

Forschern fast gleichzeitig und selbstständig gegeben wurde, so steigt die Wahrscheinlichkeit ihrer Richtigkeit; überschätzen konnte ich dieselbe aber schon aus dem Grunde nicht, weil die Medicus'sche Formel vorlag.

Dass Hr. A. Baeyer nun gerade die in Rede stehende Harnsäureformel als abschreckendes Beispiel zur Belehrung der HH. Baumann und Tiemann<sup>1)</sup> verwenden will, muss als vollständig verfehlt angesehen werden. Auch die Betonung exacter, wissenschaftlicher Arbeiten halte ich an dieser Stelle für überflüssig; kein Naturforscher wird es leugnen wollen, dass dieselben den ersten Rang in der Wissenschaft einnehmen; jeder Forscher wird aber auch die dadurch erzielten Errungenschaften zur Ausbildung der theoretischen Wissenschaft verwenden, also auch zur Ausbildung der Formel.

Dass sich Hr. Baeyer zu dem Satze bekennt: „Die Chemie wird durch Aufstellung von Formeln nicht gefördert“, muss ich ihm verdenken. Ein die Wissenschaft fördernder Einfluss muss der Formel zugestanden werden, weil sie der Inbegriff, die Zusammenziehung exacter, wissenschaftlicher Arbeiten ist oder doch zu solchen führen kann und führen soll. Die chemische Formel ist aller Zeiten ein Bild (wenn auch ein unvollkommenes) des herrschenden, wissenschaftlichen Standpunktes gewesen, und dass sie selbst in ihrer Unvollkommenheit Früchte getragen hat, ist nicht zu leugnen.

Wundern muss ich mich schliesslich darüber, dass Hr. Baeyer, nachdem er den Fittig'schen Zuruf citirt hat, vier Seiten später verschiedene Formeln für das Dichlorchinolin aufstellt und die Aufstellung der Formel für Indigblau unterlässt „auf die Gefahr hin, in der Construction der richtigen Formel von Andern überholt zu werden.“ Sollte in solchem Handeln nicht eine Inconsequenz liegen, und weiter, sollte Hr. Baeyer hier schliesslich selber gerade dem Principe, das er vertreten will, untreu geworden sein?

Freiburg i. B., 20. Juli 1879.

### 393. Georg Fraude: Ueberchlorsäure, ein neues Reagens auf Alkaloide.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

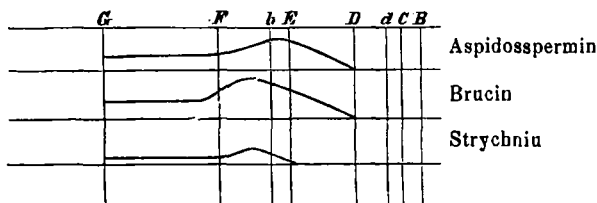
Die speciellen Reactionen der Alkaloide, welche auf Entstehung charakteristischer Farbenerscheinung beruhen, leiden an den Uebelstand, dass dieselben meist nur von kurzer Dauer sind, und dass das Untersuchungsmaterial so verändert wird, dass es für spätere Bestätigung untauglich wird. Es ist daher von Wichtigkeit, für diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1670.

Körperklasse Reactionen zu besitzen, die, was die Empfindlichkeit anbetrifft, Nichts zu wünschen übrig lassen, andererseits ein bleibendes Object gewähren, welches wie z. B. bei der Arsenreaction als positives Beweismaterial dient. Gelegentlich der weiteren Untersuchung des Aspidospermins habe ich eine Beobachtung gemacht, welche für einige Alkaloide diesen Bedingungen entspricht.

Kocht man einige Minuten minimale Mengen Aspidospermin mit einigen Kubikcentimetern wässriger Ueberchlorsäure vom spec. Gew. 1.13 — 1.14 wie sie überall im Handel zu beziehen ist, so bemerkt man, dass sich die Flüssigkeit intensiv roth färbt. Die Farbe erinnert sehr an die einer Fuchsinlösung, dieselbe ist sehr beständig und kann wochenlang der Luft und dem Licht ausgesetzt werden, ohne dass man eine Veränderung bemerkt.

Es lag nahe, die Wirkung der Ueberchlorsäure auf andere Alkaloide zu untersuchen. Die Wirkungen der Säure wurde studirt auf die Alkaloide der Chinagruppe: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin; auf die Opiumbasen: Morphin, Codein, Papaverin; ferner auf Veratrin, Coffein, Atropin wie Nicotin und Coniin, bei allen diesen zeigen sich keine Farbenscheinungen, dagegen treten dieselben auf bei den Strychnosalkaloiden. Unter gleichen Bedingungen wie beim Aspidospermin färbt sich beim Brucin die Flüssigkeit dunkel madeirafarbig, beim Strychnin röthlich gelb. Diese Lösungen sind ferner durch Absorptionserscheinungen ausgezeichnet. Die beifolgende Zeichnung der Spectren der ziemlich verdünnten Lösungen des Aspidospermins und Brucins und der etwas concentrirteren des Strychnins gewähren ein Bild derselben, und ist die Aehnlichkeit der Curven hervorzuheben.



Wir besitzen hier also eine Reaction, welche in der Hand eines Jeden zur Erkennung und Unterscheidung, wie zur bleibenden Bestätigung dieser Alkaloide dient. Kocht man kleine Mengen der Alkaloide (0.05 g) mit einem Ueberschuss von Ueberchlorsäure (30ccm) einige Stunden, so werden die Farben heller und gehen endlich in ein mehr oder weniger intensives Gelb über. Die Reaction wird auch hervorgerufen, wenn man die Lösungen der Alkaloide in verdünnter Schwefelsäure mit sehr geringen Mengen chloresäuren Kaliums versetzt und kocht, ich gebe jedoch der ersteren Methode den Vorzug, weil

die Oxydation leicht zu weit geht bei kleinem Ueberschuss des Kaliumchlorats.

Aspidospermin und Brucin werden leichter von der Ueberchlorsäure angegriffen wie Strychnin und geben schon in der Kälte bei zwölfstündigem Stehen schwache Farberscheinungen. Die gebildeten Farbstoffe werden durch Zinkstaub und schweflige Säure schon in der Kälte entfärbt. Bromwasser bringt in den gefärbten Flüssigkeiten braune Niederschläge hervor. Kohlensaures Natrium fällt bräunliche, beim Strychnin heller gefärbte Basen, wenig löslich in Aether, die sich in verdünnten Säuren wieder mit den entsprechenden Farben lösen. Anilin fällt ebenfalls braune Flocken. Die Farbstoffe sind unlöslich in den meisten Lösungsmitteln wie Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, es löst aber Nitrobenzol ziemlich beträchtlich den aus Aspidospermin gebildeten.

Was die Empfindlichkeit der Reaction anbetrifft, so kann man sich aus folgenden Versuchen eine Vorstellung davon machen. 1 ccm wässrige Aspidosperminlösung, welche circa 0.0002 g Base enthält, zeigt, mit 2 ccm Ueberchlorsäure gekocht, deutliche Rothfärbung, 0.5 ccm Brucinlösung, welche circa 0.0006 g Brucin enthält, wird mit 1.5 ccm Säure deutlich rothbraun.

1 ccm wässriger Strychninlösung, kochend heiss bereitet, welche circa 0.0004 g Strychnin enthält, giebt mit 2 ccm Säure deutliche Gelbfärbung. Ich möchte schliesslich noch darauf hinweisen, dass Jodsäureanhydrid, in conc. Schwefelsäure suspendirt, welches Reagenz von Selmi<sup>1)</sup> für Strychnin angewandt wurde, auch mit Aspidospermin, Brucin, Morphinum, Curarin bemerkenswerthe Reactionen zeigt. Brucin, mit dem Reagenz zusammengerieben, färbt sich intensiv orangegelb, Morphinum anfangs tief violett, dann hellbraun. Bringt man einen Tropfen Curarinlösung zu einigen Tropfen des Reagenz, so färbt sich die Lösung schön rosa.

Es eignen sich die Ueberchlorsäurereactionen der Alkaloide, (circa 5 cg Alkaloid und 25—30 ccm Säure), namentlich wenn sie gleichzeitig angestellt werden, zu Vorlesungsversuchen.

### 394. Georg Fraude: Ueber Aspidospermin.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anschliessend an die erste Mittheilung über Aspidospermin<sup>2)</sup> theile ich zunächst mit, dass nach einer Notiz, welche sich in einer Arbeit<sup>3)</sup> über die Quebrachogersäure der *Quebracho Colorado* von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1691.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XI, 2189.

<sup>3)</sup> Estudio sobre el Acido Quebrachatanico del Quebracho Colorado por. Pedro. N. Arrata. (Artículo publicado en los „Anales de la Sociedad Científica Argentina“) 1879.