

salz in eine zinkhaltige Masse übergeführt; in der That nimmt auch blaues Ultramarin, mit einer Lösung von Zinkvitriol gekocht, ohne dass sich die Farbe wesentlich ändert, bedeutende Mengen von Zink auf<sup>1)</sup>. Die genauere Untersuchung dieses Vorganges zeigte, dass es sich hier nicht um einen einfachen Austausch von Natrium gegen Zink handelt, sondern dass eine tiefere Zersetzung stattgefunden hat der Art, dass sich dem Ultramarin freie Kieselsäure, Aluminium- und Zinkhydroxyd beigemischt haben, welche sich durch Kali ausziehen lassen. Nichtsdestoweniger ist in dieser Masse, welche unzweifelhaft als Zersetzungsprodukt des Ultramarins anzusehen ist, die Vertheilung des Schwefels dieselbe geblieben, wie im ursprünglichen grünen Ultramarin. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei der Behandlung des blauen Ultramarins mit Zinklösung. Es beweist diese Thatsache wiederum, dass die verschiedene Bindungsweise des Schwefels, wie sie sich bei der Behandlung mit Säuren darstellt, nicht wesentlich für die Constitution des Ultramarins ist.

Berlin. Anorganisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

### 297. Ernst Schmidt und Rud. Köppen: Zur Kenntniss des Veratrin.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Obschon das Veratrin seit geraumer Zeit als die wichtigste Base des Sabadillsamens und des weissen Niesswurz bekannt ist und wiederholentlich der Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, so kann die Kenntniss dieses in der Medicin und Pharmacie so wichtigen Körpers doch nur als eine mangelhafte bezeichnet werden. Schon ein Vergleich des analytischen Materials, welches über jene Base vorliegt, documentirt zur Genüge in wie weit die Ansichten der verschiedenen Beobachter über die Natur und die Zusammensetzung desselben auseinander gehen. Zwar hatte es den Anschein, als sei durch die Untersuchungen von Merk<sup>2)</sup>, dem es gelang, sowohl das Veratrin, auch dessen Golddoppelsalz in krystallisirter Form darzustellen, die Zusammensetzung desselben endgiltig festgestellt und durch die Formel  $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$ <sup>3)</sup> auszudrücken, indess sind durch die Untersuchungen von Weigelin<sup>4)</sup> von Neuem Zweifel daran entstanden, in-

<sup>1)</sup> Ultramarin, mit einer Lösung von Zinkvitriol (auch mit der mit Ammoniak übersättigten) auf 160—170° erhitzt, wird, unter Bildung eines weissen, stark zinkhaltigen Produkts, vollständig zersetzt.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. 95, 200.

<sup>3)</sup> C = 6.

<sup>4)</sup> Jahresber. d. Fortschr. d. Pharmacop., 1871, 28. Dragendorff, Beitr. z. ger. Chem., 1872, S. 94.

dem er dieser Base die Formel  $C_{104}H_{172}N_2O_{30}$  resp.  $C_{52}H_{86}N_2O_{15}$  beilegt, welche nur halb so viel Stickstoff enthält als die Merk'sche Formel. Während ferner nach den Angaben Merk's das Veratrin als eine einsäurige Base zu charakterisiren ist, tritt sie nach Weigelin in dem Golddoppelsalz zweisäurig auf.

Um einestheils diese Differenzen aufzuklären, andererseits zu ermitteln, in welcher Beziehung das käufliche Veratrin zu dem krystallisirten und dem in Wasser löslichen steht, welches nach den Angaben von Weigelin sich leicht aus ersterem bildet, haben wir eine neue Untersuchung dieser Base unternommen und erlauben uns in Nachstehendem deren Resultate kurz mitzutheilen.

### I. Krystallisirtes Veratrin.

Dieser Körper wurde nach den Angaben von Merk theils aus selbst bereitetem, theils aus käuflichem Veratrin dargestellt und ohne Schwierigkeit, wenn auch in verhältnissmässig kleiner Menge erhalten. Durch Umkrystallisation aus Alkohol konnte das zunächst resultirende krystallinische Produkt leicht in schön ausgebildeten Krystallen, die bald in Gestalt von concentrisch gruppirten Nadeln, bald mehr in compacte Form anschossen, erhalten werden. Gleich Merk machten auch wir die Beobachtung, dass die anfangs durchsichtigen Krystalle schon nach kurzer Zeit trübe und undurchsichtig werden, ohne dass man diese Erscheinung auf einen Verlust von Krystallwasser zurückführen kann, da ein Gehalt davon durch die Analyse nicht constatirt werden konnte. Bezüglich der weiteren Eigenschaften des krystallisirten Veratrin's können wir nur die darüber vorliegenden Angaben von Merk und Weigelin bestätigen.

Der Schmelzpunkt wurde bei  $205^{\circ}$  gefunden. — Die von diesem Körper ausgeführten Analysen lieferten im Durchschnitt 64.63 pCt. C, 8.68 pCt. H, 2.66 pCt. N, sie stimmen also mit den Angaben von Weigelin (64.42 pCt. C, 8.7 pCt. H, 2.90 pCt. N) gut überein, ebenso im Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt auch mit den Daten von Merk (64.81 pCt. C, 8.70 pCt. H, 5.5 pCt. N).

Wenn wir trotz dieser Uebereinstimmung zwischen unseren Analysen und denen von Weigelin nicht die von diesem Chemiker aufgestellten Formel  $C_{52}H_{86}N_2O_{15}$  acceptiren, so geschieht dies zunächst, weil dieselbe im Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt nicht gerade gut sich den ermittelten Zahlen anpasst (sie erfordert 63.81 C und 8.79 H), andererseits die Analysen der Gold-, Platin- und Quecksilberdoppelsalze sich nicht damit in Einklang bringen lassen. Dagegen stimmen alle von uns ermittelten Daten, ebenso die von Merk, mit Ausnahme des Stickstoffs, welcher von diesem Forscher nur einmal bestimmt wurde, mit der Formel  $C_{32}H_{50}NO_9$ , welche sich der von Merk sehr nähert gut überein.

Der gegen Merk ( $C_{32}H_{52}N_2O_8$ ) nun 2 Atome geringere Wasserstoffgehalt scheint uns sowohl durch die Merk'schen Analysen, welche ebenso wie die unsrigen im Schnabelrohr ausgeführt zu sein scheinen, als auch durch die von uns ermittelten Zahlen angezeigt zu sein.

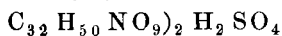
Das Veratringoldchlorid krystallisirt übereinstimmend mit den Angaben von Merk in wohl ausgebildeten, gelben Nadeln, deren Analyse zu der Formel  $C_{30}H_{50}NO_9HCl + AuCl_3$  führen. Auch hiermit stimmen die von Merk ermittelten Zahlen überein, wogegen die von Weigelin aufgestellte Formel  $C_{52}H_{82}N_2O_{15}2HCl + Au_2Cl_6$  einen um 2 pCt. höheren Goldgehalt erfordert. —

Das Platindoppelsalz konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden, sondern nur in Gestalt eines gelben, wenig krystallinischen Niederschlages, der schon durch Auswaschen eine Zersetzung erleidet. Die Zusammensetzung wurde bei verschiedenen Darstellungen der Formel  $(C_{32}H_{50}NO_9HCl)_2 + PtCl_4$  entsprechend gefunden.

Aehnlich verhält es sich mit dem Quecksilberdoppelsalz, welches beim Zusammenbringen von Quecksilberchlorid und salzsaurem Veratrin als ein weisser, krystallinischer Niederschlag resultirt. — Die Zusammensetzung desselben ergab sich nach den Analysen verschiedener Darstellungsprodukte als  $C_{32}H_{50}NO_9HCl + H_2Cl_2$ .

Pikrinsäure fällt das Veratrin als gelben, krystallinischen Niederschlag, dessen Zusammensetzung bei verschiedenen Darstellungen jedoch keine constante war.

Dem schwefelsaurem Veratrin kommt die Formel



zu. Ebenso wenig wie Merk ist es uns gelungen dieses Salz in Krystallen zu erhalten. (Courbe<sup>1</sup>) will es in krystallisirter Form erhalten haben.)

Dasselbe gilt für das salzsaure Salz, dessen Zusammensetzung wir als  $C_{32}H_{50}NO_9HCl$  ermittelten.

## II. Isomere Modificationen des Veratrins.

Die Beobachtung, dass das Veratrin in saurer Lösung durch Ammoniak in der Kälte nur unvollkommen gefällt wird und dass dieses kalt gefällte Veratrin, wenn es längere Zeit mit Wasser ausgewaschen wird, sich in diesem mit der Zeit vollkommen auflöst, dass ferner aus dieser wässrigen Lösung das Veratrin beim Erwärmen sich wieder abscheidet, führte schon Weigelin auf die Vermuthung, dass man zwei Modificationen dieser Base, eine in Wasser lösliche und eine darin unlösliche zu unterscheiden habe. Wir können diese Angaben nur bestätigen, denn es ist uns sowohl gelungen durch anhal-

<sup>1</sup>) Annal. d. Chem. 9, 112.

tendes Auswaschen von frisch gefälltem Veratrin, als namentlich auch bei der Darstellung dieser Base in krystallisirtem Zustande ein beträchtliches Quantum dieser in Wasser löslichen Modification zu erhalten. Diese resultirte nach dem Verdunsten im Vacuum als eine gelbliche, amorphe Masse, die sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit wieder auflöst. Die Analyse dieses Körpers lieferte Zahlen, welche mit denen des krystallisirten Veratrin übereinstimmen, so dass auch diesem Körper die Formel  $C_{32}H_{50}NO_9$  zuzuertheilen ist.

Durch Erwärmen geht, wie bereits erwähnt, diese Base aus dem löslichen Zustande wieder in den unlöslichen über. Dieselbe Veränderung bewirken auch Säuren, wenigstens wird eine Auflösung darin durch Ammoniak gefällt, während in der wässrigen Lösung dasselbe keine Veränderung hervorruft. Daher mag es sich auch erklären, dass die Reactionen dieses löslichen Veratrin im Allgemeinen mit denen des unlöslichen übereinstimmen. —

Ein daraus von uns dargestelltes Platindoppelsalz, welches den gleichen Platingehalt mit der aus dem krystallisirten und amorphen Veratrin bereiteten Verbindung besass, dürfte daher mit letzterem auch wohl identisch sein.

Weigelin giebt in seinen Mittheilungen über die Basen des Sabadillsamens weiter an, dass es ihm gelungen sei, das reine käufliche Veratrin durch Behandlung mit verdünntem Alkohol vollkommen in einen krystallisirten und einen in Wasser löslichen Theil zu zerlegen, indem die braune Masse, welche bei der Darstellung von Veratrinkristallen in grosser Menge auftritt und von Merk als eine Mischung der reinen Base mit Harz bezeichnet wird, nichts Anderes sei, als lösliches Veratrin. Auch wir haben bei den Darstellungen des krystallisirten Veratrin jene harzige Masse, im Verhältniss zum angewandten amorphen Veratrin in bei Weitem grösster Menge erhalten, jedoch ist es uns nie gelungen, dieselbe durch Waschen mit kaltem Wasser zu entfernen und sie so als lösliches Veratrin zu charakterisiren.

Allerdings haben wir stets hierbei ein nicht unbeträchtliches Quantum der in Wasser löslichen Modification jener Base erhalten, jedoch konnten wir die Hauptmenge der harzartigen Substanz ebenso wie Merk erst durch verdünnten Alkohol entfernen.

Bei wiederholtem allmähligem Verdunsten dieser verdünnten alkoholischen Lösungen resultirten im Anfange noch kleine Mengen krystallisirten Veratrin, schliesslich blieb aber jener harzartige Körper unverändert neben etwas löslichem Veratrin, welches durch Wasser extrahirt werden konnte, zurück. Dieselben Resultate wurden erhalten, nachdem dieser Körper in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und von Neuem in verdünnter alkoholischer Lösung verdunstet wurde.

Wenn es so auch wohl keinem Zweifel unterliegt, dass aus jenem harzartigen, amorphen Veratrin durch wiederholtes Lösen in verdünntem Alkohol und Verdunsten, sich stets etwas lösliches Veratrin bildet, so ist dies jedoch wohl erst als ein weiteres Umwandlungsprodukt der beiden in dem käuflichen Veratrin präexistirenden Componenten, einer krystallisirten und einer amorphen Base, in welche selbiges bei der Behandlung mit verdünntem Alkohol sich zerlegen lässt, zu betrachten. Denn wie Weigelin selbst angiebt und wir in Vorstehendem nur bestätigen konnten, gelingt es das frisch gefällte Veratrin durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser allmählig nahezu vollkommen in Lösung überzuführen, es also in die in Wasser lösliche Modification zu verwandeln. Es kann also nicht überraschen, dass auch bei dem langsamen Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung von käuflichem Veratrin und der dadurch bedingten allmählichen Abscheidung der darin enthaltenen krystallinischen und amorphen Basen, stets ein Theil davon in die in Wasser lösliche Modification übergeführt wird, welche dann leicht durch Wasser entfernt werden kann.

Die Hauptmasse des bei dieser Operation ausgeschiedenen amorphen Veratrin stellt jedoch durch ihre harzartige Beschaffenheit dieser Ueberführung ein Hinderniss entgegen, sie kann daher ohne Weiteres nicht durch Wasser, wohl aber durch verdünnten Alkohol, in dem dieselbe leicht, das krystallisirte Veratrin dagegen schwieriger löslich ist, hinweg genommen werden.

Die Analysen dieses harzartigen, amorphen Veratrin, die mit einem Präparate ausgeführt wurden, welches durch wiederholtes Auflösen in verdünntem Alkohol und Eindampfen von krystallisirter Base und durch anhaltendes Waschen mit Wasser von der löslichen befreit war, lieferte Zahlen, die mit dem für den krystallisirten Körper gefundenen gut übereinstimmen, so dass auch dieser dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt. Auch ein daraus dargestelltes Platindoppelsalz lieferte entsprechende Zahlen.

Wir glauben daher dieses harzartige, amorphe Veratrin als eine zweite Modification jener Base betrachten zu müssen, welche neben dem krystallisirten in dem käuflichen Präparate und zwar zum grössten Theil, vorhanden ist. Es stimmt dieselbe in der Zusammensetzung sowohl mit der krystallisirten Base, als auch mit der aus beiden entstehenden dritten Modification, dem löslichen Veratrin überein, unterscheidet sich jedoch von jenem durch die mangelnde Krystallisationsfähigkeit, von diesem durch die Schwerlöslichkeit in Wasser. Beide Modificationen gehen in die dritte in Wasser lösliche über, wenn sie in feiner Vertheilung (in der Kälte frisch gefällt) anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen werden. Ob nun in dem Sabadillsamen selbst auch jene beiden Modificationen existiren, oder ob das amorphe Veratrin erst aus dem krystallisirten entstanden ist, indem es durch die

Operation des Abscheidens u. s. w. seine Krystallisationsfähigkeit eingebüsst hat, haben wir vorläufig nicht entscheiden können.

### III. Käufliches Veratrin.

Nachdem wir so constatirt hatten, dass sowohl krystallisirtes und amorphes Veratrin, die beiden Bestandtheile des käuflichen Präparats, als auch die aus beiden entstehende dritte Modification, das lösliche Veratrin, eine gleiche procentische Zusammensetzung haben, lag wohl die Vermuthung nahe, dass dieselbe auch der käuflichen Base in reinem Zustande zukommen müsste, mithin die Schwankungen, welche nach älteren Angaben hierin obwalten (Courbe: C 70.6, H 7.65, N 5.32, Dumas: C 66.75, H 8.54, N 5.04) nicht existiren.

Die Versuche, welche wir in dieser Richtung anstellten, haben in der That diese Vermuthung bestätigt.

Wir haben verschiedene Veratrinarten aus den renommirtesten Fabriken bezogen und bei sämmtlichen, sowohl in der Zusammensetzung, als auch in den Eigenschaften, wenn man dem amorphen Zustande Rechnung trägt, eine vollkommene Uebereinstimmung gefunden.

Dasselbe beobachteten wir an der Base, welche wir zu wiederholten Malen selbst bereiteten.

Sämmtliche Proben bildeten eine blendend weisse, anscheinend amorphe Masse, deren Schmelzpunkt zwischen 150 und 155<sup>o</sup> lag. In Aether waren sie vollkommen löslich (Abwesenheit von Sabadillin) und gaben mit Wasser gekocht nur Spuren an jenes ab (Abwesenheit von mehr als Spuren Sabadillin und Sabatrin). Die ermittelten analytischen Daten schwanken zwischen 64—65 pCt. C, 8.5—8.8 pCt. H, 2.6—2.8 pCt. N, kommen also den für das krystallisirte und amorphe Veratrin ermittelten Zahlen so nahe, dass die kleinen Schwankungen wohl auf Conto zufälliger kleiner Verunreinigungen, die bei der fabrikmässigen Darstellung jenes Präparats hineinkommen, zu setzen sind. Wir können also der Ansicht Weigelin's, dass das käufliche officielle Veratrin stets mehr oder minder einestheils Beimengungen von Sabadillin und Sabatrin enthalte, anderentheils auch noch fremde Beimengungen öfters in demselben enthalten seien, nicht beistimmen, wenigstens nicht in Bezug auf das im Handel als Veratrinum purissimum bezeichnete Präparat. Wir sind jedoch weit entfernt, behaupten zu wollen, dass derartige Beimengungen überhaupt nicht vorkämen, sondern constatirten nur, dass selbige in käuflichem, aus 6 verschiedenen Quellen stammenden Präparaten, jedenfalls in kaum nachweisbaren Mengen vorhanden waren.

Es ist eigentlich auch gar nicht abzusehen, wie dieselben bei einer rationellen Bereitungsweise des Veratrins, welche Rücksicht auf

die Unlöslichkeit des Sabadillins in Aether und die verhältnissmässige leichte Löslichkeit von Sabadillin und Sabatrin in Wasser, auf welche Weigelin selbst hinweist, nimmt, in jenes hinein kommen sollen.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., Juli 1876.

---

**298. Jul. Post: Ueber Metasulphphenol (Bemerkung).**

(Eingegangen am 15. Juli.)

In Bezug auf die Mittheilung von Barth und Senhofer über das bisher nicht bekannte Metasulphphenol<sup>1)</sup> bemerke ich, dass dasselbe sowie einige seiner Nitroabkömmlinge bereits von Hrn. Wilkens und mir aus dem entsprechenden Diazosulphbenzol in bekannter Weise dargestellt worden sind und dass ich mir die Veröffentlichung dieser Untersuchung nach dem durch Erkrankung augenblicklich verzögerten Abschluss derselben vorbehalte.

---

**299. E. von Gerichten: Ueber Apiin.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

Dieser von Braconnot<sup>2)</sup> 1843 so benannte Körper, der sich hauptsächlich in den Blättern, dem Stengel und im Samen der Petersilie, nicht aber in der Wurzel und in ganz geringer Menge in sehr jungen Pflanzen vorfindet, wurde zuerst beschrieben von Rump<sup>3)</sup> 1836. Beide erhielten ihn durch Auskochen des Petersiliensamens mit Wasser als gallertartige Masse und Braconnot stellt ihn wahrscheinlich gerade wegen seiner grossen Neigung zu gelatiniren (Schlossberger<sup>4)</sup> noch 1860) in die Reihe der Pektinkörper. Die nächste Arbeit über Apiin besitzen wir von v. Planta und Wallace<sup>5)</sup> aus dem Jahre 1850. Letztere stellten das Apiin dar durch Auskochen von Petersilienkraut, Coliren, Eintrocknen der gebildeten Gallerte,

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 969.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chim. et de phys. 3. Ser. Bd. 9, S. 250.

<sup>3)</sup> Buchner's Repert. f. Pharm. Bd. 6, 1836, S. 6.

<sup>4)</sup> Schlossberger, Lehrb. S. 840.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LXXIV, S. 262.