Uebersicht der Gruppe II.

Untersuchung nach Stas-Otto.

A. Der Verdunstungsrückstand des Aetherauszuges der wässerigen, sauer reagierenden Lösung kann enthalten:

Pikrotoxin (S. 57): Stark bitter. — »Fehling« wird beim Erwärmen reduziert. — Melzersche Reaktion: Mit alkoholischer Benzaldehydlösung und konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung; vom Pikrotoxin fliessen rote Streifen ab. — Konzentrierte Schwefelsäure löst beim Umrühren mit gelber oder orangegelber Farbe; ein Tropfen Kaliumdichromatlösung zugefügt, umgibt sich mit einem braunen Rand. — Langleysche Probe: Durchfeuchtet man ein Gemisch aus Pikrotoxin und der dreifachen Menge Salpeter mit einer Spur konzentrierter Schwefelsäure, so färbt es sich mit überschüssiger gesättigter Natronlauge rot.

Colchicin (S. 59): Stark bitter, gelblich, amorph. — Die wässerige Lösung färbt sich mit verdünnten Mineralsäuren intensiv gelb. — Konzentrierte Salpetersäure löst mit schmutzigviolletter, alsbald in Braunrot und schliesslich in Gelb übergehender Farbe; fügt man jetzt überschüssige Kalilauge hinzu, so färbt sich das Gemisch orangegelb oder orangerot. — Zeiselsche Reaktion: Kocht man in einem Probierröhrchen die gelb gefärbte Lösung des Colchicins in konz. Salzsäure mit 2 Tröpfchen Eisenchloridlösung 2—3 Minuten lang, so nimmt sie beim Erkalten, besonders nach Zusatz von etwa der gleichen Menge Wasser, eine grüne oder mehr olivgrüne Färbung an.

Pikrinsäure (S. 61): Stark bitter, gelb; Untersuchungsmaterial und die verschiedenen Auszüge sind mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt. — Isopurpursäurereaktion: Beim gelinden Erwärmen der wässerigen Pikrinsäurelösung mit einigen Tröpfchen gesättigter Cyankaliumlösung tritt Rotfärbung auf. — Pikraminsäurereaktion: Die wässerige Pikrinsäurelösung färbt sich beim Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelammonium rot. — Die wässerige Pikrinsäurelösung färbt Wolle und Seide, nicht aber Baumwolle, intensiv gelb.

Acetanilid (S. 63): Schwach brennender Geschmack. — Indophenolreaktion: Kocht man in einem Probierröhrchen Acetanilid mit einigen ccm konz. Salzsäure auf etwa 20 Tropfen ein, fügt nach dem Erkalten wässerige Phenollösung so-

wie tropfenweise Chlorkalklösung hinzu, so färbt sich das Gemisch beim Umschütteln schmutzig rot bis blauviolett und beim Uebersättigen mit Ammoniak blau. — Isonitrilprobe: Kocht man Acetanilid erst für sich mit Kalilauge, dann nach Zusatz von wenig Chloroform, so tritt der Geruch des Phemylisonitrils auf. — Darstellung von Anilin: Einige Minuten Kochen mit alkoholischer Kalilauge, dann, nach dem Verdünnen mit Wasser, Ausschütteln mit Aether; dieser hinterlässt das Anilin in ölförmigen Tröpfchen, die in Wasser gelöst und durch die Chlorkalkprobe als Anilin erkannt werden.

Phenacetin (S. 65): Geschmacklos. — Gibt die Indophenol-, aber nicht die Isonitrilprobe. — Färbt sich mit konzentrierter Salpetersäure schon in der Kälte gelb. — Gibt beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure gelbe oder orangegelbe Lösungen; falls diese gesättigt sind, krystallisiert beim Erkalten gelbes Nitrophenacetin aus.

Salicylsäure (S. 67): Süsslich-saurer, kratzender Geschmack. — Die wässerigen Salicylsäurelösungen färben sich mit wenig Eisenchloridlösung blauviolett, in starker Verdünnung mehr rotviolett. — Beim Erwärmen mit »Millon« Rotfärbung. — Bromwasser fällt einen gelblichweissen, krystallischen Niederschlag.

Veronal (S. 68): Bitter, krystallisiert gut. — Man löse den Verdunstungsrückstand des Aetherauszuges in möglichst wenig wässeriger Natronlauge oder Ammoniakflüssigkeit, filtriere und säure das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an: Veronal krystallisiert aus. Man bestimme nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen den Schmelzpunkt (187—188°). Das Gemisch der fraglichen Krystalle mit reinem Veronal muss den gleichen Schmelzpunkt zeigen.

Antipyrin (S. 71): Von milde bitterem Geschmacke. — Man untersuche die wässerige Lösung des Verdunstungsrückstandes auf Antipyrin: Mit wenig Eisenchloridlösung Rotfärbung. — Mit 1 bis 2 Tröpfchen rauchender Salpetersäure färbt sich eine antipyrinhaltige Lösung grün. Kocht man auf und fügt dann einen weiteren Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu, so geht das Grün in Rot über.

Die grösste Menge des Antipyrins findet sich im Aetherauszug der wässerig-alkalischen Flüssigkeit (vergl. Auszug B).

Koffeïn (S. 72): Schwach bitter. — Koffeïn hinterlässt beim Verdampfen mit gesättigtem Chlorwasser auf dem Wasserbade einen rotbraunen Rückstand, der sich beim Befeuchten mit sehr wenig Ammoniak purpurviolett färbt. — Nach

E. Fischer kocht man die zu prüfende Substanz in einem Reagensgläschen mit starkem Chlorwasser oder mit Salzsäure und einer Spur chlorsaurem Kalium, dampft dann im Schälchen auf dem Wasserbade zur Trockene und befeuchtet den Rückstand mit Ammoniakflüssigkeit.

Die grösste Menge des Koffeïns findet sich im Aetherauszug der wässerig-alkalischen Flüssigkeit (vergl. Auszug B).

Cantharidin[1]: Bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in rhombischen Blättchen zurück. — In Ermangelung charakteristischer chemischer Reaktionen führe man den physiologischen Nachweis: Man verreibe den fraglichen Rückstand mit einigen Tropfen Mandelöl und prüfe das Gemisch, durch Einreiben auf den Oberarm, auf seine blasenziehende Wirkung.

B. Der Verdunstungsrückstand des Aetherauszuges der wässerigen, alkalisch reagierenden Flüssigkeit kann enthalten:

Coniin (S. 77): Gelbe Oeltröpfchen von durchdringendem Geruche. — Die kalt gesättigte wässerige Lösung des Coniins trübt sich beim Erwärmen. — Beim freiwilligen Verdunstenlassen einer Spur Coniin mit einem Tropfen Salzsäure hinterbleibt salzsaures Coniin in doppelbrechenden, nadel- oder säulenförmigen, bisweilen sternförmig gruppierten Krystallen. — Physiologischer Versuch: Lähmung der peripherischen Nerven.

Nikotin (S. 78): Flüssig, bleibt in dem, beim Eindunsten des Aetherauszuges verdichteten Wasser gelöst, das schwachen Tabaksgeruch zeigt. — Melzersche Reaktion: Beim Erhitzen mit 2 bis 3 ccm Epichlorhydrin tritt eine Rotfärbung auf. — Schindelmeisersche Reaktion: Lässt man Nikotin mit einem Tropfen Formaldehydlösung einige Stunden stehen und fügt dann einen Tropfen starke Salpetersäure hinzu, so tritt eine intensive rote Färbung auf. — Roussinsche Krystalle: Mit ätherischer Jodlösung entstehen, meist erst nach längerem Stehen, rubinrote Krystallnadeln.

Anilin (S. 41): Bleibt beim Eindunsten des Aetherauszuges als gelb, rötlich oder bräunlich gefärbte Oeltröpfchen zurück.

Veratrin (S. 81): Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, allmählich in Orange, dann in Rot und endlich in Kirschrot übergehender Farbe; gelindes Erwärmen beschleunigt diesen Far-

[1]) Cantharidin ist im vierten Hauptabschnitt des Buches aufgenommen; es lässt sich aus wässerig-weinsaurer Lösung mit Aether ausschütteln, ist aber in diesem Lösungsmittel schwer löslich (0,11 : 100 bei 18°).

benwechsel. Die Lösung des Veratrins in konz. Schwefelsäure zeigt anfänglich eine grüngelbe Fluoreszenz. — »Fröhde« ruft die gleichen Farbenerscheinungen hervor wie die konz. Schwefelsäure. — Beim Erhitzen in einem Reagensgläschen mit konz. Salzsäure im Wasserbade tritt eine beständige Rotfärbung auf. — Weppensche Reaktion: Das Gemisch mit der sechsfachen Menge Rohrzucker und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure nimmt allmählich eine grüne und schliesslich eine blaue Färbung an. Oder man nimmt eine furfurolhaltige konz. Schwefelsäure. — Veratrin verhält sich bei der Vitalischen Probe ähnlich wie Atropin (vergl. dieses).

Strychnin (S. 84): Bleibt beim Verdunsten des Aetherauszuges häufig in feinen, sehr stark bitter schmeckenden Krystallnädelchen zurück. — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit wenig festem Kaliumdichromat vorübergehend blau oder blauviolett. — »Mandelin« gibt die gleiche Färbung, nur ist sie beständiger als die durch Kaliumdichromat hervorgerufene.

Brucin (S. 87): Konz. Salpetersäure löst Brucin mit blutroter, bald in Rotgelb und Gelb übergehender Farbe. Verdünnt man die gelb gewordene Lösung in einem Reagensgläschen mit wenig Wasser und fügt tropfenweise verdünnte Zinnchlorürlösung hinzu, so geht das Gelb in Violett über. — Oder man schichtet die Lösung des Brucins in stark verdünnter Salpetersäure vorsichtig über konz. Schwefelsäure, wobei eine rote oder gelbrote Zone erhalten wird.

Atropin (S. 89): Vitalische Reaktion: Beim Verdampfen im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade mit wenig rauchender Salpetersäure verbleibt ein gelblicher Rückstand, der sich beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge violett färbt. Hyoscyamin, Homatropin und Scopolamin geben die Probe ebenfalls. Strychnin und Veratrin verhalten sich hierbei ähnlich wie Atropin. — Physiologischer Versuch mit dem Auge: Pupillenerweiterung, tritt noch ein durch einen Tropfen bei einer Verdünnung von 1 : 130000.

Kokaïn (S. 91): Kalilauge fällt aus nicht zu verdünnten Kokaïnsalzlösungen die freie Base in Form von Oeltröpfchen, die alsbald fest und krystallinisch werden. — Nachweis der Benzoylgruppe: Erwärmt man Kokaïn mit 1 ccm konz. Schwefelsäure in einem Reagensgläschen 5 Minuten lang im kochenden Wasserbade und fügt dann vorsichtig 2 ccm Wasser hinzu, so macht sich der Geruch des Benzoësäuremethylesters bemerkbar; ferner scheidet sich beim Erkalten Benzoësäure aus; Nachweis dieser durch Be-

stimmung des Schmelzpunktes nach dem Auswaschen und Trocknen (120°) und durch Sublimationsfähigkeit. — Physiologischer Nachweis des Kokaïns: Gefühllosigkeit auf der Zunge.

Kodeïn (S. 96): Konz. Schwefelsäure löst kalt ohne Färbung; bei längerem Stehen oder sogleich bei gelindem Erwärmen nimmt die Lösung eine rötliche oder mehr bläuliche Färbung an. — Erwärmt man Kodeïn mit konz. Schwefelsäure und arsensaurem Kalium oder statt des letzteren mit einer Spur Eisenchloridlösung, so färbt sich die Lösung tief blau oder blauviolett. — »Fröhde« löst mit gelblicher, alsbald in Grün und bei gelindem Erwärmen in Blau übergehender Farbe. — Die Lösung des Kodeïns in konz. Schwefelsäure färbt sich bei ganz gelindem Erwärmen mit einem Tropfen Zuckersyrup purpurrot. — Formalinschwefelsäure löst Kodeïn mit rötlichvioletter Farbe, die alsbald in ein beständiges Blauviolett übergeht. — Kodeïn gibt die Pellagrische Reaktion (vergl. Morphin).

Hydrastin (S. 100): »Fröhde« löst mit ziemlich beständiger grüner Farbe, die später in Braun übergeht. — »Mandelin« löst mit morgenroter, allmählich in Orangerot übergehender Farbe. — Schüttelt man die Lösung des Hydrastins in verdünnter Schwefelsäure mit stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung, vorsichtig tropfenweise zusetzen, so fluoresziert sie intensiv blau. (Charakteristisch.)

Chinin (S. 101): Der Verdunstungsrückstand des Aetherauszuges bildet meist einen amorphen, stark bitter schmeckenden Firniss. — Die Lösung des Chinins in verdünnter Schwefelsäure fluoresziert blau. — Thalleïochinprobe: Man versetze die Lösung des Verdunstungsrückstandes in verdünnter Essigsäure erst mit etwa 1 ccm starkem Chlorwasser, dann sofort tropfenweise mit überschüssigem Ammoniak; eine auftretende smaragdgrüne Färbung zeigt dann Chinin an. — Herapathitprobe: Man löse den fraglichen Verdunstungsrückstand in etwa 10 Tropfen einer Mischung aus 30 Tropfen Essigsäure, 20 Tropfen absolutem Alkohol und 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, erhitze zum Sieden und füge einen Tropfen alkoholischer Jodlösung (1 : 10) hinzu: Bei Vorhandensein von Chinin scheiden sich olivengrün, im reflektierten Licht cantharidengrün erscheinende, glänzende Blättchen aus.

Antipyrin (S. 71): In Wasser leicht löslich, neutral, schwach bitter. Man löse den Aetherrückstand in wenig Wasser auf und prüfe diese Lösung nach A auf einen Gehalt an Antipyrin.

Pyramidon (S. 106): Hinterbleibt aus der Aetherlösung häufig in feinen Nädelchen, leicht löslich in Wasser, neutral. — Man löse

den fraglichen Rückstand in wenig Wasser: Eisenchloridlösung färbt die Lösung blauviolett oder mehr rotviolett. — Rauchende Salpetersäure färbt sie blau bis blauviolett, falls sie pyramidonhaltig ist.

Koffeïn (S. 72): Hinterbleibt aus der Aetherlösung häufig in konzentrisch gruppierten, glänzenden Nädelchen, schmeckt schwach bitter und ist in Wasser ziemlich leicht löslich; Lösung reagiert neutral. Nachweis wie unter A angegeben ist.

Physostigmin (S. 95): Gibt beim Eindampfen mit Ammoniak einen blauen, in Alkohol in blauer Farbe löslichen Rückstand. — Physiologischer Nachweis: Pupillenverkleinerung.

Narkotin (S. 97): Reagiert nicht alkalisch und schmeckt nicht bitter. — »Fröhde« löst mit grüner Farbe. — Wendet man ein konzentriertes Fröhdesches Reagens an (0,05 g Ammoniummolybdat auf 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure), so geht die Anfangs grünliche Färbung allmählich in ein schönes Kirschrot und vom Rande her in Blau über. — »Erdmann« mit schön roter Farbe.

Papaverin (S. 185): Geschmacklose, farblose, neutral reagierende Prismen. — Konzentrierte Schwefelsäure löst reines Papaverin ohne Färbung auf; beim Erhitzen färbt sich eine derartige Lösung dunkelviolett. — »Fröhde« löst mit grüner, beim Erwärmen bald in Blau, Violett und schliesslich in Kirschrot übergehender Farbe. — Salpetersäurehaltige konzentrierte Schwefelsäure, sowie konzentrierte Salpetersäure lösen es mit dunkelroter Farbe.

Thebaïn (S. 196): Geschmacklose, farblose, alkalisch reagierende Prismen. — Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit tiefroter Farbe. — »Fröhde« und »Erdmann« verhalten sich ähnlich.

C. Der Verdunstungsrückstand des Aetherauszuges[1]) der durch Ammoniak alkalisch gemachten wässerigen Flüssigkeit kann enthalten:

Apomorphin (S. 108): Der Verdunstungsrückstand ist amorph, meist grünlich gefärbt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure vorübergehend violett, dann rotgelb oder orangefarben. — »Fröhde« löst es mit grüner oder violetter Farbe auf. — Versetzt man die Lösung des Apomorphins in verdünnter Salzsäure erst mit überschüssigem Natriumbikarbonat, dann unter tüchtigem Umschütteln mit 2 Tröpfchen alkoholischer Jodlösung, so färbt sie sich blau- oder smaragdgrün und damit geschüttelter Aether violett. — Wangerinsche Reaktion: Schüttelt man die Lösung von salzsaurem Apomorphin mit 1—2 Tropfen Kaliumdichromatlösung (0,3 %), so färbt sie sich allmählich dunkel-

[1]) Dieser Aetherauszug wird nur dann hergestellt, wenn die weinsaure Alkaloidlösung und die wässerige alkalische Flüssigkeit sowie deren Aetherauszüge das auf S. 108 angegebene Verhalten zeigen, also grün bezw. rot gefärbt sind.

grün und zugesetztes Chloroform violett; auf vorsichtigen Zusatz von verdünntem Zinnchlorür färbt sich letzteres rein indigoblau.

D. Der Verdunstungsrückstand des Chloroformauszuges der durch Ammoniak alkalisch gemachten wässerigen Flüssigkeit kann enthalten:

Morphin (S. 112): Stark bitter, meist amorph, selten krystallinisch. — »Fröhde« löst mit violetter, allmählich in ein schmutziges Grün und schliesslich in ein schwaches Rot übergehender Farbe. — Formalin-Schwefelsäure löst mit purpurroter, später blauviolett und fast rein blau werdender Farbe. — Husemannsche Reaktion: Erhitzt man die Lösung des Morphins in konzentrierter Schwefelsäure über ganz kleiner Flamme so stark, dass reichlich Schwefelsäuredämpfe auftreten, und lässt dann nach dem Erkalten 1 Tropfen konzentrierte Salpetersäure zufliessen, so tritt ganz vorübergehend eine rotviolette Färbung auf, die alsbald in Blutrot oder Rotgelb übergeht. — Pellagrische Reaktion. — Eisenchloridprobe: Man löse den fraglichen Verdunstungsrückstand in einigen Tröpfchen stark verdünnter Salzsäure, verdampfe auf dem Wasserbade zur Trockene, löse in wenig Wasser und füge ein Tröpfchen Eisenchloridlösung hinzu: Blaufärbung zeigt Morphin an. — Wismutprobe: Streut man auf die Lösung in konz. Schwefelsäure bas. Wismutnitrat, so tritt eine dunkelbraune Färbung auf.

Antipyrin (S. 71): **Koffeïn** (S. 72): Diese in Aether verhältnismässig schwer, in Chloroform aber leicht löslichen Stoffe, können sich im Verdunstungsrückstande von D vorfinden, falls sie nicht vorher mit Aether vollständig ausgeschüttelt werden.

Narceïn (S. 117): Jodwasser färbt blau. — Beim Erwärmen der intensiv gelb gefärbten Lösung in Resorcin-Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Umrühren tritt eine karminrote oder kirschrote Färbung auf. — Beim Erwärmen der gelbbraunen Lösung in Tamin-Schwefelsäure auf dem Wasserbade tritt eine rein grüne Färbung auf.