Fünfte Gruppe.

PFLANZENBASEN, ALKALOIDE UND DEREN PRÄPARATE *).

A. Chinin und Chininpräparate.

1) Chinin. Krystallisirtes Chinin.

Chininum. Chininum crystallisatum.

$C_{20}H_{12}NO_2 + 3$ Aq. $= 189$ oder $\overset{+}{Ch} + 3$ Aq.

Darstellung. Wenn man schon im Besitze von reinem basischen schwefelsaurem Chinin (dem officinellen Chininum sulphuricum) ist, so löst man eine beliebige Menge unter Hinzutröpfeln von etwas Schwefelsäure in der 24fachen Menge Wasser auf und versetzt die Flüssigkeit solange mit einer Aetznatronlösung, bis sie basisch reagirt und nicht mehr durch Natronlösung getrübt wird, sammelt den krystallinisch-pulverförmigen, weissen Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn.

Der Vorgang ist hiebei ein ganz einfacher. Durch Zutröpfeln von Schwefelsäure beim Auflösen des officinellen schwefelsauren Chinins in Wasser, wird dasselbe in ein leichtlösliches neutrales oder auch in ein saures Salz verwandelt, dessen Schwefelsäure beim spätern Hinzufügen von Natronlauge durch letztere neutralisirt wird und leichtlösliches schwefelsaures Natron bildet, während das in Freiheit gesetzte Chinin in Verbindung mit 3 At. Wasser, als ein schwerlösliches krystallinisches Pulver herausfällt.

Hat man das Chinin aus den Chinarinden abzuscheiden, so wählt man dazu die sogenannte Königschina und zwar möglichst dicke Splintstücke, pulvert und digerirt sie mit der vierfachen Gewichtmenge Wasser, dem man zuvor aufs Pfund $^1/_2$ Loth concentrirte Schwefelsäure zugemischt hatte, presst nach 24 Stunden das Flüssige ab, und behandelt den Rückstand in gleicher Weise noch ein Mal, und endlich noch ein Mal ohne Schwefelsäure. Die sämmtlichen Flüssigkeiten werden hierauf vereinigt, bis auf $^1/_{12}$ verdunstet und mehrere Tage der

*) S. Bd. II. S. 165.

Ruhe überlassen, endlich filtrirt und bis zur stark basischen Reaction mit Aetznatronlauge versetzt, worauf man den erhaltenen Niederschlag auf einem Filter sammelt, auswäscht und trocknet. Er stellt ein unreines, noch mit Chinaroth, (Chinagerbsäure) verunreinigtes Chinin dar und muss noch fernerhin gereinigt werden. Zu diesem Behuf wird das trockne Pulver mit seinem 10—12fachen Gewichte Weingeist von 90—94 p. C. digerirt, heiss filtrirt und nachgewaschen, das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur schwach sauern Reaction versetzt, sodann mit dem vierten Theile des Volumens Wasser vermischt und um den Weingeist wieder zu gewinnen in einer Retorte destillirt. Der Rückstand in der Retorte wird nun in eine Porzellanschale gegeben, die noch in der Retorte befindlichen kleinen Krystalle werden mit Wasser nachgespült und das Ganze hierauf bis zur vollständigen Verflüchtigung des noch dabei befindlichen Alkohols verdampft und endlich zum Erkalten mehrere Tage an einen kühlen Ort gestellt. Die gebildete krystallinische Masse (basisches schwefelsaures Chinin) wird jetzt durch ein feines leinenes Colatorium gesondert und von der Mutterlauge, die den grössten Theil des Farbstoffs, so wie das leichtlösliche schwefelsaure Cinchonin enthält, befreit, und in einer Porzellanschale mit Aetznatronlauge mehrere Stunden digerirt. Hiedurch wird das Chinin abermals abgeschieden und der Farbstoff von der überschüssigen Natronlauge gelöst. Sollte das Präparat noch nicht vollkommen weiss erscheinen, so müssen die vorbeschriebenen Operationen nochmals damit vorgenommen werden, nämlich es muss nochmals in Weingeist gelöst, die Lösung muss mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure bis zur kaum wahrnehmbaren sauren Reaction vermischt, der Weingeist wieder durch Destillation oder durchs Verdampfen entfernt und das zurückbleibende basisch-schwefelsaure Chinin von der Mutterlauge getrennt uud durch Aetznatronlösung zersetzt werden. Wenn die schwefelsaure Chininlösung mit gereinigter Thierkohle macerirt wird, so wird sie rascher und vollkommen entfärbt, allein man erleidet einigen Verlust, da die Kohle etwas schwefelsaures Chinin in ihren Poren zurückhält.

Die Mutterlaugen enthalten Cinchonin, noch etwas Chinin und die harzigen Farbstoffe, Chinaroth, Gerbsäure etc. Wenn reine Königschina angewendet worden war, so ist wenig oder kein Cinchonin vorhanden; die im Handel vorkommenden Chinarinden enthalten aber gewöhnlich Rinden von andern Cinchonen beigemengt, so dass, wenn man sie vor der Behandlung nicht besonders ausgelesen hatte, auch Cinchonin mit ausgeschieden wird. Werden die Mutterlaugen mit Aetznatron präcipitirt, so lässt sich aus dem Präcipitate, wenn viel Cinchonin vorhanden sein sollte, dasselbe noch abscheiden; im entgegengesetzten Falle wird das Präcipitat mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und als Chinoidin verwendet.

Es gibt noch andere Methoden zur Abscheidung des Chinins, die aber minder vortheilhaft zu sein scheinen. So extrahirt man nach Wittstock die Chinarinden mit Salzsäure, wendet auf jedes Pfund 3 Unzen Salzsäure von 1,13 spec. G. an und wiederholt das Ausziehen 3 bis 4 Mal. Je auf 3 Unzen der angewandten Salzsäure wird eine Unze Kali zur Fällung des Chinaroths genommen und hierauf die Flüssigkeit durchs

Verdunsten so weit concentrirt, dass für jedes Pfund China 2 Pfunde Flüssigkeit hinterbleiben. Bei Anwendung von ½ Drachme Zinnchlorür auf 1 Pfd. China soll dann das Chinaroth vollständig gesondert werden. Auf 1 Pfd. China wendet man endlich zur Präcipitation der Alkaloide eine halbe Unze gut gebrannten Kalk an, nachdem er vorher in Kalkhydrat verwandelt worden ist. Die Präcipitation durch Natron ist der durch andere Alkalien vorzuziehen, da das Natron selbst am wenigsten löslich auf diese Pflanzenbasen einwirkt.

Eigenschaften. Das Chinin erscheint im isolirten Zustande in Verbindung mit 3 At. Wasser und bildet weisse, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle, ohne Geruch aber von einem anhaltend bittern Geschmack. Es erfordert gegen 400 Theil Wasser zur Auflösung, Weingeist von 0,83 sp. G. löst die Hälfte seines Gewichts auf, und Aether $^1/_{60}$. Die meisten Verbindungen des Chinins mit Säuren sind leichtlöslich und besitzen einen bittern Geschmack. Von Alkalien werden sie zersetzt und das Chinin daraus abgeschieden; auch werden sie von Platinchlorid und von Gallustinctur gefällt.

Prüfung. Ein reines Chinin muss sich vollständig in Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren auflösen. Enthält es Cinchonin, so hinterbleibt dasselbe beim Schütteln mit Aether. Verfälschungen mit Gyps, Amylon etc. hinterlässt der Alkohol und können diese Körper leicht an ihren besondern Eigenschaften erkannt werden.

2) Schwefelsaures Chinin. Basisch-schwefelsaures Chinin.

Chininum sulphuricum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + SO_3 + 10\ Aq. = 454.\ \overset{+}{C}h_2 + SO_3 + 10\ Aq.$$

Darstellung. Die Bereitung des schwefelsauren Chinins ist in dem Artikel „Chinin" enthalten. Sie wird gewöhnlich fabrikmässig ausgeführt, so dass dies Präparat, das in bedeutenden Quantitäten consumirt wird, als Handelswaare bezogen werden kann und vom Pharmaceuten nur auf seine Reinheit geprüft zu werden braucht, da es nicht selten Verfälschungen unterliegt.

Eigenschaften. Es ist eigentlich ein basisches Salz, aus 2 At. Chinin 1 At. Schwefelsäure und 10 At. Krystallwasser beztehend, bildet zarte, seidenglänzende, weisse, biegsame Nadeln und Blättchen, löst sich in 740 Th. kaltem, in 40 Theilen heissem Wasser und in 60 Theilen Alkohol, in Aether aber fast gar nicht auf. Die Auflösungen reagiren neutral.

Prüfung. Sein Verhalten zu Wasser, Weingeist und Aether lassen besonders seine normale Beschaffenheit erkennen. Ist es mit Gyps, Kreide, phosphorsaurem Kalk verfälscht, so bleiben diese dabei ungelöst zurück und können an ihren besondern Eigenschaften leicht erkannt werden. Enthält es Amylon, so bildet es mit heissem Wasser einen Kleister, der durch Jod blau gefärbt wird. Enthält es Stearin und man übergiesst es mit Wasser und fügt etwas Schwefelsäure hinzu, so löst sich das schwefelsaure Chinin, indem ein leichtlösliches saures Salz gebildet wird, auf, das Stearin aber bleibt zurück. Enthält es Cinchonin, so schüttelt man es mit der 5—6fachen Menge Wasser und

etwas Ammoniak, präcipitirt dadurch die Alkaloide, sondert sie von der Flüssigkeit, trocknet und schüttelt sie hierauf mit Aether, der das Chinin aufnimmt, das Cinchonin aber ungelöst zurücklässt.

3) Salzsaures Chinin. Basisch-salzsaures Chinin.

Chininum muriaticum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + ClH + 3\ Aq. = 387{,}4.\ \overset{+}{Ch_2} + ClH + 3\ Aq.$$

Darstellung. Man kann es direct, durchs Erhitzen von gewässerter Salzsäure mit überschüssigem reinem Chinin und nachheriges Abdampfen der filtrirten Lösung bis zum Krystallisationspunkte herstellen, wohlfeiler jedoch aus dem schwefelsauren Chinin durch Digestion desselben mit einer Chlorbariumlösung erhalten. Nsch Duflos bringt man 3 Th. bei 100° C. getrocknetes officinelles schwefelsaures Chinin in 12 Th. siedendes Wasser, fügt sodann eine Lösung von 1 Th. Chlorbarium hinzu, digerirt das Ganze eine Zeit lang in der Siedhitze, filtrirt es noch siedend heiss, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser nach, verdampft bis zum Krystallisationspuncte (bis einige Krystalle auf der Oberfläche sich zeigen), und stellt die Lösung an einen kühlen Ort zum Erkalten hin. Beide Salze zersetzen sich dabei, es entsteht 1 At. schwefelsaurer Baryt und 1 At. basisch-salzsaures Chinin, das in Verbindung mit 3 At. Wasser beim Verdampfen und Krystallisiren der filtrirten Lösung sich abscheidet. Bei Anwendung der obigen Mischungsverhältnisse bleibt ein Minimum von schwefelsaurem Chinin unzersetzt; dadurch aber wird nicht nur eine Verunreinigung mit Chlorbarium verhindert, sondern dieser geringe Ueberschuss wird wegen seiner Schwerlöslichkeit, vor der Krystallisation des salzsauren Chinins, schon wieder abgeschieden.

Eigenschaften. Es ist ein weisses, in nadelförmigen Krystallen anftretendes Salz von stark bitterem Geschmack, löst sich in 26 Theilen kaltem und schon in seinem gleichen Gewichte siedendem Wasser auf; auch in Weingeist ist es leichtlöslich, in Aether jedoch schwerlöslich. Die Lösungen reagiren neutral.

Prüfung. Auf absichtliche Verfälschungen kann es wie das schwefelsaure Chinin geprüft werden, auf Chlorbarium und auf schwefelsaures Chinin aber, die es in Folge nachlässiger Bereitung enthalten könnte, prüft man die Auflösung mit Chlorbarium und gewässerter Schwefelsäure. Letztere würde durch Trübung Chlorbarium und ersteres Schwefelsäure kund geben.

4) Baldriansaures Chinin. Basisch-baldriansaures Chinin.

Chininum valerianicum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + C_{10}H_9O_3 + 24Aq. = 633\ ;\ \text{oder}$$
$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + C_{10}H_9O_3 + 4\ Aq. = 453;\ \text{oder}$$
$$\overset{+}{Ch_2} + \overline{Va} + 24\ Aq.$$

Darstellung. Da man auf die baldriansauren Salze in der neu-

sten Zeit einen besondern Werth legt, so mag ich die Darstellug des baldriansauren Chinins hier um so weniger übergehen, als dieselbe beim Abdampfen besondere Sorgfalt erfordert, wenn sich das Salz nicht partiell zersetzen soll.

Man löst 1 Theil Baldriansäure (das dreifache Hydrat) in einem Kolben in der 200fachen Menge Wasser auf, fügt sodann 3 Theile reines Chinin hinzu, erwärmt und steigert die Erhitzung nach erfolgter Auflösung bis beinahe zum Sieden, filtrirt siedend heiss und lässt erkalten. Nach einigen Tagen hat sich der grössere Theil des baldriansauren Chinins in Krystallen abgesondert, die man von der Flüssigkeit trennt und bei 30—40° C. trocknet, während der Rest der Flüssigkeit bei derselben Temperatur, oder unter einer Glocke über Schwefelsäure weiter concentrirt und zum Krystallisiren gebracht wird.

Bei Anwendung des obigen Mischungsverhältnisses wird ein Salz gebildet, das wie die andern officinellen Chininsalze aus 2 At. Chinin und 1 At. Baldriansäure besteht. Beim Krystallisiren bindet es aber 24 At. Wasser. Erfolgt das Abdampfen der Lösung bei einer 50° C. übersteigenden Temperatur, so sondern sich auf der Oberfläche und an den Wänden grünlich graue, ölartige Tropfen ab, die nach dem Erkalten spröde werden, sich zu einem grauweissen Pulver zerreiben lassen und eine Verbindung von 1 At. baldriansaurem Chinin und 4 At. Wasser sind. Die Auflösung des Chinins in gewässerter Baldriansäure erfolgt ziemlich leicht, und besonders leicht, wenn man frisch gefälltes Chinin hiezu anwendet. Man muss dann einen kleinen Theil desselben trocknen, den Wassergehalt bestimmen und in Rechnung nehmen.

Eigenschaften. Es krystallisirt in rhomboidischen farblosen Tafeln und in weissen sternförmig gruppirten Nadeln, löst sich in 40 Th. siedendem und in 110 Th. kochendem Wasser, in 6 Theilen kaltem und in seinem gleichen Gewichte siedendem Weingeiste von 80 p. C., und ebenfalls leicht in Aether auf, riecht schwach nach Baldrian und besitzt einen sehr bittern Geschmack. Das amorphe Hydrat erfordert mehr als 1000 Th. Wasser zur Auflösung, von Alkohol und Aether wird es dagegen ebenfalls leicht aufgelöst.

B. Cinchonin und Cinchoninpräparate.

1) Cinchonin. Krystallisirtes Cinchonin.

Cinchoninum. Cinchoninum crystallisatum.

$C_{20}H_{12}NO = 154$; oder $\overset{+}{C}i$.

Darstellung. Man löst das schwefelsaure Cinchonin in Wasser auf, versetzt die Lösung bis zur stark basischen Reaction mit Aetznatronlösung, sammelt, wäscht und trocknet das weisse krystallinische Pulver. Will man es krystallisirt haben, so muss es nochmals in heissem Alkohol gelöst werden, wo es dann in glänzenden prismatischen Krystallen auftritt.

Eigenschaften. Es enthält kein Wasser wie das Chinin, ist luftbeständig, in Wasser und Aether fast unauflöslich, von siedendem

Wasser erfordert es gegen 2500 Theile, reagirt basisch, bildet mit Säuren bitterschmeckende Salze, löst sich in Weingeist von 90 p. C. zu 5—7 Theilen, in absolutem Alkohol jedoch in grösser Menge auf, und lässt sich durch sein Verhalten zu den genannten Lösungsmitteln leicht vom Chinin unterscheiden.

2) Schwefelsaures Cinchonin. Basisch-schwefelsaures Cinchonin.

Cinchoninum sulphuricum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO + SO_3 + 3\ Aq. = 371;\ \text{oder}\ \overset{+}{Ci}_2 + SO_3 + 3\ Aq.$$

Darstellung. Man erhitzt gewässerte Schwefelsäure im Ueberschuss mit Cinchonin, filtrirt die Lösung siedend heiss und lässt erkalten, wo das Salz in harten, durchsichtigen, rechtwinklichen Säulchen anschiesst.

Gewöhnlich gewinnt man es als Nebenproduct bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins aus den Chinarinden und will man dasselbe in grösserer Menge daraus abscheiden, so muss man cinchoninhaltige Chinarinden und insbesondere die Guanuco-China dazu anwenden, dieselbe, wie bei der Abscheidung des Chinins, mit gewässerter Schwefelsäure, Aetznatron und Alkohol behandeln, und wenn die Alkaloide farblos erscheinen das Cinchonin von Chinin, (denn auch bei Anwendung von Guanucochina ist immer etwas Chinin dabei, da derselben stets chininhaltige Rinden im Handel beigemischt sind) trennen, was auf zweierlei Weise geschehen kann. Man behandelt entweder die trocknen Alkaloide mit Alkohol, durch welchen das Chinin gelöst wird, da das Cinchonin schwerlöslich ist, oder man verwandelt sie in (basisch) schwefelsaure Salze, d. h. man bringt gewässerte Schwefelsäure mit einem Ueberschuss von dem Alkaloidgemenge zusammen, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt noch siedend heiss, wo das schwefelsaure Cinchonin sich nach dem Erkalten in zarten, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen absondert, die 740 Th. kaltes und nur 30 Th. siedendes Wasser zur Auflösung nöthig haben, während das schwefelsaure Chinin, das schon in 54 Theilen kaltem Wasser löslich ist, in der Lösung zurückbleibt. Auch durch Weingeist lassen sich die schwefelsauren Salze trennen, indem das schwefelsaure Cinchonin nur 6 Theile, das schwefelsaure Chinin dagegen 60 Theile davon gebraucht. Da das reine Cinchonin in Aether so gut wie unauflöslich ist, das Chinin sich dagegen in 60 Theilen Aether auflöst, so lässt sich das Cinchonin dadurch noch von dabei befindlichem Chinin reinigen.

Eigenschaften. Es krystallisirt in ungefärbten, glänzenden prismatischen Nadeln, schmeckt stark bitter, ist luftbeständig, löst sich in 54 Theilen kaltem Wasser, ist weit löslicher in heissem Wasser, schmilzt beim Erhitzen wie Wachs, wird hierauf roth und zersetzt sich bei fortgesetztem Erhitzen. Es besteht aus 2 At. Cinchonin, 1 At. Schwefelsäure und 3 At. Wasser.

Prüfung. Es wird wie das schwefelsaure Chinin auf Verfälschun-

gen geprüft, auf einen Gehalt an schwefelsaurem Chinin aber durch sein Verhalten zu Aether.

3) Salzsaures Cinchonin. Basisch-salzsaures Cinchonin.

Cinchoninum muriaticum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO + HCl = 344{,}4;\ \text{oder}\ \overset{+}{Ci_2} + HCl.$$

Darstellung. Man trägt so lange in erhitzte gewässerte Salzsäure reines Cinchonin, bis davon nichts mehr aufgenommen wird, filtrirt siedend heiss und befördert die Lösung zur Krystallisation.

Man kann es auch, wie das salzsaure Chinin, durch Zersetzung von schwefelsaurem Cinchonin mittelst Chlorbarium darstellen und wendet dabei auf 3 Theile krystallisirtes schwefelsaures Cinchonin 1 Theil Chlorbarium an.

Eigenschaften. Es krystallisirt in geschobenen vierseitigen Säulchen und in nadelförmigen Krystallen, die leicht in Wasser und Weingeist aber fast unlöslich in Aether sind, einen Seidenglanz besitzen, aus 2 At. Cinchonin und 1 At. Salzsäure bestehen und wie das salzsaure Chinin auf schwefelsaures Cinchonin und Chlorbarium geprüft werden.

C. Morphium und Morphinpräparate.

1) Morphium. Morphin.

Morphium. Morphium purum.

$$C_{34}H_{18}NO_6 + 2\ Aq. = 302.\ \overset{+}{Mo}.$$

Darstellung. Man digerirt 16 Unzen smyrnaer Opium, in dünne Scheiben zerschnitten, mit einer Mischung von 40 Unzen Wasser und 3 Unzen Salzsäure von 1,20 sp. G. unter öfterem Umschütteln in einem gläsernen Kolben 24 Stunden lang, colirt und presst hierauf das Flüssige ab, übergiesst den Rückstand mit 40 Unzen Wasser, erhitzt ihn $1^1/_2$ Stunde lang bis zum Sieden, presst abermals das Flüssige ab und wäscht das Zurückgebliebene noch mit 8 Unzen Wasser aus. Die sämmtlichen Flüssigkeiten werden nun miteinander vereinigt, hierauf bis zur Sättigung gereinigtes zerriebenes Kochsalz darin aufgelöst und nach gehörigem Umrühren einer 24stündigen Ruhe überlassen, wodurch das Narcotin mit andern im Kochsalze unlöslichen Körpern abgeschieden wird, während das Morphin gelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird nun filtrirt, mit Ammoniak im geringen Ueberschusse versetzt und dadurch das Morphium präcipitirt. Nachdem das Präcipitat gesondert und mit Wasser ausgewaschen worden ist, wird es mit Alkohol von 0,82 sp. G. ausgekocht und siedend heiss filtrirt, wo nach dem Erkalten der grösste Theil des Morphiums herauskrystallisirt. Die Mutterlaugen versetzt man mit etwas Wasser und destillirt den grössten Theil des Alkohols wieder ab, das Zurückgebliebene wird aber zur Seite gestellt, um es später mit andern Mutterlaugen noch auf Morphium zu benutzen.

Die Morphinkrystalle, die noch gelblich gefärbt erscheinen, löst man in verdünnter reiner Salzsäure auf, digerirt die Lösung mit etwas gereinigter Thierkohle, präcipitirt das Filtrat abermals mit Ammoniak, wäscht und trocknet das Präcipität, schüttelt es mit wasserfreiem Aether, um noch dabei befindliche Spuren von Narcotin zu entfernen und löst es, wenn man Krystalle haben will, nochmals in siedendem Alkohol auf und lässt krystallisiren.

Das Morphium bildet den eigentlich wirksamen Bestandtheil des Opiums, in welchem dasselbe neben mehreren andern Alkaloiden, als Narcotin, Codein und Thebain an Mekonsäure und Schwefelsäure gebunden vorkömmt. Durch Digestion des Opiums mit stark gewässerter Salzsäure werden die Alkaloidsalze zersetzt und die Alkaloide gelöst. Durch Behandlung der Lösung mit Kochsalz wird das Narcotin abgeschieden, das Morphium aber bleibt gelöst. Die andern Alkaloide kommen in so geringer Menge vor, dass sie, da sie auch bei der fernern Behandlung der Opiumlösung mit beseitigt werden, nicht beachtet zu werden brauchen, wenn man ihre specielle Gewinnung nicht etwa beabsichtigt. Bei der Präcipitation des Morphiums durch Ammoniakflüssigkeit ist ein Ueberschuss zu vermeiden, da das Morphium nicht unlöslich in Ammoniak ist. Kali- oder Natronlösung dürfen wegen grösserer Löslichkeit des Morphiums in diesen Flüssigkeiten nicht angewendet werden, und noch viel weniger Kalkhydrat, es sei denn, dass man dadurch, wie nach einer von Mohr gegebenen Vorschrift das Morphium geradezu wieder auflösen und so von den andern Körpern etc. zu trennen beabsichtigte. Durchs Auflösen in Alkohol wird es mehr und mehr gereinigt, durch Neutralisation mit Salzsäure, Digestion mit gereinigter Thierkohle, nochmaliges Präcipitiren, Wiederauflösen in Alkohol und Krystallisiren aber endlich rein erhalten.

Eigenschaften. Das Morphium bildet farblose, kleine, halbdurchsichtige, säulenförmige Krystalle, ist geruchlos von bittern Geschmack, luftbeständig und löst sich in 30 Th. Weingeist von 80 p. C. bei gewöhnlicher Temperatur, in 20 Theilen bei 100° C., in Wasser nur zu $^1/_{1000}$ und in Aether gar nicht auf. Die Auflösung reagirt alkalisch. Es ist auch in Kali- und Natronlösung, so wie in Kalkwasser, in Baryt- und Strontianwasser auflöslich. Es neutralisirt die Säuren und bildet damit bitterschmeckende, krystallisirbare, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Salze, welche durch Eisenchloridlösung, so wie auch das Morphium schon für sich, blau werden, beim Erhitzen aber sich wieder entfärben. Es enthält 2 At. Krystallisationswasser, die ihm durchs Erhitzen bis zum Schmelzen entzogen werden können.

Prüfung. Die Farblosigkeit, so wie seine Löslichkeit und Unlöslichkeit in den genannten Flüssigkeiten, ferner, dass es beim Erhitzen im Platinlöffelchen vollständig verbrennt, deuten schon seine normale Beschaffenheit an. Eine Verunreinigung mit Narcotin gibt sich dadurch zu erkennen, dass damit geschüttelter Aether beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand gibt.

2) Essigsaures Morphium.

Morphium aceticum.

$C_{34}H_{18}NO_6 + \bar{A} + 6$ Aq. oder $\overset{+}{Mo} + \bar{A} + 6$ Aq. = 389.

Darstellung. Man trägt so lange Morphium in erwärmte verdünnte Essigsäure ein, bis dieselbe nichts mehr aufnimmt und verdampft die Lösung entweder bei 40 — 50° C. in flachen Gefässen, oder unter einer Glocke über Schwefelsäure bis zur Trockene.

Eigenschaften. Es bildet weisse, seidenglänzende, blumenkohlähnlich gruppirte nadelförmige und prismatische Krystalle, die einen bittern Geschmack besitzen, schwach nach Essigsäure riechen und in verschlossenen Gläsern aufzubewahren sind. Es löst sich in 17 Theilen kaltem und schon in seinem gleichen Gewichte heissem Wasser auf. Kalter Weingeist von 80 p. C. nimmt $^1/_{40}$, siedender dagegen ebenfalls sein gleiches Gewicht auf. Beim Erhitzen im Platinlöffelchen muss es ohne Rückstand verbrennen. Es enthält 6 At. Krystallwasser.

Prüfung. Mit Eisenchlorid versetzt nimmt es eine schöne blaue Farbe an. Hinterbleibt etwas beim Uebergiessen mit Wasser, das sich auf Zusatz von etwas Essigsäure auflöst, so hat es Essigsäure verloren, und reagirt auch basisch. Bleibt beim Auflösen in Aetzkaliflüssigkeit ein Rückstand, so kann derselbe Opian seyn.

3) Salzsaures Morphium.

Morphium muriaticum.

$\overset{+}{Mo} + HCl + 6$ Aq. = 374,4.

Darstellung. Man erhitzt zerriebenes Morphium in einer Porzellanschale mit 3 Theilen Wasser bis nahe zum Sieden und setzt hierauf in kleinen Antheilen bis zur Sättigung Salzsäure zu, filtrirt die Lösung siedend heiss und lässt erkalten. Der grösste Theil des salzsauren Morphiums scheidet sich hiebei in Krystallen ab, das übrige aber gewinnt man durch Verdunsten und Krystallisiren der gesonderten Mutterlauge.

Eigenschaften. Das salzsaure Morphium bildet seidenglänzende, weisse büschelförmig krystallisirte Prismen, von bitterm Geschmack, die geruchlos und luftbeständig sind, in der Hitze schmelzen, ihr Krystallwasser abgeben, bei fortgesetztem Erhitzen sich zersetzen und ohne Rückstand verbrennen. Es erfordert zur Auflösung 20 Theile kaltes und nicht ganz sein gleiches Gewicht siedendes Wasser, 60 Theilen kalten und 10 Theilen siedenden Weingeist von 80 p. C.; in Aether ist es unlöslich. Es besteht aus 1 At. Morphium, 1 At. Salzsäure und 6 At. Krystallwasser.

4) Schwefelsaures Morphium.

Morphium sulphuricum.

$\overset{+}{Mo} + SO_3 + 6$ Aq. = 378.

Darstellung. Es wird wie bei der Bereitung des salzsauren

Morphiums gearbeitet und nur statt der Salzsäure verdünnte Schwefelsäure angewendet.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Morphium krystallisirt ähnlich dem schwefelsauren Chinin in büschelförmig vereinigten zarten, farblosen Prismen, die sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether auflösen. Bei 120° C. schmilzt es und entlässt bis auf 1 At. sein Krystallwasser, stärker erhitzt, wird es zersetzt.

Prüfung. Sie wird wie die der früher beschriebenen Morphinsalze vorgenommen.

D. Strychnin und Strychninpräparate.

1) Strychnin.

Strychninum.

$$C_{44} H_{24} N_2 O_4 + 2 \text{ Aq. oder } \overset{+}{S}r + 2 \text{ Aq.} = 366.$$

Darstellung. Das Strychnin kommt stets in Gesellschaft eines andern giftigen Alkaloids, des Brucins vor, bildet den wirksamen Bestandtheil der Nuces vomicae, der Fabae St. Ignatii und überhaupt der Familie der Strychneen. Mit der Darstellung des Strychnins ist auch die des Brucins verbunden, und es hat sich mir unter mehreren hiezu vorhandenen Methoden die nachstehende als die beste bewährt.

Man digerirt eine beliebige Menge geraspelter Brechnüsse mit ihrem sechsfachen Gewichte Branntwein von 36—40% 24 Stunden lang, giesst und presst sodann das Flüssige ab und wiederholt die Digestion mit neuem Branntwein noch zwei Mal in gleicher Weise, vereinigt hierauf die Auszüge, destillirt den Weingeist davon ab und versetzt die rückständige Flüssigkeit mit einer Auflösung von Bleizucker, bis sich kein Niederschlag mehr einstellt.

Durch Sedimentiren und Filtriren wird der Niederschlag von der Flüssigkeit gesondert, letztere zum dritten Theile ihres Volumens verdunstet und nach dem Erkalten mit $^1/_{40}$ vom Gewichte der angewandten Brechnüsse gebrannter Talkerde vermischt und 6—8 Tage unter öfterem Umrühren bei Seite gestellt. Man gibt die Masse nachher auf ein Filter, wäscht den Rückstand, wenn das Flüssige abgelaufen ist, mehrere Male mit Wasser aus und trocknet ihn.

In den Brechnüssen ist Brucin und Strychnin an eine Säure gebunden, nach Einigen an eine eigenthümliche Säure, die man Igasursäure genannt hat, nach Andern an Milchsäure. Durch Digestion mit gewässertem Weingeiste werden diese Salze, nebst Farbstoffen, Extractivstoff etc. extrahirt und bleiben in der durch Destillation vom Weingeist befreiten Flüssigkeit gelöst. Beim Vermischen dieser Lösung mit einer Bleizuckerlösung, werden blos die Farbstoffe präcipitirt, die genannten Salze aber scheinen nicht zersetzt zu werden, ihre Alkaloide bleiben wenigstens in der Lösung. Wird diese nun vom Präcipitate getrennt und mit gebrannter Talkerde digerirt, so werden Brucin und Strychnin abgeschieden und bleiben, indem sich die Talkerde mit den Säuren derselben vereinigt, mit der im Ueberschuss zugesetzten Talkerde gemengt zurück.

Die getrocknete Masse wird jetzt zerrieben und 3—4 Mal mit Weingeist von 80 p. C. digerirt, wodurch beide Alkaloide gelöst werden. Man destillirt nun den Weingeist zum grösten Theile wieder ab, giesst die rückständige Flüssigkeit in eine Porzellanschale, lässt erkalten und gibt endlich das abgeschiedene krystallinische Pulver, nachdem die Flüssigkeit davon abgegossen worden ist, auf ein Filter, wäscht es noch mit Weingeist von 40 p. C. so lange aus, bis das Abfliessende durch Salpetersäure nicht mehr geröthet wird, löst es hierauf nochmals in 10 Theilen, oder in so viel als erforderlich ist, siedendem Weingeist von 80 p. C. auf, filtrirt siedend heiss und lässt erkalten, worauf das Strychnin herauskrystallisirt und durch neues Auflösen und Krystallisiren gereinigt werden kann.

Beim Digeriren des getrockneten Gemengs von Talkerde und den beiden Alkaloiden mit 80 procentigem Weingeist, werden beide Alkaloide aufgelöst, durch Destillation wird der grösste Theil des Weingeistes wieder gewonnen, das Strychnin aber abgeschieden, während das Brucin, das in gewässertem Weingeiste leichtlöslich ist, in der Flüssigkeit gelöst bleibt, aus der es nun besonders geschieden werden kann.

Eigenschaften. Es krystallisirt in farblosen Octaëdern und in vierseitigen zugespitzten Säulen, die luftbeständig sind, einen heftig bittern Geschmack besitzen und sehr giftig wirken. In Aether und in absolutem Alkohol ist es unlöslich, heisses Wasser nimmt $^1/_{2500}$, kaltes nur $^1/_{5000}$ davon auf, zeigt aber noch einen stark bittern Geschmack. Von kaltem 80 procentigen Weingeist werden 120, von siedendem dagegen nur 10 Theile erfordert. Es reagirt alkalisch; neutralisirt die Säuren und enthält 2 At. Krystallwasser.

Prüfung. Reines Strychnin backt mit Salpetersäure auf einer Glasfläshe zuerst gummiähnlich beim Umrühren mit einem Glasstäbchen zusammen und löst sich endlich etwas ins Gelbliche spielend auf. Enthält es Brucin, so erscheint die Masse und Lösung mehr oder minder intensiv blutroth, so dass auf diese Weise Spuren von Brucin erkannt werden. Wenn reines Strychnin mit Schwefelsäure neutralisirt und ein Tropfen dieser stark mit Wasser verdünnten Lösung auf einem Platinbleche über der Weingeistlampe vorsichtig zur Trockne verdampft und dann weiter erhitzt wird, so zeigt die Masse Anfangs eine braune, dann eine rothe und endlich eine lauchgrüne Farbe und löst sich damit in Wasser auf.

2) Salpetersaures Strychnin.

Strychninum nitricum.

$$\overset{+}{Sr} + NO_5 + Aq. = 411.$$

Darstellung. Man neutralisirt unter mässigem Erwärmen Strychnin mit Salpetersäure, die mit 12 bis 16 Theilen Wasser verdünnt worden war und befördert die klare Lösung zur Krystallisation.

Eigenschaften. Es bildet ein in siedendem Wasser und Weingeist von 80 p. C. leichtlösliches Salz; erfordert beim Sieden nur die Hälfte seines Gewichtes von den beiden Flüssigkeiten, bei ge-

wöhnlicher Temperatur aber vom Wasser 50 und vom Weingeiste 60 Theile, und krystallisirt in luftbeständigen, weissen, perlmutterglänzenden, nadelförmigen Krystallen: In Aether ist es unauflöslich, schmeckt höchst bitter, verpufft schwach im Platinlöffel erhitzt, und ist höchst giftig. Eine Verunreinigung mit Brucin würde sich durch rothe Färbung der Krystalle offenbaren.

3) Schwefelsaures Strychnin.

Strychninum sulphuricum.

$$\overset{+}{Sr} + SO_3 + 8\ Aq. = 460.$$

Darstellung. Man bringt eine beliebige Menge Strychnin in 10 Theile Wasser, das man in einer Porzellanschale bis nahe zum Sieden erhitzt, fügt sodann tropfenweis bis zur Neutralisation verdünnte Schwefelsäure zu, filtrirt siedend heiss und lässt erkalten, wo der grösste Theil des schwefelsauren Strychnins heraus hrystallisirt, der Rest aber durch Abdampfen und Krystallisiren der von den Krystallen gesonderten Lösung gewonnen werden kann.

Eigenschaften. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Hexaëdern und Würfeln, die sich in 42 Theilen kaltem und gleichen Theilen kochendem Wasser, in 82 Theilen kaltem und in gleichen Theilen heissem Alkohol von 80 p. C. auflösen.

E. Brucin uud Brucinpräparate.

1) Brucin. Caniramin.

Brucinum.

$$C_{44}\ H_{25}\ N_2\ O_7 + 10\ Aq.\ \text{oder}\ \overset{+}{Br} + 10\ Aq. = 463.$$

Darstellung. Das Brucin kömmt, wie bereits beim Strychnin erwähnt worden ist, gewöhnlich neben dem Strychnin vor, ausserdem aber in der falschen Angusturarinde von Strychnos Tieute.

Wenn man die von dem Strychnin (s. d. Darstellung) gesonderten Lösungen mit dem 50. Theile des Gewichtes der angewandten Brechnüsse gepulvertem saurem oxalsaurem Kali versetzt, etwas Kohlenpulver zumischt, sodann zur Trockne verdampft, die trockene Masse zu Pulver zerreibt und mit dem 4fachen Gewichte absoluten Alkohol einige Tage unter öfteren Umschütteln bei 0° C. in Berührung lässt, sodann den Alkohol abfiltrirt und den Rückstand auf dem Filter noch so oft mit Alkohol nachwäscht bis dieser farblos abläuft, und diesen Rückstand endlich mit warmen Wasser behandelt und vom Kohlenpulver abfiltrirt, das Filtrat sodann bis zur Entfernung des noch dabei befindlichen Alkohols erhitzt und mit dem hundertsten Theile vom Gewichte der angewandten Brechnüsse mit gebrannter Talkerde unter öfterem Umschütteln in Berührung lässt, so wird das Brucin abgeschieden, und kann nebst der überschüssigen Talkerde, nachdem die Flüssigkeit mittelst eines Filters davon getrennt worden ist, mit Alkohol von 90 p. C.

digerirt und darin aufgelöst werden. Durchs Verdampfen der Lösung bis zu einem geringen Volumen gelingt es das Brucin im concreten, krystallinischen Zustande zu erhalten und durch nochmaliges Auflösen und langsames Verdunsten in regelmässigeren Krystallen herzustellen.

Beim Vermischen der bei der Strychninbereitung gewonnenen brucinhaltigen Lösungen mit saurem oxalsauren Kali wird oxalsaures Brucin gebildet, das zur Trockne verdampft und mit Kohlenpulver versetzt wird, um es leichter zerreiben zu können und alle seine Theile dem absoluten Alkohol zugänglich zu machen. Dieser löst bei 0° C. nur den Farbstoff auf; durch die später zugesetzte Talkerde wird sodann das oxalsaure Brucin zersetzt, das Brucin abgeschieden und endlich von der Talkerde durch Alkohol entfernt.

Nach Wittstein geben 10 Pfund, à 16 Unzen, Brechnüsse 6 Drachmen Strychnin und eben so viel Brucin.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die an der Luft weiss und undurchsichtig werden, sich leicht in Weingeist, selbst in Branntwein lösen, in Wasser nur zu $^1/_{800}$ auflöslich sind und mit Säuren stark bitterschmeckende giftige Salze bilden. Durch Salpetersäure wird es roth gefärbt und kann dadurch leicht vom Strychnin unterschieden werden.

Prüfung. Wenn es mit Strychnin verunreinigt sein sollte, so versetzt man eine Lösung von Brucin in Weingeist mit einer weingeistigen Lösung von Indigbittersäure, lässt absetzen und sieht zu, ob das Präcipitat sich vollständig in Essigsäure auflöst. Ist dies nicht der Fall, so enthält der Rückstand Strychnin.

F. Salicin und Salicinpräparate.

1) Salicin.

Salicinum.

$C_{21} H_{12} O_9 + 2$ Aq. = 228.

Darstellung. Das Salicin findet sich in den verschiedenen Weidenarten, auch in mehreren Pappelarten und wird vorzüglich aus Salix purpurea, alba, fragilis pentandra, vitellina und Helix abgeschieden. Es wurde von Buchner und le Roux gleichzeitig entdeckt, liefert höchst merkwürdige Zersetzungsproducte, wenn es mit Salzsäure, Schwefelsäure, Kalihydrat, Synaptas etc. behandelt wird, als Saliretin, Salicilige- und Salicilsäure, Saligenin etc., die aber nicht officinell sind, sondern nur in wissenchaftlicher Hinsicht Interesse haben.

Mah kocht zerschnittene Weidenrinde mit Wasser und Kalkhydrat einige Male aus und wendet nach Wittstein auf 20 Theile trockene oder 50 Theile frische Rinde jedes Mal 100 Theile Wasser und 2 Theile Kalkhydrat an. Die abgepressten, durchs Absetzen etwas geklärten Flüssigkeiten werden sodann mit 2 Theilen frischen Rindsblut erhitzt, colirt, bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, und hierauf mit 5 Theilen frisch geglühter Holzkohle vermischt, unter beständigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockene Masse wird nun gepulvert, mit ihrem 4fachen Gewichte Weingeist von 80 p. C. einige Stunden

digerirt, und die Digestion noch zwei Mal, nachdem die Lösung vom Rückstande abgegossen worden ist, mit diesem und 2 Theilen Weingeist wiederholt. Man vereinigt nun die Auszüge, vermischt sie mit $^1/_6$ Wasser, destillirt den Weingeist ab und überlässt die zurückbleibende Flüssigkeit in einer flachen Schale einer mehrtägigen Ruhe an einem kühlen Orte, wo sich das Salicin krystallinisch abscheidet, durch Coliren und Pressen von der Lösung gesondert und letztere durch ferneres Verdunsten auf Salicin benutzt werden kann. Das immer noch gefärbte Salicin löst man nochmals in seiner 4fachen Menge Wasser, digerirt es mit seinem gleichen Gewichte mit durch Salzsäure gereinigter Thierkohle, filtrirt und befördert das Filtrat zur Krystallisation.

Der Kalk präcipitirt beim Auskochen der Rinde das mitextrahirte Gummi, die Gerbsäure, die Farb- und Extractivstoffe Das Rindsblut befördert zufolge seines Eiweisgehaltes das Klarwerden der trüben Flüssigkeit. Die Kohle bewirkt nicht blos Entfärbung, sondern auch ein besseres Austrocknen und nachheriges leichteres Pulvern der Masse. Durch Weingeist wird endlich das Salicin, das sich im freien Zustande in den Weidenrinden befindet und durch diese Operationen keine Mischungsveränderungen erleidet, extrahirt, und wie angegeben, endlich noch durch gereinigte Thierkohle entfärbt.

Eigenschaften. Das Salicin bildet weisse, glänzende Prismen, von bitterm Geschmack, die in 22 Theilen kaltem Wasser und in 30 Theilen Alkohol löslich sind, von siedendem Wasser aber kaum die Hälfte ihres Gewichtes und von Weingeist nur 3 Theile zur Lösung nöthig haben. In Aether ist es unlöslich. Es verhält sich indifferent und reagirt nicht basisch; durch concentrirte Schwefelsäure wird es roth gefärbt und ist dafür so empfindlich, dass seine Gegenwart schon durchs Betupfen einer frischen Schnittfläche von Weidenrinde mit verdünnter Schwefelsäure sich durch das Rothwerden der Stelle kund gibt.

Anmerkung. Die übrigen sonst noch bekannten Alkaloide, so wie die sich an dieselben anschliessenden indifferenten Stoffe, die für sich nicht in der Arzneikunde bis jetzt angewendet worden, hier noch anzuführen, halte ich zufolge des Zweckes dieses Werks für überflüssig. Sie sind zum Theil Bd. 2. S. 165 bis 169 kurz berührt und können, wem daran gelegen, in grösseren chemischen Lehrbüchern nachgesehen werden.