

vermögens aus unternommen und veröffentlicht heute die ersten Resultate.

Beim Behandeln des gewöhnlichen Camphers mit einer unzureichenden Menge alkoholischen Kalis erhielt er ein Borneol, welches das Drehungsvermögen  $+ 9.6^{\circ}$  besass und bei der Oxydation wieder Campher von dem ursprünglichen Drehungsvermögen lieferten. Andererseits besass der bei der Behandlung mit Kali unangegriffene Theil des Camphers das initiale Drehungsvermögen.

Der Rosmarincampher [ $(\alpha)_d = + 10.5^{\circ}$ ] gab, wenn man ihn auf ähnliche Weise durch alkoholisches Kali unvollständig in Borneol verwandelt, ein Borneol, welches das Drehungsvermögen  $- 2.66^{\circ}$  (bei einem anderen Versuche  $- 1.75^{\circ}$ ) besass und bei der Oxydation einen Campher von dem Drehungsvermögen  $+ 4.7^{\circ}$  regenerirte. Das Drehungsvermögen des unangegriffenen Theils des Rosmarincamphers war dagegen auf  $+ 13^{\circ}$  gestiegen. Es scheint hiernach, dass der von Hrn. Montgolfier angewendete Rosmarincampher ein Gemenge von rechts- und linksdrehendem Campher ist und dass bei der Einwirkung des Kalis der linke Campher vorzugsweise in Borneol umgewandelt wird.

## 52. H. Schiff, aus Florenz, den 24. Januar 1876.

In einer längeren Abhandlung: „*Nuove ricerche tossicologiche per riconoscere gli alcaloidi venefici*“ (Akten der Akad. zu Bologna Ser. III, Vol. VI) beschreibt F. Selmi nun in ausführlicher Weise, wie die bereits früher (Berichte VIII, p. 1198) erwähnten<sup>1)</sup>, neu eingeführten Reagentien sich zu den einzelnen giftigen Alkaloiden verhalten, und wie diese Reactionen zur Unterscheidung einzelner Alkaloiide dienen können. Bezuglich der Reactionen des Bleitetrachlorids, des Manganoxydsulfats, und einer Lösung von Kaliumpermanganat und Goldchlorid in kalter concentrirter Schwefelsäure sind besondere tabellarische Uebersichten beigegeben und das Verhalten von jodhaltiger Jodwasserstoffsäure ist namentlich mit Rücksicht auf die Opiumalkaloide studirt worden.

Die Bereitung und Verdünnung der Reagentien und die Versuchsbedingungen und Vorsichtsmaassregeln sind mit Sorgfalt angegeben; ich muss mich aber damit begnügen die für toxikologische Chemie sich Interessirenden auf diese reichhaltige Abhandlung hingewiesen zu haben. — Im Ausschluss an die Studien über Opiumalkaloide bespricht dann Selmi die bekannte Schwierigkeit Morphin aus Gehirn und Eingeweiden abzuscheiden und mit Sicherheit zu erkennen (auch Gazz. chim. 1875, S. 396), sobald das Alkaloid nur in geringer Menge vor-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu S. 151 dieses Heftes.

handen ist. Diese Schwierigkeit besteht nicht sowohl darin, dass geringe Mengen von Verunreinigungen die eigenthümlichen Reactionen des Morphins verändern und verdecken können, als vielmehr in der von F. Selmi entdeckten Thatsache, dass Gehirn und Leber des Menschen (auch des Ochsen) ein Alkaloid enthalten, welches sich dem Morphin ganz ähnlich verhält. Dieses Alkaloid besitzt in wässriger Lösung alkalische Reaction; es ist nicht in Aether, wobl aber in Amylalkohol löslich, reducirt Jodsäure und färbt sich mit Eisenchlorid bläulich, aber es wirkt auf Frösche nicht giftig. Ein genau ebenso sich verhaltendes und vielleicht damit identisches Alkaloid hat Selmi in den grünen (nicht in den trocknen) Fruchtkapseln der Klatschrose entdeckt. Die ausführliche Beschreibung wie diese Alkaloiide abgeschieden und vom Morphin getrennt werden können, kann hier nicht wiedergegeben werden. Mit jodhaltigem Jodwasserstoff gibt Morphin nur sehr allmälig mikroskopische Krystalle, welche sich längere Zeit (von einigen bis zu 36 Stunden) erhalten, während das neue Alkaloid sogleich Krystalle entstehen lässt, welche aber sehr rasch wieder verschwinden. — Wird ein Tropfen verdünnter Morphinlösung mit einem Tropfen einer kalt bereiteten Lösung von Mennige in Eisessig bei sehr gelinder Wärme verdampft, so bleibt ein gelber Rückstand, der durch orange in violett übergeht und schliesslich missfarbig wird. Mit dem neuen Alkaloid, so wie mit den andern Opiumalkaloïden, erhält man in dieser Weise nur einen gelblichen, sich nicht weiter verändernden Rückstand. — Das morphinähnliche Alkaloid konnte weder in den Fruchtkapseln des gewöhnlichen Mohns, noch im alkoholischen Opiumextrakt aufgefunden, andrerseits aus den Fruchtkapseln der Klatschrose keine Spur von Morphin erhalten werden. — Der Abhandlung sind drei Tafeln mit mikroskopischen Abbildungen beigegeben, welche sich namentlich auf die Reactionen mit jodhaltigem Jodwasserstoff beziehen.

Die auch im verdünnten Zustand granatrothe Lösung des Kaliumplatinjodids (deren Selmi sich namentlich bedient um Solanin und Solanidin, sowie Conin und Nicotin neben einander zu erkennen) ist in verschlossenen Gefässen unveränderlich, sie giebt aber an andere Stoffe sehr leicht zwei Atome Jod ab und geht in gelbliches Kaliumplatinjodür über. Selmi empfiehlt dieses Verhalten für volumetrische Analysen statt der Jodlösungen von bekanntem Gehalt, welche ihrer Unbeständigkeit halber weniger bequem sind. Spuren von Ammoniak (im Regenwasser, sogar in mehrfach destillirtem) reichen hin, um einen aliquoten Anteil der rothen Lösung zu zersetzen.

In einem Bericht pro 1875 der önologischen Versuchsstation zu Gattinara veröffentlicht Hr. B. Cerletti die Analysen von 200 Weinsorten aus der Provinz Navara. Derselbe hat im vorigen Jahre in den *Annali di viticoltura ed enologia* eine Zusammenstellung des Ge-

halts an Alkohol, freier Säure und festem Rückstand von 1600 italiänischen Weinen gegeben und denselben diesbezügliche Angaben über 517 östr.-ungarische, 911 deutsche, 362 russische, 46 nordamerikanische und 5 australische Weine beigefügt.

Dieselbe Zusammenstellung enthält ausserdem noch Angaben über Alkoholgehalt und Rückstand von 16 kleinasiatischen und 8 griechischen, über Alkoholgehalt und specifisches Gewicht von 886 französischen, und über den Alkoholgehalt allein von 679 spanischen, 69 schweizerischen, 21 portugisischen und 41 afrikanischen Weinen; auch Jahrgang und Name des Analytikers ist überall angegeben. Auf die den Zusammenstellungen beigefügten Uebersichtstabellen, Bemerkungen und Schlüssen ist hier nicht weiter einzugehen.

A. Moriggia und A. Battistini (*gazz. chim.*) haben auf's Neue Versuche darüber angestellt, in wie fern aus Leichentheilen, welche nach dem gewöhnlich zur Abscheidung von giftigen Alkaloïden angewandten Verfahren behandelt werden, giftig wirkende Substanzen ausgezogen werden können. Es gelang ihnen dies sowohl aus frischen als auch namentlich aus mehr oder weniger verfaulten menschlichen Leichen.

Es werden die beobachteten Vorsichtsmaassregeln und Vorversuche einzeln angegeben. Sie haben die nach dem üblichen Verfahren ausgezogenen alkaloïdartigen Substanzen zu Versuchen mit Meerschweinchen und Fröschen verwandt, ohne jene Substanzen dem mehrfachen Reinigungsverfahren unterworfen zu haben, weil bei letzterem und überhaupt an der Luft jene Körper sich rasch verändern und bei dem Versuch einer systematischen Reinigung ihre giftige Wirkung verlieren. Aus ähnlichem Grunde wurde auch bei gegen acht Monate alten Leichentheilen nur noch wenig von den giftig wirkenden Substanzen vorgefunden. Letztere gehen wenig in den Aether, leicht aber in Amylalkohol über. Die Autoren machen besonders darauf aufmerksam, dass sie zu ihren Untersuchungen weit grössere Mengen von Leichentheilen verwandt haben, als dies gewöhnlich bei gerichtlichen Untersuchungen der Fall ist, und dass die Vergiftungssymptome des nicht öfter gereinigten und concentrirt angewandten Extraks verschieden seien von denjenigen der meisten giftigen Pflanzenakaloïde. Für den umsichtigen Chemiker und Physiologen behalte also der Nachweis giftiger Alkaloïde durch den Versuch mit lebenden Thieren seinen ungeschmälerten Werth, besonders dann, wenn die Versuche vom Verdauungskanal aus vorgenommen werden können. Das cadaverische Gift wirke nämlich von hier aus sehr viel schwächer als bei subcutaner Einspritzung.

Die vorstehenden Befunde finden im Allgemeinen Bestätigung in den weiter vorgeschrittenen Arbeiten von F. Selmi, über welche mir vorerst nur eine vorläufige briefliche Mittheilung vorliegt. Aus mensch-

lichen Leichen, welche nach 1, 3, 6 und 10 Monaten ausgegraben wurden, hat Selmi mehrere stark alkalisch reagirende Alkaloïde abgeschieden, welche alle mit jodhaltigem Jodwasserstoff charakteristisch krystallisirende Verbindungen bilden. Von drei in Aether löslichen, nicht giftigen Alkaloïden wird eines durch Kohlensäure ausgeschieden. Ein nicht in Aether, wohl aber in Amylalkohol lösliches Alkaloïd wirkt in hohem Grade giftig und bringt bei Kaninchen Tetanus, starke Pupillenerweiterung, Herzlähmung und raschen Tod hervor. Alle diese Körper geben die allgemeinen Alkaloïdreactionen und verändern sich leicht an der Luft. Letzteres ist auch bei den aus dem Gehirn und aus der Klatschrose ausgezogenen Körpern der Fall. Für eine Darstellung dieser letzteren Substanzen in grösserem Maassstabe hat Selmi ebenfalls bereits Vorkehrungen getroffen. — Es ist noch zu bemerken dass sowohl bei den Untersuchungen von F. Selmi als auch bei denjenigen von Moriggia und Battistini die allgemeiner bekannten stickstoffhaltigen, krystallinischen Umsetzungsprodukte der Eiweisskörper durch die Abscheidungsmethode selbst ausgeschlossen sind.

Im Anschluss an meine Untersuchungen über Aldehydderivate von organischen Basen hatte ich im Jahre 1871 D. Amato veranlasst die Einwirkung von Chloral auf Anilin zu studiren. Er erhielt dabei eine Base  $\text{CCl}^3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5)^2$  (Gazz. chim. 1871, p. 376, diese Berichte V, p. 291), welche Base gleichzeitig auch von O. Wallach erhalten worden war. Letzterer macht darauf aufmerksam, dass diese Base sich weder mit Säuren verbinde, noch ein Chloroplatinat bilde, während das von mir erhaltene Aldehydderivat sich vollkommen wie eine Base verhält (nicht so die Derivate höherer Aldehyde). Amato (Gazz. chim.) hat nun diese Differenz ausgeglichen und nachgewiesen, dass die vom Chloral abstammende Base sowohl im trocknen Zustand, als auch in wenig Wasser suspendirt, als auch in Aether gelöst, sich direct mit einem Molekül  $\text{HCl}$  zu einem krystallinischen, unzersetzten flüchtigen Chlorhydrat verbindet, dessen alkoholische Lösung mit alkoholischem Platinchlorid einen goldgelben, krystallinischen Niederschlag eines (19 pCt. Pt enthaltenden) Chloroplatinats liefert, während Wallach nur Anilinchloroplatinat erhielt. Das Chlorhydrat kann außerdem im trocknen Zustand noch ein zweites Molekül  $\text{HCl}$  aufnehmen, welches oberhalb  $60^\circ$  sich wieder abtrennt. Das Monochlorhydrat schmilzt bei  $196^\circ$ , löst sich in Alkohol leichter als die freie Base und die Lösung färbt und verändert sich allmälig schon in der Kälte, weit rascher in der Wärme. Das Chloralderivat ist also das vollkommene Analogon des einen der früher von mir erhaltenen Aldehydderivate des Anilins.

A. Moriggia und G. Ossi haben beobachtet, dass das Amygdalin, auch ohne Gegenwart von Emulsin, namentlich bei Pflanzen-

fressern giftig wirken kann. Die Umwandlung des Amygdalins finde im Dünndarm und Blinddarm statt.

Moriggia und Battistini beschäftigen sich mit der bereits früher durch verschiedene Forscher eingehender studirten Thatsache, dass angesäuerte, schleimfreie Galle, das Eiweiss, den Leim, die Pep-tone und ähnliche Körper fällen und dass das Präcipitat sich in einem Ueberschuss des Füllungsmittels wieder leicht auflöst. Auch Alkaloïde und Glycoside verhalten sich gegen Galle wie Eiweisskörper.

Eine Arbeit von A. Oglialoro über Cubebenöl, über welche ich bereits früher (diese Berichte VIII, p. 1857) berichtet habe, ist auch im letzten Heft der Gazz. chim. (V, p. 467) abgedruckt.

### 53. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1493. W. Baker und J. Unwin, Scheffield, Engl. „Vernickeln auf galvanischem Wege.“

Datirt 29. April 1874. P. P.

Folgende Zusammensetzung wird für das Bad vorgeschlagen:

Nickelsulfat . . . . .	100 Pfund
Weinsteinssäure . . . . .	53 -
Aetznatron . . . . .	14 -
Wasser . . . . .	100 -

1534. W. H. M. Blews, Birmingham. (Dr. J. E. de Vry, im Hag, Holland.) „Reinigung käuflichen Chinoïdins.“

Datirt 1. Mai 1874.

Die Reinigung wird mit unterschwefelsaurem Natron zu Wege gebracht und man verfährt folgendermaassen. 324 Gwthl. käuflichen Chinoïdins (d. h. das aus den Mutterlaugen des Chinins abgeschiedenen braunen Harzes) werden in 1670 Thl. verdünnter Schwefelsäure — 50 Schwefelsäure, Rest Wasser — gelöst; der Lösung setzt man, nach vorgegangenem Erhitzen, Aetznatron bis zum Alkalischwerden der Mischung zu, und trägt hierauf die Lösung von unterschwefelsaurem Natron ein. Auf drei Theile Chinoïdin werden 1 — 6 Theile Hyposulfat gewonnen. Der durch den letztgennannten Zusatz entstandene dunkle syrupartige Niederschlag wird, nach Absetzen von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit heißem Wasser gewaschen. Die Waschwasser werden der Mutterlauge zugefügt, die Flüssigkeit wird dann erhitzt und mit einem Ueberschuss von Aetznatron versetzt; es fällt nun das gereinigte Alkaloïd, das Chinoïdin, als weiche, gelbe, klebrige Substanz zu Boden; man wäscht sie aus, löst sie in dünner Schwefelsäure, und bringt diese Lösung bei 100° zur Trockne. Die so gewonnene brüchige grau-gelbe Masse, die sehr hygroscopisch ist, muss in wohl verstöpselten Flaschen aufbewahrt werden.

Schwefelsaures Chinoïdin, wenn rein, muss in allen Verhältnissen in Wasser löslich sein, und die Lösung muss gegen blauen Litenus alkalisch reagiren.

1550. Sir F. C. Knowles, Lovells Hill, Grafschaft Berk, Engl. „Gas für Heizzwecke.“

Datirt 2. Mai 1874.

Das zu benutzende Gas ist Kohlenoxyd und werden für dessen Darstellung die folgenden Methoden vorgeschlagen: