

Hiernach sind sie mit einer braunen Glasur überzogen, welche im reflectirten Licht mit einer unzähligen Menge kleiner Goldfitterchen erfüllt erscheint.

Ein abgesplittertes Stückchen der Glasur zeigt unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte ein bräunliches klares Glas, in dem viele durchsichtige grüne sechsseitige Täfelchen von Chromoxyd und einzelne bräunliche (vielleicht Chromoxyd-Eisenoxyd) schwimmen. Beim langsamen Erkalten der Glasur im Porzellanofen scheidet sich also das Chromoxyd aus der mit Eisenoxyd gesättigten Glasurmasse (einem Kali-Kalk-Thonerde-Silicat) krystallinisch aus und scheint durch die bräunliche Grundmasse mit Goldfarbe. Wird die Aventuringlasur mit einer gleichen Menge farbloser Porzellan Glasur vermischt, so erscheint nach dem Brennen die glasige Grundmasse nicht mehr braun, sondern hellgrüngrau und die ausgeschiedenen Krystallfitter auch im reflectirten Licht mit ihrer natürlichen grünen Farbe.

Ueber das Piperin;

von *Theodor Werthheim* *).

Man hat in neuester Zeit wiederholt den Versuch gemacht, aus den bisher bekannten Daten mit Hülfe des Raisonnements eine allgemeine Ansicht über die Natur und Constitution der Alkaloïde abzuleiten. Die Chemiker, die sich diese Aufgabe stellten, mußten jedoch hierbei bald die Ueberzeugung gewinnen, wie unzureichend das vorliegende Material von Erfahrungen für einen derartigen Zweck sey. Ich glaube defshalb, dafs der kleinste Beitrag zur speciellen Geschichte einzelner Körper

*) Aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie zu Wien.

aus dieser Classe von Verbindungen erwünscht seyn muß und in dieser Erwartung nehme ich keinen Anstand, die Ergebnisse einiger Versuche über das Piperin zu veröffentlichen. — Bereits vor geraumer Zeit habe ich gemeinschaftlich mit meinem Freunde, Herrn Prof. Rochleder zu Lemberg, eine vorläufige Notiz über diesen Gegenstand in *Liebig's Annalen* (Bd. LIV, S. 254) mitgetheilt. Die Details der Untersuchung, die ich hier folgen lasse, sind einem großen Theile nach von uns beiden gemeinschaftlich ausgeführt worden; für die meisten der erhaltenen Zahlenresultate bin ich jedoch allein verantwortlich, da die allzu große Entfernung unserer Wohnorte die gemeinschaftliche Durchführung unmöglich machte. Diese Erklärung bin ich den Interessen meines Freundes schuldig, auf dessen Aufforderung ich die Redaction unserer gemeinschaftlichen Arbeit übernahm, um dieselbe sofort dem Drucke zu übergeben.

Die bisherigen Versuche in Betreff des Piperins beschränken sich auf einige Elementaranalysen desselben. Allein man weiß, wie schwankend und unzuverlässig ohne die Controle von Zersetzungen und Verbindungen die Resultate sind, welche die Elementaranalyse selbst in der Hand der gewandtesten Experimentatoren für die Feststellung der Zusammensetzung hoch zusammengesetzter organischer Verbindungen liefert. Unsere erste Bemühung war defshalb dahin gerichtet, wo möglich das reine Platindoppelsalz darzustellen. Diefs gelang uns vollständig. Wir erhielten das Platindoppelsalz in sehr schönen ausgebildeten Krystallen des hemiorthotypen Systems von prächtiger dunkel-orangerother Farbe. Man muß zu diesem Ende eine concentrirte alkoholische Auflösung von mehrfach umkrystallisirtem Piperin mit einer concentrirten weingeistigen Auflösung von Platinchlorid versetzen und die Mischung, nachdem man einen Ueberschuß von concentrirter Salzsäure hinzugefügt hat, mehrere Tage lang der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach Verlauf von 12—24 Stunden zeigen sich die ersten Krystalle;

ihre Menge nimmt dann fortwährend zu und man erhält, wenn man hinlänglich concentrirte Auflösungen angewendet hat, eine sehr reichliche Ausbeute. Die Krystalle, die man auf diese Weise erhält, sind so groß und compact, daß man sie auf einem Trichter mit etwas enger Mündung ohne Verlust sammeln und durch Besspülen mit starkem Weingeiste von der anhängenden Mutterlauge befreien kann. Das so dargestellte Piperin-Platinchlorid ist im Wasser äußerst wenig löslich; in Berührung mit größeren Mengen davon scheint es eine theilweise Zersetzung zu erleiden, wobei Salzsäure frei und dem Anscheine nach unverändertes Piperin ausgeschieden wird. Auf die Zunge gebracht, verursacht es einen stark brennenden Geschmack, der vielleicht durch diese Zersetzung bedingt ist. In kaltem Weingeist ist das Piperin-Platinchlorid ziemlich leicht auflöslich, weit löslicher aber in kochendem Alkohol. Bei der Abkühlung wird fast die ganze Menge als feurig orangegelbes krystallinisches Pulver ausgeschieden. Das Piperin-Platinchlorid läßt sich unverändert bei 100° trocknen; bei nicht viel höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich unter starkem Aufblähen. Die Analyse des Piperin-Platinchlorides gab folgende Resultate :

1) 0,3967 Grm. der Verbindung hinterließen beim Glühen im Platintiegel 0,0500 Grm. metallisches Platin.

2) 0,7983 Grm. hinterließen beim Glühen im Platintiegel 0,1010 Grm. metallisches Platin.

3) 0,5877 Grm. hinterließen, auf dieselbe Weise behandelt, 0,0749 Grm. metall. Platin.

4) 0,6552 Grm. hinterließen endl. 0,0837 Grm. metall. Platin.

Ferner gaben :

1) 0,3196 Grm. Substanz bei der Verbrennung mittelst Kupferoxydes 0,6400 Grm. Kohlensäure und 0,1576 Grm. Wasser.

2) 0,3781 Grm. Substanz lieferten, auf dieselbe Weise verbrannt, 0,7544 Grm. Kohlensäure und 0,1838 Grm. Wasser.

3) 0,3486 Grm. von anderer Bereitung gaben mittelst chromsauren Bleioxydes verbrannt 0,6973 Grm. Kohlensäure und 0,1652 Grm. Wasser.

4) 0,4970 Grm. gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,2262 Grm. Wasser.

0,3269 Grm. Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode der Herren Will und Varrentrapp 0,0805 Grm. metall. Platin.

0,4411 Grm. Substanz gaben schliesslich beim Glühen mit Aetzkalk nach dem Auflösen der geglühten Masse in Salpetersäure und nach dem Versetzen der salpetersauren Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd 0,2398 Grm. Chlorsilber.

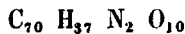
Die angeführten Resultate entsprechen in 100 Theilen :

	gefunden				berechnet	
	I.	II.	III.	IV.		
Kohlenstoff	54,61	54,40	54,53	„	54,46	C ₇₀ 5250
Wasserstoff	5,48	5,40	5,26	5,05	4,93	H ₃₈ 475
Platin	12,60	12,68	12,75	12,78	12,79	Pt ₁ 1233,3
Stickstoff	3,53	„	„	„	3,68	N ₂ 354,1
Chlor	13,41	„	„	„	13,77	Cl ₃ 1328
Sauerstoff	10,37	„	„	„	10,37	O ₁₀ 1000
	<hr/>					
	100,00				100,00	9640,4.

Diese procentische Zusammensetzung giebt also die Formel :



aus welcher sich sofort für das reine Piperin die Formel :



ergiebt.

Berechnet man die procentische Zusammensetzung, welche das Piperin nach der angeführten Formel erhält, so findet man :

Kohlenstoff	74,29
Wasserstoff	6,55
Stickstoff	5,01
Sauerstoff	14,15
	<hr/>
	100,00.

Vergleicht man diese Zahlen mit den verschiedenen Zahlenwerthen, welche die Herren v. Liebig, Pelletier, Regnault, Will und Varrentrapp, und ganz kürzlich Herr Laurent bei den von ihnen ausgeführten Elementaranalysen des Piperins erhielten (siehe Bd. 39, S. 283 der Annalen Liebig's), so springt sogleich der überaus große Unterschied von denselben in die Augen. Nimmt man aber in dem freien Piperin einen Krystallwassergehalt von 2 Aeq. Wassers an, der wie gewöhnlich nicht in die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes eingeht, so stellt sich sogleich eine vollkommen genügende Uebereinstimmung mit jenen Zahlen heraus, welche die Herren Regnault und Laurent erhalten haben. Ich werde der Uebersicht halber die Resultate, welche die aus der obigen Annahme hervorgehende Formel: $C_{70} H_{37} N_2 O_{10} + 2 \text{ aq.}$ der Berechnung nach verlangt, neben jene stellen, welche diese beiden Chemiker erhalten haben.

	gefunden		Laurent	berechnet
	Regnault			
Kohlenstoff	72,03	72,33	71,66	72,00
Wasserstoff	6,72	6,84	6,66	6,69
Stickstoff	4,94	4,94	„	4,85
Sauerstoff	16,31	15,89	„	16,46
	100,00	100,00		100,00.

Ein Blick auf diese Resultate dürfte hinlänglich seyn, die obige Annahme so ziemlich zu rechtfertigen. Für das Ziel, das wir uns gesetzt hatten, erschien jedenfalls eine weitere Begründung derselben nicht erforderlich. Wir gingen vielmehr sofort an die Untersuchung der eigenthümlichen Zersetzung, welche das Piperin in Berührung mit fixen Alkalien bei höherer Temperatur erleidet.

Bringt man nämlich ein inniges Gemenge von Piperin mit dem 3—4fachen Gewichte eines Natronkalkes, der aus gleichem Theile von Natron und Kalkhydrat besteht, in eine Retorte

und setzt dasselbe im Oelbade längere Zeit einer Temperatur von 150—160° C. aus, so erhält man als Destillat eine vollkommen farblose ölartige Flüssigkeit in beträchtlicher Menge. Hat man während des Verlaufes der Operation die obenerwähnte Temperatur sorgfältig eingehalten, so enthält das Destillat keine Spur von Ammoniak.

Das gewonnene ölartige Product zeigt folgende Eigenschaften: es besitzt einen eigenthümlich durchdringenden, lange haftenden Geruch, einen sehr scharfen, brennenden Geschmack; bei starker Verdünnung wird derselbe stark bitter. Ich habe eine gröfsere Menge dieses ölartigen Körpers mehrere Monate hindurch in einer Flasche aufbewahrt, die häufig geöffnet wurde, ohne dafs er sich sichtlich verändert hätte; er reagirt stark und bleibend alkalisch; mit Chlorkalklösung zusammengebracht, bringt er keine violette Färbung hervor. Kurz das Bild der Eigenschaften dieses Körpers entspricht durchgängig demjenigen, welches Herr Anderson neuerlich vom *Picolin* entworfen hat. Eine einzige Reaction ergab einen nicht unwesentlichen Unterschied. Uebergiefst man nämlich eine etwas gröfsere Menge dieses ölartigen Productes mit beiläufig dem gleichen Volumen von Eiweifs, so tritt nach längerer Zeit ein Gerinnen desselben ein; es währt jedoch oft länger als eine Viertelstunde, bevor sich diese Erscheinung zeigt.

Um die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln, wurde die Analyse des Platindoppelsalzes ausgeführt. Zur Darstellung desselben wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Das ursprüngliche Destillat wurde in schwefelsäurehaltigem Wasser mit der Vorsicht aufgelöst, dafs ein Ueberschufs von Schwefelsäure vermieden wurde. Die schwefelsaure Auflösung wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft und der trockne Rückstand in absolutem Alkohol aufgelöst, um die möglicher Weise vorhandene kleine Menge von Ammoniak auf diese Weise zu entfernen. Die weingeistige Auflösung wurde nun mit Salz-

säure in Ueberschufs versetzt und sodann eine alkoholische Auflösung von Platinchlorid hinzugefügt. Man erhält auf diesem Wege eine reichliche Fällung des Platindoppelsalzes in der Form von äußerst zarten orange gelben Federchen; wenn man sehr concentrirte Auflösungen angewendet hat, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem förmlichen Magma. Mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet gab diese Platinverbindung bei der Analyse folgende Resultate :

1) 0,2523 Grm. der Verbindung hinterließen beim Glühen im Platintiegel 0,0815 Grm. metallisches Platin.

2) 0,2610 Grm. der Verbindung hinterließen, auf dieselbe Weise behandelt, 0,0860 Grm. metall. Platin.

3) 0,3525 Grm. der Verbindung gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3075 Grm. Kohlensäure und 0,0933 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergibt sich :

Kohlenstoff	23,39	„	C ₁₂	900	24,07
Wasserstoff	2,94	„	H ₈	100	2,67
Platin	32,30	32,95	Pt	1233,3	32,94
Stickstoff	„	„	N	177	4,73
Chlor	„	„	Cl ₃	1328	35,59
				<hr/>	
				3738,3	100,00.

Die Formel des Chloroplatinates dieser flüchtigen Base ist demnach = C₁₂ H₇ N + Cl H + Pt Cl₂.

Es kann mithin nicht bezweifelt werden, daß die flüchtige Basis, die man durch den eben beschriebenen Proceß aus dem Piperin erhält, in der That Picolin ist. Als wir die vorläufige Notiz publicirten, deren ich zu Anfange dieser Abhandlung Erwähnung gethan, hatte Herr Anderson seine schöne Arbeit über diese von ihm entdeckte Basis noch nicht veröffentlicht. Wir hielten daher damals unsere flüchtige Basis für Anilin, indem wir uns einzig und allein auf die oben erwähnten Zahlenresultate stützten. Was die Abweichung in dem Verhalten anbe-

langt, die wir anführten, so läßt sie sich vielleicht aus dem Umstande erklären, daß wir zu dieser Reaction eine ziemlich bedeutende Menge von der Basis und von Albumin anwendeten und daß wir das Resultat der Einwirkung erst nach einer starken Viertelstunde der Beobachtung unterzogen.

Nachdem wir durch diese Resultate die Zusammensetzung des flüchtigen Productes der Destillation festgestellt hatten, erübrigte uns nur noch die Untersuchung des festen Rückstandes in der Retorte. Die Mischung nimmt im Verlaufe der Operation eine dunkel zimmbraune Farbe an. So lange die Erhitzung dauert, ist sie von weicher Consistenz, indem das Piperin bei dieser Temperatur schmilzt. Nach dem Erkalten stellt sie sich als eine harte zusammengesinterte Masse dar. Wenn die Erhitzung lange genug fortgesetzt worden ist, so enthält diese Masse nur sehr wenig unverändertes Piperin, aber eine große Menge eines neuen Productes, welches man durch folgenden Vorgang in reinem Zustande erhalten kann. Man behandelt die pulverisirte Masse zu wiederholten Malen mit großen Quantitäten von Wasser; zu diesem Behuf darf man jedoch kein warmes Wasser anwenden, weil sonst die Theilchen zusammenbacken und das Wasser die Masse nicht mehr durchdringen kann.

Nachdem man auf diese Weise den Ueberschufs des Kalihydrates entfernt hat, behandelt man den getrockneten und neuerdings gepulverten Rückstand mehrere Stunden hindurch mit kaltem Alkohol, um die Spuren von Piperin wegzubringen, die noch vorhanden seyn können. Hierauf übergießt man den Rückstand mit heißem Wasser, zu welchem man einen Ueberschufs von Salzsäure hinzufügt, und läßt die saure Flüssigkeit einige Zeit hindurch kochen. Man muß hierbei die Vorsicht beobachten, die Salzsäure nur allmählig zuzusetzen, um eine allzu rasche und stürmische Entwicklung der freiwerdenden Kohlensäure zu verhüten. Die Salzsäure löst das in dem Rückstand enthaltene Kalkhydrat auf. Der vom Kalk befreite Rest suspendirt sich

nun in der Form von braunen Flocken in der Flüssigkeit; allein in dem Mafse als das Kochen fortgesetzt wird, bemerkt man, dafs die Flocken sich zusammenballen und vereinigen und eine weiche homogene und compacte Masse von dunkelbrauner Farbe bilden; die Flüssigkeit erscheint dann vollkommen geklärt. Nimmt man nun den weichen Harzkuchen aus der heifsen Flüssigkeit und spült ihn einige Augenblicke mit etwas Wasser von gewöhnlicher Temperatur ab, so nimmt er augenblicklich eine vollkommen spröde Beschaffenheit an und kann nach dem Trocknen ohne Schwierigkeit gepulvert werden. Er enthält nun immer noch eine bedeutende Menge von Kalkhydrat, das eben durch das geschilderte Zusammenballen der Einwirkung der Salzsäure entzogen wird. Man mufs deshalb die gepulverte Masse neuerdings mit verdünnter Salzsäure digeriren. Hat man den erhaltenen Harzkuchen auf diese Weise zwei- bis dreimal umgeschmolzen, so wird er gewaschen, getrocknet und endlich in absolutem Weingeist in der Siedhitze aufgelöst. Hat man zur Auflösung nicht eine bedeutende Menge von Alkohol angewendet, so fällt beim Erkalten ein grofser Theil der aufgelösten Substanz in harzartigen Klümpchen heraus; so lange dies geschieht, mufs man unter erneutem Zusatz von Alkohol die Flüssigkeit abermals zum Sieden bringen. Die erkaltete Auflösung wird vorsichtig mit geringen Mengen von Wasser versetzt, bis sich eine leichte Trübung zeigt. Man kann die Flüssigkeit, wenn man diesen Punct sorgfältig beobachtet, nun ganze Tage stehen lassen, ohne dafs sich der geringste Niederschlag bildet. Die vollständigste Fällung tritt aber augenblicklich ein, sobald man zur Flüssigkeit ein paar Tropfen Salzsäure hinzufügt. Der so gewonnene Niederschlag bildet zarte isabellgelbe Flocken von sehr voluminöser Beschaffenheit. Auf einem Filtrum gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet, stellt er ein zartes, blaßgelbes, vollkommen geschmackloses Pulver dar, von so starker elektrischer Disposition, dafs

es beim Reiben mittelst eines Pistilles außerordentlich stark stäubt. Hat man den Niederschlag unter der Glocke der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, so besitzt er diese elektrische Eigenschaft in geringerem Grade. Aus diesem Grunde wurde zum Behuf der Analyse die Trocknung der Substanz unter der Luftpumpe bewerkstelligt und die Mischung mit dem Verbrennungsmaterial in dem Verbrennungsmörser nicht mittelst des Pistilles, sondern mittelst eines Glasstabes bewirkt; auch mußte man vermeiden, die Mischung bei jenem Temperaturgrade vorzunehmen, bei welchem man sie, zur Hintanhaltung der hygroskopischen Feuchtigkeit gewöhnlich auszuführen pflegt. Die Analyse gab folgende Resultate :

1) 0,2432 Grm. der Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6560 Grm. Kohlensäure und 0,1532 Grm. Wasser.

2) 0,2025 Grm. der Substanz gaben, auf dieselbe Weise verbrannt, 0,5507 Grm. Kohlensäure und 0,1250 Grm. Wasser.

Ferner gaben :

1) 0,3435 Grm. Substanz bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode der Herren Will und Varentrapp 0,2207 Grm. Platinsalmiak.

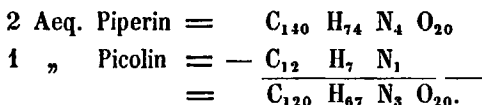
2) 0,3221 Grm. bei der Stickstoffbestimmung nach derselben Methode 0,2070 Grm. Platinsalmiak.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen :

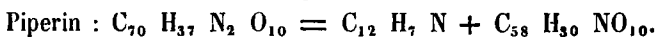
	gefunden		berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	73,56	74,17	C ₁₂₈	74,02
Wasserstoff	7,00	6,86	H ₆₇	6,45
Stickstoff	4,08	4,08	N ₃	4,09
Sauerstoff	15,36	14,89	O ₂₀	15,44
	100,00	100,00		100,00.

Die empirische Formel: C₁₂₈ H₆₇ N₃ O₂₀, welche der nebenangestellten Berechnung zu Grunde gelegt ist, scheint auf den

ersten Anblick mit der Zusammensetzung des Piperins in keinen natürlichen Zusammenhang gebracht werden zu können. Allein verdoppelt man die Formel des Piperins und zieht von dem hierdurch entstehenden Ausdruck die Formel des Picolins ab, so bleibt als Rest genau dieselbe Gruppe von Atomen zurück, die durch die obige Berechnung erhalten wurde, wie dieß aus nachstehendem Schema ersichtlich ist :



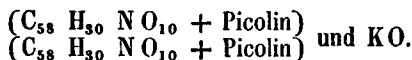
Dieses auffallende Zusammentreffen läßt sogleich eine ungezwungene Deutung zu, wenn man sich das Atom des Piperins aus zwei Gruppen combinirt denkt, von denen die Eine durch die Formel des Picolins $= C_{12} \text{ H}_7 \text{ N}_1$, die Andere durch den Ausdruck : $C_{58} \text{ H}_{30} \text{ N O}_{10}$ repräsentirt wird.



Durch diese Betrachtung würde das Piperin gleichsam zu einer salzartigen Verbindung und die Einwirkung des Natronkalkes, die im Obigen ausführlich beschrieben wurde, erhalte folgende Erklärung :

Durch die Wechselwirkung von 1 Aeq. Natronhydrat und 2 Aeq. Piperin wird 1 Aeq. des letzteren zersetzt. An die Stelle des ausgeschiedenen Picolins tritt Natron und die entstandene Natronverbindung vereinigt sich sofort mit dem 2. Aeq. Piperin zu einer Art von Doppelverbindung. Das nachfolgende Schema wird diese Vorstellung verdeutlichen :

Vor dem Versuche :



Nach dem Versuche :



Dieses Doppelsalz, das wir uns unmittelbar nach der Operation in dem Rückstande der Destillation enthalten denken müssen, wird

sofort durch die oben angeführte Behandlung mit Salzsäure in der Art zersetzt, daß die Salzsäure sich des darin enthaltenen Natrons bemächtigt und eine Art von saurem Salz zurückläßt, in welchem auf 1 Aeq. Picolin 2 Aeq. der elektronegativen Gruppe enthalten sind, d. i. $2 (C_{58} H_{30} N O_{10}) + C_{12} H_7 N$; der empirische Ausdruck dieser Formel ist: $C_{128} H_{67} N_3 O_{20}$; er fällt, wie man sieht, vollkommen mit dem Resultate zusammen, welches die Analyse des oben beschriebenen Productes geliefert hat. Die wirkliche Darstellung der von uns vorausgesetzten hypothetischen Doppelverbindung wollte jedoch nicht gelingen; höchstwahrscheinlich ist das darin enthaltene Natron so schwach gebunden, daß sie schon durch die Einwirkung des Wassers eine allmähliche Zersetzung erleidet.

Wir sind weit entfernt zu glauben, daß das Piperin diesen Versuchen zufolge als ein eigentliches Salz zu betrachten sey, man müßte denn im Verlaufe weiterer Erfahrungen im Gebiete der organischen Chemie sich bewogen finden, diesem Begriffe eine viel weitere Ausdehnung zu geben. Aber unsere Annahme, daß im Piperin eine elektronegative Gruppe neben einer basischen enthalten sey, ist vielleicht auch geeignet, den unbestimmten Character des Piperins als Base und seine überaus schwache Verwandtschaft zu den ausgesprochensten Säuren zu erklären; bekanntlich war man selbst lange Zeit im Zweifel, ob das Piperin wirklich zu den Alkaloiden zu zählen sey.

Aus dieser Erklärung des mitgetheilten Zersetzungsprocesses geht hervor, daß unter den erwähnten Umständen nur die Hälfte des im Piperin enthalten gedachten Picolins gewonnen wird.

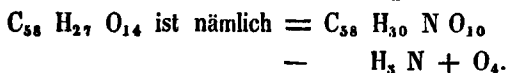
Es schien nun nicht uninteressant zu erfahren, ob die Zersetzung durch Erhöhung der Temperatur nicht noch weiter geführt werden könnte, so daß auch das 2. Aeq. Picolin in Freiheit gesetzt und vielleicht die einfache elektronegative Gruppe $C_{58} H_{30} N O_{10}$ gewonnen würde? Wirklich kann man die Ausbeute nicht unbedeutend vermehren, wenn man die Tem-

peratur des Oelbades bis über 200° C. steigert; aber bei dieser Temperatur geht zugleich mit dem Picolin eine bedeutende Menge von Ammoniak über. In dem wässerigen Auszuge des Rückstandes in der Retorte befindet sich nun, durch das freie Alkali in Auflösung erhalten, eine eigenthümliche Substanz, die durch die Uebersättigung der Flüssigkeit mit Salzsäure in gelben Flocken daraus gefällt wird. Die erhaltene Ausbeute war jedoch unbedeutend. Diese Substanz ist stickstofffrei; ihre Analyse gab folgendes Resultat: 0,1406 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3683 Grm. Kohlensäure und 0,0715 Grm. Wasser.

Dieses entspricht in 100 Theilen:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	71,41	C ₅₈	71,45
Wasserstoff	5,65	H ₂₇	5,54
Sauerstoff	22,94	O ₁₄	23,01.

Es fehlte uns an Material für eine zweite Analyse. Nach dem Ergebnisse dieser Einen, die mit um so größerer Sorgfalt ausgeführt wurde, kann die Zusammensetzung des Körpers, der durch diesen fortgeschrittenen Zersetzungsproceß entstanden war, durch die Formel: C₅₈ H₂₇ O₁₄ ausgedrückt werden. Es gelingt also, wenigstens auf dem eingeschlagenen Wege nicht die gesuchte Gruppe: C₅₈ H₃₀ N O₁₀ zu erhalten. Vergleicht man jedoch die beiden Gruppen mit einander, so bemerkt man bald einen einfachen Zusammenhang:



Diese neue Substanz hat sich mithin aus der elektronegativen Gruppe des Piperins unmittelbar durch Ausscheidung von 1 Aeq. Ammoniak und Hinzutreten von 4 Aeq. O gebildet.

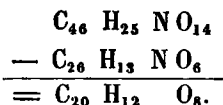
Die rationelle Formel: C₅₈ H₃₀ N O₁₀ + C₁₂ H₇ N, die wir aus den früher angeführten Thatsachen für das Piperin entwickelt haben, läßt noch eine nicht unwesentliche Modification zu, durch die sie vielleicht erst zum völlig wahren Ausdruck

für die Constitution dieser Verbindung wird. Nimmt man nämlich in diesem Körper als einer Art von Picolinsalz 1 Aeq. Constitutionswasser an, so wie dies für alle eigentlichen Salze des Ammoniaks und der ihm analogen Basen allgemein gilt, so erhält man folgende Formel: $C_{38} H_{29} N O_9 + C_{12} H_7 N + H O$.

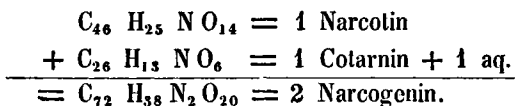
Die Zahl der Aequivalente des Wasserstoffes in der elektro-negativen Gruppe wird durch diese Aenderung im Ansätze genau halb so groß, als jene der Kohlenstoff-Aequivalente, und der saure Körper stellt sich jetzt als Sauerstoffverbindung eines zusammengesetzten Kohlenwasserstoffes dar.

Versucht man diese Vorstellung über die Natur des Pipe-rins auf die schönen Erfahrungen anzuwenden, mit welchen Herr Wöhler und Herr Blyth unsere Kenntnisse über das Nar-cotin bereichert haben, so bieten sich sogleich, wie von selbst, höchst einfache Beziehungen zwischen dieser Basis und den zwei neuen Basen dar, welche diese Chemiker entdeckten: dem Cotarnin und Narcogenin. Wir haben diese Beziehungen bereits oberflächlich angedeutet in der vorläufigen Notiz, auf welche ich mich zu Anfang dieser Abhandlung bezog. Seitdem gelangte Herr Laurent durch Reflexionen ganz verschiedener Natur und sehr geistreiche Combinationen zu Schlussfolgerungen, die die-sen in mancher Hinsicht analog sind. Wir wollen als Grund-lage unserer Betrachtung die Formel annehmen, welche Herr Wöhler für das Cotarnin aufstellte, mit der geringen Ver-änderung, daß wir 1 Aequivalent Wasserstoff davon abziehen. Diese kleine Modification glauben wir uns um so eher erlauben zu können, da dieser berühmte Chemiker seine Formel selbst nur als annähernden Ausdruck der Zusammensetzung dieses Körpers ansieht.

Zieht man nun diese Formel, nämlich: $C_{26} H_{12} N O_5 + 1$ Aeq. Wasser von der Formel des Narcotins $= C_{46} H_{25} N O_{14}$ ab, so erhält man den Ausdruck: $C_{20} H_{12} O_8$.

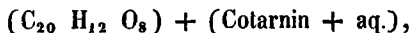


Nimmt man ferner an, daß diese zwei Gruppen im Narcotin analog wie im Piperin zu einer Art von Salz verbunden sind, dessen Basis das Cotarnin und dessen Säure die andere Gruppe repräsentiren würde, und betrachtet man, von dieser Annahme ausgehend, die Formel des Narcogenin, so entdeckt man sogleich eine überraschend einfache Beziehung. Addirt man nämlich zur Formel des Narcotins die Elemente von 1 Aeq. Cotarnin + 1 Aeq. Wasser, so erhält man als Summe das doppelte der Formel des Narcogenins :



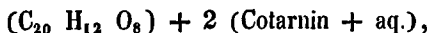
Wir glauben nicht, daß man dieses überraschende Zusammentreffen irgend als zufällig betrachten könne, und stehen nicht an, daraus folgende Schlüsse zu ziehen :

1) Die Zusammensetzung des Narcotins wird durch folgende rationelle Formel ausgedrückt :



d. h. Narcotin ist das *neutrale Pseudosalz* des Cotarnins und der oben eingeschalteten elektronegativen Gruppe.

2) Das Atomgewicht des Narcogenins muß verdoppelt werden. Das Narcogenin erhält dadurch folgende rationelle Formel :



d. h. das Narcogenin ist das entsprechende basische Pseudosalz.

Aus dem zweiten Schlusse ergibt sich die unmittelbare Folgerung, daß auch das Atom des Narcogeninplatinchlorides verdoppelt werden muß. Das Atom dieser Verbindung würde dann 2 Aeq. Platinchlorid enthalten. Beim ersten Anblick könnte man hierin eine Anomalie sehen; aber man braucht nur die rationelle Formel, die wir für das Narcogenin aufstellten, in

Betracht zu ziehen, um sogleich über den Grund dieser scheinbaren Anomalie im Klaren zu seyn.

Ueber die Zusammensetzung und die Zersetzungsproducte des Coniins;

von Dr. J. Blyth.

(Gelesen vor der „Chemical Society of London“).

Es ist noch nicht ausgemacht, ob das Conium der jetzigen Botaniker mit dem *κωνειον*, dem berühmten Gifte der Athener, identisch ist, welches auch den Römern unter dem Namen *Cicuta* bekannt war. In jedem Falle ist *Conium maculatum* schon lange als eine sehr giftige Pflanze bekannt, und zwar scheinen alle Theile derselben giftige Eigenschaften zu besitzen, vornehmlich aber die Samen. Gieseke *) entdeckte 1827 zuerst den wirksamen Bestandtheil des Schierlings, ohne ihn indessen für sich darzustellen. Bei der Destillation der Pflanze mit Kalkhydrat und Wasser erhielt er eine widrig riechende Flüssigkeit, aus welcher nach der Sättigung mit Säuren und Abdampfen, mittelst Alkohol ein Extract gewonnen wurde, welches die giftigen Eigenschaften des Schierlings in hohem Grade besafs. Brandes und Gieseke **) gaben 1829 eine Methode zur Darstellung dieses wirksamen Bestandtheils an, welchem sie den Namen *Coniin* beilegten. Indessen verdankt man erst Geiger ***) die Darstellung dieses Körpers in reinem Zustand und eine genaue Beschreibung seiner chemischen Eigenschaften.

*) Journ. de Pharm. XIII, 366.

**) Journ. de Chim. méd. IV, 138.

***) Magaz. f. Pharm. XXXV, 75 und 259.