durch Alkalien ausscheiden und auf die angeführte Art reinigen.

§. 234. Die *Eigenschaften* des Daturins sind: Es krystallisirt aus seiner geistig-wässrigen Lösung in ausgezeichneten, farblosen, stark glänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen. Beim Fällen aus seiner sauren wässrigen Auflösung mit Alkalien scheidet es sich in weissen Flocken aus, welche sich zu zähen, wachsähnlichen Klümpchen zusammenballen. Es ist geruchlos, nur im unreinen Zustande riecht es höchst widerlich narkotisch, schmeckt anfangs bitterlich, dann sehr scharf, tabakähnlich. Wirkt höchst giftig! Zeigt ähnliche Erscheinungen wie Hyoscyamin ($\frac{1}{2}$ Gran ist hinreichend, einen Sperling binnen 3 Stunden zu tödten). Die geringste Menge in's Auge gebracht, bewirkt auch sehr anhaltende *Erweiterung der Pupille!* Es reagirt im wasserhaltenden Zustande stark alkalisch. An der Luft ist Daturin bei gewöhnlicher Temperatur ganz unveränderlich. Es schmilzt schon bei der Kochhitze des Wassers zu einem farblosen Oel, welches zum Theil auf dem Wasser schwimmt. In stärkerer Hitze verflüchtigt es sich in weissen, fast geruchlosen Nebeln, und läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen fast vollständig ohne Veränderung verflüchtigen. Leicht wird aber hiebei ein Theil zerstört, und es erleidet dann ganz ähnliche Veränderungen wie Hyoscyamin. Es hat beträchtliche Sättigungscapacität, wie ein Versuch im Kleinen zeigte. — Daturin ist auch leicht zerlegbar, doch ist es stabiler als die früher abgehandelten Alkalien. An der Luft erhitzt verbrennt es mit sehr heller rufsender Flamme. Wässrige fixe Alkalien zerlegen es ebenfalls in der Wärme. Die Produkte sind den Zerlegungsprodukten von Hyoscyamin ähnlich. — In Wasser ist Daturin schwer löslich; es erfordert bei gewöhnlicher Temperatur gegen 280 Theile, in der Kochhitze lösen 72 Theile Wasser

nach und nach 1 Theil Daturin, die Lösung trübt sich beim Erkalten, ohne daß Daturin herauskristallisirt, nach einiger Zeit hellt sie sich wieder auf, und beim Verdampfen der Lösung erhält man das Daturin zuweilen als eine farblose firnisartige Masse, ohne Kristallisation; erst später bilden sich an der Luft Kristalle. Iodtinktur bewirkt in der wässrigeren Lösung kermesartige Verdickung, Gallustinktur fällt sie in weissen Flocken, auch Goldauflösung fällt sie stark weislich, Platinauflösung wirkt nicht darauf. In concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sich Daturin ohne Färbung, die letztere Verbindung schwärzt sich beim Erhitzen. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, 1 Theil bedarf noch nicht 3 Theile; beim Verdampfen der Lösung bleibt es als ein glasartig-durchsichtiges Alkoholat (?); versetzt man aber die geistige Lösung mit Wasser, so kristallisirt es in schönen Prismen (s. o.). Auch in Aether ist es ziemlich löslich, 1 Theil bedarf bei gewöhnlicher Temperatur gegen 21 Theile; beim Verdampfen bleibt Daturin anfangs als ein ähnliches durchsichtiges Aetherat (?) zurück, das aber nach einiger Zeit sich in schöne Kristalle verwandelt.

§. 235. Säuren neutralisirt Daturin vollständig und bildet damit die *Daturinsalze*, welche man durch unmittelbares Auflösen des Daturins in verdünnten Säuren und Verdampfen der Auflösung in gelinder Wärme erhält. Sie kristallisiren, so weit sie untersucht sind, leicht. (*Schwefelsaures Daturin* kristallisirt in sehr zarten, sternförmig vereinten, atlasglänzenden Prismen; ist luftbeständig.) Sie schmecken widerlich scharf und bitterlich, und wirken giftig. In Wasser und Weingeist sind sie leicht löslich. Die wässrige Lösung verhält sich gegen die angezeigten Reagentien wie die wässrige Lösung des Daturins; anorganische Alkalien scheiden aus der wässrigen Lösung Daturin in fester Form aus (Unterschied von Coniin und Nicotin). In der Hitze werden sie zerstört.

Anwendung: Auch das Daturin verdient als Arzneimittel eingeführt zu werden, indem es eben die Vorzüge vor den bisherigen Präparaten des Stechapfels hat, als wie Hyoscyamin vor denen des Bilsenkrauts!

Stramonin. Von H. Trommsdorff in dem Samen des Stechapfels (*Datura Stramonium*) neben Daturin aufgefunden. Er erhielt es aus dem hellen Oele, welches sich ausscheidet, wenn der geistige, mit Kalkhydrat behandelte, filtrirte und wieder angesäuerte Auszug abgezogen wird, in spießigen Kristallen. Sie wurden mit kaltem Aether abgewaschen, in mehr heissem Aether gelöst, woraus sie beim Erkalten kristallisirten. Es ist weis, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 150°, verbrennt mit stark rufsender Flamme ohne Rückstand, bei vorsichtig geleiteter Hitze kann es fast unverändert sublimirt werden. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, Aether aber löst es etwas leichter. Auch fette und flüchtige Oele, so wie Kreosot, lösen es auf. Die Lösungen reagiren nicht alkalisch. Iod und Schwefel wirken selbst in der Wärme nicht darauf ein. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Durch Salzsäure wird es beim Kochen zersetzt, Salpetersäure zersetzt es bei mäfsiger

Verdünnung selbst kochend nicht. Auch Kalilauge ist ohne Wirkung. Wird durch Gold-, Platin-, Quecksilberchlorid, essigsäures Bleioxid nicht gefällt.

Atropin (Atropium).

Das Atropin wurde in neuester Zeit von *Mein*, *Geiger* und *Hesse* dargestellt. — Es findet sich in allen Theilen des Tollkrauts (*Atropa Belladonna*) und wahrscheinlich in andern Atropaarten.

§. 236. Man erhält das Atropin am einfachsten aus der Wurzel des Tollkrauts. Frischgetrocknete Belladonnawurzeln werden gepulvert und (am besten in der Realschen Presse) mit starkem 90procentigen Alkohol erschöpft. Den geistigen Auszug versetzt man mit $\frac{1}{24}$ der angewendeten Wurzeln oder etwas mehr Kalkhydrat und läßt ihn unter öfterm Schütteln 24 Stunden damit in Berührung, filtrirt, sättigt das Filtrat mit Schwefelsäure, so daß diese aber etwas vorherrscht, filtrirt aufs Neue, zieht etwas über die Hälfte von dem Weingeist ab, versetzt den Rückstand mit $\frac{1}{3}$ der angewendeten Menge Wurzeln Wasser, destillirt noch etwas Weingeist ab und verdampft zuletzt in einer weiten offenen Schale bei sehr gelinder Wärme, jedoch so schnell als möglich, bis aller Weingeist entfernt ist, filtrirt wieder und setzt das Verdampfen in gelindeste Wärme fort, bis etwa $\frac{1}{12}$ der angewendeten Wurzeln Flüssigkeit übrig ist. Der erkalteten Flüssigkeit setzt man jetzt unter beständigem Umrühren vorsichtig so lange tropfenweise eine concentrirte Lösung von einfach kohlen-sau-rem Kali zu, bis eine schmutzig graubraune Trübung entsteht (doch nicht so viel, daß die Flüssigkeit alkalisch reagirt), filtrirt nach einigen Stunden, und versetzt das Filtrat wieder mit concentrirter kohlen-saurer Kalilösung, so lange noch Trübung entsteht; nach 12—24 Stunden bringt man das herauskristallisirte Atropin auf ein Filter, presst es zwischen vielfach gelegtem Druckpapier, trocknet es; zerreibt das unreine trockene Atropin zu feinem Pulver, bringt es mit so viel kaltem Wasser in Berührung, daß ein Brei entsteht, presst diesen wieder zwischen Druck- oder Löschpapier, trocknet es wieder, und löst es in seinem 5fachen Gewichte starken Alkohol. Die klare filtrirte Lösung versetzt man in kleinen Mengen mit gereinigter Blutlaugenkohle, unter tüchtigem Schütteln, bis sie nach einigen Stunden nur sehr wenig gefärbt erscheint, destillirt dann den größten Theil Weingeist ab und verdampft ferner in gelinder Wärme, wo zuletzt Atropin anschießt; oder man zieht etwa die Hälfte Weingeist ab, setzt dem Rückstand nach und nach Wasser (3—4 Theile) zu, bis eine starke milchige Flüssigkeit entsteht, erhitzt zum Kochen, wo sich alles lösen muß, und läßt langsam erkalten; oder man gießt die gereinigte geistige Lösung in ihr 6faches Volumen kaltes Wasser, so daß eine stark milchige Flüssigkeit entsteht; nach 12 bis 24 Stunden kristallisirt Atropin heraus, das man alsbald

durch Filtriren von der Mutterlauge trennt und auf vielfach gelegtem, öfter zu erneuerndem Druckpapier trocknet. Hiebei hat man jedoch Verlust! Trübt sich die Flüssigkeit nicht und scheidet sich nach einigen Stunden nur wenig oder kein Atropin aus, so neutralisirt man sie alsbald mit Schwefelsäure, verdampft, zerlegt das Salz mit kohlensaurem Kali u. s. w. wie angeführt. Aus der alkalischen Mutterlauge und den Abwaschflüssigkeiten der Filter und Kohle erhält man den Rest Atropin, wenn sie wiederholt mit Aether geschüttelt werden, so lange dieser etwas aufnimmt. Den Aether destillirt man ab, bindet das Atropin an Schwefelsäure, zerlegt die wässerige Lösung mit kohlen-saurem Kali und verfährt wie vorher. — Auf gleiche Weise verfährt man mit Belladonnablättern. Oder man zieht diese mit Wasser aus, verdampft den Auszug in *gelinder Wärme* zur Extractdicke; löst dieses in Wasser und setzt so lange zu, als Trübung entsteht, filtrirt, verdampft das Filtrat bis zur dünnen Syrupdicke, versetzt es mit $\frac{1}{4}$ mit Wasser zu Milch abgeriebenem Kalkhydrat, und läßt das Gemenge einige Stunden unter öfterm tüchtigen Schütteln kalt in Berührung, setzt dann 2 Theile des angewendeten Extracts Alkohol zu, schüttelt tüchtig und versetzt hierauf das Gemenge mit 1 Theil Aether, gießt die äther-weingeistige Lösung von dem Coagulum ab, presst dieses und wäscht es noch mit Aetherweingeist, versetzt den Auszug noch mit 1 Theil Aether, sondert die dunkelbraune wässerige Flüssigkeit ab, sättigt die geistig-ätherische mit Schwefelsäure, filtrirt, zieht den Aetherweingeist in gelinder Wärme größtentheils ab, versetzt den Rückstand mit etwas Wasser und entfernt den Rest des Weingeistes durch Verdampfen in offenen Gefäßen in gelindeste Wärme; der aufs Neue filtrirte Rückstand wird nun noch weiter wie oben verdampft, vorsichtig mit kohlen-saurem Kali bis zur Neutralität versetzt, filtrirt und das Atropin durch überschüssig zugesetztes kohlen-saures Kali gefällt und auf die angegebene Art gereinigt. Auch kann man die schwefelsaure Lösung mit ätzenden Alkalien fällen, und die Flüssigkeit mit Kochsalz oder zerfallenem Glaubersalz versetzen, wo der Rest Atropin herausfällt, und wie vorher verfahren; doch erleidet man hiebei leicht Verlust! *Diese Arbeiten müssen möglichst beschleunigt und allzugroße Wärme muß so viel wie möglich vermieden werden, weil sonst ein großer Theil Atropin zerlegt wird!*

Erklärung: Das Atropin ist im Tollkraut ebenfalls an Säuren gebunden, am wenigsten mit fremden Beimischungen in der Wurzel enthalten. Alkohol zieht das Atropinsalz aus, Aetzkalk zerlegt dasselbe und scheidet außer den organischen Säuren auch andere färbende extractive Theile und bei Anwendung von Kraut auch viel Chlorophyll und Fettsäuren aus, welche mit Kalk zum Theil eine in Weingeist unlösliche Verbindung bilden. Auf Aetherzusatz scheidet sich noch mehr färbende Substanz aus, die in dem Kraut reichlicher vorhanden ist (oder sich während dem Ausziehen und Verdampfen bildet). Schwefelsäure wird zugesetzt, weil freies Atropin, besonders in Verbindung mit Alkalien (s. u.), in der Wärme leicht zer-

setzt wird, auch scheiden sich mit dem niederfallenden Gyps noch färbende Theile aus. Die gelindeste Wärme muß beim Verdampfen darum angewendet werden, weil selbst die Lösungen der Atropinsalze, besonders im unreinen Zustande, leicht eine Veränderung erleiden (s. u.). Der Zusatz von wenig kohlen-saurem Kali ist nöthig zur Abscheidung einer färbenden harzähnlichen Substanz, welche der geistigen Lösung die Eigenschaft ertheilt, blau zu schillern, und die wahrscheinlich von zerlegtem Atropin herrührt und die Kristallisation desselben hindert! Ein großer Ueberschuß einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali ist nöthig, um alles Atropin so schnell als möglich fest auszuscheiden (ähnlich wirken auch andere leichtlösliche Salze, wie Kochsalz und Glaubersalz), denn bei längerer Berührung desselben mit wässriger Flüssigkeit verschwindet es wieder! Aus dem Grunde muß die Arbeit überhaupt möglichst beschleunigt werden, und die geistige Atropinlösung muß sich beim Vermischen mit der angemessenen Menge Wasser sogleich stark milchig trüben, denn nur so scheidet sich die größte Menge kristallinisch aus; bleibt alles klar, so bilden sich später nur wenige oder keine Kristalle, die bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit wieder verschwinden, weil Atropin in einen veränderten, in Wasser löslichen Zustande übergeht! (s. u.). Darum erhält man auch beim Verdampfen der Mutterlauge kein kristallisiertes Atropin, und muß es schnell an Säuren binden oder mit Aether ausziehen.

§. 237. Die *Eigenschaften* des Atropins sind: Es kristallisirt aus seiner concentrirten heißen wässerigen oder geistigen Lösung in büschelförmig-vereinigten, weißen, durchsichtigen, seidenglänzenden Prismen; aus der wässrig-geistigen Lösung erhält man es zum Theil in sehr zarten, weißen, sehr locker zusammengehäuften Nadeln, dem schwefelsauren Chinin (§. 220) sehr ähnlich. Beim langsamen Verdunsten der geistigen Lösung bildet es öfter eine farblos-durchsichtige, glasähnliche Masse. Es ist schwerer als Wasser, luftbeständig; geruchlos (im unreinen Zustande kristallisirt es nicht, ist gelblich oder bräunlich gefärbt, theils trocken, luftbeständig, theils nicht austrocknend und klebrig bleibend. In diesem Zustande hat es ebenfalls einen, dem unreinen Hyoscyamin und Daturin ähnlichen, *höchst widerlichen Geruch!*); schmeckt äußerst widerlich bitter, mit einem kratzendscharfen, gleichsam metallischen Nachgeschmack; wirkt höchst giftig! ohne in der Regel Starrkrampf zu erregen; es bewirkt Zusammenziehung des Schlundes, Trockenheit im Munde, Schwindel, heftiges Kopfweh u. s. w. und tödtet langsamer als Coniin. Bewirkt aber vorzüglich *Erweiterung der Pupille!* und übertrifft hierin Hyoscyamin und wohl auch Daturin (?), denn $\frac{1}{1000}$ Gran ist hiezu hinreichend und größere Mengen bewirken 2 — 10 Tage andauernde Erweiterung! (Bei Katzen bemerkt man hiebei anfangs auch das auffallende Kauen mit Schaumbildung am Maule, wobei sie unter Zuckungen den Kopf umherwerfen, dann erst tritt Erweiterung der Pupille ein). Es reagirt stark und bleibend alkalisch, schmilzt ungefähr beim Kochpunkte des Wassers; in stärkerer Hitze ist es ein wenig flüchtig, der größte Theil wird aber zerlegt. Es entwickeln sich hiebei ammoniakhaltende, zum Theil noch narkotisch giftig wirkende flüssige Produkte, und viel stickstoffhaltige, schwierig einzuäschernde Kohle bleibt. An der

Luft erhitzt verbrennt es mit heller Flamme, und die hinterlassene Kohle verschwindet bei anhaltendem Erhitzen vollständig. — Das Atropin ist sehr leicht zerlegbar (die Veränderung, welche es durch Hitze erleidet, s. o.). Besonders wirken auch *fixe anorganische Alkalien* zerlegend darauf! Sie zerlegen es im wässerigen Zustande langsam in der Kälte, weit schneller in der Wärme. Selbst Wasser wirkt verändernd auf Atropin, während Säuren es nicht oder nur langsam zerlegen. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blafsgelber Farbe auf, beim Erhitzen wird die Mischung orange, dann entfärbt sie sich, es entwickeln sich nur wenige rothe Dämpfe und die farblose Auflösung wird durch Gallustinktur stark gefällt, wirkt aber nur wenig auf das Katzenauge. Chlor wirkt auch nur wenig verändernd auf Atropin, es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, die größtentheils salzsaures Atropin ist; concentrirte Schwefelsäure löst Atropin in der Kälte ohne Färbung auf, beim Erhitzen wird die Mischung erst roth, dann schwarz und es entwickelt sich schweflige Säure. Wässrige fixe Alkalien entwickeln besonders in der Wärme Ammoniak, und es bleibt eine braune harzähnliche bittere Masse zurück. Daher beim Fällen des Atropins durch Alkalien alle Wärme zu vermeiden ist; selbst in der Kälte bewirken sie, obschon langsam, diese Zerlegung, und man muß darum die Arbeit möglichst beschleunigen. — In Wasser ist Atropin nur wenig löslich, es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur gegen 200 Theile (bei einem frühern Versuch erforderte 1 Th. Atropin gegen 500 Th. Wasser). In der Hitze nehmen 54 Theile Wasser 1 Theil Atropin auf, ohne dafs beim Erkalten etwas herauskristallisirt, aber beim anhaltenden Kochen lösen 30 Theile Wasser 1 Theil Atropin, beim Erkalten schieft jetzt ein großer Theil Atropin in schönen Kristallen an. Beim Verdampfen der von den Kristallen abgegossenen Flüssigkeit erhält man aber kein kristallisirtes Atropin mehr! und läßt man die wässerige oder wässerigweingeistige Lösung, woraus Atropin herauskristallisirt ist, mit den Kristallen stehen, so verschwinden diese wieder, die Flüssigkeit wird gelb und beim Verdampfen derselben erhält man gelbliches unkristallisirbares Atropin von widerlichem Geruch, aber noch stark alkalischer Reaction, welches sich in jedem Verhältniß mit Wasser vermischen läßt! Aus der concentrirten Lösung fallen aber kohlen saure Alkalien im Ueberschuß theils öliges, theils festes kristallisirbares Atropin. Actzammoniak und wässrige kohlen saure fixe Alkalien scheinen nicht mehr verändernd auf Atropin zu wirken, als reines Wasser, und letztere scheiden im concentrirten Zustande, überschüssig zugesetzt, am meisten festes aus einer Atropinsalzlösung aus, daher diese zur Darstellung des Atropins vorzüglich geeignet sind. Das Atropin zeigt übrigens keine Affinität zu den anorganischen Alkalien. Iodtinktur bewirkt in kalter wässriger Atropinlösung kermesartige Färbung und Verdunkelung, Gallustinktur fällt sie so stark, dafs ein fast festes weifsliches Coagulum entsteht, Goldauflösung fällt sie ebenfalls stark weifslich, Platinauflösung fällt sie nicht. — In Weingeist ist es sehr leichtlöslich, 1 Theil bedarf bei gewöhnlicher Temperatur nur 1½ Theile absoluten Alkohol; in der Hitze mischt es sich in jedem Verhältniß damit, beim Erkalten und Verdampfen der alkoholischen Lösung kristallisirt es

zum Theil heraus, zum Theil bildet es damit ein dickliches, gallertartiges, wasserhell-durchsichtiges, kristallinisches Alkoholat. — In Aether ist es weniger löslich, 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur gegen 25 Theile (bei einem frühern Versuch löste sich nur $\frac{1}{63}$), in der Kochhitze ungefähr 6 Theile; in verschlossenen Gefäßen erstarrt die concentrirte Lösung beim Erkalten zu einem wasserhellen gelatinösen Aetherat; an der Luft verdampft hinterläßt Aether das Atropin zum Theil kristallisirt zurück. Die geistigen und ätherischen Lösungen des Atropins entwickeln beim Verdampfen an der Luft, besonders gegen Ende, den widerlichen Geruch des unreinen Atropins, was auf eine theilweise Veränderung desselben hindeutet.

§. 238. Mit Säuren verbindet sich Atropin zu meistens kristallisirbaren neutralen *Atropinsalzen*, welche man durch unmittelbares Sättigen der verdünnten Säuren mit Atropin erhält. Sie zeichnen sich sämmtlich durch den widerlich bitteren und scharfen Geschmack des Atropins aus und wirken giftig. Im reinsten Zustande sind sie geruchlos. Die unreinen verbreiten noch schwach den widerlichen Geruch des unreinen Atropins. Sie sind meistens luftbeständig und erleiden im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung an der Luft. Meistens sind sie leichtlöslich in Wasser und Weingeist, auch löslich in Aetherweingeist, aber unlöslich in reinem Aether. Ihre wässerigen Lösungen verändern sich in der Regel bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht merklich. Aber in der Wärme werden sie zum Theil zerlegt (jedoch um so weniger, je reiner sie sind). Sie färben sich schon bei der Kochhitze des Wassers und es bilden sich Ammoniaksalze (daher bei Bereitung des Atropins das Verdampfen der Salzlösung in gelinder Wärme vorzunehmen ist, sonst erleidet man beträchtlichen Verlust!). Iodtinktur verdickt die wässerige Lösung der Atropinsalze mit Kermesfarbe, Goldauflösung bewirkt einen citronengelben Niederschlag, der nach einiger Zeit kristallinisch wird, Platinauflösung fällt sie gelblichweiß, Gallustinktur fällt sie in dichten weißlichen Flocken. Anorganische Alkalien scheiden aus der concentrirten wässerigen Lösung reiner Atropinsalze festes Atropin aus. Bei längerer Einwirkung überschüssiger fixer wässriger Alkalien wird aber das ausgeschiedene Atropin langsam in der Kälte, schneller in der Wärme zerlegt (s. o.). Auch Thierkohle wirkt leicht zerlegend auf die wässerige Lösung der Atropinsalze, daher bei der Reinigung derselben mit Thierkohle ein Ueberschuss und allzulange Berührung mit derselben wohl zu vermeiden ist! (s. Bereitung §. 236). — Bis jetzt wurden dargestellt:

Salpetersaures Atropin. Dieses trocknet in gelinder Wärme zu einer festen farblosdurchsichtigen Masse aus, die nichts Kristallinisches zeigt, an der Luft etwas Feuchtigkeit anzieht.

Salzsaures Atropin kristallisirt in zarten büschelförmig-vereinigten, glänzendweißen Nadeln, die luftbeständig und in Wasser und Weingeist leichtlöslich sind.

Schwefelsaures Atropin kristallisirt leicht in sternförmig- oder büschelförmig-gruppirten, farblosen, zarten Nadeln, von schönem Atlasglanz; ist luftbeständig und leichtlöslich.

Weinsteinsaures Atropin trocknet in der Wärme zu einer farblos-durchsichtigen Masse aus, die an der Luft feucht und klebrig wird.

Essigsäures Atropin kristallisirt in sternförmig-gruppirten, zarten, atlasglänzenden Prismen; ist luftbeständig und leicht löslich. Beim wiederholten Lösen und Verdampfen entweicht aber etwas Essigsäure.

Anwendung: Bis jetzt hat man noch keine arzneiliche Anwendung von Atropin und dessen Salzen gemacht. Sie verdienen es aber, und zwar aufser reinem Atropin in Wasser oder Weingeist gelöst, das leicht kristallisirbare salzsaure und schwefelsaure Atropin. Wegen der leichten Zerlegbarkeit der wässerigen Lösung darf man diese nie vorrätzig halten, sondern muß sie immer beim Verschreiben frisch bereiten.

Solanin (*Solanium*).

Desfosses entdeckte dieses organische Alkali 1821; *Biltz* erhielt jedoch nach der von *Desfosses* angegebenen Methode (s. u.) kein Solanin. In neuerer Zeit stellte es indessen *Otto* rein dar; auch *Henry* erhielt ein ziemlich reines (?) Alkali. — Es findet sich im Nachtschatten (*Solanum nigrum*), der Kartoffelpflanze (*Solanum tuberosum*), nach *Otto* besonders in den Keimen von alten, in Kellern u. s. w. aufbewahrten Kartoffeln, in Bittersüßs (?) (*Solanum Dulcamara*), wollkrautblättrigem Nachtschatten (*Solanum verbascifolium*) und wohl noch andern Solanumarten.

§. 239. Nach *Reuling* werden zur Darstellung des Solanins die getrockneten, nicht über 4 Zoll langen Kartoffelkeime mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, die saure Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und mit Aetzammoniak gefällt; der erhaltene Niederschlag wird mit Aetzammoniak ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist, sodann in siedendem Weingeist gelöst, wo nach dem Erkalten das Solanin kristallisirt. Es geschieht zuweilen, daß der Weingeist, womit man den rohen Solaninniederschlag ausgekocht hat, nach dem Erkalten keine Kristalle liefert, sondern zu einer Gallerte erstarrt, die zu einer hornartigen Masse austrocknet; in diesem Fall beruht diefs auf der Gegenwart eines nicht näher bekannten Körpers, der durch Behandlung mit Alkalien (Ammoniak, Kalilauge etc.) hinweggenommen werden kann. Nach *Otto* werden die weißen Keime ausgewachsener Kartoffeln zerkleinert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und der Auszug mit essigsäurem Bleioxid versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, worauf man filtrirt. Das fast farblose Filtrat versetzt man mit überschüssiger Kalkmilch, wäscht den Niederschlag und zieht ihn mit 80procentigem Alkohol aus, verdampft und reinigt das erhaltene Solanin durch wiederholtes Lösen in Weingeist, Filtriren und Verdampfen des Filtrats. Aus dem Kraut und unreifen Früchten der Kartoffelpflanze erhält man es wohl auf dieselbe Art, oder es wird wie Atropin erhalten (?). — *Desfosses* erhielt es aus dem Saft der Nachtschattenbeeren, durch Fällen desselben mit Ammoniak, Lösen des gewaschenen Niederschlags in Weingeist und freiwilliges Verdunsten des Filtrats. — *Payen* und *Chevallier* zogen die Beeren von *Solanum verbascifolium* mit Weingeist aus, verdampften den Auszug, behandelten den Rückstand mit Wasser, versetzten das wässrige Filtrat mit Magnesia, zogen den ge-

waschenen Niederschlag mit Weingeist aus, entfärbten den Auszug mit Thierkohle und verdampften das Filtrat. — *Henry* zieht die gepulverten Bittersüsstengel mit Weingeist von 0,865 spec. Gew., der mit $\frac{1}{34}$ Schwefelsäure angesäuert wurde, (wohl am besten in der Realschen Presse) aus, versetzt den Auszug mit überschüssigem Kalkhydrat, schüttelt tüchtig, filtrirt nach einiger Zeit, zieht den Weingeist von dem Filtrat ab, wäscht den trockenen Rückstand mit Wasser, behandelt ihn dann mit sehr verdünnter wässeriger Schwefelsäure, so lange diese etwas aufnimmt, versetzt die Lösung mit überschüssigem Aetzammoniak, wo Solanin als ein gallertartiger Niederschlag sich ausscheidet, das er mit kaltem Wasser wäscht, dann in Alkohol löst und verdampft. Ist das Solanin noch nicht rein, so behandelt man es wiederholt mit Alkohol, Kalk u. s. w. Vorsichtige Behandlung der geistigen Lösung mit Blutlaugenkohle möchte wohl eher ein ganz reines Produkt geben.

§. 240. Die *Eigenschaften* des Solanins sind: Eine gesättigte heisse weingeistige Lösung des Solanins erstarrt zu einer aus blendend weissen, perlmutterglänzenden, durchsichtigen, platten vierseitigen Prismen bestehendn Masse (*Reuling*). Nach *Otto's* Methode erhält man ein weisses perlmutterglänzendes Pulver. (*Payen* und *Chevallier* wollen es in kleinen rechteckigen Säulchen erhalten haben?) Das aus Bittersüfs (nach *Henry*) erhaltene ist eine grünliche oder bräunliche, leicht zerreibliche Masse, die ein schmutzig gelblichweisses Pulver giebt, (ist wohl noch unrein). Es ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt ekelhaft bitterlich und anhaltend kratzend scharf, nach rohen Kartoffeln. Das aus Bittersüfs erhaltene hat zugleich den reizenden Nachgeschmack von Bittersüfs; wirkt narkotisch giftig, nach *Otto* auffallend lähmend auf die hintern Extremitäten, bewirkt, aufs Auge gestrichen, keine Erweiterung der Pupille; reagirt sehr schwach alkalisch; schmilzt nicht ohne Zerlegung. Das nach *Henry* erhaltene schmilzt in gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse, welche, mit Alkohol befeuchtet, weifs und pulverig wird; nicht flüchtig, durch Hitze wird es zerstört und liefert in trockener Destillation sauer reagirende, wenig nach thierischen Theilen riechende Dämpfe. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Schmelzen und Aufblähen mit heller Flamme. Concentrirte Salpetersäure löst das nach *Otto* bereite Solanin ohne Färbung auf, das *Henry'sche* färbt sie grünlich, dann gelb und zuletzt blafs rosenroth; concentrirte Schwefelsäure färbt beide braun, dann violettroth. — In Wasser ist Solanin sehr wenig löslich, die Lösung schäumt stark beim Schütteln, reagirt aber fast gar nicht alkalisch, auch Gallustinktur trübt sie nicht. Das *Henry'sche* verbindet sich auch mit Wasser zu einem weissen gallertartigen Hydrat (s. o.). In Weingeist ist das aus Kartoffelkeimen bereite etwas langsam löslich, das *Henry'sche* etwas leichter, beide Lösungen reagiren schwach alkalisch; in Aether sind beide Arten unlöslich oder kaum löslich. — Zu Säuren zeigen beide weit geringere Affinität als die abgehandelten organischen Alkalien, sie neutralisiren sie

schwieriger. Die *Solaninsalze* sind meistens unkristallisirbar. Doch efflorescirt schwefelsaures Solanin nach *Otto* beim Verdunsten der Lösung in blumenkohlähnlichen Auswüchsen. (*Payen* und *Chevallier* wollen es auch in kristallinischen Rinden erhalten haben.) Sie sind geruchlos und schmecken widerlich bitterlich und anhaltend kratzend-scharf, wirken narkotisch giftig. Sie sind leicht löslich in Wasser und Weingeist. Ihre wässerigen Lösungen werden durch Gallustinktur flockig gefällt, sie geben mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Bis jetzt sind die Solaninsalze noch wenig untersucht.

Das Solanin der Kartoffeln und das Solanin von Bittersüßs sind vielleicht verschiedene Alkalien, was weitere Versuche entscheiden müssen.

Anwendung: Bis jetzt wurde Solanin noch nicht als Arzneimittel benutzt. Es macht aber den wirksamen Bestandtheil der giftigen Solanumarten aus.

Veratrin (Veratrium).

Synonyme: Sabadillin.

Meisner entdeckte dieses Alkali 1818; *Pelletier* und *Caventou* erhielten dasselbe 1819 ebenfalls. — Es findet sich in den Sabadillsamen (von *Veratrum officinale* *Slecht.*) und den übrigen Veratrumarten.

§. 241. Man bereitet das Veratrin aus den von den Hülsen befreiten und gepulverten Sabadillsamen nach *Henry* ganz auf gleiche Weise wie das Solanin aus Bittersüßs (§. 239). Das durch Fällen mit Ammoniak erhaltene weiße Pulver ist aber noch nicht rein. Man behandelt es mit Aether, so lange dieser etwas aufnimmt (es bleibt meistens eine dunkelbraune, extractartige, sehr bittere, nicht merklich alkalisch reagirende, in Wasser schwierig und theilweise, in Weingeist leicht lösliche, in Aether unlösliche Masse oder braune Flocken zurück), und destillirt den Aether ab, oder gießt die Lösung auf Wasser und überläßt sie der freiwilligen Verdunstung. — Oder man zieht die Samen wiederholt kochend mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser aus, verdampft die Auszüge zur Syrupdicke, setzt so lange Salzsäure zu, als Trübung entsteht, filtrirt, zersetzt das Filtrat mit überschüssigem Aetzkalk, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit Alkohol, verdampft den Auszug, löst den Rückstand in verdünnter Essigsäure auf, und fällt die Lösung mit Ammoniak; *Merck*. Den gewaschenen Niederschlag reinigt man nöthigen Falls mit Aether wie oben angeführt. — *Vasma* zieht Sabadillsamen mit verdünnter Schwefelsäure aus (1 Unze Säure auf 1 Pfund Samen), neutralisirt die weingelbe Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Natron, dampft zur Extractdicke ab und behandelt das noch warme Extract mit Alkohol. Die weingeistige Auflösung wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und diese Lösung so lange mit kohlensaurem Natron versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Durch wiederholte Auflösung in verdünnter Säure und Fällung mit Alkali wird es

reiner erhalten. (10 Pfund Samen geben auf diese Weise 3—4 Drachmen Veratrin.)

§. 242. Das auf die beschriebenen Methoden dargestellte *Veratrin* stellt ein weißes oder grünlichweißes, seidenglänzendes, unter dem Microscop kristallinisches Pulver dar, welches aus seiner Auflösung in Aether, wenn sie auf Wasser verdunstet, in glänzenden durchsichtigen oder durchscheinenden Lamellen zurückbleibt. *) Das Veratrin ist geruchlos, aber die geringste Menge Staub in die Nase gebracht verursacht das heftigste, anhaltendste Niesen, mit Kopfweh und Uebelkeit; es schmeckt brennend scharf, ist sehr giftig, erregt innerlich genommen in kleinen Dosen Erbrechen und Purgiren ($\frac{1}{16}$ Gran tödtete eine junge Katze binnen 10 Minuten); es schmilzt leicht in gelinder Wärme, und wird in höherer Temperatur zersetzt. Concentrirte Salpetersäure färbt sich damit höchroth, später gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit anfangs gelb, dann blutroth, später violett. Unlöslich in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten, leichtlöslich in Alkohol, schwieriger in Aether. Die Lösungen bläuen rothes Lackmuspapier und färben rothes Dahlienpapier grün.

Nach einer spätern Angabe von *Couerbe* enthalten die Sabadillsamen zwei organische Basen, von denen die eine, welche er *Sabadillin* nennt, in kochendem Wasser löslich ist; er bediente sich zur Darstellung und Scheidung der folgenden Methode. Man zieht die Sabadillsamen mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol ab, löst das erhaltene Extract in verdünnter Schwefelsäure, digerirt mit Blutkohle und fällt die Lösung durch Alkali (1 Pfund Samen giebt 72 Gran Niederschlag). Der erhaltene Niederschlag besteht aus Veratrin, einer zweiten Pflanzenbasis: dem Sabadillin, welches kristallisirt erhalten werden kann, und einer dritten, nicht kristallisirbaren. Außerdem sind darin noch zwei nicht basische Substanzen enthalten. Um das Veratrin rein darzustellen, wird der Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und so lange Salpetersäure zugesetzt, als dadurch noch ein schwarzer, pechartiger Niederschlag entsteht. Diese Substanz ist nicht untersucht. Die filtrirte Lösung wird durch sehr verdünnte Kalilauge gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und in wasserfreiem Alkohol gelöst, die Lösung verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, wobei Veratrin und eine nicht basische Substanz ungelöst zurückbleiben, während Sabadillin und die andere Basis von dem Wasser aufgenommen werden. Aus dem unlöslichen Rückstand

*) *Merck* erhielt aus einer alkoholischen bedeckten Lösung des nach seiner Methode dargestellten Veratrin beim Verdampfen an der Luft mehrere Linien lange rhombische Säulen, von denen er mir eine kleine Quantität zur Untersuchung mittheilte; sie waren vollkommen farblos, durchsichtig, glänzend, unlöslich in siedendem Wasser, leichtlöslich in Alkohol, von alkalischer Reaction, in der Wärme undurchsichtig werdend, in höherer Temperatur zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzend; bei fortgesetzter Erhitzung trat Zersetzung ein ohne Zeichen von Sublimation; sie lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, leicht in warmer verdünnter Essigsäure, diese Auflösung gab mit Ammoniak einen weißen kristallinischen Niederschlag; ihre verdünnte salzsaure Auflösung wurde durch Platinchlorid nicht getrübt, die concentrirte giebt einen gelben kristallinischen Niederschlag.

zieht man durch Aether das Veratrin aus. Bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt es als eine farblose, harzartige, spröde, bei 115° schmelzende, nicht kristallinische Masse zurück, die in ihren übrigen Eigenschaften mit dem nach andern Methoden dargestellten Veratrin übereinkommt.

Die Salze des Veratrins haben einen schwachen, brennenden Geschmack, reagiren neutral. Das reine salzsaure Veratrin kristallisirt in kurzen, in Wasser und Alkohol leichtlöslichen Nadeln. Auf 1 Aeq. Salzsäure enthält dieses Salz 3418,554 Veratrin (*Couerbe*). Das schwefelsaure Salz wird erhalten durch Auflösung von Veratrin in warmer verdünnter Schwefelsäure. Beim Verdunsten kristallisirt es in langen vierseitigen Nadeln, die 2 At. Kristallwasser enthalten, was beim Schmelzen fortgeht. 100 Veratrin sind darin mit 14,66 Schwefelsäure verbunden (*Couerbe*).

Sabadillin.

Es wurde von *Couerbe* auf die beim Veratrin angegebene Weise abgetrennt, indem das mit Alkali gefällte Veratrin mit Wasser ausgekocht wird, worin sich das *Sabadillin* löst. Beim Erkalten kristallisirt es fast vollständig heraus in schwach röthlich gefärbten, sternförmig zusammengruppirten, sechsseitigen Prismen. Im reinen Zustande ist es farblos, von höchst scharfem Geschmack. Bei 200° schmilzt es zu einer harzähnlichen Masse, wobei es 9,53 p. c. Wasser verliert; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. In kochendem Wasser ist es löslich, in kaltem nur sehr wenig. Auch von Alkohol wird es leicht gelöst, kann aber daraus nicht kristallisirt erhalten werden. Von Aether wird es nicht aufgenommen. Es reagirt stark alkalisch und bildet mit den Säuren meist kristallisirende Salze. Durch starke Säuren wird es zersetzt. 100 Th. Sabadillin sättigen 19 Th. Schwefelsäure. Nach der Analyse des schwefelsauren Salzes ist das Atomgewicht = 2637,68.

Wird die Flüssigkeit, aus der das Sabadillin kristallisirt ist, abgedampft, so scheiden sich ölartige Tropfen ab, die zu einer rothbraunen, harzähnlichen, spröden Substanz erstarren. *Couerbe* nannte sie *Resinogomme*, später *Monohydrate de Sabadillin*. Es ist in Wasser löslich, reagirt alkalisch, bildet mit den Säuren nicht kristallisirende Salze, aus denen es durch Alkali abgeschieden wird. In Alkohol ist es löslich, aber unlöslich in Aether: *Couerbe* giebt dafür die Formel $C_{20}H_{28}N_2O_6$, wonach es von dem geschmolzenen Sabadillin nur durch den Gehalt von 1 At. Wasser verschieden wäre, dieses läßt sich aber durch Schmelzen nicht entfernen. Die Verbindungen mit den Säuren sind durchaus von denen der beiden andern Basen verschieden.

Die in Aether unlösliche, bei der Reinigung des Veratrins zurückbleibende Substanz ist braun, hart, harzähnlich, löslich in Alkohol und Säuren, ohne dafs jedoch letztere davon neutralisirt werden. Nach einer Analyse sind die Elemente in folgendem Verhältnifs darin enthalten: $C_{14}H_{15}N O_3$. — *E. Simon* behauptet, dafs *Couerbe's* Sabadillin nichts anderes als eine Doppelverbindung von Harz und Natron mit Harz-Veratrin sey. Wenn man sie in verdünnter Schwefelsäure löse, so könne man durch Ammoniak reines Veratrin fällen.

Colchicin (*Colchicum*).

Dieses organische Alkali wurde von *Pelletier* und *Caventou* mit Veratrin zusammengeworfen; *Geiger* und *Hesse* zeigten in neuester Zeit dessen Eigenthümlichkeit. — Es findet sich in allen Theilen der Zeitlose (*Colchicum autumnale*) und wohl in allen übrigen *Colchicum*arten.

Zusammensetzung und Atomgewicht unbekannt.

§. 243. Man erhält das Colchicin auf die bei Daturin angeführte Weise, durch Ausziehen der zerstoßenen Samen mit mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol in der Wärme, Versetzen des Auszugs mit Kalk, Saturiren des Filtrats mit Schwefelsäure und Entfernen des Weingeistes wie angeführt. Die concentrirte wässerige Flüssigkeit versetzt man mit überschüssigem kohlen-sauren Kali, preßt den Niederschlag zwischen vielfach gelegtem Druckpapier, löst den trockenen Rückstand in absolutem Alkohol, behandelt die filtrirte Lösung mit Blutlaugenkohle, bis sie entfärbt ist, und verdampft das Filtrat in gelindeste Wärme. Ist das Alkali nicht rein, so muß es wiederholt in absolutem Weingeist gelöst und mit Thierkohle behandelt werden; oder man bindet es an eine wässerige Säure, Schwefelsäure, zerlegt die Lösung mit überschüssigem Aetzkalk, zieht das Colchicin mit Aether aus; destillirt den Aether vom Auszug ab, nimmt den Rückstand mit Weingeist auf, behandelt ihn, wenn er nicht farblos ist, nochmals mit Blutlaugenkohle, filtrirt, versetzt das Filtrat mit etwas Wasser und verdampft in gelinder Wärme. — Auf ähnliche Art wird Colchicin aus den Blumen und der im Juli gegrabenen frischen Wurzel erhalten.

Erklärung wie bei Daturin, Veratrin und andern Alkalien. Wegen der leichten Löslichkeit des Colchicins in Wasser löst es sich nicht so leicht ohne bedeutenden Verlust durch bloßes Füllen wie Veratrin rein darstellen, und muß darum auf angeführte Art gereinigt werden.

§. 244. Die *Eigenschaften* des Colchicins sind: Es krystallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung in farblosen Prismen und Nadeln. Beim Verdampfen seiner geistigen oder ätherischen Lösung bleibt es zum Theil als eine durchsichtige firnissartige Masse zurück; ist geruchlos, der Staub erregt auch *nicht* so Niesen wie Veratrin; schmeckt sehr bitter, hintennach anhaltend kratzend scharf, jedoch *nicht* brennend wie Veratrin. Wirkt in sehr geringen Dosen heftig Erbrechen und Purgiren erregend, leicht giftig, selbst tödtlich! ($\frac{1}{16}$ Gran war hinreichend, eine junge Katze unter kolikartigen kramphafte Krümmungen, Erbrechen und Purgiren, binnen 12 Stunden zu tödten!). Reagirt nur sehr schwach alkalisch, röthet jedoch Rhabarbarin und bläut geröthetes Lackmuspapier. Ist luftbeständig, schmilzt leicht in gelinder Wärme, in stärkerer Hitze wird es zerstört und verhält sich dem Veratrin ähnlich. An der Luft erhitzt brennt es mit heller Flamme, unter Hinterlassung einer schwierig völlig zu verbrennenden Kohle. *Concentrirte Salpetersäure färbt es dunkel violett oder blau, die Farbe geht schnell in Olivengrün und Gelb über, concentrirte Schwefelsäure färbt es gelbbraun, nicht violett* (Unterschiede von Veratrin). — In Wasser ist Colchicin ziemlich leichtlöslich (Unterschied von Veratrin); die verdünnte Lösung wird durch Iodtinktur schnell mit schöner Kermesfarbe verdickt, Platinauflösung fällt sie gelb, und Gallustinktur stark in weißen Flocken. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, auch in Aether ist es löslich. — Säuren neutralisirt Colchicin vollständig und zeigt dabei, ob-

gleich es nur wenig alkalisch reagirt (s. o.), eine nicht unbeträchtliche Sättigungscapacität. Die *Colchicinsalze* sind zum Theil kristallisirbar und luftbeständig (wie *schwefelsaures Colchicin*), schmecken äußerst bitter, dann kratzend; wirken wie das Colchicin. Sie sind sehr leichtlöslich in Wasser und Weingeist; die wässrige Lösung verhält sich gegen Iodtinktur und Gallustinktur wie die wässrige Lösung des reinen Colchicins, Platinauflösung fällt sie aber nicht; anorganische Alkalien schlagen aus der concentrirten Lösung festes Colchicin nieder, die verdünnten trüben sie nicht (Unterschied von den Veratrinnsalzen).

Anwendung: Bis jetzt wurde Colchicin nicht als Arzneimittel gebraucht. Es verdient aber die Beachtung der Aerzte in hohem Grade, da es weit sicherere Dosenbestimmung gewährt, als alle bisherigen Präparate der Zeitlose.

Aconitin (*Aconitium*).

Ist in neuester Zeit von Hesse entdeckt. — Findet sich in *Aconitum Napellus L.* und wohl allen übrigen *scharfen* Arten von *Aconitum*.

Zusammensetzung und Atomgewicht unbekannt.

§. 245. Man erhält das Aconitin auf ähnliche Art wie die vorhergehenden Alkalien. Entweder aus dem Saft der frischen Blätter ähnlich wie Hyoscyamin u. s. w., oder aus getrockneten *scharfen* Blättern durch Ausziehen derselben mit Weingeist in der Realschen Presse, Versetzen des Auszugs mit Kalkhydrat, Filtriren, Versetzen des Filtrats mit Schwefelsäure, wieder Filtriren, Abziehen des größten Theils von Weingeist, Versetzen des Rückstandes mit Wasser und Entfernen des letzten Restes Weingeist durch Verdunsten in gelindeste Wärme, Hinstellen in die Kälte, wieder Filtriren und Zerlegen des klaren Filtrats mit kohlen-saurem Kali, Pressen des Niederschlags zwischen Druckpapier, Auflösen desselben in absolutem Alkohol, Behandeln der Lösung mit Blutlaugenkohle und Verdampfen des mit etwas Wasser versetzten Filtrats. Ist das Aconitin noch nicht farblos, so reinigt man es wie Colchicin durch Binden an wässrige Schwefelsäure, Zerlegen des schwefelsauren Aconitins mit überschüssigem Aetzkalk, Ausziehen des Aconitins mit Aether, Abdestilliren des Aethers, Aufnehmen des Rückstandes mit Weingeist und Verdampfen der mit etwas Wasser versetzten geistigen Lösung. — Aus dem Samen erhält man es wohl einfacher und in reichlicherer Menge?

Erklärung, wie bei Colchicin u. s. w.

§. 246. Die *Eigenschaften* des Aconitins sind: Es kristallisirt aus seiner geistig-wässrigen Lösung beim Verdampfen zum Theil in weissen Körnchen, häufig bleibt es aber als eine farblosdurchsichtige glasglänzende, völlig trocken brüchige Masse zurück; ist geruchlos, schmeckt bitter, dann anhaltend

scharf und kratzend. Hat aber bei weitem nicht die brennende, mehrere Stunden andauernde Schärfe des Krauts! Nur unreines, noch bräunlich gefärbtes, schmeckt zum Theil sehr brennend scharf. (Diese brennende Schärfe scheint ihm nicht wesentlich anzugehören, sondern von einem dem Anemonin ähnlichen flüchtigen Stoff herzurühren, der ihm innig anhängt.) Wirkt äußerst giftig! $\frac{1}{50}$ Gran ist hinreichend, einen Sperling in einigen Minuten zu tödten, und $\frac{1}{10}$ Gran tödtet ihn blitzähnlich. Starrkrampf, wie bei Coniin, zeigt sich hiebei nicht. Das wenig scharfe wirkt eben so giftig, als dasjenige, welchem noch viele Schärfe anhängt. Aeußerlich auf's Auge gebracht, bewirkt es kurze Zeit Erweiterung der Pupille. Es reagirt (im feuchten Zustande) beträchtlich und bleibend alkalisch; ist luftbeständig, sehr leicht schmelzbar, nicht flüchtig. Liefert in trockener Destillation ammoniakhaltende Dämpfe. Unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es rasch mit heller rufsender Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Rauchende Salpetersäure löst es ohne Färbung auf; Vitriolöl färbt es erst gelblich, dann schmutzig violettroth. — In Wasser ist Aconitin schwerlöslich, bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es ungefähr 150 und in der Kochhitze gegen 50 Theile, die concentrirte Lösung trübt sich nicht beim Erkalten. Iodtinktur bewirkt in der verdünnten Lösung Verdickung mit Kermesfarbe, Goldchlorid starke weißliche Trübung und später Bildung gelber körniger Kriställchen. Platinauflösung fällt sie nicht, Gallustinktur fällt sie stark in weißlichen Flocken. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, auch löslich in Aether. — Säuren neutralisirt Aconitin vollständig und bildet damit die *Aconitinsalze*. Diese sind, so weit sie untersucht sind, unkristallisirbar, trocknen zu einer gummiartigen Masse aus, schmecken bitter und scharf, wirken sehr giftig. In Wasser und Weingeist sind sie leichtlöslich. Die wässrige Lösung verhält sich gegen die genannten Reagentien wie die wässrige Lösung des Aconitins; anorganische Alkalien schlagen daraus Aconitin als ein weißes Pulver oder in weißen Flocken nieder. Durch Hitze werden sie zerstört.

Anwendung: Aconitin verdient in mancher Hinsicht den bisherigen, oft höchst unsichern Präparaten von Aconitum Napellus vorgezogen zu werden, besonders wenn man die rein narkotische Wirkung der Pflanze haben will.

Delphinin (Delphininum).

1819 von Brandes, Lassaigue und Feneulle entdeckt. — Es findet sich in den Stephanskörnern (*Delphinium Staphisagria*).

Nach Couerbe erhält man das Delphinin sehr rein durch Ausziehen der grauen und bräunlichen, nicht der schwarzen Samen, denn diese enthalten fast nichts davon, mit Alkohol. Dieser wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die filtrirte saure Lösung wird mit Alkali gefällt, der Niederschlag getrocknet, in Alkohol gelöst, mit Blutkohle digerirt, filtrirt und die Flüssigkeit verdampft. Ein Pfund giebt 55 — 60 Gran solchen Delphinins. Man löst es dann in verdünnter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure zu, wodurch eine dunkelbraune Substanz gefällt und die Flüssigkeit entfärbt wird. Nach 24 Stunden kann man die Flüssigkeit klar abgießen. Durch verdünnte Kalilösung wird sie

gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und abgedampft. Es bleibt eine harzähnliche, schwach gelbliche, stark alkalisch reagirende Masse zurück, die man mit Wasser abspült, um etwa anhängenden Salpeter zu entfernen. Hierauf behandelt man sie mit Aether, wodurch das *Delphinin* gelöst wird und eine andere, von *Couerbe Staphisain* genannte Substanz zurückbleibt. So dargestellt ist das *Delphinin* schwach gelblich, harzähnlich, als Pulver fast weiß, von brennendem, sehr anhaltendem Geschmack, nicht kristallisirbar. Es schmilzt bei 120°, ist nicht flüchtig; bei gewöhnlicher Temperatur greift Chlor es nicht an, bei 150° aber färbt es sich damit grün, dann dunkelbraun unter Entwicklung von Salzsäure, wobei nur der Wasserstoffgehalt sich ändert, die relativen Mengen von Kohlenstoff und Stickstoff aber unverändert bleiben. Die branne Masse enthält dreierlei Substanzen, in denen allen sich der Kohlenstoff zum Stickstoff wie 15:1 verhält. 150 Th. *Delphinin* nehmen 20 Th. salzsaures Gas auf, hiernach ist sein Atomgewicht 2627,8.

Das *Delphinin* bildet mit den Säuren vollkommen neutrale, aber nicht genau untersuchte Salze. Die schwefelsaure und essigsäure Verbindung trocknen zu gummiähnlichen Körpern ein, die salpetersaure und salzsaure geben zerfließliche Salzmassen, das oxalsäure Salz bildet weiße Blättchen.

Das *Staphisain* ist ein fester, nicht kristallisirbarer, schwach gelblicher, bei 200° schmelzender Körper, der, obwohl fast unlöslich in Wasser, diesem einen scharfen Geschmack ertheilt, sich in Säuren löst, ohne sie zu neutralisiren. Salpetersäure verharzt es in der Wärme. Chlor zersetzt es bei 150° und zerstört seinen scharfen Geschmack. Nach einer Analyse soll es bestehen aus 73,56 Kohlenstoff, 8,71 Wasserstoff, 5,78 Stickstoff, 11,94 Sauerstoff, was dem Verhältniß $C_{16}H_{35}NO_2$ entspricht. *Berzelius* hält es für wahrscheinlich, dafs es nur mit einer fremden Materie verunreinigtes *Delphinin* sey.

In den übrigen *Ranunculaceen*, welche neben Schärfe auch noch narotisch giftige Eigenschaften zeigen, möchte ein ähnliches organisches Alkali enthalten seyn. — Die wirksame Substanz der rein scharfen Pflanzen aus dieser Familie ist flüchtiger öl- und *camphorartiger* Natur (vergl. *Pulsatillencamphor* S. 464).

Emetin (Emetium).

Das *Emetin* wurde 1817 von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt, jedoch erst 1820 im reinen Zustande dargestellt. Es findet sich in mehreren im Handel vorkommenden Sorten von *Ipecacuanha* (von *Callicona* oder *Cephaëlis Ipecacuanha*, *Psychotria emetica*, *Richardia scabra* u. a.).

§. 247. Man erhält das *Emetin* im unreinen Zustande, d. h. mit Säure und Farbstoff verbunden, durch Ausziehen der zerstossenen Wurzel mit kochendem Wasser, Verdampfen der Lösung zur Trockne, Digeriren des Rückstandes mit Alkohol, Filtriren der weingeistigen Lösung, Abdestilliren der größten Menge des Alkohols und Verdampfen zur Trockne. So dargestellt bildet es eine feste durchscheinende Masse mit glänzendem muschligem Bruch, die sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, geruchlos ist, sehr scharf bitter ekelerregend schmeckt und von Wasser sowohl wie von Alkohol leicht gelöst wird. Hieraus erhält man das reine *Emetin* am besten nach *Merck*. indem man es in 4 Th. Wasser löst, welches mit etwas Salzsäure angesäuert ist; diese Lösung wird, so lange ein Niederschlag entsteht, mit Sublimatlösung versetzt. Der voluminöse Niederschlag wird mit kaltem Wasser gut

ausgewaschen, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Schwefelbarium gefällt, filtrirt, der Baryt durch Schwefelsäure abgetrennt; die Flüssigkeit wird mit mehr Wasser verdünnt und so lange erhitzt, bis aller Weingeist verjagt ist. Alsdann wird das Emetin durch Aetzammoniak niedergeschlagen und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, wo man es vollkommen rein erhält. — Auch kann man die wässerige Lösung des unreinen Emetins mit essigsäurem Bleioxid versetzen, um die färbenden Theile zu entfernen, das Filtrat mit Hydrothionsäure behandeln, aufs Neue filtriren, mit überschüssiger reiner Magnesia digeriren, das mit sehr kaltem Wasser gewaschene Unlösliche trocknen, mit Weingeist ausziehen, den Auszug verdampfen, mit einer wässerigen Säure auflösen, die Lösung mit gereinigter thierischer Kohle behandeln, filtriren, das Filtrat durch Abdampfen ziemlich stark concentriren, mit Ammoniak, Kali oder Magnesia fällen, den Niederschlag waschen und trocknen, oder den magnesiahaltigen Niederschlag nochmals mit Weingeist ausziehen, und das Filtrat verdampfen. Durch wiederholtes Lösen in Säuren, Behandeln der Lösung mit kalkfreier Thierkohle, und Fällen der *concentrirten* Lösung wie angezeigt reinigt man es ferner. Doch gelingt diese Methode nicht so gut.

Das reine Emetin ist ein weißes Pulver, luftbeständig, geruchlos und fast geschmacklos. Es reagirt deutlich alkalisch. Es ist wenig löslich in kaltem, etwas löslicher in warmem Wasser. Von Alkohol wird es leicht gelöst, aber fast nicht von Aether, Oelen und kaustischer alkalischer Lauge. Es schmilzt schon unter 50°. Mit concentrirter Salpetersäure wird es zuerst in einen gelben harzartigen, bitteren Stoff und hierauf in Oxalsäure zersetzt. Das Emetin neutralisirt die Säuren, bildet aber damit meistens unkristallisirbare Verbindungen; nur die sauren Salze können zum Theil kristallisirt erhalten werden. Sie sind meist leichtlöslich in Wasser, schmecken scharf und bitter. Durch Goldchlorid, Platinchlorid und Iodkalium werden sie braun, durch Sublimat in weißen Flocken gefällt. Gallustinktur bildet damit eine unlösliche grauweiße Verbindung und wird daher als Gegenmittel gegen die giftige Wirkung des Emetins benutzt. Schon $\frac{1}{16}$ dieses wirkt brechenenerregend, 2—4 Gran giftig.

In Frankreich wird unter dem Namen *Emetine colorée* ein unreines, leicht zerfließliches, braunes Emetin als Medikament angewendet. Es wird erhalten durch Ausziehen der Brechwurzel mit Alkohol, Verdampfen zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Sättigen der freien Säure durch kohlensaure Magnesia und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit zur Trockne.

Chiococcin. — Von *Chiococca racemosa* erhielt Brandes durch Behandeln des geistigen Auszugs mit Wasser, Versetzen des Filtrats mit Aetzkali, Behandeln des Niederschlags mit Schwefelsäure, Zerlegen der schwefelsauren Auflösung mit Ammoniak, Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol und freiwilliges Verdunsten des von dem anfangs niedergefallenen Pulver getrennten Auszugs einen gelblichweißen, unkristallisirbaren, firnisartigen Rückstand, der zerrieben ein weißes Pulver gab, welches in Säuren leicht auflöslich war, mit Schwefelsäure eine theils gummiartige, auf der Oberfläche körnig-kristallinische Masse bildete, die sauer reagirte. Alkalien und Gallustinktur zersetzten diese Verbindung. Diese Substanz stellt ein hellgraues Pulver dar, ist luftbeständig, schmeckt sehr bitter, hinten-

nach kratzend scharf; feuchtes Rhabarberpapier bräunt es. Ist ziemlich löslich in Wasser, die Lösung schäumt stark, leichter löslich in Weingeist; beide Lösungen reagiren schwach alkalisch und schmecken widerlich bitter-scharf. Der wässerigen Lösung noch etwas Chiococcin zugesetzt, blieb sie trübe; Essigsäure hellte die Lösung auf, Aetzammoniak stellte die Trübung wieder her. Beim Erhitzen bläht sich das Chiococcin stark auf, schwärzt sich, brennt mit heller Flamme, unter Rücklassung einer schwierig einzuäschernden Kohle, welche einen Hauch weißer Asche hinterläßt, die aber noch alkalisch reagirt. (*Geiger.*) — Nach *v. Santen* ist das Chiococcin mit Emetin identisch.

Violin. Nach *Boullay* ist in der *Viola odorata* eine eigenthümliche Pflanzenbasis enthalten, welche sich von dem Emetin dadurch unterscheidet, daß sie rothes Lackmus grün färbt und leichter in Wasser, aber weniger in Weingeist löslich ist als das Emetin. Man behandelt das alkoholische Extract der Pflanze mit Aether, kocht den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällt die Lösung mit Bleioxid, trocknet den Niederschlag und zieht ihn mit Alkohol aus, der beim Verdunsten das Violin als blaßgelbes Pulver hinterläßt. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Oelen, schmeckt scharf, ist schmelzbar, nicht flüchtig, reagirt alkalisch, bildet mit den Säuren nicht deutlich ausgesprochene Salze. Die schwefelsaure Lösung wird durch Gallussäure gefällt. Es wirkt brechen-erregend.

Strychnin (Strychnium).

Dieses organische Alkali wurde 1818 von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt. — Es findet sich in den Ignatiusbohnen (von *Strychnos Ignatia* oder *Ignatia amara*), den Krähenaugen (von *Strychnos Nux vomica*), dem Schlangenhholz (*Strychnos colubrina*), dem Upasgift (von *Strychnos tieuté*; *Cortex angusturae falsae*).

§. 248. Man erhält das Strychnin am vortheilhaftesten aus den Krähenaugen nach *Merck*, indem man die Krähenaugen mit so viel Wasser, dem der Ste Theil der angewendeten Krähenaugen Schwefelsäure zugesetzt wurde, daß die Krähenaugen immer bedeckt sind, 24—36 Stunden in einem bedeckten Kessel kocht, wodurch sie ganz erweicht werden; dann zerquetscht oder mahlt man sie zwischen steinernen Walzen zu einem Brei, was sehr leicht und schnell geht, preßt diesen scharf aus, kocht den Rückstand wieder mit Wasser und preßt aus. Sämmtliche Flüssigkeiten versetzt man mit überschüssigem Aetzkalk, gießt die dunkle Flüssigkeit ab und preßt den Niederschlag aus; behandelt ihn dann 2mal mit einer hinreichenden Menge Alkohol von 0,85 spec. Gew. heiß, destillirt den Weingeist ab und läßt den Rückstand erkalten; entfernt die Flüssigkeit vom gebildeten Niederschlag, wäscht diesen mit kaltem Weingeist, so lange sich dieser noch stark färbt, kocht das weißgraue Pulver mit hinreichend Alkohol und Thierkohle und filtrirt heiß. Beim Erkalten kristallisirt reines Strychnin heraus. Aus der Mutterlauge und den Abwaschflüssigkeiten erhält man den Rest, indem alles verdampft, der Rückstand in Essigsäure aufgelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Aetzammoniak gefällt wird. Den Niederschlag sammelt man nach einigen Tagen und kocht ihn

so lange mit Wasser, als noch nach dem Erkalten Brucin (s. u.) herauskristallisirt. Das Ungelöste ist Strychnin, das man durch Lösen in heißem Weingeist, Erkalten und Verdampfen kristallisirt erhalten kann. — Aehnlich verfährt man mit den *Ignatiusbohnen* und der *falschen Angusturarinde*. — Wittstock kocht die Krähenaugen einmal mit dem doppelten Gewicht Branntwein in der Blase aus und trocknet sie, wodurch sie leichter zu pulverisiren sind (was jedoch im Großen etwas schwierig gelingt). Das Pulver wird wiederholt (2- bis 3mal) mit hinreichend Branntwein behandelt, der Weingeist von sämtlichen Auszügen abdestillirt und das rückständige Flüssige bis auf $1\frac{1}{2}$ Theile der angewendeten Krähenaugen verdampft, dann, so lange ein Niederschlag entsteht, mit essigsauerm Bleioxid versetzt, filtrirt, das Filtrat zur Hälfte verdampft, mit $\frac{1}{8}$ der angewendeten Krähenaugen Magnesia vermischt und 3 Tage digerirt; der erhaltene Niederschlag durch Auspressen und Aussüßen mit wenig kaltem Wasser gereinigt, getrocknet und gepulvert, mit dem 6fachen Gewicht Alkohol von 0,835 2- bis 3mal ausgezogen, der Weingeist vom Filtrat abdestillirt, wo das Strychnin als ein weißes Pulver herausfällt. Aus der Mutterlauge erhält man beim fernern Verdunsten noch etwas Strychnin und später Brucin. Ersteres wird gereinigt, indem man es in genau hinreichender Menge sehr verdünnter Salpetersäure auflöst und bei gelinder Wärme verdampft, wo zuerst salpetersaures Strychnin anschießt, welches wie angeführt durch Ammoniak oder Magnesia zerlegt, in Alkohol gelöst und kristallisirt wird. — Duflos zieht die geraspelten Krähenaugen mit Weingeist von 0,88 spec. Gew., dem $\frac{1}{256}$ Schwefelsäure von 1,63 spec. Gew. zugesetzt wurde, wiederholt aus, digerirt die Auszüge mit Knochenkohle, filtrirt und destillirt den Weingeist ab; der Rückstand wird, wenn er nicht die Hälfte der angewandten Krähenaugen beträgt, mit hinreichend Wasser versetzt, dann so lange unter beständigem Rühren doppeltkohlensaures Kali zugesetzt, bis die Flüssigkeit etwas alkalisch reagirt, nach einiger Zeit filtrirt, und das Filtrat mit Aetzkali gefällt; nach 24 Stunden sammelt man den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser, trocknet und zerreibt ihn und übergießt ihn mit dem 4fachen Gewicht wasserfreiem Weingeist, schüttelt öfter, filtrirt nach einigen Stunden und wiederholt die Operation, dann kocht man das getrocknete Ungelöste wiederholt mit Wasser, bis das erkaltete Filtrat nicht mehr durch concentrirte Salpetersäure geröthet wird; trocknet dann das Strychnin oder löst es in kochendem Alkohol und läßt es kristallisiren. — Ferrari zieht die Krähenaugen wiederholt mit schwach mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuertem Wasser aus; zerlegt die Auszüge mit überschüssigem Kalk, versetzt die Mutterlaugen wieder mit etwas Säure, verdampft bis auf wenig Rückstand, der wieder mit Kalk versetzt wird. Die Niederschläge zieht er mit heißem Alkohol aus; destillirt den Weingeist vom Filtrat ab, und reinigt das Strychnin durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure, Thierkohle u. s. w. wie oben. (Vergl. auch Winckler im Magazin für Pharmacie Bd. 19. S. 261.) — Auch kann man im Kleinen die Krähenaugen fein raspeln, mit Wasser befeuchten, so dafs sie stark zusammenballen, einige Zeit kalt anziehen lassen, und sie mit kaltem Wasser in der Realschen Presse extrahiren. (Die Masse muß gleichförmig verbreitet und ganz locker in die Presse gebracht werden, damit das Wasser [jedoch, wie immer bei der Presse, langsam] durchdringe; man läßt so lange Wasser durchlaufen, bis dieses nur noch mäfsig bitter schmeckt.) Der Auszug wird zur Trockne verdampft, und mit Weingeist digerirt, so lange dieser etwas aufnimmt. Das Filtrat wird bis auf weniges Flüssige verdunstet, mit reiner Magnesia versetzt, digerirt, in gelinder Wärme fast zur Trockne verdampft, dann mit kaltem Wasser gewaschen, und durch Einschlagen zwischen Fließpapier und Pressen die Feuchtigkeit möglichst entfernt. Der trockene Rückstand wird mit gewöhnlichem Alkohol heiß behandelt, so lange dieser etwas löst, und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Durch Behandeln mit

schwachem Weingeist, wiederholtes Lösen in starkem, und Kristallisiren oder Behandeln mit heißem Wasser oder verdünnter Salpetersäure befreit man es von Brucin. — *Corriol* zieht die Krähenaugen mit kaltem Wasser aus, aber er macerirt dieselben 8 Tage damit, und wiederholt die Operation dreimal. *Robiquet* macht hiergegen den gegründeten Einwurf, daß der Auszug leicht in Gährung gehen und zum Theil verderben könne (also ist die eben angegebene Methode vorzuziehen). Den Auszug verdampft er nur zur Syrupsdicke, vermischt ihn mit Alkohol, destillirt den Weingeist von dem Filtrat ab und nimmt den zur Extractdicke verdampften Rückstand mit kaltem Wasser auf, filtrirt, um das Fett abzuscheiden, erwärmt das Filtrat, versetzt es mit Kalkmilch im Ueberschuß, behandelt den getrockneten und gewaschenen Niederschlag mit starkem Alkohol in der Hitze, filtrirt und dampft ab; macerirt das unreine Strychnin mit etwas schwachem Alkohol, um die färbenden Theile und Brucin zu entfernen, löst es in starkem kochenden Alkohol und überläßt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wo das Strychnin schön herauskristallisirt. — *Henry* verfährt auf ähnliche Art; nur *kocht* derselbe die gepulverten Krähenaugen wiederholt mit Wasser, versetzt den zur Syrupsdicke verdampften Auszug mit Kalk etwas im Ueberschuß, behandelt die Masse mit Weingeist, destillirt denselben von dem Filtrat ab, und reinigt das Strychnin durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Kristallisiren; oder durch Auflösen desselben in sehr verdünnter Salpetersäure, Behandeln der Flüssigkeit mit thierischer Kohle, Füllen des Strychnins mit Ammoniak, Lösen des gewaschenen Niederschlags in Weingeist und Kristallisiren. — Die ursprüngliche Vorschrift von *Pelletier* und *Caventou*, es aus den Ignatiusbohnen darzustellen, war: die zerkleinerten Bohnen erst mit Aether auszuziehen, um das Fett zu entfernen; dann sie wiederholt mit Weingeist zu behandeln, bis sie erschöpft sind, die weingeistigen Auszüge durch Destilliren und Abdampfen in die Enge zu bringen, mit wässrigem Kali zu versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht, oder mit Magnesia zu digeriren; das erhaltene Unlösliche mit kaltem Wasser zu waschen, dann mit Alkohol kochen und filtriren; aus dem mit wenig Wasser versetzten Filtrat kristallisirt das Strychnin beim freiwilligen Verdampfen. — Aehnlich verfahren sie mit Krähenaugen, nur versetzten sie die wässrige Lösung, um die färbenden öligen Theile zu entfernen, so lange ein Niederschlag entsteht, mit essigsaurem Bleioxid, und reinigten das von dem Niederschlag durch Filtriren befreite Flüssige mit Hydrothionsäure vom Bleigehalt (wobei sich dieselbe ebenfalls entfärbt), bevor sie es mit Kali oder Magnesia versetzten. Da hierbei Strychnin gefällt wird, so unterließen sie später die Behandlung mit Bleisalz, sondern behandelten das vom Fett u. s. w. durch Filtriren befreite Extract sogleich mit Magnesia, wuschen den Niederschlag mit kaltem Wasser, lösten ihn in kochendem Alkohol und dampften den Auszug zur starken Syrupdicke ab, der in kurzer Zeit körnig wird; dann wuschen sie denselben mit schwachem kaltem Weingeist und lösten ihn in starkem in der Hitze, wo beim Verdunsten Strychnin anschiefst. In den Mutterlauge und Abwaschwassern ist, neben wenig Strychnin, vorzüglich Brucin enthalten.

Erklärung: Aehnlich wie bei Morphin. Die Krähenaugen sind jedoch wegen ihrer Härte und Zähigkeit schwierig zu zerkleinern, daher sie *Merck* mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend erhitzt, wodurch der harte Schleim in Zucker verwandelt wird und die Faser ganz erweicht. Das Strychnin ist in den Pflanzen an eine Säure, sogenannte Igasursäure, gebunden, von der es durch Alkalien getrennt, als sehr schwerlöslich in Wasser ausgeschieden, und auf ähnliche Art gereinigt wird. — Die Reinigung von Brucin gründet sich auf dessen leichtere Löslichkeit in Wasser und wässrigem Weingeist, und die leichtere Löslichkeit des salpetersauren Brucins.

§. 249. Die *Eigenschaften* des Strychnins sind: Es kristallisirt beim freiwilligen Verdunsten aus der wässrig-

geistigen Lösung in blendend weissen, glänzenden, regelmäßigen Octaedern, oder in sehr kleinen vierseitigen Prismen, mit eingedrückten vierseitigen Pyramiden zugespitzt. Beim schnellen Verdampfen und Erkalten der Lösung erhält man es als ein weisses körniges Pulver. Ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt sehr bitter, mit einem unangenehmen, gleichsam metallischen Nachgeschmack. Wirkt schon in sehr kleinen Dosen äusserst giftig (Gegengifte nach *Doane: Iod- und Brom-Tinktur* [?]. — Vergl. *Magaz. für Pharmac.* Bd. 29. S. 289). — Es ist nicht schmelzbar, nicht flüchtig und wird durch Hitze leicht zerstört. Concentrirte Salpetersäure löst es, wenn es ganz rein ist, mit gelber oder grünlichgelber Farbe auf, welche durch Zinnsolution nicht verändert wird; enthält es aber noch Brucin, so färbt sich die Auflösung schön amaranthroth, dann gelb (s. u.). Concentrirte Schwefelsäure färbt es braunroth, später violett; *Merck*. — Es erfordert 7000 Theile kaltes und 2500 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Die 100fach verdünnte Lösung schmeckt noch merklich bitter. Silber- und Goldsolution färben die Lösung unter Lichteinfluss, erstere bräunlichroth, letztere bläulich; die violette Lösung des mineralischen Chamäleons färbt sie grün, Gallustinktur trübt sie weiss; *Duflos*. Auch in Weingeist ist Strychnin etwas schwer löslich, und zwar weit schwerer löslich in absolutem, der es kaum angreift, als in wasserhaltigem. Weingeist von 0,870 spec. Gew. löst nach *Duflos* 5 Procent, und Branntwein von 0,934 nach *Merck* $\frac{1}{240}$ bei gewöhnlicher Temperatur. In Aether ist es unlöslich, eben so in ätzenden Alkalien.

Man schlägt das Strychnin und einige der im folgenden § beschriebenen Strychninsalze als Arzneimittel vor. Grösste Vorsicht hiebei.

§. 250. Das Strychnin neutralisirt die Säuren vollständig, und bildet mit ihnen die *Strychninsalze*, welche durch Auflösen des Strychnins in verdünnten Säuren und sehr gelindes Verdunsten der Lösungen erhalten werden. Die Strychninsalze sind meistens kristallisirbar und leicht löslich in Wasser, schmecken überaus bitter und wirken äusserst giftig; in der Hitze sind einige etwas flüchtig; *Ferrari*. Wasseriges Chlor trübt die Lösung der Strychninsalze stark, chlorsaures Kali und Iodkalium bewirken weisse Niederschläge, Goldauflösung und Platinauflösung gelbe Niederschläge, *Merck*; auch Gallustinktur fällt sie stark. Ätzende Alkalien zerlegen sie und schlagen Strychnin als ein weisses Pulver nieder (in sehr verdünnten Lösungen entsteht erst Trübung und ein kristallinischer Niederschlag, wenn man die Wände des Gefässes mit einem Glasstab stark reibt; *Merck*). — Man kennt bis jetzt:

Salzsaures Strychnin. Formel: $\overset{+}{\text{Sr}}, \text{Cl}_2, \text{H}_2$. Kristallisirt in warzenförmig zusammengelagerten Nadeln, welche an der Luft undurchsichtig werden. In Wasser ist es viel löslicher als das schwefelsaure Salz. Bei Erhitzung bis zur beginnenden Zersetzung der Basis entwickelt sich Salzsäure. Wird Chlorgas in mit Wasser angerührtes Strychnin geleitet, so löst es sich, wahrscheinlich unter Bildung von chlorsaurem und salzsaurem

Salz, auf; beim Abdampfen wird die Masse braun. Quecksilber-Chlorid und -Cyanid, so wie salpetersaures Quecksilberoxid, fallen das Salz als weisse flockige (aus sehr verdünnten Lösungen kristallinische, *Winkler*) Doppelverbindung. Durch Platinchlorid wird ein gelbes Doppelsalz gefällt, welches 17,82 p. c. Platin enthält.

Iodwasserstoffsäures Strychnin. Kleine weisse Blättchen oder glatte Nadeln; in kaltem Wasser ist es so unlöslich, daß es aus der Lösung anderer Strychninsalze durch Iodkalium gefällt wird. Das S. 561 erwähnte Iodstrychnin enthält nach *Regnault* auf 1 At. Strychnin 3 At. Iod.

Cyanwasserstoffsäures Strychnin wird durch Auflösung der Basis in der Säure erhalten und kristallisirt beim Abdampfen der Lösung, die Eisensalze mit blauer Farbe fällt.

Schwefelcyanwasserstoffsäures Strychnin wird erhalten durch Mischung einer wässrigen Lösung eines Strychninsalzes mit einer Lösung von Schwefelcyanalkalium; hierbei trübt sich die Flüssigkeit und beim Umrühren fällt das Salz in weissen Sternchen kristallisirt nieder. Beim Erhitzen bis zu 70° löst es sich und kristallisirt beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln. Man kann auf diese Weise $\frac{1}{515}$ Strychnin in der Flüssigkeit entdecken; nach *Artus* soll diese Reaction bei medicolegalen Fällen zur Aufsuchung kleiner Mengen von Strychnin sehr anwendbar seyn. — Wird Schwefelwasserstoff in mit Wasser angerührtes Strychnin geleitet, so wird es gelöst, beim Verdampfen der Lösung aber entweicht der Schwefelwasserstoff und die Basis fällt kristallinisch nieder. Auch durch Alkalien wird es aus der Lösung gefällt.

Schwefelsäures Strychnin, neutrales. Formel: $\text{Sr, SO}_3, 8\text{aq.}$ Kristallisirt in farblosen durchsichtigen, glasglänzenden, rechteckigen Säulchen oder Würfeln, die an der Luft undurchsichtig werden. Lufttrocken enthält es 8 At. Kristallwasser, von denen 7 At. = 13,7 p. c. beim Trocknen in höherer Temperatur ausgetrieben werden. Bei gelinder Hitze schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser und erstarrt nach dessen Verdampfung. Es ist theilweise flüchtig, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. — Mit überschüssiger Schwefelsäure bildet das Strychnin ein saures in Nadeln kristallisirendes Salz, welches zugleich bitter und sauer schmeckt. Durch Abwaschen mit Aether entfernt man die anhängende Säure. — Wird schwefelsaures Kupferoxid mit Strychnin gekocht, so schlägt dieses einen Theil Kupferoxid nieder und aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man durch Abdampfen ein in langen grünen Nadeln kristallisirtes Doppelsalz.

Salpetersaures Strychnin, neutrales. Formel: $\text{Sr, N}_2\text{O}_3, \text{aq.}$ Wird durch genaues Sättigen von verdünnter Salpetersäure mit Strychnin erhalten und schieft beim Abdampfen in perlmutterglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln an. Es ist in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem, nur sehr wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Trocken etwas über 100° erwärmt wird es gelb, bläht sich auf und verpufft ohne Feuer mit Hinterlassung von Kohle. — Das saure Salz entsteht durch Zusatz von etwas Salpetersäure zu der lauwarm gesättigten Lösung des neutralen Salzes, woraus es beim Erkalten in sehr feinen Nadeln kristallisirt. Beim Trocknen wird es roth, beim Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung.

Iodsaures Strychnin erhält man durch wechselseitige Zersetzung von iodsaurem Baryt mit schwefelsaurem Strychnin in Gestalt langer, dem Cyanquecksilber ähnlichen Nadeln. (*Pelletier*.)

Phosphorsaures Strychnin. Durch Auflösen von Strychnin in heisser verdünnter Phosphorsäure und Erkalten erhält man dieses Salz in kleinen glänzenden Schuppen. Es enthält nach *Regnault* auf 1 At. Phosphorsäure 1 At. Strychnin und 1 At. Wasser, eine Zusammensetzung, die nicht rich-

tig seyn kann, da die Phosphorsäure zu ihrer Neutralisation drei Atome Basis bedarf, von denen nur 1 Atom (1 At. Strychnin und 1 At. Wasser sind nur einem Atom eines Metalloxids äquivalent) hiernach vorhanden wäre. Die auf den gefundenen Kohlenstoffgehalt richtiger berechnete Formel ist P_2O_5 , SrH_2O , 2aq. Nach dieser Formel muß das Strychnin 44 Atomen Kohlenstoff enthalten.

Kohlensaures Strychnin. Aus Strychninsalzlösungen durch kohlen-saure Alkalien als weiße Flocken gefällt. Auch wird es erhalten, wenn man Kohlensäure in mit Wasser vertheiltes Strychnin leitet, wodurch dieses gelöst wird. Beim Stehen an der Luft fällt allmählig das neutrale Salz in kleinen Kristallkörnern heraus. Es ist nicht unlöslich in Wasser.

Oxalsäures, weinsäures und essigsäures Strychnin sind sehr leicht löslich in Wasser, mit Ueberschuß an Säure kristallisiren sie leicht. Die Lösung des essigsäuren wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, Zusatz von Salzsäure bewirkt einen kristallinischen Niederschlag.

Eichengerbsäures Strychnin ist ein schwerlöslicher Niederschlag, der aber in Lösungen, die nur 0,1 p. c. Strychnin enthalten, nicht mehr entsteht.

Das Strychnin und seine Salze gehören zu den heftigsten Giften, und letztere sind wegen ihrer Löslichkeit meist noch weit giftiger als die Basis selbst. Sowohl innerlich genommen als in Wunden gebracht wirken sie schnell tödtlich. Man hat Galläpfelinfusion und Thee als Gegenmittel empfohlen wegen der darin enthaltenen Gerbsäure. Als Heilmittel wird es gegen Lähmungen in kleinen Dosen, wie $\frac{1}{12}$ Gran, angewendet, besonders das nach Wittstock's Methode (S. 624) erhaltene salpetersaure Salz.

Brucin.

Synonyme: Caniramin (Geiger).

Dieses organische Alkali wurde ebenfalls von *Pelletier* und *Caventou* 1819 entdeckt. — Es findet sich in der falschen *Angustura-Rinde* (von einer *Strychnosart*, nicht von *Brucea ferruginea*, wie man bisher glaubte). Auch in den oben genannten *Strychnosarten* fanden *Pelletier* und *Caventou*, neben Strychnin, Brucin. — Formel und Zusammensetzung s. S. 564.

§. 251. Man erhält das Brucin bei Bereitung des Strychnins. Es ist in den Abwaschflüssigkeiten, welche zur Reinigung des brucinhaltigen Strychnins dienen, enthalten. Sie werden verdampft und das Brucin durch Lösen in absolutem Alkohol und Umkristallisiren gereinigt. *Wittstock* sättigt diese mit Salz- oder Schwefelsäure, zerlegt die vom Weingeist befreite Flüssigkeit mit Kalkmilch, zieht den gewaschenen Niederschlag mit Alkohol aus, neutralisirt wieder mit Säure, reinigt mit Thierkohle, überläßt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, sucht durch Umrühren die regelmäßige Kristallisation zu hindern, reinigt das ausgeschiedene Brucinsalz durch Kristallisation, zerlegt es mit Ammoniak und verfährt wie vorher. — *Duflos* sättigt die Abwaschflüssigkeiten mit Schwefelsäure, dampft bis auf ungefähr den 100sten Theil Brucingehalt ab, versetzt die Lösung mit doppelt-kohlensaurem Kali, bis sie schwach alkalisch reagirt, filtrirt und schlägt Brucin mit überschüssigem Aetzammoniak nieder, nach einiger Zeit kristallisirt es heraus. — *Pelletier* und *Caventou* erhielten es zuerst aus der falschen *Angusturarinde*, indem sie die Rinde anfangs wie die *Strychnosarten* behandelten, dann den Auszug mit *Magnesia* versetzten, das Unlösliche auswuschen; in der Flüssigkeit war Brucin enthalten; diese sättigten sie mit Kleesäure, dampften ab, und wuschen das trockene kleesäure Brucin mit bis auf 0° erkältem absolutem Alkohol, lösten es in Wasser, versetzten es mit Kalk oder *Magnesia*, dampften zur Trockne ab,

digerirten den trockenen Rückstand mit Alkohol, filtrirten, versetzten das Filtrat mit wenig Wasser, und überliessen es der freiwilligen Verdunstung.

Erklärung: Wie bei Strychnin. Die Trennung des Brucins von Strychnin gründet sich auf dessen leichtere Löslichkeit in Wasser und starkem Weingeist. Bei der ursprünglichen Vorschrift, wo Brucin in der Flüssigkeit gelöst blieb, während Strychnin niederfiel, verband man es mit Kleesäure, weil dieses Salz in kaltem absoluten Weingeist unlöslich ist und so auf angeführte Art von fremden Theilen befreit werden konnte.

§. 252. Die *Eigenschaften* des Brucins sind: Es kristallisirt aus seiner wässerig-geistigen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in weissen, durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen, welche zuweilen einige Linien dick sind; häufig aber in sternförmig gruppirtten Nadeln oder in unregelmässig zusammengehäuften, perlmutterglänzenden Blättchen. Bei Fällung eines Brucinsalzes mit Ammoniak erhält man es zuweilen anfangs als ein flüssiges Oel, welches erst nach einiger Zeit in Berührung mit Wasser kristallinisch wird; *Wittstock*. Ist luftbeständig, geruchlos, und schmeckt sehr bitter. Wirkt giftig, doch minder energisch als Strychnin (Gegengifte wie bei Strychnin, S. 626). — Das kristallisirte enthält nach *J. L.* 16,6, nach *Regnault* 15,55 p. c. Wasser. Es schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser, beim Erkalten erstarrt es zu einer wachsähnlichen Masse, die gepulvert und mit Wasser in Berührung in einigen Tagen das Kristallwasser wieder aufnimmt. Auch die klebrige zähe Masse, welche von kaustischem Alkali aus dem Extract von Krähenaugen gefällt wird, ist wasserfreies Brucin, welches, in reines Wasser gebracht, aufschwillt und zerfällt, indem sich einerseits das Wasser damit zu Hydrat verbindet, andererseits fast alle mit niedergefallene färbende Substanz löst. Es bedarf 850 Th. kalten und 500 Th. kochenden Wassers zur Lösung; mit färbenden organischen Theilen verunreinigt ist es noch löslicher. In Weingeist, sowohl wässrigem als absolutem, ist es leicht löslich; in Aether und fetten Oelen ist es unlöslich, wenig löslich in ätherischen Oelen. In der Hitze wird es leicht zerstört. Concentrirte Salpetersäure färbt es erst hochroth, dann gelb, durch Zinnlösung wird diese Lösung violett unter Bildung eines gleichgefärbten Niederschlages, wodurch es sich von Morphin und reinem Strychnin unterscheidet. Concentrirte Schwefelsäure färbt es erst rosenroth, dann gelb und gelbgrün (*Merck*). Die wässrige Lösung wird durch fixe Alkalien gefällt, durch Gold- und Platinchlorid getrübt, und durch Gallustinktur stark gefällt.

§. 253. Mit Säuren bildet es die *Brucinsalze*, welche meist kristallisiren, leichtlöslich in Wasser sind und sehr bitter schmecken. Ausser durch die Alkalien und alkalischen Erden wird die Basis daraus auch durch Morphin und Strychnin abgeschieden.

Salzsaures Brucin. Formel: $\text{Br}, \text{Cl}, \text{H}_2$. Nach *J. L.* nehmen 100 Theile trocknes Brucin 13,06, nach *Regnault* 9,3 salzsaures Gas auf. Mit

Platinchlorid giebt salzsaures Brucin eine gelbe pulverige Doppelverbindung, welche nach J. L. 16,16, nach *Varrentrapp* und *Will* 16,59 Platin enthält. Es ist leicht löslich in Wasser, kristallisirt in vierseitigen schiefabgestumpften Säulen, die oft haarfein sind.

Iodwasserstoffsäures Brucin. Durchsichtige, vierseitige Blättchen, oder kurze farblose Prismen, schwerlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leichtlöslich in Alkohol. Dieses Salz giebt mit Iodsäure einen braunen Niederschlag, welcher (Brucin-Biodür) 6 At. Iod auf 1 At. Brucin enthält; die andere S. 561 erwähnte Iodverbindung enthält nur drei Atome Iod.

Schwefelsäures Brucin enthält 1 At. Brucin, 1 At. Schwefelsäure und 8 At. Wasser.

Salpetersäures Brucin, neutrales. Formel: $\text{Br}, \text{N}_2\text{O}, + 5\text{aq.}$ Trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. Das saure Salz kristallisirt leicht in großen, vierseitigen, zweifächig zugespitzten Prismen. Beim Erhitzen wird es roth, nachher schwarz und verpufft mit Feuererscheinung. Zur Scheidung des Brucins vom Strychnin benutzt man vortheilhaft diese sauren Salze. Das schwerlösliche Brucinsalz schieft zuerst an in harten Kristallen, die sich leicht von den weichen, biegsamen Nadeln des Strychninsalzes unterscheiden.

Phosphorsaures Brucin mit Ueberschuss an Säure bildet große, rechtwinklige, tafelförmige Kristalle mit stark abgestumpften Endkanten, welche an der Luft verwittern und leicht löslich sind. Das oxalsaure Salz kristallisirt in langen Nadeln, das essigsäure nicht.

Das Brucin und seine Salze hat eine dem Strychnin ähnliche giftige Wirkung, aber um sie in demselben Grade hervorzurufen, bedarf man einer bei weitem größeren Menge.

Jervin.

Von *E. Simon* in der Wurzel von *Veratrum album* (*Radix Hellebori albi*) entdeckt, worin es nebst Veratrin und Sabadillin enthalten ist. Das alkoholische Extract der Wurzel wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und die geklärte salzsaure Lösung durch kohlen-saures Natron gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, der Alkohol abdestillirt, wobei das meiste zu einer kristallinischen Masse geseht. Durch Auspressen entfernt man den größten Theil des nicht kristallinischen Veratrin. Wird der Rückstand nochmals in Weingeist angerührt und ausgepresst, so erhält man das Jervin fast rein. Die abgepresste Flüssigkeit enthält noch viel Jervin, man verdampft zur Trockne und behandelt mit verdünnter Schwefelsäure, die das Veratrin leicht löst, während das schwefelsäure Jervin schwerlöslich ist. Nach *Will* ist das Jervin weiß, kristallinisch, schmilzt beim Erhitzen zu einer ölartigen Flüssigkeit; bei höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt mit rufsender Flamme ohne Rückstand. In Wasser ist es fast unlöslich, aber löslich in Alkohol. Seine Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind in Wasser und Säuren schwerlöslich; das essigsäure Salz löst sich leicht in Wasser, woraus es durch die drei erwähnten Mineralsäuren, so wie durch Ammoniak, in voluminösen Flocken gefällt wird. *Will* fand, daß das lufttrockne bei 130° 6,88 p. c. Wasser verliert. Es bildet mit Platinchlorid einen hellgelben, flockigen, leicht und unzersetzt auswaschbaren Niederschlag, den man am besten erhält durch Fällung von essigsäurem Jervin mit einer salzsauren Lösung von Platinchlorid. Es wurden bei der Verbrennung 14,55—14,33 p. c. Platin als Rückstand erhalten. — Formel und Zusammensetzung s. S. 563.

Curarin.

Diese Pflanzenbase wurde von *Boussingault* und *Roulin* entdeckt; später wurden ihre Versuche von *Pelletier* und *Petroz* wiederholt und be-

stättigt. Das *Curarin* ist in einer Substanz enthalten, die *Curara* oder *Urari* genannt wird und deren sich die Indianer des mittägigen Amerika's zum Vergiften der Pfeile bedienen. Nach *Humboldt* soll diefs erhalten werden durch Behandlung mit Wasser einer zu der Familie der Strychneen gehörenden Pflanze, einer Liane, *Mavacure* genannt. Das wässerige Extract wird dann mit einem gummihaltigen Extracte einer andern Pflanze gemischt, um ihm dadurch Consistenz zu geben. In Wunden gebracht tödtet es schon in wenigen Minuten, kann aber ohne schädliche Folgen verschluckt werden. Nach *Boussingault* und *Roulin* wird zur Darstellung des Curarins das Curara gepulvert, mit Alkohol extrahirt, die Lösung mit Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit von dem sich absetzenden Harze abgegossen, durch Thierkohle entfärbt und mit Galläpfelinfusion gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Wasser angerührt und zum Kochen erhitzt, so lange mit kristallisirter Oxalsäure versetzt, bis er vollständig gelöst ist. Durch *Magnesia* fällt man die Oxalsäure und Gerbsäure aus, während das Curarin gelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, der die noch beigemengte oxalsäure *Magnesia* ungelöst läßt. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne verdunstet. *Pelletier* und *Petroz* stellen das Curarin dar, indem sie das alkoholische Extract mittelst Aether von Harz und Fett befreien, den Rückstand in Wasser lösen, durch Bleiessig fremde Beimengungen ausfällen, das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff entfernen und durch Thierkohle entfärben. Die filtrirte Flüssigkeit wird verdunstet, mit in wasserfreiem Alkohol gelöster Schwefelsäure gemischt, um die Essigsäure auszutreiben (besser wird mit Wasser verdünnte Schwefelsäure angewandt, *Berzelius*), die Schwefelsäure durch Baryterdehydrat gefällt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet.

Das so erhaltene Curarin bildet eine unkristallinische, gelbliche, hornähnliche, nur in dünnen Splintern durchsichtige, an der Luft zerfließliche Masse, von sehr bitterem Geschmack, mit deutlich alkalischer Reaction auf Lackmus und Curcuma. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Terpentinöl. In der Hitze verkohlt es unter Verbreitung eines hornartigen Geruches und verbrennt. Wahrscheinlich kann es theilweise, unzersetzt sublimiren. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure verbindet es sich zu neutralen, bitterschmeckenden, unkristallisirbaren Salzen. Von Gerbsäure wird es gefällt. Es wirkt noch giftiger als das Curara, woraus es erhalten worden ist.

Corydalin.

Von *Wackenroder* entdeckt. Er fand es in den Wurzeln von *Corydalis bulbosa* und *fabacea*. Zu seiner Darstellung werden die getrockneten Wurzeln gröblich gepulvert und mehrere Tage mit Wasser macerirt. Die dunkelrothe, schwach sauer reagirende Lösung wird filtrirt und mit Alkali versetzt bis zu schwach alkalischer Reaction, wodurch das Corydalin als grauer Niederschlag gefällt wird. Durch nochmaliges Ausziehen der Wurzel mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser und nachheriges Uebersättigen der Lösung mit Alkali wird noch mehr Corydalin erhalten, welches jedoch schwerer zu reinigen ist als das zuerst erhaltene. Man trocknet den Niederschlag, kocht ihn mit Alkohol aus, bis dieser nichts mehr löst, destillirt diesen ab und verdampft den Rückstand zur Trockne, übergießt ihn mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Corydalin gelöst wird und ein eingemengtes grünes Harz größtentheils zurückbleibt. Die saure Flüssigkeit sättigt man nach und nach mit Alkali. Zuerst wird noch etwas einer gefärbten Materie gefällt, die man trennt; bei weiterem Zusatz fällt das Corydalin farblos nieder, nimmt aber beim Abwaschen eine graue Farbe an. Nach *Winkler* erhält man das Corydalin am besten durch Zer-

stoffen der frischen Wurzel und Auspressen des Saftes. Dieser wird in der Wärme coagulirt, mit Bleizuckerlösung, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht, versetzt und filtrirt. Durch Schwefelsäure schlägt man das Blei aus der Flüssigkeit nieder und fällt nachher durch Ammoniak das Corydalin. Es wird getrocknet in 12—16 Th. Alkohol von 80 p. c. gelöst, mit Blutkohle digerirt, heifs filtrirt und zur Kristallisation in gelinder Wärme verdunstet. Durch Zusatz von viel Wasser kann es pulverförmig gefällt werden.

In trocknen Zustande bildet es leichte, nicht zusammenhängende, graulichweisse Massen, welche stark abfärben. Es ist geruch- und geschmacklos, sehr löslich in Alkohol, besonders wasserfreiem, mit grünlicher Farbe. Aus der heifs gesättigten Lösung kristallisirt es in Prismen, beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich schuppig ab. Die Lösung bläut geröthetes Lackmus. Im Sonnenlicht wird es dunkler und grünlich. Schon unter 100° schmilzt es zu einer kristallinisch erstarrenden Masse. Auch in Aether ist es löslich, aber in kaltem Wasser nur sehr wenig, etwas mehr in heissem. Auch in alkalischen Flüssigkeiten ist es etwas löslicher als in Wasser, weshalb man bei der Fällung aus seinen Salzlösungen einen zu grossen Ueberschufs vermeiden muss.

Salpetersäure zersetzt das Corydalin und färbt sich damit intensivroth, selbst in sehr verdünnten Lösungen wird es dadurch noch angezeigt. Auch durch Galläpfelinfusion wird es gefällt. Seine Verbindung mit Salzsäure kristallisirt nicht, bildet aber mit Quecksilberchlorid ein unlösliches Doppelsalz (*Winkler*). Mit Essigsäure giebt es ein kristallinisches, sehr leicht in Wasser lösliches Salz. Verdünnte Schwefelsäure mit überschüssigem Corydalin digerirt, bildet damit ein kristallinisches Salz. Die an Schwefelsäure reichere Verbindung, beim Verdunsten der Flüssigkeit erhalten, bildet eine gummiartige, an der Luft unveränderliche, sehr leicht lösliche Masse.

Carapin.

Nach *Boullay*, *Petroz* und *Robinet* in der Rinde und dem Oele von *Carapus guianensis* enthalten. Es ist schön weifs, perlfarben, schmeckt sehr bitter, schmilzt unter Verbreitung eines widerlichen Geruches, ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich in Aether, reagirt alkalisch, wird durch Gerbsäure gefällt. Das salzsaure und essigsäure Salz kristallisirt und ist löslich in Wasser.

Cusparin. — Von *Saladin* in der ächten Angusturarinde (von *Bonplandia trifoliata* oder *Cusparia febrifuga*) dargestellt. — Durch Ausziehen der Rinde mit kaltem wasserfreiem Alkohol und freiwilliges Verdunsten bei einer Temperatur von -9° . Die erhaltenen, mit einer extractähnlichen Masse gemengten Kristalle werden gepresst, mit Wasser und Aether gewaschen, in Alkohol von 0,833 spec. Gew. aufgelöst, die Auflösung mit Bleioxidhydrat geschüttelt, filtrirt und in niedriger Temperatur verdampft. — Bildet unregelmässige Tetraeder, schmilzt in gelinder Wärme, indem es 23,09 p. c. an seinem Gewicht verliert. Wasser löst davon bei 15° 0,54 p. c., bei 60° 0,71 p. c., bei 100° 1,1 p. c.; Alkohol von 0,853 löst bei 12° 37 p. c. auf; es ist unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Durch Chlor wird es unter Zersetzung gelb, durch Iod und Brom braun, durch rauchende Salpetersäure grünlich und durch Schwefelsäure braunroth; durch Alkalien wird es nicht verändert. Die wässrige Lösung wird durch Eisen-, Blei- und Zinnsalze nicht gefällt; Gallustinktur bringt in der wässrigen und alkoholischen Auflösung einen käsigen Niederschlag hervor.

Daphnin.

Von *Vauquelin* in dem Seidelbast und andern Daphnearten aufgefunden. Wird erhalten durch Digeriren der zerschnittenen Rinde mit Wasser,

Vermischen mit Magnesia und Destillation. Das Destillat besitzt einen scharfen reizenden Geruch und Geschmack, soll alkalisch reagiren, durch Säuren gesättigt werden, und mit Salpetersäure und Schwefelsäure Salze geben, welche in glänzenden weissen Nadeln krystallisiren, essigsäures Blei weifs, sammetartig glänzend, Kupfersalze grün, Silbersalze weifs, bald roth werdend fallen. *Vauquelin* selbst läßt es dahingestellt seyn, ob das Daphnin nicht nur eine Verbindung von Ammoniak mit einem flüchtigen Pflanzenstoff sey. *Bär* und *Gmelin* konnten es nicht erhalten.

Fumarin, nach *Peschier* in *Fumaria officinalis* enthalten, wird auf dieselbe Art wie dieses dargestellt und läßt sich davon durch seine Löslichkeit in Wasser und Weingeist unterscheiden. Es schmeckt bitter, ist unlöslich in Aether und fällt Leimlösung.

Bebeerin. Von *Rodie* in der Rinde eines von den Einwohnern des brittischen Guyana's Bebeeru genannten Baumes, die gegen Fieber angewandt wird, aufgefunden. Es soll dem Chinin sehr nahe stehen, jedoch in seinen Salzen davon verschieden seyn. Ist vielleicht nur unreines Chinin.

Sanguinarin.

Von *Dana* in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* aufgefunden. Man zieht die Wurzel mit wasserfreiem Alkohol aus, mischt die Lösung mit wässrigem Ammoniak, wodurch ein rother Niederschlag entsteht, der gewaschen, mit Wasser und Thierkohle gekocht und nach dem Abgießen des Wassers in Alkohol gelöst wird. Beim Verdunsten bleibt das Sanguinarin als perlgraue oder weisse Masse zurück. Es wird an der Luft gelb, bräunt Curcuma, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und bildet mit den Säuren rothe Salze.

Azadirin.

Nach *Piddington* soll in *Melea Azadirachta* eine alkalisch reagirende Substanz enthalten seyn, welche ein Salz mit Schwefelsäure bildet, was als Surrogat des Chinins vorgeschlagen wird.

Capsicin.

Nach *Braconnot* in der Samenhülse des spanischen Pfeffers (*Capsicum annuum*) enthalten. Man zieht die Samenhülse mit Alkohol aus. Beim Abdampfen scheidet sich stark gefärbtes Wachs ab, welches man trennt, dann die Flüssigkeit zur Extractconsistenz verdampft und mit Aether auszieht, worin sich nur das Capsicin löst. Beim Verdampfen bleibt es als eine weiche, harzartige, gelb- oder rothbraune, anfangs balsamisch, dann unerträglich, sehr anhaltend brennend schmeckende Substanz zurück, die beim Erwärmen einen selbst bei großer Vertheilung zum Husten und Niesen reizenden Rauch giebt. Der Luft ausgesetzt erhärtet es allmählig. Durch Chlor wird es gebleicht. In Wasser ist es etwas löslich, leichtlöslich mit rothbrauner Farbe in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Kalilauge. Mit Baryt bildet es eine unlösliche Verbindung. In Essig ist es etwas löslich. — *Witting* scheint es reiner dargestellt zu haben und giebt seine Eigenschaften an wie folgt: Es ist pulverig, krystallisirbar, luftbeständig, nicht löslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol. Es bildet mit Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirbare, in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche Salze, aus denen es durch Alkalien fällbar ist.

Crotonin. Findet sich nach *Brandes* in den Samen von *Croton tiglium*. Man zieht diese mit Alkohol aus, destillirt den größten Theil desselben von dem Auszug ab, setzt mehr Wasser zu und digerirt mit Magnesia. Den Niederschlag zieht man mit heissem Alkohol aus, aus dem sich beim

Erkalten das Crotonin absetzt. Auch durch Kochen von Crotonöl mit Magnesia und Wasser kann es erhalten werden. Es bildet eine zusammenhängende, aus kleinen Kristallen bestehende Masse. Es schmilzt in der Wärme, ist nicht flüchtig, fast unlöslich in Wasser. In kochendem Alkohol ist es löslich und diese Lösung reagirt stark alkalisch, beim Erkalten scheidet sich das meiste wieder ab. Mit Schwefelsäure und Phosphorsäure bildet es kristallisirbare Salze.

Buxin. Von *Fauré* entdeckt in dem Buchsbaum (*Buxus sempervirens*). Man erhält es durch Ausziehen der Rinde mit Alkohol, Abdestilliren desselben, Lösen des Rückstandes in Wasser, Fällung durch Kochen mit Magnesia und Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol, der beim Verdampfen das Buxin als eine dunkelbraune durchsichtige Masse hinterlässt. Selbst durch Behandeln mit Thierkohle läst es sich nur schwer weiß erhalten. Es ist bitter, erregt Niesen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und auch etwas löslich in Aether. Es bläut geröthetes Lackmus, bildet mit den Säuren neutrale Salze, von denen das schwefelsaure kristallinisch ist und die mit den Alkalien weisse gelatinöse Niederschläge geben. Die Rinde liefert etwa ein Procent Buxin; auch in allen übrigen Theilen der Pflanze ist es enthalten.

Apirin. Von *Bizio* entdeckt. Es findet sich in den Kernen von *Cocos lapidea*. Wird erhalten durch Ausziehen der Kerne mit Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags. Es ist weiß, geruchlos, schmeckt hintennach etwas stechend, ist schwerer als Wasser und ist in 600 Th. desselben löslich, beim Erhitzen trübt sich die Lösung, welche deutlich alkalisch reagirt. Es ist nicht flüchtig. In Säuren ist es leicht löslich; aus den gesättigten Lösungen scheidet sich durch Erwärmen das Salz aus, das weinsaure in kleinen tetraedrischen Kristallen, das essigsäure wird beim Waschen mit kochendem Wasser kristallinisch. Es wird von basisch essigsaurem Bleioxid und durch salpetersaures Quecksilberoxidul gefällt.

Cynapin (?). Nach *Ficinus* in *Aethusa Cynapium* enthalten. Es ist in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich, reagirt alkalisch, kristallisirt in rhombischen Prismen und giebt mit Schwefelsäure ein kristallisirbares Salz.

Castin.

Es ist in den Samen von *Vitex agnus Castus* nach *Landerer* enthalten. Weingeist liefert eine trübe grünlichgelbe Tinktur, aus der beim gelinden Abdampfen sich sauerreagirende Oeltropfen abscheiden. Bei weiterem Verdunsten erhält man eine bitterschmeckende Kristallmasse, die nur wenig löslich in Wasser ist, theilweise aber von Essigsäure gelöst wird. Kali und Ammoniak schlagen es daraus weiß nieder, der Niederschlag ist löslich in Weingeist und daraus kristallisirbar. Es kann auch erhalten werden durch Ausziehen der Samen mit verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak oder Magnesia, Lösen in Weingeist und Kristallisation durch freiwillige Verdunstung. Das so erhaltene ist jedoch schwerer zu reinigen. In der Hitze bräunt es sich und ist unter Entwicklung schwach reizender Dämpfe flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist, Aether und Säuren mit grünlicher, später gelb werdender Farbe, aus der Lösung der letzteren wird es durch Alkalien gefällt; das salzsaure Salz kristallisirt; in Aetzkali ist es unlöslich, doch scheint dadurch Ammoniak entwickelt zu werden.

Cicutin. Durch Auspressen der zerriebenen Wurzeln von *Cicuta virosa*, Maceriren des Rückstandes mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Coliren und Destillation der erhaltenen, etwas eingedampften Flüssigkeiten mit Kalihydrat, bis die übergelassene Flüssigkeit nicht mehr alkalisch ist,

erhält man eine Auflösung von Cicutin, welche den Geruch der Pflanze in hohem Grade besitzt (*Potex*); eine ähnliche Flüssigkeit erhielt *Wittstein* bei der Destillation des frischen, aufgekochten Pflanzensaftes mit Kallilauge. — *E. Simon* erhielt durch Destillation von 100 Pfund Wurzeln des Wasserscherlings 6 Unzen eines ätherischen Oeles, welches keine giftige Eigenschaften besafs. Dagegen wirkte das weingeistige Extract der getrockneten Wurzel als ein sehr heftiges Gift.

Chaerophyllin. Destillirt man die Samen von *Chaerophyllum bulbosum* mit Wasser und Kallilauge, behandelt das mit Schwefelsäure gesättigte und verdampfte Destillat mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, so bleibt nach dem Verdunsten dieser Auflösung ein Salz zurück, welches mit Kalihydrat einen starken Geruch nach der Pflanze entwickelt und beim Schmelzen verkohlt. (*Polstorf*.)

Limonin. Durch kalte Behandlung der gereinigten, nicht geschälten, mit wenig Wasser zu einem Teig zerstoßenen Citronenkerne mit Alkohol, Verdampfen und heißes Filtriren erhielt *Bernays* ein weißes kristallinisches Pulver, von starkem, rein bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser und Aether, leichtlöslich in Alkohol und verdünnten Säuren. Entwickelt bei der Zersetzung mit Alkalien Ammoniak. Die weingeistige Auflösung wird durch Kohlenstickstoffsäure gelb gefällt. — Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Salpetersäure unter Zersetzung auf. Verdampft man die salzsaure Auflösung zur Trockne, so enthält der Rückstand keine Säure mehr. (*Buchner*.)

Esenbeckin. Von *Buchner* in *Esenbeckia febrifuga* aufgefunden. Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser ausgekocht, mit Magnesia gefällt, der Niederschlag mit kochendem Alkohol extrahirt; die Lösung hinterläßt das Esenbeckin als eine schillernde Masse, welche bitter schmeckt, sich in wenig Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst, mit Essigsäure und Schwefelsäure leichtlösliche, durch oxalsaures Kali und Galläpfelinfusion fällbare, sehr bittere Salze liefert und bei der trocknen Destillation viel Ammoniak giebt. Nach *N. v. Esenbeck* ist die an Essigsäure gebundene Substanz schwach sauer, schmeckt bitter, ekelregend, ist in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich, wird stark durch Gallustinktur, schwach flockig durch Ammoniak gefällt, durch Chlorgold und Chloreisen getrübt, durch kohlenaures Kali, Iodtinktur, Chlorbarium, Bleizucker und Bleiessig nicht gefällt.

Digitalin. Von *Lancelot* aus der *Digitalis* dargestellt. Das wässerige Extract wird mit absolutem Alkohol behandelt, von dem klaren Auszug der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit sehr verdünnter Salzsäure so lange versetzt, als ein gelber Niederschlag entsteht; diesen löst man in Alkohol, entfärbt durch Blutkohle und läßt freiwillig verdunsten, wobei sich das Digitalin als glänzend kristallinische, körnige Masse absetzt. Es ist luftbeständig, schmeckt scharf, reagirt alkalisch, wird von Säuren gelöst, durch Wasser aber wieder gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es erst rosenroth, dann olivengrün. Diese Angaben bedürfen jedoch der Bestätigung. *Trommsdorff* d. A. und Andere fanden kein Alkaloid in der *Digitalis*.

Eupatorin. Von *Righini* in *Eupatorium cannabinum* aufgefunden. Es wird mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser extrahirt, durch Kalihydrat gefällt; den Niederschlag setzt man der Luft aus, wodurch die Kalkerde kohlenaure wird, und digerirt ihn alsdann mehrere Tage mit Alkohol, filtrirt und beim Verdunsten bleibt weißes, bitterschmeckendes Eupatorin zurück. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. In der Hitze bläht es sich auf und zersetzt sich. Mit Schwefelsäure bildet es ein in Nadeln kristallisirendes Salz.

Euphorbin. In dem Euphorbiumharze nach *Buchner* und *Herberger* enthalten. Das mit Wasser erschöpfte Harz wird in Alkohol gelöst, durch

Bleizuckerlösung gefällt. Das Euphorbiin bleibt in der Lösung. Es ist farblos, spröde, glasartig, bitter und scharf schmeckend, geruchlos, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und verdünnten Säuren, mit denen es zu glasartigen Verbindungen eintrocknet. In Alkalien ist es unlöslich und wird durch concentrirte Schwefel- und Salpetersäure zerstört.

Convolvulin. Von *Clamor Marquart* in der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* aufgefunden. Die frischen zerschnittenen Wurzeln werden mit Weingeist erschöpft, der Weingeist von den Tinkturen abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Gallustinktur gefällt, der Niederschlag mit Kalkhydrat gemischt, mit Alkohol extrahirt und die Lösung verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, er reagirte schwach alkalisch, und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt; beim Verdampfen erhielt man strahlig vereinte Nadeln, die ohne Rückstand verbrannten, und deren Lösung durch Gallustinktur, aber nicht durch oxalsaures Ammoniak gefällt wurde.

Pereirin. Von *Goos* in der *Pereirarinde* aufgefunden. Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser kalt digerirt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand zur Trockne verdampft, zerrieben, in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag getrocknet und in Aether gelöst. Beim Verdampfen bleibt das *Pereirin* als gelbröthliche Masse zurück. Es schmeckt im reinen Zustande nur wenig bitter, in Wasser ist es nur sehr wenig, dagegen in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe gelöst. Bei Verdünnung wird diese Farbe erst olivengrün, dann grasgrün. Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe, welche beim Verdünnen verschwindet. Beim Schmelzen wird es zuerst blutroth, bläht sich dann stark auf und hinterläßt eine schwammige Kohle. Es neutralisirt die Säuren vollkommen und bildet damit meist in Wasser und Alkohol lösliche Salze, von denen keines kristallisirt erhalten wurde. Sie trocknen sämmtlich zu firnifsartigen, in Wasser löslichen Massen ein. Sie werden durch oxalsaures Kali und durch Gallussäure gefällt.

Pelosin (Cissampelin).

Von *Wiggers* in der amerikanischen Grieswurzel (*Radix pareirae bravae*, von *Cissampelos Pareira*?) aufgefunden. Die zerstoßene Wurzel wird mehrmals mit schwefelsäurehaltendem Wasser ausgekocht, die Auszüge filtrirt und mit kohlen-saurem Natron, wobei ein großer Ueberschuß zu vermeiden, gefällt. Der Niederschlag wird getrocknet in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Thierkohle behandelt, durch kohlen-saures Natron gefällt, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether ausgezogen, der das *Pelosin* löst. Die Wurzel enthält bis $\frac{1}{25}$ ihres Gewichtes. Wenn das *Pelosin* rein ist, so ist die Lösung farblos, sie zersetzt sich leicht etwas an der Luft und wird gefärbt. Beim Verdunsten bleibt es als eine gelbliche, durchsichtige, spröde Masse, welche wasserfreies *Pelosin* ist, zurück. Das Hydrat erhält man durch Mischen der ätherischen Lösung mit Wasser und Abdestilliren des Aethers, auch durch längere Berührung beider Flüssigkeiten, wo es sich zwischen beiden als weißes Pulver abscheidet. Auch durch Fällung der alkoholischen *Pelosin*-Lösung durch Wasser. Es verliert bei 100° dießes Wasser und ist dann leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasser übergossen, in dem es unlöslich ist, wird es zu Hydrat. Es ist unkrystallisirbar, geruchlos, schmeckt süßlich bitter, besonders seine Salze, schmilzt beim Erhitzen, bläht sich stark auf, brennt mit rufsender Flamme und hinterläßt schwer verbrennliche Kohle. Es bläut geröthetes Lackmus, neutralisirt die Säuren vollständig und bildet damit sehr lösliche, nicht krystallisirende Salze, wovon nur das kristallinische salzsaure Salz eine Ausnahme macht. Sie werden durch Alkalien, Gerbsäure, Gold- und Platinchlorid, auch durch Zinnchlorür gefällt. — Durch

Salpetersäure, die nicht sehr verdünnt ist, wird es in ein braunes Harz verwandelt. Durch Luft und Wärme wird es, besonders in seinen Lösungen, so leicht zersetzt, daß es nur schwierig und mit Verlust farblos erhalten wird.

Oxyacanthin. Von *Polex* entdeckt. Man erhält es durch Ausziehen der Rinde von *Berberis vulgaris* mit Alkohol, Vermischen der Lösung mit dem dritten Theil Wasser und Abdestilliren des Alkohols. Es scheidet sich Harz ab, welches man wegnimmt und die Flüssigkeit verdampft, bis sie beim Erkalten Kristalle von Berberin absetzt. Aus dem Filtrat wird durch kohlen-saures Natron das Oxyacanthin gefällt. Dieses löst man in Schwefelsäure, entfärbt es durch Blutkohle und schlägt es nochmals durch kohlen-saures Natron nieder, wodurch es als weißes, am Sonnenlichte gelb werdendes Pulver erhalten wird. Es ist sehr bitter, schmilzt und zersetzt sich in der Hitze, indem es ammoniakalische Produkte liefert. In Wasser ist es fast unlöslich, aber selbst in verdünntem Spiritus leicht löslich, ebenso in Aether und Oelen. Seine Lösungen reagiren alk. asch. Mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bildet es kristallisirbare Salze, welche bitter schmecken und durch Eichengerbsäure gefällt werden.

Surinamin.

Von Dr. *Hüttenschmidt* in der Rinde von *Geoffraea surinamensis* (?) 1824 entdeckt. — Wird aus dem geistigen Auszug der Rinde durch Behandeln desselben mit Wasser, Fällen der färbenden Theile mit Bleiessig, Behandeln des Filtrats mit Hydrothionsäure, Niederschlagen des Surinamins aus dieser Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Zerlegen des schwefelsauren Surinamins durch kohlen-sauren Baryt und Wasser, und Verdunsten des Filtrats erhalten. — Es kristallisirt aus seiner wässerigen Lösung in glänzendweißen, lockern baumwollenartigen Nadeln; ist geschmacklos und geruchlos; luftbeständig; in der Hitze wird es zerstört und liefert ammoniakhaltende Dämpfe. Es ist etwas schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heißem Wasser, in Weingeist schwieriger löslich; die Lösungen reagiren weder sauer noch alkalisch; weder Gallustinktur noch Sublimat fällt die wässrige Lösung, aber *salpetrige Säure färbt sie blau*, Chlor, Hydrothionsäure, Zinnchlorür, Kali und Magnesia zerstören die Farbe nach und nach. Beim Verdampfen wird die blaue Flüssigkeit bald blutroth. — Mit Säuren bildet das Surinamin kristallisirbare, sauer reagirende, weiß, bitterlich oder rein salzig schmeckende Verbindungen, die leicht in Wasser löslich sind.

Jamaicin.

Von demselben Chemiker in der Rinde von *Geoffraea inermis* (?) gleichzeitig entdeckt. — Wird wie Surinamin erhalten. — Es kristallisirt aus seiner Lösung in bräunlichgelben und durchsichtigen quadratischen Tafeln von bitterm Geschmack, geruchlos, luftbeständig. In der Wärme sind die Kristalle leicht schmelzbar, bei starker Hitze werden sie auch zerstört, entwickeln ammoniakalische Dämpfe und verbrennen bei Luftzutritt, ohne einen Rückstand zu lassen. Chlor färbt sie roth. In Wasser ist das Jamaicin leicht löslich, etwas weniger leicht in Weingeist; die Lösungen reagiren auch weder sauer noch alkalisch. *Sublimat* und *Gallustinktur* bilden *gelbe Niederschläge*. — Mit Säuren bildet es auch kristallisirbare, gelbe, bitterschmeckende Salze, die sauer reagiren, aber die Säure, wenn sie flüchtig ist, (eben so wenig wie die Suraminsalze) in der Hitze nicht fahren lassen. (Vergl. *Dissertatio inauguralis chemica sistens analysis chemicam corticis Geoffroyae jamaicensis nec non surinamensis ect. auctore G. F. Hüttenschmidt, Heidelbergae 1824, und Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 251.*)

Berberin. — Färbender Bestandtheil der Wurzel des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*). Zusammensetzung s. S. 564. — Von *Buchner*, Vater und Sohn, zuerst rein dargestellt und untersucht. — Man übergießt die zerschnittene Wurzelrinde mit kochendem Wasser, läßt es damit einige Stunden dige- riren, gießt ab und wiederholt diese Infusion noch ein- bis zweimal. Der Rückstand wird ausgepresst, die etwas erwärmten Auszüge durchgeseiht und zur Consistenz eines dünnen Extractes abgedampft. Letzteres wird alsdann wiederholt mit Alkohol von 82 p. c. warm behandelt, die braun- gefärbten Tinkturen von dem ungelösten Extracte abgossen, der größte Theil des Weingeistes abdestillirt und der Rückstand der freiwilligen Ver- dunstung überlassen. Die nach 24 Stunden daraus angeschossenen Kri- stalle werden durch Pressen und Abwaschen mit kaltem Wasser von an- hängendem Extracte befreit und in kochendem Wasser gelöst, wo beim Erkalten Berberin niederfällt, welches durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die Wurzelrinde enthält ungefähr 1,3 p. c. dieses Stoffs. — Das Berberin bildet ein sehr lockeres, aus feinen, seidenartig glänzen- den Nadeln bestehendes, lebhaft hellgelbes Pulver. Beim Erkalten einer kochendheiß gesättigten wässerigen oder alkoholischen Auflösung schießt es in strahlenförmig zusammengesetzten Prismen an. Es schmeckt stark und anhaltend rein bitter, ist geruchlos und verhält sich indifferent gegen Pflanzenfarben; es ist in 500 Th. Wasser von 12° löslich; die verdünnte Auflösung ist rein gelb, die concentrirte gelbbraun. Alkohol von 82 p. c. löst $\frac{1}{250}$ seines Gewichts; in kochendem Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältniß löslich; Lavendelöl, Terpentinöl und fette Oele lösen etwas Berberin auf; in Aether, Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Stein- kohlentheröl ist es unlöslich. Von concentrirter Schwefel- und Salpeter- säure wird das Berberin zersetzt; aus seinen Auflösungen wird es aber von eben diesen Säuren, so wie von Salz- und Phosphorsäure unverän- dert gefällt. Schwächere Säuren lösen das Berberin auf und lassen es beim Verdampfen unverändert fallen. Mit Gerbsäure bildet es eine in Wasser unlösliche braungelbe Verbindung. Trockenes Chlor färbt es blutroth, in einer Berberinauflösung entsteht durch Chlor ein brauner, in Wasser un- löslicher, theilweise in kochendem Alkohol und ganz in Aetzkali auflös- licher Niederschlag, aus welcher Auflösung er durch Säuren wieder abge- schieden wird. Mit den Alkalien und mehreren Erden geht das Berberin, unter Verdunkelung seiner Farbe, wirkliche Verbindungen ein; Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Beim Verdampfen einer ammoniakali- schen Auflösung von Berberin erhält man braune Kristalle, welche mit Kali Ammoniak entwickeln. Kocht man Berberin mit wässerigem Aetzkali, so wird es, ohne Ammoniakentwicklung, in eine braune harzähnliche Masse verwandelt. Bleioxid-, Zinkoxid- und Eisenoxidul-Salze werden durch Berberin nicht gefällt; die Silberverbindung enthält 25,98 p. c. Silberoxid. Brom-, Iod- und Schwefelcyan-Kalium wird durch eine wässerige Auflösung von Berberin hellgelb, Cyankalium rothgelb, Blutlaugensalz gelbgrün, Schwefelkalium gelbbraun gefällt. — Das Berberin bildet mit Säuren gelbe, kristallinische Verbindungen, die man durch Auflösen des Berberins in Al- kohol und Zusatz von sehr verdünnter Säure erhält. (*Kemp.*) — Das Berberitzengelb von *Brandes* ist unreines Berberin. — Das Berberin wird zum Gelbfärben benutzt.

Piperin.

Formel und Zusammensetzung s. S. 564.

Von *Derstedt* 1820 entdeckt. — Es findet sich im weißen, schwarzen und langen Pfeffer (von *Piper nigrum* und *P. longum*).

§. 254. *Darstellung:* Man extrahirt gepulverten weißen Pfeffer mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht, destillirt den Weingeist von dem Auszug ab und versetzt das zurück-

bleibende Extract mit Kalilauge, wodurch Harz aufgelöst wird, während unreines Piperin ungelöst bleibt. Es wird mit Wasser gewaschen und in Alkohol von derselben Stärke aufgelöst. Beim freiwilligen Verdunsten schießt Piperin an, welches man durch wiederholtes Umkristallisiren rein erhält. (*Poutet.*) — Schwarzer Pfeffer liefert weniger leicht ein reines Piperin.

§. 255. *Eigenschaften:* Weisse, durchsichtige, vierseitige, schief abgestumpfte Prismen, bei rascher Kristallisation zarte, lockere, zusammenhängende Nadeln; geschmack- und geruchlos, luftbeständig, reagirt weder sauer noch alkalisch, schmilzt bei 100°, nicht flüchtig, liefert bei der trockenen Destillation ammoniakhaltige Produkte. In kaltem Wasser ist das Piperin unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem; leichtlöslich in Alkohol, namentlich in kochendem, die Auflösung wird durch Wasser gefällt; löslich in 100 Th. Aether bei gewöhnlicher Temperatur, etwas löslich in fetten und flüchtigen Oelen; die Auflösungen schmecken sehr scharf, pfefferartig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkel blutrother Farbe auf, Wasser schlägt daraus Piperin nieder. Salpetersäure färbt es rothgelb, beim Erhitzen bildet sich Oxalsäure und Kohlenstickstoffsäure.

Das Piperin ist eine schwache organische Basis ohne alkalische Reaction, allein es verbindet sich mit Säuren, sein salzsaures Salz mit Platinchlorid zu constanten Verbindungen. In trockenem salzsaurem Gase nimmt feingepulvertes Piperin an Gewicht zu und färbt sich gelb, bei gelindem Erwärmen ist die Gewichtszunahme stärker; die Verbindung enthält 13,74 p. c. Salzsäure, sie schmilzt und erstarrt kristallinisch, sie wird durch Wasser zerlegt unter Abscheidung des Piperins. In Weingeist ist die salzsaure Verbindung löslich; versetzt man sie mit Platinchlorid und läßt an der Luft verdampfen, so kristallisirt eine Doppelverbindung in orangefarbenen kleinen Würzchen, sie ist in Weingeist, selbst in ätherhaltigem, leicht löslich. (*Varrentrapp und Will.*) Concentrirte warme Salzsäure löst das Piperin, ebenso Essigsäure. Beim Verdampfen entweicht die Säure vollständig. In alkalischen Flüssigkeiten ist es nicht löslich.

Menispermin. Von *Pelletier* und *Couverbe* in den Schalen der Kokkelskörner entdeckt. Man behandelt das alkoholische Extract erst mit kaltem Wasser, dann zieht man es mit warmem angesäuertem Wasser aus, fällt die braune Lösung durch Alkali und zieht den Niederschlag mit höchst verdünnter Essigsäure aus, wobei eine schwarzbraune Masse zurückbleibt. Oder am besten zerstößt man die ganzen Kokkelskörner, kocht sie mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. aus, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab, kocht das Extract mit Wasser und filtrirt siedendheiß. Beim Erkalten, vorzüglich durch Zusatz von einigen Tropfen Säure, kristallisirt das Picrotoxin (s. S. 508) heraus. Das in reinem kochendem Wasser Unlösliche wird nun mit säurehaltendem ausgezogen, mit Alkali gefällt, aus dem körnigen Niederschlag durch wenig kalten Alkohol eine fremde gelbe Substanz ausgezogen und das *Menispermin* zuletzt in Aether gelöst, aus dem es beim Verdampfen kristallisirt. Der Aether läßt eine schleimige Substanz zurück, die man in wasserfreiem Alkohol löst, bei 45° verdunstet und kristallisirt erhält; es ist das *Paramenispermin*. — Das *Menispermin* ist weiß, undurchsichtig, kristallisirt in vierseitigen Prismen. Es ist geschmacklos, soll nicht giftig seyn, schmilzt bei 120°, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, woraus es kristallisirt erhalten werden kann; es löst sich in

verdünnten Säuren und bildet damit Salze, von denen das schwefelsaure in Prismen kristallisirt, bei 165° schmilzt, in stärkerer Hitze wird es braun. — Zusammensetzung s. S. 564.

Paramenispermin hat dieselbe Zusammensetzung, schmilzt bei 250°, verdampft in Gestalt eines weissen Rauches, der in Gestalt von Schnee sich sehr bald anlegt. In Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in Aether, am leichtesten wird es von heissem Alkohol gelöst. Verdünnte Säuren lösen es auf, ohne davon neutralisirt zu werden und ohne damit Salze zu liefern.

Harmalin. — Zusammensetzung und Formel siehe S. 564. — Von *Göbel* in dem Samen von *Peganum Harmala* entdeckt, worin es an Phosphorsäure gebunden enthalten ist. — Die gepulverten Samen der in den südrussischen Steppen sehr häufig wachsenden Pflanze werden mit essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Auszug mit wässriger Kalilösung gefällt und der mit Wasser gewaschene Niederschlag mit siedendem absolutem Alkohol behandelt. Die aus dem Filtrat sich absetzenden Kristalle werden mit Essigsäure gesättigt, die Auflösung, nach der Entfärbung mittelst Pflanzenkohle, mit Ammoniak gefällt und der getrocknete Niederschlag nochmals in Alkohol umkristallisirt. — Das Harmalin bildet durchscheinende, ins Bräunlichgelbe spielende rhombische Säulen, mit ein- und zweigliedrigen Octaederflächen. Es besitzt einen schwach bitteren, hinterher etwas zusammenziehenden scharfen Geschmack, färbt den Speichel citronengelb, ist in Wasser und Aether schwer löslich, leichter in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es, stößt unangenehm riechende, weisse Dämpfe aus, entzündet sich und hinterläßt eine glänzende Kohle, die vollständig verbrennt. Erhitzt man es in einer Glasröhre, so erhält man, unter partieller Zersetzung, ein weisses, mehliges Sublimat. Das Harmalin stumpft die Säuren ab und bildet damit gelbgefärbte, grösstentheils leichtlösliche, zum Theil kristallisirbare Salze, aus welchen es durch ätzende Alkalien sich unverändert abscheiden läßt. Durch Oxidation geht das Harmalin in einen rothen, von *Göbel* *Harmala* genannten Farbstoff über, welcher mit Säuren rothe Salze bildet, in Wasser unlöslich, in Aether ziemlich leicht löslich, in absolutem Alkohol aber in allen Verhältnissen löslich ist. — Das *Harmalaroth* ist das zum Färben von Zeugen zubereitete Pulver der Samen, es enthält, statt des ursprünglichen gelben phosphorsauren Harmalins, *rothes, phosphorsaures Harmala*. Es ist braunroth, ähnlich der gepulverten Cochenille, und färbt mit Thonbeize versohene Seide oder Wolle, je nach dem Grade der Verdünnung der mit einem Alaunzusatz bereiteten Abkochung, vom dunkeln Ponceau bis zum hellsten Blafsroth. (*Göbel*.) — Das Harmalin enthält kein Kristallwasser; die salzsaure Verbindung wird durch Platinchlorid gelb gefällt. (*Varrentrapp* und *Will*.)

Theobromin. — Zusammensetzung siehe S. 564. — Von *Woskresensky* in den Cacaobohnen (von *Theobroma Cacao*) entdeckt. — Man behandelt die gepulverten Bohnen mit heissem Wasser, fällt den klaren Auszug mit essigsäurem Bleioxid und verdampft die vom Blei befreite Flüssigkeit. Der Rückstand wird wiederholt in kochendem Alkohol gelöst, wo man das reine Theobromin als weisses kristallinisches Pulver erhält. Es ist schwach bitter, verändert sich nicht an der Luft, verliert bei 100° nur 0,81 p. c. seines Gewichts und zersetzt sich erst über 250°, wo es ein kristallinisches Sublimat bildet. Es ist wenig löslich in kochendem Wasser, noch schwerer löslich in Alkohol und Aether. Durch Säuren und Alkalien wird es nicht zersetzt; Gerbstoff geht damit eine lösliche Verbindung ein; Quecksilberchlorid bringt in der wässrigen Auflösung einen weissen Niederschlag hervor. (*Woskresensky*.)

Caffein, Thein, Guarantin.

Formel und Zusammensetzung siehe S. 564.

Der unter diesen drei Namen beschriebene Körper findet sich in den Caffeebohnen (Familie der Rubiaceen), den verschiedenen Theesorten

(Theaceen) und in dem Teig der Frucht von *Paullinia sorbilis* (Familie der Sapindaceen). Aus den Caffeebohnen wurde er von *Runge*, aus dem Thee von *Oudry* und aus der Guarana, einem von den Brasilianern geschätzten Heilmittel, von *Theodor Martius* zuerst dargestellt.

Aus den Caffeebohnen erhält man diese Materie am einfachsten, wenn sie mit Wasser wiederholt ausgekocht werden. Den heissen Auszug versetzt man mit etwas essigsauerm Bleioxid und kocht ihn unter erneuertem Zusatz von feingepulverter Bleiglätte so lange, als die Flüssigkeit von basisch essigsauerm Bleioxid noch gelb gefällt wird. Sobald alle durch Bleioxid fällbare Materie entfernt ist, filtrirt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage heifs ab, versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure, mit Vermeidung eines Ueberschusses, und dampft sie nun nach Entfernung des gebildeten schwefelsauren Bleioxids bis zur Kristallisation ab. Die zuerst sich bildenden Kristalle trocknet man auf einem Ziegelstein und reinigt sie durch eine neue Kristallisation. Die Mutterlauge liefert bei weiterem Verdampfen noch mehr Kristalle.

Aus dem Thee, oder wohlfeiler aus dem Theestaube, gewinnt man diesen Stoff nach der nämlichen Methode. *Mulder* kocht den Theestaub mit Wasser unter Zusatz von gebrannter Bittererde aus, filtrirt, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, und zieht aus dem Rückstand die Substanz mit warmem Aether aus, der sie nach dem Verdunsten rein hinterläßt. Bei Anwendung von Guarana verfährt man auf dieselbe Weise.

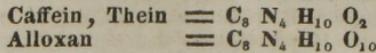
Caffein, Thein und Guarain besitzen einerlei Zusammensetzung, im kristallisirten Zustande stellen sie sehr feine Nadeln dar, die sich von einer glänzendweißen Seide kaum unterscheiden lassen, bei 100° verlieren sie 8 p. c. Kristallwasser (= 2 Atomen), wobei sie matt, glanzlos und leicht zerreiblich werden; ihr Geschmack ist schwach bitter, sie schmelzen bei 177,8° und sublimiren bei 384°,7 ohne Veränderung. Die bei 120° getrockneten Kristalle lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 98 Th. Wasser, 97 Alkohol und 194 Aether, sehr leicht in heifsem Wasser. Eine gesättigte kochende Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem kristallinischen Brei von feinen Nadeln. Die wasserhaltigen Kristalle lösen sich bei 15° in 93 Th. Wasser, 158 Alkohol und 298 Aether. Aus Aether erhalten sind die Kristalle wasserfrei. Die wässrige Auflösung dieser Materie wird aufser durch Gerbsäure (Galläpfelaufgufs) durch kein Reagens gefällt. Diese Substanz besitzt schwach basische Eigenschaften, durch Auflösung bis zur Sättigung in concentrirter Salzsäure und mäfsig verdünnter Schwefelsäure erhält man wasserfreie salzsaure oder schwefelsaure Salze in regelmäfsigen großen Kristallen (*Herzog*), welche an der Luft erwärmt oder mit Wasser gewaschen ihre Säure wieder abgeben. Mit gewöhnlicher Salpetersäure kann es ohne Veränderung gekocht und abgedampft werden. In concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erwärmen zerstört. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird die Substanz zersetzt, man beobachtet die Bildung von Ammoniak, cyansaurem und amsensaurem Baryt. (*Mulder*.)

Die Salzverbindungen dieser Materie sind schwierig in reinem Zustande (frei von einem Ueberschufs oder Mangel an Säure) zu erhalten. Nach *Mulder* absorbiren 100 Theile 31 bis 35,49 Salzsäure, die auf nassem Wege dargestellten Kristalle enthalten 13,98 Salzsäure (*Herzog*), so dafs es ungewifs ist, ob das Atomgewicht derselben der Formel $C_8 H_{10} N_4 O_2$ oder $C_{16} H_{20} N_8 O_4$ entspricht. Nach der ersten sollte die salzsaure Verbindung 27, nach der andern 19 p. c. Salzsäure enthalten.

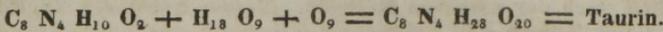
Anhang zu Caffein, Thein.

Obwohl über die Wirkung, welche Caffein und Thein auf den Organismus haben, keine andere Beobachtungen vorliegen, als dafs sie nicht narкотisch oder giftig sind, so kann man dennoch die Vermuthung nicht

zurückweisen, daß dieser Stoff, in den Organismus gebracht, eine die Funktionen gewisser Organe befördernde Eigenschaft besitzen muß. Die Menge der in dem Thee und Caffee genossenen Substanz ist so klein, daß von einem Antheil an der Ernährung nicht die Rede seyn kann. Das Vorkommen eines und desselben Körpers in den Saamen und Blättern zweier verschiedener Pflanzengattungen, welche der Mensch, durch die Erfahrung geleitet, als zuträglich und nützlich für die Lebensfunktionen erkannt und in manchen Ländern zum täglichen Genusse gewählt hat, würde zu seltsam erscheinen, wenn gerade von diesem Stoffe die Hauptwirkung nicht abhängig wäre. Vergleicht man die Zusammensetzung des Caffeins und Theins mit der des Alloxans, so findet man, daß beide bis auf den Sauerstoff einerlei Elemente in dem nämlichen Verhältniß enthalten:



und daß sich Taurin (der stickstoffhaltige Bestandtheil der Galle) durch die Zusammensetzung des Caffeins plus einer gewissen Menge Sauerstoff und Wasser ausdrücken läßt:



Obwohl sich aus diesen Formeln keine Art von Schlüssen ziehen läßt, so verdienen sie dennoch beachtet zu werden, da man auf den Genuß von Caffein eine reichlichere Secretion von Harnstoff (*Lehmann*) und Galle beobachtet haben will.

Caffeebohnen.

Nach <i>Robiquet</i> und <i>Boutron</i> lieferte 1 Pfund Caffeebohnen			
von Martinique	1,79 Grammen	= 32	Gran Caffein,
Alexandrinischer	1,26	„ = 22	„ „
von Java	1,26	„ = 23	„ „
„ Mocca	1,06	„ = 20	„ „
„ Cayenne	1,00	„ = 19	„ „
„ St. Domingo	0,85	„ = 16	„ „

Die wässerige Abkochung der Caffeebohnen reagirt sauer, sie giebt abgedampft ein braungelbes Extract, welches einen bitteren, etwas scharfen Geschmack besitzt und zum Theil in Alkohol löslich ist. Kalkhaltiges Wasser, womit man Caffeebohnen übergossen hat, nimmt eine grasgrüne Farbe an. Die Abkochung der Bohnen wird durch Kalkwasser, sowie mit Eisensalzen vermischt, grasgrün; sie wird durch Bleiessig citronengelb gefärbt. Der Niederschlag, mit Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, liefert eine (phosphorsauren) Kalk haltige saure Flüssigkeit, in welcher *Robiquet* die Gegenwart von Gallussäure vermuthet, welches sehr unwahrscheinlich ist, da sie nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Die Bohnen nach dem Auskochen mit Wasser getrocknet und gepulvert, mit Aether kalt ausgezogen, geben an diesen nahe $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts eines in der Consistenz der Butter ähnlichen, grünlich gefärbten Fettes ab, was leicht schmelzbar ist und zum größten Theil aus einem flüssigen Oele besteht, welches eine geringe Menge eines festen kristallinischen Fettes enthält. *Robiquet* und *Boutron* erhielten zuweilen aus den letzten ätherischen Auszügen der Bohnen Spuren einer kristallinischen schwefelhaltigen Substanz. Wasser, Alkohol und Aether entziehen den Bohnen über ein Drittel an löslichen Materien, zu denen noch ein wachs- und ein harzartiger Körper gerechnet werden muß. Bei dem Rösten des Caffees verliert er $12\frac{1}{2}$ p. c. an seinem Gewichte, aufser Essigsäure ein empyreumatisches Oel, im Anfang von angenehmem, zuletzt von unangenehmem Geruch und beim Verkohlen von Kristallen von Caffein. Was beim Rösten des Caffees mit seinen verschiedenen Bestandtheilen vorgeht, ist unbekannt, was um so weniger auffallen kann, da man aufser dem Caffein keinen einzigen derselben mit einiger Sorgfalt untersucht hat. Die Asche der Caffeebohnen enthält koh-

lensaures, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kohlen-sauren und phosphor-sauren Kalk, Bittererde, Eisen- und Manganoxid.

Thee.

Nach der Untersuchung von Mulder enthalten 100 Theile der folgenden Theesorten:

	Chinesischer Thee.		Javanischer Thee.	
	Haysan. (grüner)	Congo. (schwarzer)	Haysan. (grüner)	Congo. (schwarzer)
Flüchtiges Oel	0,79	0,60	0,98	0,65
Blattgrün	2,22	1,84	3,24	1,28
Wachs	0,28	—	0,32	—
Harz	2,22	3,64	1,64	2,44
Gummi	8,56	7,28	12,20	11,08
Gerbstoff	17,80	12,88	17,56	14,80
Theein	0,43	0,46	0,60	0,65
Extractivstoff	22,80	19,88	21,68	18,64
Apothein, dunkler Farbstoff des schwarzen Thees	—	1,48	—	1,64
durch Salzsäure ausziehbar	23,60	19,12	20,36	18,24
Albumin	3,00	2,80	3,64	1,28
Faser	17,08	28,32	18,20	27,00
Asche	5,56	5,24	4,76	5,36

Das flüchtige Theeöl ist citrongelb, in der Kälte butterartig, leichter wie Wasser, von dem Geruch des Thees, betäubend.

Das Theein wird durch Gerbstoff gefällt, der Niederschlag löst sich in heissem Wasser. Ein heisser Aufguss von Thee enthält als Hauptbestandtheil flüchtiges Oel und gerbsaures Theein, was beim Erkalten niederschlägt; Gummi und Extractivstoff verbessern den Geschmack des Aufgusses, insofern sie den des Gerbstoffes minder hervorstechend machen. Der grüne enthält mehr Gerbstoff wie der schwarze. Der Unterschied der verschiedenen Theesorten hängt ab von der Zeit, zu welcher die Blätter gepflückt werden; in einem Zwischenraum von drei Monaten sammelt man die kaum entwickelten, dann die halb ausgewachsenen, zuletzt die vollständig ausgebildeten; die untern Blätter des Strauchs werden für sich gesammelt; die Blätter werden zur Bewahrung ihrer Farbe noch denselben Tag getrocknet. In gelinder Wärme getrocknet behalten die Blätter ihre Farbe, in höherer Temperatur nehmen sie eine schwarzgrüne oder bräunlichgrüne Farbe an.

100 Thee

geben bei viermaligem Auskochen in Wasser an löslichen Theilen (Extract) ab:

Chinesischer schwarzer		Extract.	Javanischer schwarzer		Extract.
Congo	36,7		33,9		
Pecco	34,5	38,0			
Souchon	34,0	41,1			
Kampoe	32,5	36,9			
Bohee	29,5	37,1			
Cuper Congo	29,0	—			
grüner		Extract.	grüner		
Haysan	44,4		37,2		
Uxim	41,6	45,7			
Joosjes	40,8	37,4			
Schin	37,6	34,8			
Tonkay	36,5	34,0			
Jongle	35,3	—			

Die verschiedenen Theesorten hinterlassen nach dem Einäschern eine röthliche Asche, deren Farbe von Eisenoxid herrührt; die Farbe der Asche des chinesischen Thees ist viel mehr gefärbt wie die des javanischen, so dafs man durch den Unterschied in der Farbe der Asche diese Theesorten zu unterscheiden vermag. Diese Aschen enthalten Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Kalk, Kali, Eisen und Kieselerde. (*Mulder.*)

Guarana.

Die Samen der *Paullinia*, von welchen das Guarantin bereitet wird, enthalten aufser dem Marke, dem Gummi und Amylon, eine grünliche fette öartige Materie, Gerbsäure, welche Eisensalze grün (wie der Caffeeabsud) färbt, und Guarantin. Das letztere ist in den Samen mit Gerbsäure verbunden, und diese Verbindung läfst sich, da sie in kaltem Wasser unlöslich ist, aus beiden, aus Gerbsäure und Guarantin, direct darstellen. (*Berthelot* und *Dechastelus.*)

Allgemeine stickstofffreie Bestandtheile der Pflanzen.

Mit allgemeinen Bestandtheilen der Pflanzen bezeichnen wir eine besondere Klasse von Materien, von denen der eine oder der andere in keiner Pflanze fehlt; sie sind ungefärbt, ohne hervorstechenden Geschmack, ohne medicinische Eigenschaften und besitzen keinen bestimmten chemischen Charakter. Hierher gehören *Amylon* oder *Stärkmehl*, *Gummi*, *Schleim*, *Pectin*, *Holzfasern*, ihre Zersetzungsprodukte und die sich daran anreihenden Verbindungen.

Stärkmehl (*Amylum*).

Synonyme: Satzmehl (Faecula) zum Theil, Kraftmehl, Amidon.

Das Stärkmehl war den alten Griechen schon bekannt. Es soll auf der Insel Chios entdeckt worden seyn. — Dasselbe kommt in vielen Pflanzen vor, wie in den Samen aller Gräser (der Getreidearten u. s. w.). Auch in den meisten Samen der Dicotyletonen (Hülsenfrüchte, Kastanien, Eicheln u. s. w.). — In den Kartoffeln (von *Solanum tuberosum*), dem Manihot (*Janipha* [*Jatropha*] *Manihot*), den Zwiebeln der Zeitlose (*Colchicum autumnale*); Salap (von *Orchis Morio* etc.), jedoch nur in geringer Menge; Aron (*Arum maculatum*); in den Wurzelknollen und Sprossen vieler Scitamineen, als *Curcuma angustifolia*, *Curc. leucorrhiza* R. u. a., *Maranta*, *Sagittaria*, *Iris*, *Mechoakane*, *Jalappe*, den Bataten, der *Belladonna*-, *Osterluzey*-, *Kolumbo*-, *Dioscorea*-, *Bryonia*-Wurzel, überhaupt in den meisten Wurzeln; dem Stock von *Aspidium Filix mas*, *Polypodium vulgare*; im Stamme vieler Palmen (*Sagus farinifera*, *Bumphii*, *Cycas circinalis*, *C. revoluta*, *Caryota urens* etc.). In manchen Rinden, *China*, *Cannell*, *Geoffraea*; Obstarten, z. B. *Aepfeln* u. s. w.

Man bereitet das Stärkmehl im Grofsen meistens aus Getreide: Weizen wird im Wasser macerirt, bis er stark aufgequollen, weich und, zwischen den Fingern gedrückt, milchig ist, dann wird er unter Wasser in Säcken geknetet, oder unter Mühlsteinen so lange geprefst, als das Wasser milchig wird, oder zwischen Walzwerken zerquetscht und mit Wasser angerührt; das Stärkehaltende Wasser wird durch ein Haarsieb abgelassen. Die Stärke lagert sich ab. Den obenauf befindlichen Kleber zieht man ab, reinigt die Stärke durch wiederholtes Umrühren mit kaltem Wasser (zuweilen wird sie auch mit Weingeist gewaschen), und trocknet sie an der Luft. Oder geschroteter Weizen wird mit Wasser zu Brei angerührt, der