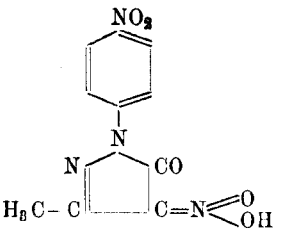
Mitteilung
aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie
der Universität Jena.

Die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure (Dinitrophenylmethylpyrazolon) zur Wertbestimmung narkotischer Drogen, Extrakte und Tinkturen.

Von H. Matthes und O. Rammstedt.

(Eingegangen am 15. II. 1907.)

L. Knorr[1]) hat die Pikrolonsäure, das Dinitrophenylmethylpyrazolon, als ausgezeichnetes Fällungsmittel empfohlen. Die Säure liefert mit den meisten Alkaloiden und vielen anderen Basen schwer lösliche, konstant zusammengesetzte Salze von hohem Schmelz- resp. Zersetzungspunkte. L. Knorr gab dem Dinitrophenylmethylpyrazolon wegen der Aehnlichkeit im Verhalten mit der Pikrinsäure den Namen Pikrolonsäure. Knorr[2]) faßt die Substanz heute auf als Isonitroverbindung, und zwar als 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolon.



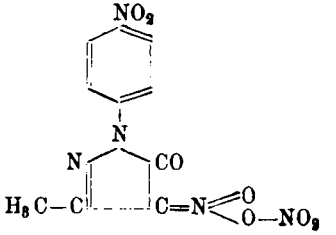
Die Pikrolonsäure wird am besten dargestellt nach der Vorschrift, wie sie R. Zeine[3]) angibt, und die sich in der Hauptsache mit den Angaben von Bertram[4]) und Bran[5]) deckt: „Je 90 ccm der reinen Salpetersäure von 99,5 %, der sogenannten Valentiner Säure, werden durch Wasser unter guter Kühlung auf 100,0 ccm verdünnt. Es resultiert eine Säure von ca. 90 % und dem spezifischen Gewicht = 1,495.

---

[1]) L. Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. 30, I., 917.
[2]) R. Zeine, Dissertation Jena 1906, S. 8 u. 12.
[3]) R. Zeine, Dissertation Jena 1906, S. 12 u. folgende.
[4]) P. Bertram, Dissertation Jena 1893.
[5]) F. Bran, Dissertation Jena 1899.

Von dieser 90 %igen Salpetersäure werden 600 ccm in einen großen Erlenmeyer von 2—3 Litern Inhalt gefüllt und von außen gut durch Eiswasser gekühlt. In diese Säure gibt man 200,0 g Phenylmethylpyrazolon nach und nach in Portionen von ca. 1,0 g ein. Das Phenylmethylpyrazolon löst sich in der Säure mit dunkelbrauner Farbe, und das jedesmalige Eingeben von Substanz ist von einer kräftigen Reaktion begleitet, deren Verlauf man unter tüchtigem Umschütteln abwartet, ehe man frische Substanz zugibt. Auf diese Weise kann man die Temperatur leicht zwischen 10° und 15° halten.

Ist die Säure mit Phenylmethylpyrazolon gesättigt (nach Zusatz von ca. 100,0 g), so beginnt eine reichliche Krystallisation. Doch kann man bei häufigem Umschütteln unbeschadet weiter Phenylmethylpyrazolon zugeben und so mit 600,0 ccm Salpetersäure von 90 % ca. 200,0 g Phenylmethylpyrazolon nitrieren. Die Krystallmasse wird von der Mutterlauge durch Absaugen über Glaswolle befreit, zuerst mit schwächerer Salpetersäure und dann mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt. Man erhält so



das Trinitrophenylmethylpyrazolon (Salpetersäureester des 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolons) in groben, würfelartigen Krystallen von gelbbrauner Farbe.

Das fein zerriebene Rohprodukt wird zum Zweck der Verseifung mit der sechsfachen Menge 33 %iger Essigsäure auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln bis auf 60° erwärmt. Die in der Flüssigkeit suspendierten gelbbraunen Krystalle färben sich nach und nach gelbgrünlich, und das Rohprodukt verschwindet, während eine flockige Krystallmasse die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach 20 bis 40 Minuten ist die Verseifung vollendet. Man läßt die Reaktionsmasse erkalten, filtriert und wäscht mit Wasser aus.

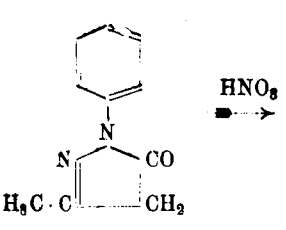
Die Reinigung der erhaltenen rohen Pikrolonsäure geschieht durch das Natriumsalz hindurch. Das Verseifungsprodukt wird in Sodalösung zerrieben. Die Pikrolonsäure wandelt sich unter Entwickelung von Kohlensäure sofort in das gelbe Natriumsalz um; ist alles umgesetzt, so preßt man die Mutterlauge von den Krystallen ab. Aus verdünntem

Alkohol (1:3) läßt sich das Salz gut umkrystallisieren. Man erhält es in feinen, gelben Nädelchen, die konzentrisch gruppiert sind.

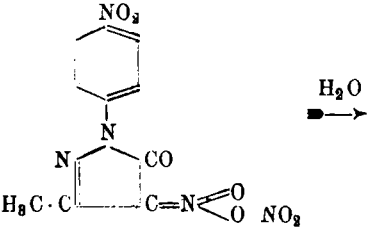
Das Natriumsalz läßt sich leicht zerlegen, wenn man es mit 20%iger Salzsäure erwärmt. Die Pikrolonsäure scheidet sich als gelbes, mehliges Pulver ab, das man nach dem Absaugen tüchtig mit Wasser nachwäscht."

Die Pikrolonsäure zersetzt sich durch rasches Erhitzen bei ca. 124° unter Dunkelfärbung und stürmischer Gasentwickelung.

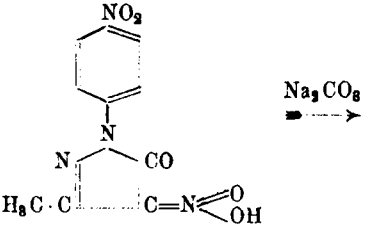
Die Bildung der Pikrolonsäure veranschaulichen folgende Formeln:



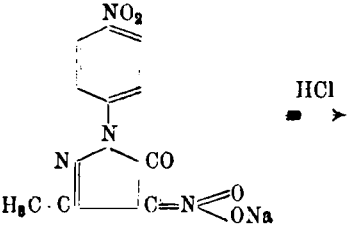
Phenyl-methyl-Pyrazolon



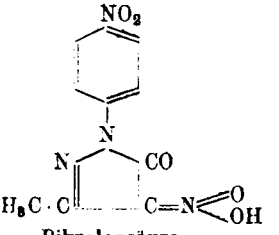
Trinitro-phenyl-methyl-Pyrazolon



Dinitro-phenyl-methyl-Pyrazolon
Pikrolonsäure



Natrium-Pikrolonat



Pikrolonsäure.

Zur Charakterisierung von Basen ist die Pikrolonsäure bis jetzt angewandt worden von P. Bertram[1]), F. Bran[2]), L. Knorr[3]),

[1]) P. Bertram, Dissertation Jena 1892.
[2]) F. Bran durch R. Zeine, Dissertation Jena 1906, S. 16.
[3]) L. Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 913; 32, 734, 736; 34, 3493.

L. Knorr u. H. Matthes[1]), H. Matthes[2]), L. u. E. Knorr[3]), Duden u. Macentyre[4]), Steuer[5]), L. Knorr u. Mc. Connau[6]), L. Knorr u. Browsndon[7]), Knorr u. Meyer[8]), Knorr, Hörlein u. Roth[9]), Steudel[10]), J. Otori[11]) u. R. Zeine[12]).

Der Eine von uns hat vor einiger Zeit die Pikrolonate[13]) verschiedener Hydramine dargestellt und beschrieben. „Die Hydramine bilden wohlcharakterisierte Salze. Besonders charakteristisch sind die Pikrolonate, da sie leicht krystallinisch erhalten werden und in verdünntem Alkohol verhältnismäßig schwer löslich sind.

Die Pikrate fallen sehr gern ölig aus, was durch den niedrigen Schmelzpunkt, der meist unter 100° liegt, leicht zu erklären ist. Sie zeigen ein bei weitem geringeres Krystallisationsvermögen, als die entsprechenden Pikrolonate.

Die Schmelzpunkte, oder richtiger die Zersetzungspunkte der Pikrolonate liegen durchschnittlich über 100° höher, als die Schmelzpunkte der entsprechenden Pikrate.

Im allgemeinen hat sich die Regel ergeben, daß bei steigendem Kohlenstoffgehalt die Schmelzpunkte der Salze sich erniedrigen.

Base	Pikrolonat Zersetzungspunkt	Pikrat Schmelzpunkt
Aethanolamin	ca. 225°	159°
Methyläthanolamin	240°	148—150°
Aethyläthanolamin	245—246°	127°
Propyläthanolamin	238°	104—106°
Butyläthanolamin	218°	98°
Hexyläthanolamin	208—210°	ca. 80°
Heptyläthanolamin	196°	70—71°
Isopropyläthanolamin	228°	ca. 129°
Isobutyläthanolamin	232°	115—117°
Isoamyläthanolamin	220°	94—95°

[1]) L. Knorr u. H. Matthes, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 732, 736 u. 739; 34, 3484, Liebig's Annalen 301, 1; 307, 171.
[2]) H. Matthes, Liebig's Annalen 315, 104 u. 316, 311.
[3]) L. u. E. Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 754.
[4]) Duden u. Macentyre, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1902.
[5]) Steuer, Dissertation, Jena.
[6]) L. Knorr u. Mc. Connau, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3527.
[7]) L. Knorr u. Browsndon, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4473.
[8]) Knorr u. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3130.
[9]) Knorr, Hörlein u. Roth, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3141.
[10]) Steudel, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 37, 219.
[11]) J. Otori, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 43, 305.
[12]) R. Zeine, Dissertation Jena 1906, S. 19 u. folgende.
[13]) H. Matthes, Liebig's Annalen 315, 109 u. 126; 316, 311.

Die Hydrochlorate, Chloraurate und Chloroplatinate sind in Wasser meist spielend leicht löslich und hygroskopisch, sodaß sie sich nicht zur Charakterisierung und Erkennung eignen."

„Die Pikrolonate der Diäthanolamine krystallisieren auch besser als die übrigen Salze und eignen sich deshalb zur Charakterisierung gut.

Die Schmelzpunkte der Pikrolonate liegen auch hier beträchtlich höher, als diejenigen der entsprechenden Pikrate.

Base	Pikrolonat Schmelzpunkt	Pikrat Schmelzpunkt
Diäthanolamin	ca. 216°	109—110°
Methyldiäthanolamin	164°	94—95°
Propyldiäthanolamin	126—128°	85—90°
Butyldiäthanolamin	135—136°	88—90°
Hexyldiäthanolamin	ca. 98°	—
Isopropyldiäthanolamin	ca. 135°	ca. 145°
Isobutyldiäthanolamin	113—114°	—
Isoamyldiäthanolamin	120—123°	—

Die Hydrochlorate, Chlorplatinate und Chloraurate sind äußerst hygroskopisch und spielend leicht löslich, so daß sie zur Charakterisierung und Identifizierung der Diäthanolamine wenig geeignet sind."

Auch die Pikrolonate[1]) des Dipropyläthanolamins, des Diisobutyläthanolamins und des Diisoamyläthanolamins sind schwerer löslich und haben einen höheren Schmelz- resp. Zersetzungspunkt als die entsprechenden Pikrate.

Ueber die Anwendungsfähigkeit der Pikrolonsäure in der physiologischen Chemie berichtet J. Otori[2]) folgendermaßen: „Durch Knorr und Matthes[3]) ist gezeigt worden, daß die Pikrolonsäure in viel höherem Maße als die Pikrinsäure zur Charakterisierung organischer Basen (namentlich der Fettreihe) geeignet ist. In der physiologischen Chemie hat man von der Pikrolonsäure auffallend spät Gebrauch zu machen begonnen.

Es ist Steudel[4]) gewesen, der sie zuerst mit Histidin und Arginin verbunden hat. Er erhielt sehr schwer lösliche Verbindungen des Histidins und Arginins mit Pikrolonsäure, die wohl geeignet sind, eine leichte Abtrennung jener physiologisch außerordentlich wichtigen Körper von anderen Substanzen zu ermöglichen. Sie geben auch eine

[1]) H. Matthes, Liebig's Annalen 316, 316.

[2]) J. Otori, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 43, 305.

[3]) L. Knorr u. H. Matthes, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 732, 736; Liebig's Analen 301, 1; 307, 171; 315. 104.

[4]) Steudel, Zeitschr. f. physiol. Chemie 38, 219.

gute Handhabe, um die aus hydrolytisch gespaltenen Eiweißstoffen gewonnenen Histidin- und Argininfraktionen weiter aufzuteilen."

J. Otori[1]) hat die Pikrolonate folgender physiologisch wichtiger Körper dargestellt und beschrieben: Pentamethylendiamin, Tetramethylendiamin, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin[2]), Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Betain, Cholin, Neurin und Lysin.

Auch wir haben eine Anzahl Pikrolonate der Alkaloide und anderer basischer Arzneimittel dargestellt, analysiert und beschrieben; auch haben wir die Schwerlöslichkeit des Cotarnin, Codein- und Morphin-Pikrolonates zur quantitativen Bestimmung dieser Alkaloide in Arzneimischungen benutzt. Die Resultate sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Ferner haben wir die Pikrolonsäure zur Wertbestimmung einiger narkotischer Drogen und deren Zubereitungen mit gutem Erfolge angewandt und zwar zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Sem. Strychni, Rhizoma Hydrastis, Folia Jaborandi und deren pharmazeutischer Zubereitungen.

Zur Berechnung der Analysen und zur Bestimmung des Reinheitsgrades der Pikrolonate muß das Molekulargewicht und der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt derselben bekannt sein, wir führen dieselben deshalb in folgendem kurz an.

I. Brucin-Pikrolonat, Molek. Gew. = 658, Zersetzungspunkt 277°.

II. Strychnin-Pikrolonat, Molek.-Gew. = 598, Zersetzungspunkt 286°.

III. Hydrastin-Pikrolonat, Molek.-Gew. = 647, Zersetzungspunkt 225°.

IV. Pilocarpin-Pikrolonat, Molek.-Gew. = 472, Schmelzpunkt unter Zersetzung 200—205°.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Extractum Strychni, Tinctura Strychni und Semen Strychni.

Die Brechnuß, sowie die Präparate derselben, enthalten die Alkaloide Strychnin und Brucin an Gerbsäure gebunden, und zwar durchschnittlich zu gleichen Teilen. Durch Natronlauge oder Sodalösung kann man die Alkaloide in Freiheit setzen und dieselben mit einem Aether-Chloroform-Gemisch ausziehen.

Um zu beweisen, daß aus einem Aether-Chloroform-Gemisch Brucin-Strychnin durch Pikrolonsäure quantitativ gefällt wird, wurden

[1]) J. Otori, Zeitschr. f. physiol. Chemie 43, 305.

[2]) Vergl. Knorr u. Matthes, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 741.

folgende Versuche angestellt. Je 0,50 g Brucin und Strychnin wurden in 10,0 g Chloroform gelöst und mit Aether genau auf 100,0 ccm aufgefüllt. Viermal je 10,0 ccm dieser Lösung, entsprechend 0,1 g Brucin-Strychnin, wurden in einem Becherglase mit Aether auf 25,0 g verdünnt und mit 5,0 ccm $^1/_{10}$n.-alkoholischer Pikrolonsäure versetzt. Das ausgeschiedene Brucin-Strychnin-Pikrolonat wurde nach 24 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, mit 2,0 ccm einer Alkohol-Aethermischung (1+3) zur Entfernung überschüssiger Pikrolonsäure nachgewaschen, das Pikrolonat $^1/_2$ Stunde bei 110° getrocknet und zur Wägung gebracht. Statt 0,1000 g Brucin-Strychnin wurden gefunden: I. 0,0997 g, II 0,0996 g, III. 0,0991 g, IV. 0,1000 g Brucin-Strychnin, durchschnittlich also 0,0996 g.

Ferner wurden viermal je 10,0 ccm obiger Brucin-Strychninlösung mit Aether auf 50,0 g statt auf 25,0 g verdünnt und sodann mit 5,0 ccm einer $^1/_{10}$ n.-alkoholischen Pikronlonsäure gefällt. Die Prikolonate wurden genau wie oben beschrieben gesammelt und zur Wägung gebracht. Statt 0,1000 g Brucin-Strychnin wurden gefunden: I. 0,0997 g, II. 0,0997 g, III. 0,0986 g, IV. 0,0988 g, durchschnittlich also 0,0992 g Brucin-Strychnin.

Es sei noch erwähnt, daß die mit der Pikrolonsäure versetzte Chloroform-Aethermischung während der 24 Stunden mit einem Uhrglase bedeckt an einem kühlen Orte aufbewahrt werden muß, um ein Verdunsten möglichst einzuschränken.

Durch diese Resultate ist bewiesen, daß sich die Pikrolonsäure zum Bestimmen der Alkaloide Brucin-Strychnin sehr gut eignet.

Es wurde sodann ein künstliches Brechnußextrakt hergestellt aus 1,0 g Extr. Graminis und 0,1954 g Strychnin. nitr. und 0,5 g Sacchar. Lactis. Dies künstliche Strychnosextrakt wurde mit 10,0 g absolutem Alkohol und 10,0 g Wasser möglichst zur Lösung gebracht, sodann mit 50,0 g Aether und 20,0 g Chloroform gut durchgeschüttelt, mit 10,0 ccm Sodalösung (1 + 2) versetzt und 10 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach 20 Minuten langem Stehen wurden 50,0 g der filtrierten Chloroform-Aetherlösung auf die Hälfte abgedampft und mit 5,0 ccm $^1/_{10}$ n.-Pikrolonsäure gefällt. Nach 24 Stunden wurde das Pikrolonat auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, mit 2,0 ccm einer Alkohol-Aethermischung (1 + 3) nachgewaschen, ½ Stunde bei 110° getrocknet und gewogen. 50,0 g der Chloroform-Aetherlösung, entsprechend 0,1221 Strychninnitrat oder 0,1027 g Strychnin, ergaben 0,1814 g Strychnin-Pikrolonat oder 0,1013 g Strychnin, es wurde also statt 0,1027 g Strychnin 0,1013 g gefunden. Das künstliche Extrakt enthielt 6,0575% Strychnin, gefunden wurden 5,9749%, eine Differenz, die nicht ins Gewicht fällt.

Ein zweites künstliches Brechnußextrakt ergab gleich günstige Werte. Das Extrakt enthielt 9,7121% Strychnin in Form von Strychninnitrat. Die zur Bestimmung verwandten 50,0 g Chloroform-Aetherlösung entsprachen 0,1030 g Strychnin. Zur Wägung gebracht wurde 0,1834 g Strychnin-Pikrolonat oder 0,1024 g Strychnin. Das künstliche Extrakt enthielt 9,7121% Strychnin, gefunden wurden 9,6613%.

Die Fällungsmethode mit Pikrolonsäure eignet sich somit zur Ermittelung des Alkaloidgehaltes von Brechnußextrakt recht gut, sie gestaltet sich wie folgt: 1,0 g Extr. Strychni wird in 5,0 g absolutem Alkohol und 5,0 g Wasser gelöst, mit 50,0 g Aether und 20,0 g Chloroform tüchtig durchgeschüttelt, sodann mit 10,0 ccm Sodalösung (1 + 2) 10 Minuten lang geschüttelt. Die Mischung wird 20 Minuten lang der Ruhe überlassen. 50,0 g der durch ein doppeltes Faltenfilter filtrierten Chloroform-Aethermischung werden in einem Becherglase zur Hälfte abgedunstet und noch warm mit einem Ueberschuß, ca. 5,0 ccm $^1/_{10}$ n.-alkoholischer Pikrolonsäure, versetzt. Der sich nach kurzer Zeit abscheidende gelbe krystallinische Niederschlag von Brucin-Strychnin-Pikrolonat wird nach 24 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt und zwar so, daß das Filtrat dazu benutzt wird, um das Pikrolonat vollständig mit Hilfe einer Gummifahne in den Gooch-Tiegel zu bringen. Das Pikrolonat wird mit 2,0 ccm einer Alkohol-Aethermischung (1,0 ccm Alkohol + 3,0 ccm Aether) zur Entfernung überschüssiger Pikrolonsäure nachgewaschen, 30 Minuten lang bei 110° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Der Berechnung wird das mittlere Molekulargewicht von Brucin und Strychnin 364,32, resp. das Molekulargewicht von Brucin-Strychnin-Pikrolonat 628,32 zu Grunde gelegt. Das Gewicht des Brucin-Strychnin-Pikrolonats multipliziert mit dem Faktor 0,5798 ergibt die Menge Brucin-Strychnin.

Von demselben Brechnußextrakt wurden 12 Alkaloidbestimmungen mit Pikrolonsäure, sowie sechs nach der Arzneibuchmethode ausgeführt. Die Resultate sind aus den beiden folgenden Tabellen zu ersehen. Nach der Pikrolonsäuremethode wurden durchschnittlich 18,9242% Alkaloide gefunden, nach der Methode des Arzneibuches 19,8066%, also 0,88% mehr.

Da durch die vorbeschriebenen Versuche bewiesen ist, daß der Alkaloidgehalt mit Pikrolonsäure bis auf 0,05—0,08% genau bestimmt werden kann, so muß die Differenz von 0,88% der Methode des Arzneibuches zur Last gelegt werden, nach welcher die Alkalität des Wassers, des Glases, sowie die flüchtigen Basen mittitriert und so als Alkaloide in Rechnung gebracht werden. Auf diesen Mangel der Arznei-

buchmethode haben schon früher E. Merck[1]), Fromme[2]), C. A. Jungclaußen[3]), G. Frerichs[4]), Meßner[5]) und andere hingewiesen.

Der Fehler, der eventuell durch andere, teils flüchtige Basen wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Cholin auch mit Pikrolonsäure entstehen könnte, würde nicht entfernt so stark ins Gewicht fallen, da das Molekulargewicht dieser Körper und ihrer Pikrolonate bedeutend geringer ist, als das der Alkaloide, während beim Titrieren ein Aequivalent Base einem Aequivalent Säure entspricht. Außerdem sind die betreffenden Pikrolonate bedeutend löslicher als Brucin-Strychnin-Pikrolonat; sie scheiden sich also nicht mit aus, bezw. werden durch Auswaschen entfernt.

Extractum Strychni.
Methode des D. A.-B. IV.

Brucin-Strychnin aus 0,666 g Extr. Strychni	Prozentgehalt des Extr. Strychni an Strychnin-Brucin
0,1284 g	19,27 %
0,1399 „	21,02 „
0,1291 „	19,38 „
0,1314 „	19,73 „
0,1318 „	19,78 „
0,1310 „	19,66 „

Extractum Strychni.
Pikrolonsäure-Methode.

Brucin-Strychnin-Pikrolonat aus 0,666 g Extrakt	Brucin-Strychnin aus 0,666 g Extrakt	Prozentgehalt des Extraktes an Brucin-Strychnin
0,2089 g	0,1227 g	18,42 %
0,2223 „	0,1289 „	19,35 „
0,2145 „	0,1244 „	18,67 „
0,2138 „	0,1239 „	18,61 „
0,2180 „	0,1264 „	18,98 „
0,2150 „	0,1247 „	18,72 „
0,2130 „	0,1235 „	18,54 „
0,2166 „	0,1256 „	18,85 „
0,2214 „	0,1284 „	19,28 „
0,2228 „	0,1292 „	19,39 „
0,2205 „	0,1279 „	19,19 „
0,2197 „	0,1274 „	19,11 „

[1]) E. Merck, Jahresbericht 1900, 9 u. 195.
[2]) G. Fromme, Apoth.-Ztg. 1901, 14.
[3]) C. A. Jungclaußen, Apoth.-Ztg. 1900, 707.
[4]) G. Frerichs, Apoth.-Ztg. 1901, 717 u. 718.
[5]) Meßner, Apoth.-Ztg. 1900, 411.

Die Pikrolonsäure-Methode wurde von zwei im hiesigen Institut arbeitenden Herren nachgeprüft. Diese erhielten Werte, welche mit den angeführten Resultaten gut übereinstimmten. Folgende Tabelle gibt die gefundenen Werte wieder:

Extractum Strychni.

Pikrolonsäure-Methode.

Name	Brucin-Strychnin-Pikrolonat aus 0,666 g Extrakt	Brucin-Strychnin aus 0,666 g Extrakt	Prozentgehalt des Extraktes an Brucin-Strychnin
A. 1.	0,2151 g	0,1247 g	18,73%
A. 2.	0,2208 „	0,1280 „	19,22 „
B. 1.	0,2184 „	0,1266 „	19,01 „
B. 2.	0,2235 „	0,1296 „	19,46 „

Auch der Alkaloidgehalt von Tinctur. Strychni wurde sowohl nach dem Deutschen Arzneibuch als auch mit Pikrolonsäure bestimmt. Zunächst wurde versucht, die Alkaloide direkt mit Pikrolonsäure zu fällen, ohne sie vorher zu isolieren, es gelang dies auch, jedoch wurde ein höherer Prozentgehalt als nach der Methode des Arzneibuches gefunden, während doch ein niedrigerer Prozentgehalt zu erwarten war. Das Pikrolonat war also jedenfalls mit anderen Stoffen verunreinigt, wofür auch der niedrigere Zersetzungspunkt sprach. Das direkt gefällte Pikrolonat hatte einen Zersetzungspunkt von 250°, während das reine Brucin-Strychnin-Pikrolonat bei 260° schmolz. Die direkte Fällung der Alkaloide der Strychnostinktur würde sich für eine Schnellmethode recht gut eignen, da sie äußerst einfach ist und die Werte als annähernd richtige bezeichnet werden können. Außerdem gebraucht man zu einer solchen Bestimmung nur die Hälfte der Tinkturmenge, die das Arzneibuch verlangt. Die direkte Fällung wurde nach folgender Methode ausgeführt: 25,0 g einer von E. Merck bezogenen Brechnußtinktur wurde mit 25,0 g Wasser verdünnt, mit 5,0 ccm einer $^1/_{10}$n.-Pikrolonsäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Hälfte abgedunstet. Nach 24 Stunden wurde das Pikrolonat auf einen Gooch-Tiegel gesammelt, mit 2,0 ccm einer Alkohol-Aethermischung (1+3) nachgewaschen, 30 Minuten bei 110° getrocknet und gewogen. Die Resultate veranschaulicht folgende Tabelle:

Tinctura Strychni (E. Merck) mit Pikrolonsäure direkt gefällt.

Brucin-Strychnin-Pikrolonat aus 25,0 g Tinct. Strychni	Zersetzg.-Punkt des Pikrolonates	Brucin-Strychnin aus 25,0 g Tinct. Strychni	Prozentgehalt der Tinct. Strychni an Brucin-Strychnin
0,1331 g	250°	0,0772 g	0,3088%
0,1111 „	251°	0,0644 „	0,2576 „
0,1105 „	251°	0,0640 „	0,2560 „

Diese Strychnostinktur enthielt nach dem Deutschen Arzneibuche 0,2111% Alkaloide. Einwandsfreie Werte wurden mit Pikrolonsäure nach folgender Methode erhalten. 50,0 g Brechnußtinktur wurden in einem Erlenmeyer-Kolben bis auf 10,0 g eingedampft, mit 5,0 g absolutem Alkohol, 50,0 g Aether und 20,0 g Chloroform gut durchgeschüttelt, sodann mit 10,0 ccm Sodalösung (1 + 2) versetzt und 10 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach 20 Minuten langem Stehen wurden 50,0 g der durch ein doppeltes Faltenfilter filtrierten Aether-Chloroformmischung in einem Becherglase zur Hälfte abgedampft und die noch warme Lösung mit 5,0 ccm $^1/_{10}$ n.-alkoholischer Pikrolonsäure versetzt. Das sich nach einiger Zeit abscheidende Pikrolonat wurde nach 24 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, mit 2,0 ccm einer Alkohol-Äthermischung (1 + 3) nachgewaschen, 30 Minuten lang bei 110° getrocknet und gewogen.

Auf diese Weise wurde der Alkaloidgehalt von drei verschiedenen Brechnußtinkturen nach der Methode des Arzneibuches und nach der Pikrolonsäuremethode bestimmt. Die folgenden Tabellen geben die Resultate wieder:

Tinctura Strychni, bezogen von E. Merck.

Alkaloidgehalt nach dem D. A.-B. IV 0,2111%.

Brucin-Strychnin-Pikrolonat aus 33,33 g Tinct. Strychni	Brucin-Strychnin aus 33,33 g Tinct. Strychni	Prozentgehalt der Tinktur an Brucin-Strychnin
0,1127 g	0,0653 g	0,1961%
0,1077 „	0,0624 „	0,1873 „
0,1136 „	0,0659 „	0,1976 „
0,1096 „	0,0635 „	0,1906 „
0,1121 „	0,0651 „	0,1950 „
0,1124 „	0,0652 „	0,1915 „
0,1152 „	0,0668 „	0,2004 „
0,1127 „	0,0653 „	0,1961 „

Tinctura Strychni, selbst bereitet I.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach der Pikrolonsäure-Methode.

Brucin-Strychnin-Pikrolonat aus 33,33 g Tinktur	Brucin-Strychnin aus 33,33 g Tinktur	Prozentgehalt der Tinktur an Brucin-Strychnin
0,1285 g	0,0745 g	0,2235%
0,1326 „	0,0769 „	0,2307 „
0,1352 „	0,0784 „	0,2352 „
0,1339 „	0,0776 „	0,2329 „

Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach der Methode des D. A.-B. IV.

Brucin-Strychnin aus 33,33 g Tinktur	Prozentgehalt der Tinktur an Brucin-Strychnin
0,0879 g	0,2638%
0,0864 „	0,2592 „

Tinctura Strychni, selbst bereitet II.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach der Pikrolonsäure-Methode.

Brucin-Strychnin-Pikrolonat aus 33,33 g Tinktur	Brucin-Strychnin aus 33,33 g Tinktur	Prozentgehalt der Tinktur an Brucin-Strychnin
0,1193 g	0,0692 g	0,2075%
0,1172 „	0,0679 „	0,2038 „
0,1179 „	0,0684 „	0,2051 „
0,1181 „	0,0685 „	0,2055 „

Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach der Methode des D. A.-B. IV.

Brucin-Strychnin aus 33,33 g Tinktur	Prozentgehalt der Tinktur an Brucin-Strychnin
0,0869 g	0,2603%
0,0807 „	0,2420 „

Um den Alkaloidgehalt der Semina Strychni zu bestimmen, empfiehlt sich die folgende Arbeitsmethode: 15,0 g gepulverte, bei 100° getrocknete Brechnuß werden mit 100,0 g Aether und 50,0 g Chloroform kräftig durchgeschüttelt, sodann mit 10,0 ccm einer Mischung aus 2 Teilen 15%iger Natronlauge und 1 Teile Wasser versetzt und 10 Minuten lang kräftig geschüttelt. Die Mischung wird dann noch mit 15,0 ccm oder nötigenfalls soviel Wasser versetzt, bis sich das Pulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich klärt. Nach 20—30 Minuten langem Stehen wird die Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, doppeltes Faltenfilter filtriert und zweimal je 50,0 g der Lösung im Becherglase auf die Hälfte abgedunstet und mit je 5,0 ccm $^1/_{10}$ n.-Pikrolonsäure versetzt. Das ausgeschiedene Pikrolonat wird nach 24 Stunden mit Hilfe einer Gummifahne auf einen Gooch Tiegel gebracht und zwar so, daß das Filtrat benutzt wird, um das Pikrolonat vollständig in den Tiegel zu bringen. Es wird mit 2,0 ccm einer Alkohol-Aethermischung (1 + 3) nachgewaschen. Das Pikrolonat wird 30 Minuten lang getrocknet und dann zur Wägung gebracht.

Auf diese Weise wurde ein grobes und feines Brechnußpulver untersucht; die Resultate sind aus folgenden Tabellen ersichtlich:

Semen Strychni pulv. gross.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach der Pikrolonsäure-Methode.

Brucin-Strychnin-Pikrolonat aus 5,0 g Sem. Strychni pulv. gross.	Brucin-Strychnin aus 5,0 g Sem. Strychni pulv. gross.	Prozentgehalt des Sem. Strychni an Brucin-Strychnin
0,2252 g	0,1306 g	2,6120%
0,2215 „	0,1284 „	2,5680 „
0,2241 „	0,1299 „	2,5980 „
0,2221 „	0,1288 „	2,5760 „
0,2276 „	0,1319 „	2,6380 „
0,2202 „	0,1277 „	2,5540 „

Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach der Methode des D. A.-B. IV.

Brucin-Strychnin aus 5,0 g Sem. Strychni pulv. gross.	Prozentgehalt der Sem. Strychni an Brucin-Strychnin
0,1378 g	2,7560%
0,1359 „	2,7180 „

Semen Strychni pulv. subt.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach der Pikrolonsäure-Methode.

Strychnin-Brucin-Pikrolonat aus 5,0 g Sem. Strychni pulv. subt.	Strychnin-Brucin aus 5,0 Sem. Strychni pulv. subt.	Prozentgehalt des Sem. Strychni an Strychnin-Brucin
0,2134 g	0,1237 g	2,4740%
0,2137 „	0,1239 „	2,4780 „
0,2094 „	0,1214 „	2,4280 „
0,2101 „	0,1218 „	2,4360 „
0,2113 „	0,1225 „	2,4500 „
0,2099 „	0,1217 „	2,4340 „

Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach der Methode des D. A.-B. IV.

Strychnin-Brucin aus 5,0 g Sem. Strychni pulv. subt.	Prozentgehalt der Sem. Strychni pulv. subt. an Strychnin-Brucin
0,1287 g	2,5740%
0,1287 „	2,5740 „

Von Interesse würde es sein, wenn man mit einer leicht ausführbaren Methode jederzeit das Verhältnis von Brucin und Strychnin bestimmen könnte. Wir versuchten mit Hilfe der Stickstoffbestimmung in dem Brucin-Strychnin-Pikrolonat zum Ziele zu kommen und legten unserer Berechnung folgende Formel zu Grunde:

$$x = \frac{0{,}1405\ S - s}{y - x} = \frac{0{,}1405\ S - s}{0{,}0128}$$

In dieser bedeutet:

S die gewogene Substanzmenge von Brucin-Strychnin-Pikrolonat.
x die unbekannte Menge von Brucin-Pikrolonat
y die unbekannte Menge von Strychnin-Pikrolonat } enthalten in S.
s der gefundene Stickstoff.

1,0 g Brucin-Pikrolonat = 0,1277 g Stickstoff
x g Brucin-Pikrolonat = 0,1277 · x g Stickstoff
1,0 g Strychnin-Pikrolonat = 0,1405 g Stickstoff
y g Strychnin-Pikrolonat = 0,1405 · y g Stickstoff

I. $S = x + y$

II. $s = 0{,}1277 \cdot x + 0{,}1405 \cdot y$

$y = 0{,}1277 \cdot x + 0{,}1405\ S - 0{,}1405\ x = 0{,}1405\ S - 0{,}0128\ x$

Reines Brucin-Pikrolonat und reines Strychnin-Pikrolonat wurden gemischt, und zwar 0,0615 g Brucin-Pikrolonat und 0,1020 g Strychnin-Pikrolonat, so daß also 0,1635 g Brucin-Strychnin-Pikrolonat erhalten wurden. Von dieser Menge wurde der Stickstoffgehalt bestimmt:

0,1635 g Substanz gaben 18,4 ccm Stickstoff bei 9° und 760 mm Druck. Dies würde einem Stickstoffgehalt von 13,47 % entsprechen; der berechnete Stickstoffgehalt war 13,55 %.

Setzen wir nun diese Werte in unsere Gleichung ein: S = 0,1635; s = 0,0221.

$$x = \frac{0{,}1405 \cdot 0{,}1635 - 0{,}0221}{0{,}0128} = 0{,}0681\text{ g}.$$

Demnach wurden gefunden 0,0681 g Brucin-Pikrolonat, während 0,0615 g angewandt waren.

Ferner wurde der Stickstoffgehalt von 0,2981 g eines Gemisches bestimmt, welches 0,1946 g Brucin-Pikrolonat und 0,1035 g Strychnin-Pikrolonat enthielt.

0,2981 g Substanz gaben 32,7 ccm Stickstoff bei 10° und 768 mm Druck.

Setzen wir S = 0,2981 und s = 0,0396 in unsere Gleichung ein:

$$x = \frac{0{,}1405 \cdot 0{,}2981 - 0{,}0396}{0{,}0128} = 0{,}1719.$$

Sonach wurden 0,1719 g Brucin-Pikrolonat gefunden, während 0,1946 g angewandt waren.

Auf diese Weise wurde auch der Brucin-Pikrolonatgehalt des aus Brechnußextrakt erhaltenen Gemisches von Brucin-Strychnin-Pikrolonat bestimmt.

I. 0,1349 g Substanz gaben 15,2 ccm Stickstoff bei 8° u. 750 mm Druck.
II. 0,1345 „ „ „ 15,0 „ „ „ 8° „ 750 „ „

Nach der ersten Bestimmung würden 0,1349 g Substanz 0,0625 g Brucin-Pikrolonat enthalten; nach der zweiten 0,1345 g Substanz 0,0794 g Brucin-Pikrolonat.

Die Methode ist leider nicht anwendungsfähig, da das Stickstoffvolumen bis auf 0,05 ccm genau abgelesen werden müßte. Könnte man den Stickstoffgehalt einer größeren Quantität des Gemenges — mindestens 1,0 g — bestimmen, so würde man zuverlässigere Werte erhalten. Dann verläuft aber die Stickstoffentwickelung zu stürmisch. Nach Kjeldahl läßt sich der Stickstoffgehalt der Pikrolonate leider nicht bestimmen.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Extractum Hydrastis fluidum, Tinctura Hydrastis und Rhizoma Hydrastis mittelst Pikrolonsäure.

Das Hydrastisrhizom und seine pharmazeutischen Zubereitungen enthalten die Alkaloide Hydrastin und Berberin, ferner Phytosterin. Das Deutsche Arzneibuch läßt nur den Hydrastingehalt bestimmen, da Berberin und Phytosterin physiologisch unwirksame Körper sind. Nach dem Verfahren des Arzneibuches wird das von Phytosterin getrennte Hydrastin zur Wägung gebracht, Berberin wird von der Ausschüttelungsflüssigkeit, Benzin-Aether, die das Arzneibuch anwendet, nicht aufgenommen.

Die Bestimmung des Hydrastins mit Pikrolonsäure gestaltet sich insofern einfacher als die Methode des Arzneibuches, weil Phytosterin durch Pikrolonsäure nicht gefällt wird und deshalb auch nicht vom Hydrastin getrennt zu werden braucht. Das Hydrastinpikrolonat, welches bei der Extraktbestimmung erhalten wurde, besaß den Schmelzpunkt 220—225°; das aus reinem Hydrastin erhaltene Pikrolonat schmilzt bei 225°. Die Stickstoffbestimmung des aus Extrakt erhaltenen Pikrolonats ergab folgendes Resultat:

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$:	Gefunden:
N = 10,82%	11,19%.

0,1483 g Substanz gaben 14,2 ccm Stickstoff bei 12° u. 749 mm Druck.

Das aus dem Extrakt erhaltene Pikrolonat hatte also die genügende Reinheit.

Die Bestimmung des Hydrastingehaltes von Extract. Hydrastis fluid. mit Pikrolonsäure wurde nach folgendem Verfahren ausgeführt. 15,0 g Extract. Hydrast. fluid. werden in einem Erlenmeyer-Kolben auf ungefähr 5,0 g abgedunstet, der Rückstand wird mit 10,0 ccm Wasser versetzt und mit 10,0 g Petroleumbenzin, 50,0 g Aether und 5,0 g Ammoniakflüssigkeit 10 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach 20 Minuten langem Stehen werden 40,0 g der durch ein doppeltes Faltenfilter filtrierten Benzin-Aetherlösung in einem Becherglas zur Hälfte abgedunstet und mit 10,0 ccm $^1/_{10}$ n.-Pikrolonsäure versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Hydrastin-Pikrolonat auf einem Gooch-Tiegel gesammelt mit 2 ccm einer Alkohol-Aethermischung (1 + 3) nachgewaschen, 30 Minuten bei 105° getrocknet und gewogen. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate, welche nach der Pikrolonsäure-Methode und nach der des Arzneibuches erhalten wurden.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach der Pikrolonsäure-Methode.

Hydrastin-Pikrolonat aus 10,0 g Extr. Hydrast. fluid.	Hydrastin aus 10,0 g Extract. Hydrast. fluid.	Prozentgehalt des Extr. Hydrast. fluid. an Hydrastin
0,3898 g	0,23075 g	2,3075 %
0,3991 „	0,23625 „	2,3625 „
0,3882 „	0,22975 „	2,2979 „
0,3937 „	0,23305 „	2,3305 „
0,3897 „	0,23068 „	2,3068 „
0,3474 „	0,20564 „	2,0564 „
0,3931 „	0,23269 „	2,3269 „
0,3635 „	0,21517 „	2,1517 „
0,3830 „	0,22672 „	2,2672 „
0,3675 „	0,21754 „	2,1754 „
0,3909 „	0,23139 „	2,3139 „
0,3923 „	0,23222 „	2,3222 „
0,3932 „	0,23275 „	2,3275 „
0,3929 „	0,23238 „	2,3238 „
0,3696 „	0,21878 „	2,1878 „
0,3865 „	0,22879 „	2,2879 „
0,3603 „	0,21328 „	2,1338 „
0,3789 „	0,22429 „	2,2429 „

Extractum fluid. Hydrastis E. Merck.

Bestimmung des Hydrastingehaltes nach der Methode des D. A.-B. IV.

Hydrastin aus 10,0 g Extr. Hydrastis fluid.	Prozentgehalt des Extr. Hydrastis fluid. an Hydrastin.
0,2487 g	2,4870 %
0,2230 „	2,2300 „

Ein anderes Hydrastisfluidextrakt wurde von im hiesigen Institute arbeitenden Herren sowohl nach der Pikrolonsäure-Methode, als nach der des Arzneibuches untersucht; folgende Tabelle enthält die Resultate

Extractum Hydrastis fluid.

Hydrastingehalt nach dem D. A.-B. IV bestimmt	Hydrastingehalt nach der Pikrolonsäure-Methode
2,220 %	2,207 %
2,070 „	2,173 „
2,107 „	2,039 „

Die Hydrastinbestimmung eines amerikanischen Fluidextraktes nach dem Arzneibuch und mit Pikrolonsäure ergab folgende Werte: Nach dem Arzneibuch 2,271% Hydrastin; mit Pikrolonsäure 2,431% Hydrastin. Der Schmelzpunkt dieses Hydrastis-Pikrolonates lag bei 210°.

Bestimmt wurde auch der Hydrastingehalt einer von E. Merck bezogenen Hydrastistinktur nach dem Pikrolonsäure-Verfahren und analog dem des Deutschen Arzneibuches für Hydrastisfluidextrakt angegebenen. In beiden Fällen wurden 50,0 g Tinktur in einem Erlenmeyer-Kolben auf 10,0 g abgedampft und dann einerseits wie das Fluidextrakt nach dem Arzneibuch bestimmt, andererseits mit Pikrolonsäure nach dem folgenden Verfahren: 50,0 g Hydrastistinktur wurden auf 10,0 g abgedampft mit 5,0 g Wasser versetzt und mit 10,0 g Petroleumbenzin und 50,0 g Aether kräftig durchgeschüttelt. Nach Zugabe von 5,0 Ammoniakflüssigkeit wurde 10 Minuten lang kräftig geschüttelt und nach 20 Minuten langem Stehen die Benzin-Aetherlösung durch ein trockenes, doppeltes Faltenfilter abfiltriert. 40,0 g des Filtrates wurden in einem Becherglase auf die Hälfte abgedunstet und mit 5,0 ccm $^1/_{10}$ n.-Pikrolonsäure versetzt. Nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene Pikrolonat mit Hilfe eines Gummiwischers auf bekannte Weise auf einen Gooch-Tiegel gebracht, mit 1 ccm einer Alkohol-Aethermischung (1 + 3) nachgewaschen, 30 Minuten lang bei 105° getrocknet und zur Wägung gebracht.

Die Resultate der Bestimmungen sind aus folgenden Tabellen ersichtlich. Nach der Pikrolonsäure-Methode wurde durchschnittlich 0,1714% Hydrastin gefunden, nach der anderen Methode 0,2047%; eine Differenz von 0,03%.

Tinctura Hydrastis canadensis.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach der Pikrolonsäure-Methode.

Hydrastin-Pikrolonat aus 33,333 g Tinktur	Hydrastin aus 33,333 g Tinktur	Prozentgehalt der Tinktur an Hydrastin
0,0969 g	0,0574 g	0,1722%
0,0967 „	0,0572 „	0,1716 „
0,0941 „	0,0557 „	0,1671 „
0,0971 „	0,0575 „	0,1725 „
0,0968 „	0,0573 „	0,1719 „
0,0976 „	0,0578 „	0,1734 „

Bestimmung des Alkaloidgehaltes analog der Methode des D. A.-B. IV.

Hydrastin aus 33,333 g Tinktur	Prozentgehalt der Tinktur an Hydrastin
0,0693 g	0,2079%
0,0672 „	0,2016 „

Dann wurde der Hydrastingehalt eines von Caesar & Loretz bezogenen Hydrastisrhizoms bestimmt. Als Vergleichsmethode wurde das von G. Fromme[1]) ausgearbeitete Verfahren benutzt. Nach diesem werden 6,0 g mittelfeines Pulver mit 50,0 Aether, 10,0 Petroläther und 6,0 g Ammoniakflüssigkeit unter kräftigem Schütteln eine halbe Stunde lang mazeriert, dann mit 6,0 Wasser versetzt und so kräftig und lange geschüttelt, bis die überstehende Flüssigkeit blank erscheint. Hierauf werden 50,0 g rasch abfiltriert nacheinander mit 20—10—10 ccm Salzsäure von 1 % HCl ausgeschüttelt, die filtrierten sauren Auszüge mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt und nacheinander mit 20—15—10 ccm Aether ausgeschüttelt. Die filtrierten ätherischen Auszüge werden in einem gewogenen Erlenmeyer-Kolben verdunstet, der Rückstand mit zweimal je 5 ccm Aether im Dampfbade abgeblasen und bei 100° getrocknet.

Dasselbe Hydrastisrhizom wurde mit Pikrolonsäure nach folgender Methode bestimmt. 6,0 g Pulver, 50,0 g Aether, 10,0 g Petroläther und 6,0 g Ammoniakflüssigkeit werden unter kräftigem Schütteln eine halbe Stunde lang mazeriert, dann mit 6,0 g Wasser versetzt und so kräftig und lange geschüttelt, bis die überstehende Flüssigkeit blank erscheint. Hierauf werden 50,0 g rasch abfiltriert in einem Becherglas auf die Hälfte verdunstet und mit 5,0 ccm $^1/_{10}$ n.-Pikrolonsäure versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Pikrolonat in bekannter Weise auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, mit 1 ccm einer Alkohol-Aethermischung (1+3) nachgewaschen, 30 Minuten lang bei 105° getrocknet und gewogen.

Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Rhizoma Hydrastis canadensis.

Bestimmung des Hydrastingehaltes nach der Pikrolonsäure Methode.

Hydrastin-Pikrolonat aus 5,0 Rhizoma Hydrastis	Hydrastin aus 5,0 Rhizoma Hydrastis	Prozentgehalt des Rhizoms an Hydrastin
0,2025 g	0,1199 g	2,3980 %
0,2036 „	0,1205 „	2,2410 „
0,2027 „	0,1199 „	2,3960 „
0,2039 „	0,1207 „	2,4140 „
0,2009 „	0,1189 „	2,3780 „
0,2008 „	0,1189 „	2,3780 „
0,2047 „	0,1212 „	2,4240 „
0,2020 „	0,1196 „	2,3920 „
0,2019 „	0,1195 „	2,3900 „
0,2039 „	0,1207 „	2,4140 „

[1]) Caesar & Loretz, Geschäftsbericht 1902, 54 und 55.

Bestimmung des Hydrastingehaltes nach der Methode Caesar & Loretz.

Hydrastin aus 5,0 Rhizoma Hydrastis	Prozentgehalt des Rhizoms an Hydrastin
0,1150 g	2,3000 %
0,1189 „	2,3789 „

Die Werte stimmen also recht gut überein.

Bestimmung des Pilocarpingehaltes der Jaborandiblätter mittelst Pikrolonsäure.

Als Vergleichsmethode diente die von G. Fromme[1]) ausgearbeitete Methode: „15,0 g mittelfein gepulverte Jaborandiblätter werden mit 150,0 g Chloroform und 15,0 g Ammoniakflüssigkeit bei häufigem Durchschütteln eine halbe Stunde lang mazeriert, dann wird das Gemisch auf ein genügend großes glattes Filter gestürzt und dasselbe mit einer Glasplatte bedeckt. Sobald der Chloroformauszug langsam abtropft, gießt man etwas Wasser auf das Filter, wodurch ein rasches Filtrieren wieder eintritt. Nachdem reichlich 100,0 g Filtrat gesammelt sind, versetzt man dasselbe mit ca. 1,0 g Wasser, schüttelt kräftig durch und stellt beiseite. Es werden hierdurch feine Pulverpartikelchen vom Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit wird ganz blank. Nach einer Stunde werden 100,0 g abgewogen, diese hintereinander mit 30—20—10 ccm 1%iger Salzsäure ausgeschüttelt. Diese sauren Ausschüttelungen werden, da sie Chlorophyll, Fett und Harz noch enthalten, mit ca. 20 ccm Aether ausgeschüttelt, dann mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt, und mit 30—20—10 ccm Chloroform ausgeschüttelt, dieses verdunstet und der Rückstand gewogen."

Zur Bestimmung mit Pikrolonsäure werden die Jaborandiblätter auf die soeben beschriebene Weise extrahiert, die 100,0 g Chloroformlösung bis auf ungefähr 20 ccm verdampft und diese mit 3,0 ccm $^1/_{10}$ n.-Pikrolonsäure und sodann mit ungefähr 60,0 ccm Aether versetzt, worauf das Pikrolonat ausfällt. Nach 24 Stunden wird es nach bekannter Weise auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, mit 1 ccm einer Alkohol-Aethermischung (1 + 3) nachgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Das auf diese Weise erhaltene Pilocarpin-Pikronat schmolz bei 200° bis 205° unter Zersetzung wie das reine Salz.

---

[1]) Caesar & Loretz, Geschäftsbericht 1901, 27.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1502 g Substanz gaben 23,4 ccm Stickstoff bei 15° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_8$:	Gefunden:
N 17,79	18,24%

Die Resultate der Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Bestimmung des Pilocarpingehaltes der Jaborandiblätter mit Pikrolonsäure und nach dem Verfahren von G. Fromme.

Aus 10,0 g Fol. Jaborandi wurden Pilokarpinpikrolonat erhalten	Prozentgehalt der Fol. Jaborandi an Pilokarpin mit Pikrolonsäure bestimmt	Prozentgehalt der Folia Jaborandi nach G. Fromme
0,0665 g	0,2931%	0,247%
0,0610 „	0,2688 „	0,254 „
0,0660 „	0,2908 „	0,278 „
0,0654 „	0,2882 „	
0,0656 „	0,2891 „	
0,0645 „	0,2842 „	

Man sieht, daß wir in der Pikrolonsäure von Knorr eine Substanz haben, mit welcher die Wertbestimmung bei einigen narkotischen Drogen usw. verhältnismäßig einfach durchzuführen ist.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Elektrolytische Bestimmung des Bleis in Zinn-Bleilegierungen und Weissblechen.

Von Arthur Westerkamp.

(Eingegangen den 15. II. 1907.)

Die Bestimmung des Bleis in Legierungen ist von großer Wichtigkeit, seitdem das Reichsgesetz vom 25. Juni 1887 vorschreibt, daß z. B. Eß-, Trink- und Kochgeschirre aus einer nicht mehr als 10% Blei enthaltenden Metalllegierung hergestellt und ihre Innenseite mit einer nicht mehr als 1% Blei enthaltenden Metalllegierung verzinnt sein dürfen. Man kann nun den Gehalt an Blei in solchen Legierungen