Asparaginsaure 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 engern 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 stickstoffreien 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 wässerigen 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 Psanzenstoffen, 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 Gefälse 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 ting verweinder. Det saute Auszag wird entwedet gefadezh, oder indevendergegangener 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 Pfianzentheil, 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 Oxalsaure oder Schwefelsaure, dampft es zur Trockne ab und digerirt es in der Kälte mit Alkohol, wo oxalsaures und schwefelsaures Ammoniak zurückbleiben, während sich das oxalsaure oder schwefelsaure 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 hauptsächlichen 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 Metalloxide 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 Einmengung von Brucin ist der Nieder-schlag gelb oder roth gefärbt; der Strychnin-Niederschlag enthält Chlor und Stickstoff. Da derselbe noch in Flüssigkeiten entsteht, die nur 1/800 Strychnin enthalten, so lässt sich das Chlor als Erkennungsmittel des Strychnins benutzen. Es ist kürzlich von Fuss behauptet worden, dass das Brucin 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, violettroth; es schlägt sich ein rother harzähnlicher Körper nieder, welcher an der Lust braun, hart und pulverisirbar wird. Morphinsalze werden unter denselben Umständen orange, später blutroth, zuletzt unter Fällung einer gelben Materie gelb; Narcotin wird sleischroth, dunkelroth, zuletzt schlägt sich ein brauner, beim Waschen grau werdender Körper nieder. (Pelletier.) Eine Auslösung von schweselsaurem 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 Lust braun, und liesert abgedampst einen Rückstand, der sich in Alkohol mit rother Farbe löst. (Brandes & Leber.)

Löst man 2 Th. Strychnin mit 1 Th. Iod in heifsem Alkohol auf und läfst erkalten, so bilden sich gelbe glänzende, dem Musivgold ähnliche Kristallschuppen, und aus der rückständigen Flüssigkeit kristallisirt iodwasserstoffsaures Strychnin. Aus einer Auflösung von Brucin in Alkohol erhält man mit Iodtinktur einen braun orangefarbenen Niederschlag; bei Üeherschufs 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 iodwasserstoffsaures 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 iodwasserstoffsauren 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 iodwasserstoffsauren 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 iodwasserstoffsauren 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 iodwasserstoffsaures Morphin und ein brauner Körper, der kein Morphin mehr enthält.

Die Wirkung der Säuren auf die organischen Basen, inzofern sie dadurch veränsert werden, ist nur einer Färbung nach bekannt, welche das Brucin und seine Salze durch Salpetersäure, Morphin durch diese Säure und Iodsäure erfahren. Das Brucin 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 weißs 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 Ammoniakentwickelung zersetzt.

Veränderade 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 (?).	
	Fritzsche.	Ortigosa.	J. L.	
	berechn.	berechn.	gefund.	
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: C12	H,4 N2.	Formel: C10 H16 N2.	100.00	
Atomgew. be	er. 1181,6.	Atgew. ber. 1035,4. — gef. 1042,5.	Formel: C ₁₂ H ₂₈ N ₂ O? Atgew. 1369 (?).	

b) Aus dem ätherischen Senföl entstehende Basen.

4) Thiosin	nammin.	5) Sinammin.	6) Sinapolin.
Varre	ntrapp u. Witt.	Varrentrapp u. Will.	Varrentrapp v. Will.
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
ais a machenina	100,00	100,00	100,00
Formel: C. H	1,6 N4 S2.	Formel: C4 H6 N2.	Formel: C14 H24 N4 O2.
Atgew. ber.	1467,7.	Atgew.?	Atgew. ber. 1773,9.
- gef.	1496,7.		— gef. 1784.

c) In den Chinarinden enthaltene Basen.

	300 270 70 10		
7) Chinin. J. L.		S) Cinchonin.	9) Aricin? Pelletier.
		J. L.	
	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
- War this	100,00	100,00	100,0
Formel: C ₂₀ Atgew. ber.	2055,53.	Formel: C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O. Atgew. ber. 1955,5.	Formel: C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₅ ? Atgew. ber. 2155.

d) In den Papareraceen vorkommende Basen.

10) Morphin.	11) Codein.	12) Nai	cotin.
Kohlenstoff 72,28 Wasserstoff 6,74 Stickstoff 4,80 Sauerstoff 16,18 100,00 Formel: C ₁₅ H ₄₀ N ₂ O ₆ . Atgew. ber. 3602. — gef. 3700.	berecho. 74,27 6,93 4,92 13,88 100,00 C ₅₅ H ₄₀ N ₂ O ₅ . 3702.	berechn. I. 65,27 5,32 3,78 25,63 100,00 C ₄₀ H ₄₀ N ₂ O ₁₂ . — 4684.	berechn. II. 64,99 5,30 3,11 26,16 100,00 C ₄₈ H ₄₈ N ₂ O ₁₆ . 5645.

13) Thebain.	14) Pseudomorphin.
Kane.	Pelletier.
Kohlenstoff 74,57 — 74,41	gefund. 52,74
Wasserstoff 6,83 - 6.78	5,81
Stickstoff 6,89 — 6,94 Sauerstoff 11,71 — 11,87	4,08 37,37
100,00 100,00	100,00
Formel: C ₂₅ H ₂₈ N ₂ O ₅ ? Atgew. ber. 2562,6. — gef. 2623 — 2745.	C2, H36 N2 O14 7 4090.

15) Narcein. Couerbe. Pelletier. gefund. gefund. Kohlenstoff 57,02 54,73 Wasserstoff 6,64 6,52 Stickstoff 4,78 4,33 Sauerstoff 31,58 34,42 100,00 100,00 Formel: C28 H40 N2 O12 ? - C32 H48 N2 O16? Atgew. ber. 4016,3. 4821,9.

16) Chelidonin.

Will.
berechn.
68,90
5,62
11,97
13,51
100,00
C40,040,06.
4438,1.
4434,9.

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

J. L.	18) Solanin. Blanchet.	19) Jervin. Will.
Kohlenstoff 70,98 Wasserstoff 7,83 Stickstoff 4,83 Sauerstoff 16,36	gefund. 62,11 8,92 1,64 27,33	berechn. 76,41 9,36 5,89 8,34
100,00 Formel: C ₅₄ H ₄₆ N ₂ O ₆ ? Atgew. ber. 3662,9.	100,00 C ₈₄ H ₁₃₆ N ₂ O ₂₈ 7 10308,6 10763.	100,00 C ₆₀ H ₉₀ N ₄ O ₄ . 6001,7. 6014.

20) Bruein.	21) Strychnin.	22) Sabadillin.
		Couerbe.
berechn.	berechn.	gefund.
Kohlenstoff 71,11	76,36	64,18
Wasserstoff 6,60	6,51	6,88
Stickstoff 7,49	8,04	7,95
Sauerstoff 14,80	9,09	20,99
100,00	100,00	100,00
Formel: C44 H50 N4 O7.	C44 H46 N4 O4.	- C ₂₀ H ₂₅ N ₂ O ₅ ?
Atgew. ber. 4729,1.	4404,25.	3368,3.
- gef. 4860,0.	4404,1.	2637,6.
. On the control of the Bank of	AND THE RESERVE	AND THE REAL PROPERTY.
23) Veratrin.	24) Delphinin	. 25) Staphisain.
Couerbe, Dum. u. Pellet.	Couerbe.	Couerbe.
gefund. gefund.	gefund.	gefund.
Kohlenstoff 71,48 - 66,75	76,69	73,57
Wasserstoff 7,67 — 8,54	8,89	8,71
Stickstoff 5,43 — 5,04	5,93	5,78
	7,49	
	Market Comments of the Comment	11,94
100,00 100,00	100,00	100,00
Form. Couerbe: C ₅₄ H ₄₃ N ₂ O ₆ ?	C ₂₇ H ₃₈ N ₂ O ₂ ?	C ₁₆ H ₂₃ NO?
Atgew. ber. 3644,4.	2677.9.	
— gef. 3418,1.	2627,8.	
- ending of the contract of	DOMESTIC BUILDING	AND SECURE
26) Menispermin.	27) Emetin.	28) Corydalin.
Pellet. u. Couerbe.	Pelletier.	Fr. Döbereiner.
gefund.	gefund.	gefund.
Kohlenstoff 71,89	64,57	63,05
Wasserstoff 8,01	7,77	6,83
Stickstoff 9,57	4,30	4,32
Sauerstoff 10,53	22,96	25,80
100,00	100,00	100,00
Formel: C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ ?	C ₅₇ H ₅₄ N ₂ O ₁₀ ?	C34 H44 N2 O10 1/2?
Atgew. ber. 1902,6.	ber. 1369.	
29) Berberin.	30) Piperin.	31) Harmalin.
Buchner, V. u. S.	1.58 44 86.1	Varrentrapp u. Will.
berechn.	berechn.	berechn.
Kohlenstoff 61,16	71,94	74,80
Wasserstoff 5,44	6,56	6,64
Stickstoff 4,29	4,90	14,48
Sauerstoff 29,11	16,70	4,08
100,00	100,00	100,00
Formel: C ₃₅ H ₃₆ N ₂ O ₁₂ .	C ₃₄ H ₅₈ N ₂ O ₆ . 3613.	C24 H26 N4 O.
Atgew. ber. 4124,1.		2450,7.
- gef. 4135,8,	3490.	2454.
TOTAL THE CONTRACTOR		
32) Caffein.	33)	Theobromin.
Pfaff u. J. L	. Wos	skresensky.
berecho.	berechn	
Kohlenstoff 49,79	46,43	
Wasserstoff 5,08	4,21	
Stickstoff 28,78	35,85	
Sauerstoff 16,12	13,51	- 13,04
100,00	100,00	
Formel: C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ .		110 N6 O2.
Atgew. ber. 1227,9.	15	43,8?

Aus der Betrachtung der Formeln des Chinins und Cinchonins ergiebt sich, daß beide nur durch das Gewicht von einem Atom Sauerstoff von einander verschieden sind, in der Art, daß 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, daß diese chemische Beziehung nicht zufältig ist, und daß 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 läßt, daß 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, dass der Stickstoff in diesen Basen in der Form von Ammoniak oder in der Form von Amid enthalten und dass 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 gewiß, wenn Ammoniak fertig gebildet in diesen Körpern enthalten wäre, so müßte man ein Ammoniaksalz 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. Ch bezeichnet 1 At. Chinin; Ci = 1 At. Cinchonin etc. etc.

Unter den organischen Basen sind Auilin, Coniin, Nicotin ölartig, flüchtig, die andern größstentheils kristallisirbar, farblos, geruchlos, luftbeständig; an sich gewöhnlich geschmacklos, besitzen sie in ihren Auflösungen oder in der Form von löslichen Salzen meistens einen sehr bittern 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 Ausmittelung 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, Oxyacanthin reichlich hellgelb, Brucin dunkelgelb, Strychnin heller gelb wie Brucin; Morphin, Narcotin, Veratrin, Solauin, 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. A. Formel und Zusammensetzung s. S. 562.

Kristallin von Unverdorhen. 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, $C_{14}\,H_{12}\,N_2\,O_4 - 2CO_2 \equiv C_{12}\,H_{12}\,N_2 \equiv 1$ Atom Anilin. Gewöhnlich destillirt bei seiner Darstellung etwas Anthranilsäure mit über, von der man es durch Rectification über etwas Kalihydrat in einem Strome kohlensaurem 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 auskristallisirt; es verbindet sich mit Iod unter Erhitzung.

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

Chlorwasserstoffsaures Anilin, \vec{A} , Cl₂ H₂, ist leichtlöslich, kristallisirbar. Oxalsaures Anilin, \vec{A} , \vec{O} , aq; in Wasser löslich und daraus in schönen, mehrere Linien langen Nadeln kristallisirbar; es enthält 67,64 p. c. Anilin.

Nicotin.

Symb. 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 zweckmäßig, während der Destillation einen schwachen Strom kohlensaures 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 ½,2 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 wässerigem Kali und destillirt, so lange eine fast farblose Flüssigkeit übergeht. Diese wird wieder-

holt mit Aether geschüttelt, bis sie nicht mehr scharf schmeekt, 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, ölartige 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 1,048 (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, ölartig wieder abgeschieden. Aether entzieht der wässerigen Auflösung alles Nicotin; es ist mischbar in jedem Verhältnifs mit Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen. Beim Contact mit trockenem Kalihydrat wird es zersetzt.

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

Das Nicotin ist äußerst giftig (¾ Tropfen tödtet ein Kaninchen, 1 Tropfen einen Hund). Wirkt nicht erweiternd auf die Pupille (bei einer Katze brachte ⅙ 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 C₁₀ H₁₃ N₂, Cl₂ H₂ + Pt Cl₄ zusammengesetzt ist. War das Nicotin ammodiakhaltig, so entsteht unter diesen Umständen sogleich Platinsalmiak; filtrirt man in diesem Fall die Flüssigkeit rasch von dem Niederschlag ab und läßst sie ruhig stehen, so erhält man nach einiger Zeit das Nicotin-Platinsalz.

Mit Quecksilberetforid bildet das Nicotin in seiner wässerigen Lösung einen weißen, schwach kristallinischen Niederschlag; nach Ortigosa ist er nach der Formel C₁₀ H₁₆ N₂, Cl₂ Hg zusammengesetzt.

Durch Digestion des ölartigen 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 ölartiger 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 Blattern, welche in Wasser leicht löslich sind und daria 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, ¼ der angewendeten Menge Früchte Aetzkalilauge oder ein Gemenge von ⅙ Pottasche und ½ 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 Aetzkalilauge, 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 wässerigen Flüssigkeit, giefst 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 geschosssenen, frischem Schierlingkraut. Zum medicinischen Gebrauch ist das so erhaltene Coniín 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 trockenen Apparaten bei etwas raschem Feuer, unter Luftausschlufs, 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 im 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 (1/8 - 1 Gran) Starr-krampf 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 Luftausschlufs 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. Hiebei 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 Confingeruch unter Ablagerung einer braunen barzähnlichen bittern Masse. Trockenes salzsaures Gas färbt Coniin zuerst purpurroth, zuletzt tief indigblau. Vitriolöl bildet damit unter Erhitzung eine purpurrothe Verbindung, die später ins Olivengrune geht. - In Wasser ist Coniin schwierig löslich und zwar löslicher in der Källe wie in der Wärme; 1 Theil erfordert bei ge-wöhnlicher 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 Warme. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es 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 lässt beim Erwärmen den größten Theil Wasser fahren! Iodtinktur bewirkt unter heftiger Reaction und scheinbarem Kochen, jedoch ohne Wärmeentwickelung, 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.

Säuren neutralisirt Coniin vollständig. Conünsalze erhält man durch unmittelbares Saturiren des Coniins mit verdünnten Säuren und Verdampfen der Lösung unter der Lustpumpe. 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, zersließen 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 lodtinktur (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 Coningeruch. 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 Conjin 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 Firnissglanz 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 wässerige 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 wässerigen 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 wässerigen Alkalien ist die Substanz unlöslich und sie wirken selbst beim anhaltenden Erhitzen nicht verändernd darauf. In dem Maasse 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 wässeriger salzsaurer Dämpfe mit Coniin erhalten, billdet große 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 erhäll 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.

Essigsaures Coniin trocknete unter ähnlichen Verhältnissen zu einer braunen, firnifsartigen Masse aus, die sich ehenfalls 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, daß das Senfölammoniak ebenfalls den Charakter einer Basis besitzt. Varrentrapp und Will nennes es deshalb Thiosinammin und den durch Entschwefelung daraus entstehenden Körper Sinammin.

Das Thiosinammin (Senfölammoniak) erhält man leicht, wenn Sentöl mit dem 3-4fachen Volum concentrirten wässerigen Ammoniaks zusammengestellt werden; schmeller erhält man Kristalle, wenn man in die Flüssigkeit noch Ammoniakgas bis zur Sättigung einleitet. Nach einiger Zeit erstarrt fast die ganze Flüssigkeit zu einer kristallinischen Masse, die man durch Umkristallisiren leicht farblos erhält.

Das Thiosinammin ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, auch in Aeßer 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 Außösung wird, wie die des Thiosinammins, 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 $\rm C_8 \ H_{16} \ N_4 \ S_2, Cl_2 \ H_2 + Pt \ Cl_4;$ der durch Quecksilberchlorid entstehende Niederschlag ist $\rm C_4 \ H_6 \ N_2 \ S + Cl_4 \ Hg_2.$ (Varrentrapp und Will.) Siehe auch Seite 460.

Das von Robiquet und Bussy zuerst beobachtete Sinammin erhält man am besten durch Entschwefelung des Thiosinammins 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 wässerige 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 Gefälse an; Platinchlorid und Quecksilberchlorid gehen Verbindungen damit ein. Der von Simon bei der Bereitung des Sinammins beobachtete zweite Körper ist nichts anderes als ein basisches Bleioxidsalz gewesen.

Die Entstehung des Sinammins 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 Fidtrats das Sinapolin herauskristallisirt. Der Rückstaud von der Bereitung mit Bleioxidhydrat enthält Schwefelbei und kohlensaures Bleioxid, der von der Bereitung mit Baryt enthält Schwefelbarium und kohlensauren Baryt. Löst man Senföl in starkem Barytwasser auf und erhitzt beim Abschluß

Chinin. 573

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 Ammoniakentwickelung, 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 heiß gesättigte wässerige 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 Dämpse aus und wird durch Wasser unter Abscheidung von Sinapolin zersetzt; sie bildet mit Platin- und Ouecksilberchlorid Niederschläge. Bei der Bildung des Sinapolins tritt aus dem Senföl der ganze Schwefelgehalt in der Form von Schwefelkohlenstoff aus, wähder ganze seinweiteigenat in der Form von Schweiteitoniensten aus, wanzenend 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_4 S_4 + $2H_2$ 0 = C_{14} H_{24} N_4 O_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 1/50 Schwefelsäure (oder Salzsäure) angesäuert wurde, 24-48 Stunden unter fleisigem 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, dass ein stark feuchtes klümperiges Pulver daraus wird, sie so einige Zeit liegen lassen, das Gemenge öfter durchzuarbeiten und dann erst mit der gebörigen 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 kohlensauren Natron. Man prüfe öfter, ob auf neuen Zusatz von kohlensaurem Natron Trübung entsteht, und höre nicht eher auf, zuzusetzen, bis die Flüssigkeit klar bleibt. Es wird hiezu ein bedeutender Ueberschuss erfordert. (Vergl. auch Morphiumbereitung S. 588.) Das kohlensaure Natron gewinnt man wieder durch Verdampfen der Mutterlauge, Kristallisiren und Glühen des Salzes. Hiebei 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 kohlensaurem 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 ¼ 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 wässerigem Weingeist auf, versetze die sämmtliche 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 1/20 der angewendeten China, (Henry schlägt 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 angegehen verfahren. Die Ausbeute ist hier meistens geringer, weil Chinin in der wässerigen 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 Sten Flasche 6 p. c. fester Theile am Arcometer zeigt. Die spätern Auswaschungen werden besonders gesammelt, bis sie nicht mehr sauer reagiren. dann alle mit 1/2 Theil in Wasser gelöstem salzsaurem Zinnoxidul versetzt, filtrirt und ausgelaugt, so lange die Flüssigkeit bitter schmeckt; bierauf 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 2bis 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 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 cinchoninhaltiges) Chinin als eine harzige Masse nieder, welche auf die angeführte Art gereinigt wird. Cinchonins von Chinin kann man auch den Niederschlag mit Schwefelsäure Zur Trennung des genau saturiren und kristallisiren lassen; anfangs schießt nur schwefelsaures Chinin au 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 mach 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 verdampst in gelindester 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 pünkttich arbeiten muss, sonst erhält man ein falsches Resultat. (Vergl. über Prüfung der Chinarinden auch Annalen der Pharmacie Bd. 3. S. 12. und Buftos 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 essigsaurem Bleioxid zu fällen, die durch Hydrothiensäure von Blei befreite Lösung mit einem Alkali nicderzuschlagen, und weiter wie angegeben zu verfahren. - Auf diese Art könnten vielleicht die meisten organischen Alkalien dargestellt werden.

Erklärung: Chinin ist in der China an Chinasaure (zum Theil auch an Chinaroth) gebunden, aber die Verbindung ist zum Theil leicht zer-legbar, beim Ausziehen mit Wasser bleibt leicht ein Theil basisch chinasaures Chinin (und die Verbindung desselben mit Farbstoff) zurück. Man setzt defshalb Säure zu, um ein lösliches Chininsalz zu erhalten. Alkalien zerlegen diese Verbindung und scheiden Chinin als in Wasser schwer löslich aus. Man setzt darum überschüssiges kohlensaures 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 (Chiuaroth) 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.

S. 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, Nichteiter der Elektricität, 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 Tem-peratur erfordert es gegen 400, in der Kochhitze etwa 250 Theile. Die Lösung reagirt alkalisch, concentrirte Lösungen von Alkalien fällen daraus Chinin, lodtinktur trübt sie braun, salpetersaures Quecksilberoxid und Silbersolution trüben sie weifs, Goldauflösung gelblichweifs und Platinauflösung gelblich, die violette Lösung des mineralischen Chamaleons färbt

sie schon 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.

S. 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 Chi-ninsalze 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: 2Ch, Cl2H2, 3aq. Durch Sattigen 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 anschiefst. 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 $^{1}/_{2000}$ 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

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.

Iodurasserstoffsaures Chinin, basisches. Feine, zu Warzen vereinigte Kristalle (*Pelletier*). Das neutrale Salz, $\overset{+}{\text{Ch}} + I_2 H_2$, kristallisirt in zarten gelben Blättern, es verliert bei 100° 7,35 p. c. Wasser.

Iodsaures Chinin, welches man durch Sättigen des Chinins mit wässeriger 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

Liebig organ. Chemie.

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

Schwefelsaures Chinin, basisches. Formel: 2Ch, SO, , Sag. Wird bei der Darstellung des Chinins durch Behandeln des Chinins mit Schwefelsäure erhalten. Man muss einen Ueberschufs von Schweselsäure 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 kochendheifs filtriren; beim Erkalten des Filtrats kristallisirt der gröfste 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, kristallinische 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 Mutterlaugen und Abwaschflüssigkeiten werden verdampft und auf schwefelsaures Chinin benutzt, indem man sie wiederholt, wie angeführt, reinigt oder sie hei einer neuen Arheit zusetzt. — Guilbert behandelt die China anfangs mit sehr verdünntem wässerigen Ammoniak, entzieht ihr damit die färben-den 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 1/108 Actzkali oder 1/55 kohlensaures Kali enthält, seiht durch, prefst und wascht den Rücksland 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 kohlensaurem Kalk ab, zersetzt das Filtrat mit einfach kohlensaurem 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 solf die mit kohlensaurem Kali behandelte China nur einmal mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden (auf 2 Th. China 10 Th. Wasser und 1/52 Schwefelsäure); das gefällte Chinin wird dann unmittelbar in verdünnter wässeriger Schwefelsäure aufgelöst, der Ueberschufs an Säure mit kohleusaurem Kalk entfernt, das Filtrat mit thierischer Kohle gekocht und heifs 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 kohlensauren 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

schweselsaures Chinin erhalten: Diese kochen Königschina mit schweselsäurehaltigem 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 Hydroerscheint; das klare Filtrat befreit man durch Schwefelsaure oder Hydrothionsäure von Blei, filtrirt, setzt Kalkmilch nur wenig im Ueberschufs 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 chinasauren Kalk und kann auf Chinasaure benutzt werden. (Magaz. für Pharmac. Bd. 19. S. 155. — Ueber Winckler's Vorwerden. schlag, die Chinaalkalien und deren Salze ohne Anwendung von Alkohol zu bereiten, siehe ebendaselbst S. 258.) — Die letzten Kristallisationen enthalten auch schwefelsaures Cinchonin, welches, als viel leichter in Wasser löslich, erst zuletzt kristallisirt, und die gefärbte unkristallisirbare Mutterlauge enthält sogenanntes Chinoidin (S. 585). - Das basisch schwefelsaure Chinin bildet sehr feine, weisse, seidenglänzende, etwas biegsame Nadeln und zarte Blättehen, 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 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 heifsem, 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 anschiest, die rectanguläre Säulen sind (Geiger erhielt es in langen, weisen, 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.

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, — hristallisirt 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 Ed. V. S. 206.)

Kleesaures Chinin, basisches. Formel: 2Ch, 0, 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 eitronensauren Natron zu erhalten, — kristallisirt in Nadeln von bitterm Geschmack, ist schwerlöglich in Wasser. — Wird in Italien als Arzneimittel gebraucht. (Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 208.)

Chinasaures Chinin, welches nach Henry und Plisson außer 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 Sfachen 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 verdampst das Filtrat zur Syrupsdicke, wo nach einigen Tagen das Salz anschiefst. 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.

Essigsaures Chinin kristallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Ist schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem 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, Boraxsaure, Zucker, Mannastoff, Talgsaure und Cinchonin verfälscht angetroffen. Die vier ersten geben sich beim Erhitzen zu erkenuen, 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. Cinchoninhaltiges 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 Chinir, 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 grave 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 überschässigem kohlensauren Natron, so lange ein Niederschlag entsteht, oder versetzt ihn mit überschüssiger Kalkmilch und behandelt den durch Pressen und Waschen gereinigten Niederschlag mit starkem (90procentigem) Alkehol kochend, so lange dieser etwas aufnimmt, filtrirt heifs, wo beim Erkalten ein Theil Cinchonin herauskristallisirt, zicht etwa ²/₃ Weingeist ab und läst 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 Thierkehle, und filtrirt heiße. Beim Erkalten kristallisirt reines Cinchonin heraus, und durch Verdampfen erhält man den Rest. Die gefärbte Mutterlauge, so wie die Abwaschslüssigkeiten sättige man mit Schwefelsäure, entfärbe sie mit Thierkohle und concentrire die Lösung, wo beim Erkalten etwas schwe-felsaures Chinin anschiefst; 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 läfst 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 Verhältnis (nämlich zu 1 Theil China 5 Theile Wasser mit 1/100 Schwefelsäure und $^2/_{500}$ 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 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 Chinaroth u. s. w. zurückbleibt, und wie oben angegeben mit Kalk, Alkohol u. s. w. verfahren. (Aehnlich versahren sie auch beim Ausziehen des Chinins.) Zur Reinigung des Cinchonins (und Chinins) versetzt Hermann den sauren bis auf 1,1091 verdampften Auszug mit Zinnsolution, 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 Ueberschufs 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 verfahre mit China, Schwefelsäure und Wasser wie angegeben; löse in dem klaren Auszug ½ der angewendeten China Alaun, versetze denselben mit 1/4 so viel als China genommen wurde, einfach kohlensaurem 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 zweckmäsiger seyn, und die vortheilhasteste ist doch wohl die zuerst angegebene Methode. - Auch aus ausgekochter Schwefelsäure zugesetzt wurde, in der Realschen Presse ausgezogen wird, so lange das Durchlaufende bitter schmeckt. Oder wenn dieselbe wird verwende der Salzsäure zugesetzt wurde, in der Realschen Presse ausgezogen wird, so lange das Durchlaufende bitter schmeckt. Oder wenn dieselbe wird, werden dieselbe wird, so lange das Durchlaufende bitter schmeckt. mit schwach mit Schwefelsäure oder Salzsäure vermischtem 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 mufs. 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 anschnlichen, wasserhell durchsichtigen, glänzenden, vierseitigen Prismen, oder feinen weißen Nadeln, von stark lichtbrechender Kraft; ist geruchlos, fast geschmacklos, erst später entwickelt sich ein schwacher bitterer Chinageschmack (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 Benzoesäure 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 wässeriger 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 Leichtickeit heraus (Unterschied von Chinin). Das mit färhenden Theilen und Chinin vermengte Cinchonin ist auch in wässerigem 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 wässerigen Lösung braune Trübung, Quecksilber- und Silber-Solution fällen sie nicht, Goldausig und Platinaussösung fällen sie gelb, die violette Lösung vom mineralischen Chamäleon färbt sie grün, Dussos; anorganische Alkalien und Gallustinktur fällen sie reichlich weiß.

— Daher darf kein Cinchoninsalz mit diesen Substanzen gegeben werden.

Salzsaures Cinchonin, basisches. Formet: 2ci, Cl, H₂. Kristallisirt in ansehnlichen, durchsichtigen, seidenglänzenden, plattgedrückten, geschoben vierseitigen Säulen mit 3—4 Flächen zugeschäft, oder in ästig auseinanderlaufenden weißen, glänzenden Nadeln. Ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Sublimatlösung fällt die wässerige Lösung stark in weißen käsigen Flocken, als ein Doppelsalz. Platinchlorid giebt mit salzsaurem Cinchonin ein gelbes kristallinisches Doppelsalz, welches nach Duftos 27,3 p. c. Platin enthält.

lodwasserstoffsaures Cinchonin, basisches. Formel: 261, I. H., 2aq (Regnautt). 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: 2t, I, 0, H, 0. Bildet sehr feine, büschelförmig-vereinigte, weiße, asbestglänzende Prismen. Verhält sich sonst wie iodsaures Chinin.

Schwefelsaures Cinchonin, basisches. Formel: 2Ci, 80;, 3aq (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 Ueberschuss 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 grane oder braune China, jedoch stärker. Schmiltzt 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 6½ Theile von 0,85 spec. Gewicht und 11½ 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 verwittert 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 2Ci, N2O,, Saq (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 Häufehen 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.

Essigsaures 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 gefürbte Salze liefert, die durch Thierkohle nicht entfärbt werden konnten. Auch Bucholz, Sohn, bemerkte alkalische Eigenschaften an der braunen harzähnlichen Substanz aus brauner China (Trommsdorffs p. 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 Ueberschufs, Di-geriren, 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 Fällen 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 Chinoidins (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 Aetzkalilauge zu, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, koche 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 1/30 der verwendeten Kreide mehr hinzu, versetze sie mit aus Eisenvitriol

mittelst Aetzkali frischgefälltem Eisenoxidul, etwa 1/2 Unze in Breiform auf 1 Pfund China, lasse ablagern und filtrire; versetze das Filtrat mit geschlagenem Eiweifs aus 30-40 Eiern, erhitze zum Sieden und filtrire nach dem Erkalten. Ist die Flüssigkeit nicht klar, so muß sie nochmals mit etwas Eiweiß aufgekocht 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, gielst 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 vach einiger Zeit kalt, verdunnt 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, unkristallisirbare Mutterlauge. Diese wird eutweder 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; verbreunt, 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 wässerige Lösung des Chinins. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, Aether trübt die alkoholische Lösung weißlich und scheidet schwarzbranne 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 unkristallisirbare 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 Cinchonius. 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 glanzende Ansehen, der starke und rein bittere Geschmack, die Luftbeständigkeit, vollkommenes Verbrennen ehne Rückstand beim Erhitzen, die Unlöslichkeit in kaltein Wasser, leichte und vollständige Löslichkeit 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 hinterläfst, 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. -Eigenschaften des Aricips 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). dass 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. 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 Arsein dunkelgrün (reines Chinin und Cinchonin verbinden sich damit ohne Färbung), auch wenig verdünnte Salpetersäure färbt es noch grun, sehr verdunnte 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, ohge Kristalle; die concentrirte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weifslichen 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 schweselsaure Aricin kann mit schweselsaurem Chinin verwechselt werden. Die eigenthümliche Reaction der Salpetersäure auf ersteres 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 Acther 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 läst sich zum Theil unverändert in seinen Nadeln sublimirt erhalten. Das

schwefelsaure Salz kristallisirt in fächerförmig-gruppirten Prismen, welche 4 p. c. Säure und 96 p. c. Basis enthalten. Das essigsaure 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 beraunte 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 kannte 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).

S. 224. Man erhält das Morphin auf sehr verschiedene Weise aus dem Opium. Die einsachste Art ist, das Opium zunächst mit reinem kalten Wasser zu behandeln. Nach Merck wird in kleine Stücke geschnittenes Opium wiederholt (4mal) mit kaltem Wasser ausgezogen, bis es erschöpft ist. Sämmt-liche Auszüge verdampft man in gelinder Wärme bis zur starken Syrupdicke, versetzt die Flüssigkeit noch warm mit einem bedeutenden Ueberschufs von gepulvertem kohlensauren Natron, so lange noch Ammoniakentwickelung erfolgt, und läst 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 dass 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 Ueberschuss zu vermeiden ist), löst den gewaschenen Niederschlag in heißem 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 giefst diese in einen Kalkbrei, der an Kalk ungefähr ein 1/4 - 16 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 Ueberschuss löst. Die Farbstofle werden zum größten Theil, das Narcotin vollständig durch den Kalk gefällt. Man giefst 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 iedes 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 *Merck* etwa ½ Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen gewöhnlichem Branntwein auskochen. filtriren und den Rückstand noch einmal mit 4 Unzen Branntwein auskochen, sämmtliche filtrirte Auszüge, denen man 2 Drachmen kohlensaures 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 1/2 Unze destillirtem Essig und eben so viel Wasser auflösen, durch das nämliche Filter filtriren und nochmals mit 1/2 Unze von derselben sauren Mischung nachwaschen, dann das Filtrat in einem Cylinderglas mit Ammoniak in geringem Ueberschuss 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. - Duftos zieht Opium mit kaltem Wasser vollständig aus, versetzt den Auszug mit 1/8 gepulvertem doppelt kohlensauren 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 % des augewendeten 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 Ueberschuss 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 verfährt wie vorher; oder man löst das mit Wasser und Weingeist gewaschene Morphin in absolutem Alkohol (auch 90- bis 96 procentiger ist hinreichend stark), kocht und filtrirt heiß; das Filtrat überläfst 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 Sfachen Gewicht Schwefelätherweingeist kalt, um Narcotin und färbende Theile zu entfernen, wäscht das Ungelöste mit wenig kaltem Welngeist, löst es in 36 Theilen kochendem von 0,823 spec. Gew., filtrirt und lässt erkalten. - Wittstock zieht Opium wiederholt mit salzsäure-haltigem Wasser aus, setzt zu dem Auszug Zinnsolution, um färbende Theile zu entfernen, sehlägt 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 (Schubart's Lehrbuch der theoretischen Chemie, 3te Auslage). 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 1,1155 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 verwändelten 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 Opium-Rückstand enthalten ist. Das salzsaure Morphin wird nun mit Alkalien zerlegt und durch Lösen in Alkohol und Kristallisiren gereinigt. - Die neueste preufs. Pharmacopoe lässt nach Wittstock's späterem Versahren 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 reinig in. 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, läfst 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 Morphistoraus, welches durch Pressen zwischen Leinwand von dem flüssigen saltsauren Narcotin getrennt, wieder in hinreichend heifsem Wasser gelöst man in hinreichend Alkohol in der Hitze, und läst 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, denen man vorsichtig so viel gröblich gepulverten Marmor zusetzt, bis alle Säure neutralisirt ist, bis zur Syrupdicke, versetzt die Flüssigkeit jetzt mit einem Ueberschufs von rei-nem eisenfreien salzsauren Kalk und kocht das Gemische einige Minuten, gielst es dann in ein weites Gefäls und verdünnt es nach dem Erkalten mit Wasser, wo sich sehr viel harzähnliche Flocken abscheiden (man mufs genau die rechte Menge Wasser treffen, dass 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 abscheiden. Ist dieses nicht der Fall, so muß noch salzsaurer Kalk zugesetzt werden. Man lässt nun erkalten, wo salzsaures Morphin auschiefst. Man preist 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, läfst kristallisiren und prefst 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 daß ein saures Salz ge-bildet wird. Man presst die Kristalle in 6 Unzen schweren Parthieen zwischen Baumwollenlappen scharf aus, trocknet sie in einer Trockenkammer bei 38° C. und schabt die äufsere 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 wasserigem oder saurehaltigem Weingeist extrahiren und mit Ammoniak fällen. Guillermond 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 Essigsaure, setzt dann Alkohol zu, und verfährt übrigens ähnlich wie Guillermond. — Duftos behandelte früher Opium wiederholt mit absolutem Alkohol, der 1/96 Schwefelsäure enthält, destillirt den Weingeist ab, zieht den Rückstand mit Wasser aus, behandelt

das Filtrat mit Thierkohle, zersetzt es mit überschissiger Kalkmilch, zieht den gewaschenen Niederschlag mit heißem Alkohol aus, versetzt das etwas verdampfte Filtrat mit Wasser, um Narcotin zu fällen, sei reinigt das Morphin durch Kristallisation. Aus dem Opiumrückstand läfst schaften Molphin gewinnen. Diese Meth. sind noch weniger zu empfehlen. Aber um aus inländischen Mohnko Morphin zu erhalten, zieht man sie, von den Samen gereinigt, zwer-mäßig 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't Angabe selbst aus den reifen Mohnköpfen eine die Arbeit lohnende Menge Morphin erhält. Auf etwaigen Narcotingehalt 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.

S. 225. Die Eigenschaften des Morphins sind: Es kristallisirt in weißen, glänzenden, durchsichtigen, rectangulären Säulen, die entweder gerade oder schief abgestumpft, auch mit 2 Flächen zugeschärft sind, zum Theil schiefst es auch in kubischen (? - wahrscheinlich kurzen rectangulären) Säulen und, nach Merck, in Octaedern an. Es ist geruchlos; hat (nach Geiger's Beobachtungen) im feinzertheilten Zustande einen starken und anhaltend bittern 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; wässerige Iodsäure oder ein Gemische von iodsaurem Alkali mit verdünnter Schwefelsäure fürbt es rothbraun, wie Kermes, unter Entwickelung von Iodämpfen, bei 7000facher Verdünnung ist noch gelbe Färbung wahrzunehmen; Eisenchlorid fürbt 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 Läsung et detwa 1/1000 Morphin. Iodsäure färbt sie gelb, Goldauflösung Silbersolution in Kurzem schwarzgrau, die violette Lösung des minklischen Chamäleons färbt sie schön grün; Duftos. In kaltem Weingeist ist es auch nur sehr schwer löslich, von kochendem Söprocentigem erfordert es nach Bucholz 24 Theile. Von 96-procentigem 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 muß schön weiß 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 aufösen. Durch Eisenchlorid muß es, so wie die weingeistige Lösung, blau gefärbt werden. Mit Essigsäure muß es ein in Wasser leichtlösliches und mit Salzsäure ein etwas schwerlösliches, leicht kristallisirbafes bitteres Salz liefern; Aetzammoniak muß die Lösung in Essigsäure stark fällen, Gallustinktur wenig oder nicht. An der Luft entzündet muß 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.

S. 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 (schlafmachend) und in wenig bedeutenden Quantitäten giftig, selbst tödtlich! Werden durch Eisenchlorid blau gefärbt und durch Salpetersäure geröthet, ihre Lösungen werden durch lodsäure stark in kermesartigen Flocken gefällt, unter Entwickelung 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 weiß; wässerige Gallustinktur fällt nur die concentrirte Lösung schwach in graulichweißen Flocken

(von Codein herrübrend?), nicht die verdünnte. Anorganische Alkalien zerlegen sie und scheiden Morphin als ein weißes Pulver oder in Kristallen aus der Lösung. In der Hitzeden 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: M, Cl₂ H₂, 6aq. Concentrirte Salzsaure 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: M, SO,, 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 schwefetsaures Morphin.

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

Kohlensaures Morphin soll in rectangulären Säulen mit 4 Flächen zugeschärst 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 biernach ein saures Salz. Verliert in gelinder Wärme die Säure. Ist sehr problematisch. — Die Existenz sester kohlensaurer organischer Alkalien ist überhaupt höchst zweiselhast.

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-

Codein. 595

dunsten aus der sauren Lösung in zarten, büschelförmig vereinten Prismen; beim raschen Verdampfen bleibt es als eine farblosdurchsichtige 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 Narcetin verunreinigt, 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, kristallisirt nicht, ist lercht löslich in Wasser und Weingeist, färbt Eisenoxidsalze roth. Daher diese ein Prüfungsmittel auf Opium sind.

Codein (Codeinum).

Dieses organische Alkali entdeckte 1892 Robiquet. — Es findet sich ebenfalls im Opium.

C. 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 anschiefst. Dieses prefst 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, kristallisirt hinterläßt. - Nach Merck erhält man das Codein, indem der durch kohlensaures 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 Afachen 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 kristallisirt das Codein in sehr regelmäßigen, farblosen, durchsichtigen Octaedern, 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 bittern 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 ölartige 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.)

Thehain.

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 auschiefst. Es schmeckt scharf und kornigen oder nadelformigen kristalien auschießt. Es schmeckt scharf und metallisch, reagirt stark alkalisch. Durch Reiben wird es stark negativelektrisch. 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. Concentritte Säuren zerstören es, indem sie es verharzen. Von Schwefelsäure, die Salpetersäure enthält, wird es blutroth, nicht von Salpetersäure allein, durch Eisenseitselse nicht bleu. Mit verdünnten Säuren neutralisitt, kilde es keinen siehe keine keinen siehe keinen siehe hen. Mit verdünnten Säuren neutralisitt, kilde es keinen siehe keinen siehe hen. senoxidsalze nicht blau. Mit verdünnten Säuren neutralisirt, bildet es kristallisirende Salze, aus denen es durch Alkali gefällt wird. Das kristallisirte Thebaïn 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 zurückläfst, 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 WasNarcein.

597

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 Ueberschufs, 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 kohlensaurem Ammoniak versetzt, um den überschüssigen Baryt zu fällen. dann das Filtrat bis zur Syrupdicke verdampft, wo nach einigen Tagen uureines 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 läfst. - 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 zer-stören 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 bygroscopische Substauzen, 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 hiebei zerstört; beim Erhitzen der Lösung entwickelt sich salpetrige Säure und es bildet sich Kleesäure und wahrscheinlich Pierinsalpetersäure. Vegetabilische Säuren bewirken diese Färbungen nicht, außer bei Gegenwart einer starken Mineralsäure, denn Weinsteinsäure 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 wird es gelöst ohne sie zu neutralisiren; versucht man durch Abdampfen kristallisirte Salze zu erhalten, so setzt sich unverändertes Narcein ab.

Narcotin.

Synonyme: Opian, Desrosnesches Salz.

Desrosne stellte es 1803 zuerst dar; Sertürner hielt es lange für ein basisches Morphinsalz. 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 Alkohel, dem man etwas Thierkohle zusetzt, weifs 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 Pulyer 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 Soprocentigen 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 wässerigen 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 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 reagiren 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 Syrupscousistenz 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 essigsaure Salz kann durch Abdampfen unter der Luftpumpe kristallisirt erhalten werden. Die Kristalle bestehen nach Wittstock aus reinem Narcotin. Basisch essigsaures Kali fällt das Narcotin aus der essigsauren 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 Essigsaure 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.

Chelidonin. Von Godefroy zuerst aufgefunden, später von Polex, 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, aufa Neue in verdünnter Schwefelsäure löst, durch concentrirte Salzsäure fällt, mit Ammoniak digerirt, in Schwefelsäure löst, durch Ammoniak fällt und in Allohol löst, woraus das Chelidonin in farblosen Täfelchen kristallisirt. Oder man löst den Niederschlag in Essigsäure, aus der das Chelidonin beim Verdunsten in ausgebildeten Kristallen rein erhalten wird. Das Pulver färbt stark ab:

Es ist farblos und olne Geruch, von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; Gallustinktur und Alkalien schlagen es aus seinen wässerigen Salzlösungen flockig nieder. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit körnig-kristallinisch. Es schmilzt bei 130° zu einer ölartigen Flüssigkeit ohne zersetzt zu werden; bei stärkerer Hitze wird es brann und brenut mit leuchtender, rußender 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, reagiren sauer, sind meist löslich in Wasser, beim Verdunsten seiner Verbindungen mit schwachen flüchtigen Säuren kristallisirt reines Chelidonin, auch Thierkohle entzieht es seinen Salzlösungen. Seine Zusammensetzung siehe Seite 563.

Schwefelsaures Chelidonin. Durch Lösen von Chelidonin in verdünnter Schwefelsaure, 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 Chetidonin 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 essigsaure Salz läfst sich darstellen durch Fällung des schwefelsauren mit essigsaurem 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 unreisen Samen des Schällkrautes enthalten, auch in der Wurzel von Glaucium 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 Verdampsen eine grünliche klebrige Masse, die man in möglichst wenig wässeriger Salzsäure löst, wobei eine harzartige Materie zurückbleibt. Die tiefrothe Lösung wird zur Trockne verdampft und mit Aether extrahirt, der salzsaures Chelerythrin zurückläst. 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 terpentinartig 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 zerreib-liches, heftig Niesen erregendes Pulver darstellt. So lange es durch Ammoniak 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 sauer. Das essigsaure 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 Alkoholgelöst. (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 zerstofsen, 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 Glaubersalz gesättigt und durch Ammoniak gefällt. 50 Pfund frisches Kraut gaben nur 41/2 Scrupel dieses Niederschlags, der harzartig ist und sich in lange, seidenglänzende, bald brüchig werdende Fäden ziehen lässt. Er wird mit Aether ausgezogen, der beim völligen Verdunsten eine weiße terpentinartige, 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 weifs das Glaucin zurückläst. 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 harzähnlich zusammenballt. Schon unter dem Siedepunkt des Wassers schmilzt es wie Oel, hat einen bittern, scharfen Geschmack. In heifsem 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 schmutzigrothe Lösung, die beim freiwilligen Verdunsten das Salz kristallisirt hinterläfst; 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 dass sich schweslige Säure entwickelt ist alles Glaucin bei lange genug fortgesetztem Erwärmen verwandelt. In verschlossenen Glasröhren behält die Flüssigkeit ihre Farbe, beim Verdungen 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 Salpeter-säure stärker zersetzend; die Phosphorsäure läßt sich damit leichter ohne Zersetzung verbinden und die Verbindung ist leicht kristallisirbar.

Glaucopicrin.

Von Probst in der Wurzel von Glaucium luteum aufgefunden. Die mit Ammoniak gefällten essigsauren 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 eutfernt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand im Wasserbade eingentrocknet, mit Aether erschöpft, die ätherischen Lösungen verdampft, mit ganz wenig Aether abgewaschen, wo reines Glaucopierin zurückbleibt, welches durch Lösen in heißem Wasser und freiwilliges Verdunsten in weißen durchsichtigen Kristallbättchen 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 niedergerissen, besitzt einen bitteren Geschmack, neutralisirt die Säuren vollkommen und bildet damit weiße, sehr bitter, ekelerregend-schmeckende Salze.

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

Das schwefetsaure und phosphorsaure Satz werden erhalten durch Lösung von Glaucopicrin 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 Glaucopicrin in eine dunkel grasgrüne, zähe, Cautschouc ähnliche Masse ohne Entwickelung von schweßiger 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 zerguetscht und mit Weingeist. der mit etwa 1/50 Schwefelsäure angesäuert wurde, heiß extrahirt, gepresst, filtrirt, das Filtrat unter fleissigem Umrühren mit gepulvertem Aetzkalk im Ueberschufs versetzt, so dass 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 1/4 abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit etwas Wasser und verdampft ihn in gelindester 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 Ueberschuss 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 gelindester Wärme ab und verdunstet den Rückstand zuletzt unter der Luftpumpe, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Ist er noch gefärbt, so muss er nochmals wie angeführt behandelt werden. Oder man bindet ihn an eine verdunnte 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 ausgeprefst, aufgekocht und filtrirt wird; das Filtrat versetzt man mit Kalk, filtrirt wieder, versetzt das Filtrat mit viel überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron, erschöpft den Auszug mit Aether und verfährt wie vorher. Oder man löst Bilsenkrautextract in Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Kalk u. s. w. und verfährt wie vorher. Trockenes Kraut zieht man mit säurehaltendem Wasser oder Weingeist aus, behandelt den Auszug mit Kalk u. s. w. und verfährt 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 Conlin 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 zweckmäßig, bei dieser Entfärbung Weingeist oder Aetherweingeist zuzusetzen, welche die zerstörende Einwirkung derselben auf Hyoscyamin vermindern.

S. 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, tau-meln, 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 Umherwersen 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 fliefst 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 Entwickelung 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 Luftausschluß s. o.). An der Lust erhitzt verbrennt es mit heller rußender Flamme. Besonders wirken fixe Alkalien in der Wärme zerlegend daraus. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien wird es braun, es entwickelt sich Ammoniak und der Rückstand nimmt eine dunkle harzahnliche Beschaffenheit an, und bei anhaltender Einwirkung wässeriger Alkalien vertiert 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, Goldaussiosung bewirkt auch starke weißen Fallung, Platinaussiosung fällt sie nicht. Concentrirte Salpetersäure löst Hyoscyamin ohne Färbung aus. 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 gelindester 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 kohlensauren Kali nieder, welches sich in fester

Form als Flocken ausscheidet. Diese prefst 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 wässeriger 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 wässerigen Salzlösung das Daturin mit überschüssiger concentrirter kohlensaurer 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.

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

S. 234. Die Eigenschaften des Daturins sind: Es kristallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung in ausgezeichneten, farblosen, stark glänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen. Beim Fällen aus seiner sauren wässerigen 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 (1/8 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 läst 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 verbreunt es mit sehr heller rußender Flamme. Wässerige 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 trüht 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 firnifsartige Masse, ohne Kristallisation; erst später bilden sich an der Luft Kristalle. Iodtinktur bewirkt in der wässerigen Lö-sung kermesartige Verdickung, Gallustinktur fällt sie in weißen Flocken, auch Goldauflösung fällt sie stark weißlich, 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, 4 Theil bedarf noch nicht 3 Theile; beim Verdampfen der Lösung bleibt es als ein glasartigdurchsichtiges 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 wässerige Lösung verhält sich gegen die angezeigten Reagentien wie die wässerige Lösung des Daturins; anorganische Alkalien scheiden aus der wässerigen 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 weiß, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 150°, verbrennt mit stark rußsender 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 mäßiger

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

Man erhält das Atropin am einfachsten aus der S. 236. 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 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 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 gelindester Wärme fort, bis etwa 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 kohlensaurem 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 kohlensaurer 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 Atropia 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 Abwaschslüssigkeiten 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 1/2 mit Wasser zu Milch abgeriebenem Kalkhydrat, und läst 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 geistigätherische 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 Gefäsen in gelindester Wärme; der aufs Neue filtrirte Rückstand wird nun noch weiter wie oben verdampft, vorsichtig mit kohlensaurem Kali bis zur Neutralität versetzt, filtrirt und das Atropin durch überschüssig zugesetztes kohlensaures 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 Warme muß so viel wie möglich vermieden werden, weil sonst ein großer Theil Atropin zerleat 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 zersetzt wird, auch scheiden sich mit dem niederfalleuden Gyps noch färbende Theile aus. Die gelindeste Wärme muß beim Verdampfen darum ange-wendet werden, weil selbst die Lösungen der Atropinsalze, besonders im unreinen Zustande, leicht eine Veränderung erleiden (s. u.). Der Zusatz von wenig kohlensaurem 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 kohlensaurem Kali ist nöthig, um alles Atropin so schnell als möglich fest auszuscheiden (ähnlich wirken auch andere leichtlosliche Salze, wie Kochsalz und Glaubersalz), denn bei längerer Berührung desselben mit wässeriger 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 längerm 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 kristallisirtes Atropin, und muss es schnell an Säuren binden oder mit Aether ausziehen.

S. 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 wässerig-geistigen Lösung erhält man es zum Theil in sehr zarten, weißen, sehr locker zusammengehäuften Nadeln, dem schwefelsauren Chinin (S. 220) sehr ähnlich. Beim langsamen Verdunsten der geistigen Lösung bildet es öfter eine farblosdurchsichtige, 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 Pu-pille! und übertrifft hieria Hyoscyamin und wohl auch Daturin (?), denn 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 zerlechar (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. Selhst 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 schweslige Säure. Wässerige sixe Alkalien entwickeln besonders in der Wärme Ammeniak, 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 dass beim Erkalten etwas herauskristallisirt, aber beim anhaltenden Kochen lösen 30 Theile Wasser 1 Theil Atropin, beim Erkalten schiesst 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 Verhältnis mit Wasser vermischen läst! Aus der concentrirten Lösung fällen aber kohlensaure Alkalien im Ueberschuss theils öliges, theils festes kristallisirbares Atropin. Actzammoniak und wässerige kohlensaure 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 wässeriger Atropinlösung kermesartige Färbung und Verdunkelung, Gallustinktur fällt sie so stark, dass ein fast festes weissliches Coagulum entsteht, Goldauflösung fällt sie ebenfalls stark weißlich, Platinauflösung fällt sie nicht. - In Weingeist ist es sehr leichtlöslich, 1 Theil bedarf bei gewöhnlicher Temperatur nur 11/2 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-1/65), in der Kochhitze ungefähr 6 Theile; in verschlossenen Gefäsen erstarrt die concentrirte Lösung beim Erkalten zu einem wasserhellen gelatinösen Aetherat; an der Luft verdampft hinterläst 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 theil-weise Veränderung desselben hindeutet.

6. 238. Mit Säuren verbindet sich Atropin zu meistens kristallisirbaren neutralen Atropinsalzen, welche man durch unmittelbares Sättigen der verdännten Säuren mit Atropin erhält. Sie zeichnen sich sämmtlich durch den widerlich bittern 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 gelindester Wärme vorzunehmen ist, sonst erleidet man beträchtlichen Verlust!). Iodtinktur verdickt die wässerige Lösung der Atropinsalze mit Kermesfarbe, Goldauflösung bewirkt einen eitronengelben 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 wässeriger 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 Ueberschufs und allzulange Berührung mit derselben wohl zu vermeiden ist! (s. Bereitung S. 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 farblosdurchsichtigen Masse aus, die an der Luft feucht und klebrig wird.

Essigsaures 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 außer 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 vorräthig 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 Bittersüfs (?) (Solanum Dulcamara), wollkrautblätterigem Nachtschatten (Solanum verbascifolium) und wohl noch andern Solanumarten.

S. 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, so-dann in siedendem Weingeist gelöst, wo nach dem Erkalten das Solanin kristallisirt. Es geschieht zuweilen, dass der Weingeist. womit man den roben Solaninniederschlag ausgekocht hat, nach dem Erkalten keine Kristalle liefert, sondern zu einer Galterte erstarrt, die zu einer hornartigen Masse austrocknet; in diesem Fall beruht diess 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 essigsaurem 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 unreisen Früchten der Kartoffelpflanze erhält man es wohl auf dieselbe Art, oder es wird wie Atropin erhalten (?). - Desfosses erhielt es aus dem Sast 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 wässerige Filtrat mit Magnesia, zogen den ge-

waschenen Niederschlag mit Weingeist aus, entfärbten den Auszug mit Thierkohle und verdampsten das Filtrat. - Henry zieht die gepulverten Bittersüßsstengel mit Weingeist von 0,865 spec. Gew., der mit 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 wascht, 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 bestehendnn Masse (Reuling). Nach Otto's Methode erhält man ein weißes perlmutterglänzendes Pulver. (Payen und Chevallier wollen es in kleinen rectangulären Säulchen erhalten haben?) Das aus Bittersüss (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 Bittersüß erhaltene hat zugleich den reizenden Nachgeschmack von Bittersüs; 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, weiß 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 bereitete Solanin ohne Färbung auf, das Henry'sche färbt sie grünlich, dann gelb und zuletzt blas rosenroth; concentrirre 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 bereitete 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 Bittersüfs 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 gistigen Solanumarten aus.

Veratrin (Veratrium).

Synonyme: Sabadillin.

Meissner entdeckte dieses Alkali 1818; Pelletier und Caventou erhielten dasselbe 1819 ebenfalls. — Es findet sich in den Sabadillsamen (von Veratrum officinate Schlecht.) und den übrigen Veratrumarten.

S. 241. Man bereitet das Veratrin aus den von den Hülsen befreiten und gepulverten Sabadillsamen nach Henry ganz auf gleiche Weise wie das Solanin aus Bittersüß (S. 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 Weingerst leicht lösliche, in Acther unlösliche Masse oder braune Flocken zurück), und destillirt den Aether ab, oder giefst die Lösung auf Wasser und überläfst 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 Essigsaure 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.)

S. 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 (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 hochroth, 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

[&]quot;Merck erhielt aus einer alkoholischen bedeckten Lösung des nach seiner Methode dargestellten Veratrins 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, glasglänzend, 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 (Conerbe). 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 abgeschieden, 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, wohei 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 Resinigomme, 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 C20 H28 N2 O6, wonach es von dem geschmolzenen Sabadillin nur durch den Gehalt von 1 At. Wasser 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 daß jedoch letztere davon neutralisirt werden. Nach einer Aualyse sind die Elemente in folgendem Verhältniß darin enthalten: C_{14} is N_{03} . — E. Simon behauptet, daß Couerbe's Sabadillin nichts anderes als eine Doppelverbindung von Harz und Natron mit Harz-Veratrin sey. Ammoniak reines Veratrin fällen.

Colchicin (Colchicium).

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 Zeitloso (Colchicum autumnale) und wohl in allen übrigen Colchicumarten.

Zusammensetzung und Atomgewicht unbekannt.

S. 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 kohlensauren 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 gelindester 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 läßt es sich nicht so leicht ohne bedeutenden Verlust durch bloßes Fällen wie Veratrin rein darstellen, und muß darum auf angeführte Art gereinigt werden.

\$. 244. Die Eigenschaften des Colchicins sind: Es kristallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung in farblosen Prismen und Nadeln. Beim Verdampfen seiner geistigen oder ätherischen Lösung bleibt es zum Theil als eine durchsichtige firnisartige 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! (1/16 Gran war hinreichend, eine junge Katze unter kolikartigen krampfhaften 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 fürbt es dunkel violett oder blau, die Farbe geht schnell in Olivengrun 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, obgleich 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 Was ser und Weingeist; die wässerige Lösung verhält sich gegen Iodtinktur und Gallustinktur wie die wässerige 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 Veratrinsalzen).

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 Hvoscyamin 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 gelindester Wärme, Hinstellen in die Kälte, wieder Filtriren und Zerlegen des klaren Filtrats mit kohlensaurem 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 wässerige 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-wässerigen 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! 1/50 Gran ist hinreichend, einen Sperling in einigen Minuten zu tödten, und 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 weifsliche 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 wässerige Lösung verhält sich gegen die genannten Reagentien wie die wässerige 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 unsiehern Präparaten von Aconitum Napellus vorgezogen zu werden, besonders wenn man die rein narkotische Wirkung der Pflanze haben will.

Delphinin (Delphininum).

1819 von Brandes, Lassaigne 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 Entwickelung von Salzsäure, wobei nur der Wasserstoffgehalt sich ändert, die relativen Mengen von Kohlenstoff und Stickstoff aber unverändert bleiben. Die braune 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 schweselsaure und essigsaure Verbindung trocknen zu gummiähnlichen Körpern ein, die salpetersaure und salzsaure geben zersiessliche Salzmassen, das oxalsaure Salz bildet weise Blättehen.

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 Verhältnifs C₁₆ H₂₅ N O₂ entspricht. Berzetins hält es für wahrscheinlich, daß es nur mit einer fremden Materie verunreinigtes Delphinin sey.

In den übrigen Ranunculaceen, welche neben Schärfe auch noch narkotisch 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 zerstofsenen 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 Lutt 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 abgeschieden; 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 essigsaurem Bleioxid versetzen, um die färbenden Theile zu entfernen, das Filtrat mit Hydrothionsäure behandeln, aufs Neue filtrien, 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 concentriren 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 1/16 dieses wirkt brechenerregend, 2-4 Gran giftig.

In Frankreich wird unter dem Namen Emétine colorée ein unreines, leicht zersliefsliches, 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 Filtats mit Aetzkali, Behandeln des Niederschlags mit Schwefelsäure, Zerlegen der schwefelsauren Aufösung mit Ammoniak, Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol und freiwilliges Verdunsten des von dem anfangs niedergefallenen Pulver getrennten Auszugs einen gelblichweißen, unkristallisirbaren, firnifsartigen Rückstand, der zerrieben ein weißes Pulver gab, welches in Säuren leicht auflöslich war, mit Schwefelsäure eine theils gummiartige, auf der Oberfäche 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, dafs 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, füllt die Lösung mit Bleioxid, trocknet den Niederschlag und zieht ihn mit Alkohol aus, der beim Verdunsten das Violin als blafsgelbes Pulver hinterläfst. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Oelen, schmeckt scharf, ist schmelzbar, nicht flüchtig, reagirt alkalisch, bildet mit den Säuren nicht dentlich ausgesprochene Salze. Die schwefelsaure Lösung wird durch Gallussäure gefällt. Es wirkt brechenerregend.

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 Schlangenholz (Strychnos colubrina), dem Upasgift (von Strychnos tieutė; Cortex angusturae falsae).

S. 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 läst den Rückstand erkalten; entfernt die Flüssigkeit vom gebildeten Niederschlag, wäscht diesen mit kallem 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 heifsem 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 sämmtlichen Auszügen abdestillirt und das rückständige Flüssige bis auf 11/2 Theile der angewendeten Krähenaugen verdampft, dann, so lange ein Niederschlag entsteht, mit essigsaurem Bleioxid versetzt, filtrirt, das Filtrat zur Hälfte verdampft, mit 1/48 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 auslöst und bei gelinder Wärme verdampst, wo zuerst salpetersaures Strychnin anschiefst, welches wie angeführt durch Ammoniak oder Magnesia zerlegt, in Alkohol gelöst und kristallisirt wird. — Duftos zieht die geraspelten Krähenaugen mit Weingeist von 0,88 spec. Gew., dem 1/056 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 dass 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 durchlausen, bis dieses nur noch mäßig 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 Fliefspapier und Pressen die Feuchtigkeit möglichst entfernt. Der trockene Rückstand wird mit gewöhnlichem Alkohol heifs 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 heifsem 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 verdampst er nur zur Syrunsdicke, 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 damoft 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 Ueberschufs, 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, Fällen des Strychnins mit Ammoniak, Lösen des gewaschenen Niederschlags in Weingeist und Kristallisiren. - Die ursprüngliche Vorschrift von Pelletier und Caventou, es aus den Ignatiushohnen 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 wässerigem 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 verfuhren sie mit Krähenaugen, nur versetzten sie die wässerige 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 obenfalls entfärbt), bevor sie es mit Kali oder Magnesia versetzten. Da hiebei 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 kalten Weingeist und lösten ihn in starkem in der Hitze, wo beim Verdunsten Strychnin anschiefst. In den Mutterlaugen und Abwaschwassern ist, neben wenig Strychnin, vorzüglich Brucin enthalten.

Erktärung: 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 Strychniu ist in den Pfanzen 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 wässerigem Weingeist, und die leichtere Löslichkeit des salpetersauren Brucins.

S. 249. Die Eigenschaften des Strychnins sind: Es kristallisirt beim freiwilligen Verdunsten aus der wässerig-Liebig organ. Chemie.

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 Doune: 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 amarantroth, 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 Lichteinflufs. 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 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.

S. 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 äufserst giftig; in der Hitze sind einige etwas flüchtig; Ferrari. Wässeriges 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. Aetzende 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: Sr, Cl, H2. Kristallisirt in warzenförmig zusammengehäuften 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 Abdampsen wird die Masse braun. Quecksilber-Chlorid und -Cyanid, so wie salpetersaures Quecksilberoxid, fällen das Salz als weise slockige (aus sehr verdünnten Lösungen kristallinische, Winkler) Doppelverbindung. Durch Platinchlorid wird ein gelbes Doppelsalz gefällt, welches 17,82 p. c. Platin enthält.

Iodwasserstoffsaures 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.

n

2-

10

bt

e

e

۲.

r

)-

d

e-

h

1

-

in

es

25

E

er

zei ze

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

schwefelcyanwasserstoffsaures Strychnin wird erhalten durch Mischung einer wässerigen Lösung eines Strychninsalzes mit einer Lösung von Schwefelcyankalium; 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 ½515 Strychnin in der Flüssigkeit entdecken; nach Artus soll diese Reaction bei medicolegalen Fällen zur Außuchung 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.

Schwefelsaures Strychnin, neutrales. Formel: Sr, SO₅, Saq. Kristallisirt in farblosen durchsichtigen, glasglänzenden, rectangulären 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 schweelt. 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: Sr, N, 0, , aq. Wird durch genaues Sättigen von verdünnter Salpetersäure mit Strychine halten und schießt heim 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 feuer mit Hinterlassung von Kohle. — Das saure Salz entsteht durch Zutralen 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 mits chwefelsaurem Strychnin in Gestalt langer, dem Cyanquecksilber ähnlichen Nadeln. (Pelletier.)

Phosphorsaures Strychnin. Durch Auflösen von Strychnin in heißer verdüunter Phosphorsäure und Erkalten erhält man dieses Salz in kleinen glänzenden Schuppen. Es enthält nach Regnautt 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 $P_2\,0_3$, Sr $H_2\,0_3$, 2aq. Nach dieser Formel muß das Strychnin 44 Atomen Kohlenstoff enthalten.

Kohlensaures Strychnin. Aus Strychninsalzlösungen durch kohlensaure 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.

Oxalsaures, weinsaures und essigsaures Strychnin sind sehr leicht löslich in Wasser, mit Ueberschufs an Säure kristallisiren sie leicht. Die Lösung des essigsauren wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, Zusatz von Salzsäure bewirkt einen kristallinischen Niederschlag.

Eichengerbsaures 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 ½2 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.

S. 251. Man erhält das Brucin bei Bereitung des Strychnins. Es ist in den Abwaschflüssigkeiten, welche zur Reinigung des brucinhaltigen Strychnins dienten, enthalten. 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 Abwaschstüssigkeiten mit Schwefelsäure, dampft bis auf ungefähr den 100sten Theil Brucingehalt ab, versetzt die Lösung mit doppelf-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 Strychnos-arten behandelten, dann den Auszug mit Magnesia versetzten, das Unlösliche auswuschen; in der Flüssigkeit war Brucin enthalten; diese sättigten sie mit Kleesäure, dampsten ab, und wuschen das trockene kleesaure Brucin mit bis auf 0° erkältetem absoluten Alkohol, lösten es in Was-ser, versetzten es mit Kalk oder Magnesia, dampsten zur Trockne ab,

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

Erktärung: 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 nitt 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 gruppirten 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 genulvert 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 Krähenangen 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 farbende 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 wässerigem 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 Zinnsolution wird diese Lösung violett unter Bildung eines gleichgefarbten Niederschlages, wodurch es sich von Morphin und reinem Strychnin unters cheidet. Concentrirte Schweselsäure färbt es erst rosenroth, dann gelb und gelbgrün (Merck). Die wässerige 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: Br, Cl, H,. Nach J. L. nehmen 100 Theile trocknes Brucin 13,06, nach Regnault 9,3 salzsaures Gas auf. Mit

Platinchlorid giebt salzsaures Bruein 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.

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

Schwefelsaures Brucin enthält 1 At. Brucin, 1 At. Schwefelsaure und 8 At. Wasser.

Salpetersaures Brucin, neutrales. Formel: Br, N_2 0, + 5aq. Trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. Das saure Salz kristallisirt leicht in greßen, vierseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen. Beim Erhitzen wird es roth, nachher schwarz und verpuft mit Feyererscheinung, Zur Scheidung des Brucins vom Strychnin benutzt man vortheilhaft diese sauren Salze. Das schwerlösliche Brucinsalz schießt zuerst an in harten Kristallen, die sich leicht von den weichen, biegsamen Nadeln des Strychninsalzes unterscheiden.

Phosphorsaures Brucin mit Ueberschufs an Säure bildet große, rechtwinklige, tafelartige Kristalle mit stark abgestumpften Endkanten, welche an der Luft verwittern und leicht löslich sind. Das oxalsaure Salz kristallisirt in langen Nadeln, das essigsaure 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 kohlensaures Natron gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, der Alkohol ab-destillirt, wobei das meiste zu einer kristallinischen Masse gesteht. Durch Auspressen entfernt man den größten Theil des nicht kristallinischen Veratrins. Wird der Rückstand nochmals in Weingeist angerührt und ausgeprest, so erhält man das Jervin fast rein. Die abgepreste Flüssigkeit enthält noch viel Jervin, man verdampst zur Trockne und behandelt mit verdünnter Schwefelsäure, die das Veratrin leicht löst, während das schwefelsaure 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 rußender 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 essigsaure 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 essigsaurem 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 entdeckti; später wurden ihre Versuche von Pelletier und Petroz wiederholt und be-

stätigt. 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 Strych-neen 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 Oxalsaure 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 Bückstand mit Alkohol behandelt, der die noch beigemengte oxalsaure Magnesia ungelöst lässt. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne verdunstet. Pelletier und Petroz stellen das Curarin dar, indem sie das alkoholische Extract mittelst Acther 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 augewandt, Berzetius), die Schwefelsäure durch Baryterdehydrat gefällt. der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet.

Das so erhaltene Curarin bildet eine unkristallinische, gelbliche, horn-ähnliche, nur in dünnen Splittern durchsichtige, an der Luft zerfliefsliche 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 Schwefelsaure angesägertem Wasser und nachheriges Uebersättigen der Lösung mit Alkali wird noch mehr Corydalin erhalten, weiches jedoch schwerer zu reinigen ist als das zuerst erhaltene. Man trocknet den Niederschlag, kocht ihn mit Alkohol aus, bis dieser nichts mehr löst, destiflirt diesen ab und verdampft den Rückstand zur Trockne, übergiefst 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 au. Nach Winkler erhält man das Corydalin am besten durch Zerstofsen 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, heiß filtrirt und zur Kristallisation in gelinder Wärme verdunstet. Durch Zusatz von viel Wasser kann es pulverförmig gefällt werden.

Im 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 heiß 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 heißsem, Auch in alkalischen klüssigkeiten ist es etwas löslicher als in Wasser, weßhalb man bei der Fällung aus seinen Salzlösungen einen zu großen Ueberschuß 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 (Winkter). 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 weiß, perlfarben, schmeckt sehr bitter, schmilzt unter Verbreitung eines widerlichen Geruches, ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich in Aether, reagirt alkalisch, wird durch Gerbäure gefällt. Das salzsaure und essigsaure 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 geprefst, 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 wässerige Lösung wird durch Eisen-, Blei- und Zinnsalze nicht gefällt; Gallustinktur bringt in der wässerigen 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 kristallisiren, essigsaures Blei weißs, sammetartig glänzend, Kupfersalze grün, Silbersalze weißs, bald roth werdend fällen. Vauquetin selbst läßt es dahingestellt seyn, ob das Daphnin nicht nur eine Verbindung von Ammoniak mit einem füchtigen Pflanzenstoff sev. Bär und Gmetin 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 wässerigem Ammoniak, wodurch ein rother Niederschlag entsteht, der gewaschen, mit Wasser und Thierkoble gekocht und nach dem Abgiefsen 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 Extractonsistenz verdampft und mit Aether auszieht, worin sich nur das Capsicin löst. Beim Verdampfen bleibt es als eine weiche, harzartige, gelb- oder rotbbraune, 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 Kaliauge. 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, kristallisirbar, luftbeständig, nicht löslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Es bildet mit Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure kristallisirbare, 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 hinterläfst. Selbst durch Behandeln mit Thierkohle läfst es sich nur schwer weiße 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 weißs, 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 essigsaure 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 Entwickelung 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 übergehende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch ist,

erhält man eine Auflösung von Cicutin, welche den Geruch der Pflanze im hohem Grade besitzt (Polex); eine ähnliche Flüssigkeit erhielt Wittstein bei der Destillation des frischen, aufgekochten Pflanzensaftes mit Kalilauge.— E. Simon erhielt durch Destillation von 100 Pfund Wurzeln des Wasserschierlings 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 bulbosuma mit Wasser und Kalilauge, 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 verdinnten Säuren. Entwickelt bei der Zersetzung mit Alkalien Ammoniak. Die weingeistige Außösung wird durch Kohlenstickstoßsäure gelb gefällt. — Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Salpetersäure unter Zersetzung auß. Verdampft man die salzsaure Außösung 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 hinterläfst 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 Galhäpfelinfusion fällbare, sehr bittere Salze liefert und bei der trocknen Destillation viel Ammoniak gieht. Nach N. v. Esenbeck ist die an Essigsäure gebundene Substanz schwach sauer, schmeckt bitter, ekelerregend, ist in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich, wird stark durch Gallustinktur, schwach sockig durch Ammoniak gefällt, durch Chlorgold und Chloreisen getrübt, durch kohlensaures Kali, Iodtinktur, Chlorbarium, Bleizuelfer 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 einsteht; diesen löst man in Alkohol, entfärbt durch Blutkohle und läfst 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 Schweselsäure angesäuertem Wasser extrahirt, durch Kalkhydrat gefällt; den Niederschlag setzt man der Lust aus, wodurch die Kalkerde kohlensauer wird, und digerirt ihn alsdaun mehrere Tage mit Alkohol, filtrirt und beim Verdunsten bleibt weises, bitterschmeckendes Eupatorin zuräck. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. In der Hitze bläht es sich auf und zersetzt sich. Mit Schweselsäure bildet es ein in Nadeln kristallisirendes Salz.

Euphorbiin. 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 Convolvolus 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 Binde 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 hinterläfst 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 zerstofsene Wurzel wird mehrmals mit schwefelsäurehaltendem Wasser ausgekocht, die Auszüge filtrirt und mit kohlensaurem Natron, wobei ein großer Ueberschuß zu vermeiden, gefällt. Der Niederschlag wird getrocknet in verdännter Schwefelsäure gelöst, mit Thierkohle behandelt, durch kohlensaures Natron gefällt, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether ausgezogen, der das Pelosin löst. Die Wurzel enthält bis 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 Pelosinlösung durch Wasser. Es verliert bei 100° diess Wasser und ist dann leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasser übergossen, in dem es unlöslich ist, wird es zu Hydrat. Es ist unkristallisirbar, geruchlos, schmeckt süfslich bitter, besonders seine Salze, schmilzt beim Erhitzen, bläht sich stark auf, brennt mit rußender Flamme und hinterläßt schwer verbrennliche Kohle. Es bläut geröthetes Lackmus, neutralisirt die Säuren vollständig und bildet damit sehr lösliche, nicht kristallisirende Salze, wovon nur das kristallinische salzsaure Salz eine Ausnahme macht. Sie werden durch Alkalien, Gerb-säure, 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 kohlensaures Natron das Oxyacanthin gefällt. Dieses löst man in Schwefelsäure, entfärbt es durch Blutkohle und schlägt es nochmals durch kohlensaures 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 ammeniakalische 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 kristallisirb are Salze, welche bitter schmecken und durch Eichengerbsäure gefällt werlden.

Surinamin.

Von Dr. Hüttenschmidt in der Rinde von Geoffraea surinamensis (?) 1824 entdeckt. - Wird aus dem geistigen Auszug der Rinde durch Rehandeln desselben mit Wasser, Fällen der färbenden Theile mit Bleiessig. Behandeln des Filtrats mit Hydrothionsaure, Niederschlagen des Surinamins aus dieser Flüssigkeit mit Schwefelsaure, Zerlegen des schwefelsauren Surinamins durch kohlensauren 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 wässerige Lösung, aber salpetrige Säure färbt sie blau, Chlor, Hydrothionsaure, Zinnehlorür, Kali und Magnesia zerstören die Farbe nach und nach. Beim Verdampfen wird die blaue Flüssigkeit bald blutroth. — Mit Säuren bildet das Surinamin kristallisirhare, sauer reagirende, weisse, 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 Jamaiein leicht löslich, etwas weniger leicht in Weingeist; die Lösungen reagiren auch weder sauer noch alkalisch. Sublimat und Gallustinktur bilden getbe 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 analysia 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 digeriren, 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 braungefärbten Tinkturen von dem ungelösten Extracte abgegossen, der größte Theil des Weingeistes abdestillirt und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die nach 24 Stunden daraus angeschossenen Kristalle werden durch Pressen und Abwaschen mit kaltem Wasser von anhängendem 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 glänzenden Nadeln bestehendes, lebhaft hellgelbes Pulver. Beim Erkalten einer kochendheifs gesättigten wässerigen oder alkoholischen Auflösung schiefst 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 verdunnte Auflösung ist rein gelb, die concentrirte gelbbraun. Alkohol von 82 p. c. Rundsung ist felm gem, die Concentrate genbrauh. Arkonol von 32 p. c. löst 1/250 seines Gewichts; in kochendem Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältnifs löslich; Lavendelöl, Terpentinöl und fette Oele lösen etwas Berberin auf; in Aether, Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Steinkohlentheeröl ist es unlöslich. Von concentrater Schwefel- und Salpetersäure wird das Berberin zersetzt; aus seinen Auflösungen wird es aber von eben diesen Säuren, so wie von Salz- und Phosphorsäure unverändert 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 auflöslicher Niederschlag, aus welcher Auflösung er durch Sauren 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 ammoniakalischen Auflösung von Berberin erhält man braune Kristalle, welche mit Kali Ammoniak entwickeln. Kocht man Berberin mit wässerigem Aetzkali, so wird es, ohne Ammoniakentwickelung, in eine braune harzähnliche Masse Bleioxid-, Zinkoxid- und Eisenoxidul-Salze werden durch verwandelt. 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 Alkohol 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 Oerstedt 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 zurückbleibende 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 schiefst Piperin an, welches man durch wiederholtes Umkristallisiren rein erhält. (Poutet.) — Schwarzer Pfeffer hiefert weniger leicht ein reines Piperin.

\$. 255. Eigenschaften: Weifse, 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 Platinehlorid zu constanten Verbindungen. In trocknem salzsaurem Gase nimmt feingepulvertes Piperin an Gewicht zu und fürbt 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 läfst an der Luft verdampfen, so kristallisirt eine Doppelverbindung in orangegelben kleinen Wärzchen, 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 Pettetier und Couerbe in den Schalen der Kokkels-körner 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 zerstölst man die ganzen Kokkelskörner, kocht sie mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. aus, destillirt den Alkohol von den Aus-zügen ab, kocht das Extract mit Wasser und filtrirt siedendheißs. 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 läfst eine schleimige Substanz zurück, die man in wasserfreiem Alkohol löst, bei 45° verdunstet und kristallisirt erhält; es ist das Paramenispermin. - Das Menispermin ist weifs, 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°, verdampst in Gestalt eines weisen 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 liesern.

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 wässeriger 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 Auslösung, nach der Entfärbung mittelst Pflanzenkohle, mit Ammoniak gefällt und der getrocknete Nieder-schlag nochmals in Alkohol umkristallisirt. — Das Harmalin bildet durchscheinende, ins Bräunlichgelbe spielende rhombische Säulen, mit ein- und zweigliedrigen Octaederslächen. Es besitzt einen schwach bittern, hinterher etwas zusammenziehenden scharfen Geschmack, färbt den Speichel citron-gelb, ist in Wasser und Aether schwer löslich, leichter in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es, stösst unangenehm riechende, weisse Dampse 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 versehene 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 essigsaurem Bleioxid und verdampft die vom Blei befreite Flüssigkeit. Der Rückstand wird wiederholt in kochendem Alkohol gelöst, woman 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 wässerigen Auflösung einen weißen Niederschlag hervor. (Woskresensky.)

Caffein, Thein, Guaranin.

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 essigsaurem Bleioxid und kocht ihn unter erneuertem Zusatz von feingepulverter Bleiglätte so lange, als die Flüssigkeit von basisch essigsaurem Bleioxid noch gelb gefällt wird. Sobald alle durch Bleioxid fällbare Materie entfernt ist, filtrirt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage heiß 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 liesert bei weiterem Verdampfen noch mehr Kristalle.

Aus dem Thee, oder wohlfeiler aus dem Theestaube, gewinnt man diesen Stoff nach der nämlihen 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 hinterläfst. Bei Anwendung von Guarana verfährt man auf dieselbe Weise.

Caffein, Thein und Guaranin 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 heißem 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 wässerige Auflösung dieser Materie wird außer durch Gerbsäure (Galläpfelaufguß) durch kein Reagens gefällt. Diese Substanz besitzt schwach basische Eigenschaften, durch Auflösung bis zur Sättigung in concentrirter Salzsäure und mäßig verdünnter Schwefelsäure erhält man wasserfreie salzsaure oder schwefelsaure Salze in regelmäßigen 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 ameisensaurem Baryt. (Mulder.)

Die Salzverbindungen dieser Materie sind schwierig in reinem Zustande (frei von einem Ueberschufs oder Mangel an Säure) zu erhalten. Nach Mudder 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_3 H_{10} N_4 O_2 oder C_{16} H_{20} N_3 O_4 entspricht. Nach der ersten sollte die salzsaure Ver-

bindung 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 dass sie nicht narkotisch oder giftig sind, so kann man dennoch die Vermuthung nicht 642 Caffee.

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, daßs 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 Verhältnis enthalten:

Caffein, Thein
$$\equiv C_8 N_4 H_{10} O_2$$

Alloxan $\equiv C_8 N_4 H_{10} O_{10}$

und dass sich Taurin (der stickstoffhaltige Bestandtheil der Galle) durch die Zusammensetzung des Caffeins plus einer gewissen Menge Sauerstoff und Wasser ausdrücken läst:

 $C_8 N_4 H_{10} O_2 + H_{18} O_9 + O_9 = C_8 N_4 H_{28} O_{20} = Taurin.$

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 Robiquet und Boutron lieferte 1 Pfund Caffeebohnen 1,79 Grammen = 32 Gran Caffein, von Martinique 1,26 = 22 Alexandrinischer 22 99 22 1,26 = 22 von Java 99 99 29 Mocca 1,06 = 20 99 29 1,00 = 19 Cayenne 99 = 16 St. Domingo 0,85

22 99 Die wässerige Abkochung der Caffeebohnen reagirt sauer, sie giebt abgedampft ein braungelbes Extract, welches einen bittern, 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 gefällt. 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 Kristallisiren gebracht werden kann. Die Bohnen nach dem Auskochen mit Wasser getrocknet und gepulvert, mit Aether kalt ausgezogen, geben an diesen nahe 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, Al-kohol 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 121/2 p. c. an seinem Gewichte, außer Essigsäure ein empyreumatisches Oel, im Anfang von angenehmem, zuletzt von unangenehmem Geruch und beim Verkohlen von Kristallen von Cassein. Was beim Rösten des Cassees mit seinen verschiedenen Bestandtheilen vorgeht, ist unbekannt, was um so weniger auffallen kann, da man außer dem Caffein keinen einzigen derselben mit einiger Sorgfalt untersucht hat. Die Asche der Caffeebohnen enthält kohlensaures, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kohlensauren und phosphorsauren Kalk, Bittererde, Eisen- und Manganoxid.

Thee.

Nach der Untersuchung von Mulder enthalten 100 Theile der folgenden Theesorten:

	Chinesis	ther Thee.	Javanischer Thee.		
	Haysan.	Congo.	Haysan.	Congo.	
Flüchtiges Oel		(schwarzer)	(gruner)	(schwarzer)	
	0,79	0,60	0,98	0,65	
Blattgrün	2,22	1,84	3,24	1,28	
Wachs	0,28	Committee of the contract of	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			
Theein	0,43	0,46	17,56	14,80	
Extractivstoff	22,80	19,88	0,60	0,65	
Apothein, dunkler	~~,00	10,00	21,68	18,64	
Farbstoff des					
		1		The state of the s	
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			
The second secon	11	,	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 Gel und gerbsaures Theein, was beim Erkalten niederfällt; 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

100 Thee

geben bei viermaligem Auskochen in Wasser an löslichen Theilen (Extract) ab:

~ .			100001	aulu	SHOUGH	THE	Hen (Ext
Chinesischer				Java	nischer		
schwarzer	Extract.				varzer		Extract.
Congo	36,7						33,9
Pecco	34,5	4803	THE PER		1000	. 3	38,0
Souchon	34,0					10	41,1
Kampoe	32,5	1				1	
Bohee	29,5						36,9
Cuper Congo	29,0						37,1
Haysan	44.4			gr	üner		to the same
	44,4		1				37,2
Uxim	41,6	1	100	PC.50	3 200	. 399	45,7
Joosjes	40,8	1,000	PRIMA	MO.E			37,4
Schin .	37,6	4	STATE OF THE PARTY OF				34,8
Tonkay	36,5					300	34,0
Jongle	35,3						-,0

Die verschiedenen Theesorten binterlassen nach dem Einäschern eine röthliche Asche, deren Farbe von Eisenexid 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 Guaranin bereitet wird, enthalten außer dem Marke, dem Gummi und Amylon, eine grünliche fette ölartige Materie, Gerbsäure, welche Eisensalze grün (wie der Caffeeabsud) färbt, und Guaranin. 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 Guaranin, direct darstellen. (Berthemot 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, Holzfaser, 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 Merio 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, Mechoakanne, Jalappe, den Bataten, der Belladonna-, Osterluzey-, Kolumbo-, Dioscorca-, 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, Canell, Geoffraea; Obstarten, z. B. Aepfeln u. s. w.

Man bereitet das Stärkmehl im Großen 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 gepreßt, als das Wasser milchig wird, oder zwischen Walzwerken zerquetscht und mit Wasser angerührt; das Stärke-haltende 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 Lust. Oder geschroteter Weizen wird mit Wasser zu Brei angerührt, der