

aus der Entstehung von Naphthalin bei der Destillation von benzoesauren Salzen, über seine wahre Zusammensetzung kein gültiger Schluß gezogen werden kann.

J. L.

Asparagin im Belladonnaextract.

Ein Beitrag

vom Apotheker *Heinrich Biltz* in Erfurt.

Vor einigen Jahren bemerkte mein Gehülfe, Herr Theod. Schmidt aus Berlin, ein fleißiger und aufmerksamer junger Mann, im Belladonnaextract, welches nach der alten preussischen Pharmacopöe bereitet war, eine nicht unbedeutende Menge Krystalle, deren ungewöhnliche Gestalt ihn bewog, mir sogleich davon Mittheilung zu machen. Das Extract war ohngefähr ein Jahr alt, von starker Consistenz und sehr gut erhalten. Von den erwähnten Krystallen war auf der Oberfläche nichts zu sehen; sie befanden sich in der Extractmasse als größere und kleinere, sonderbar zusammengewachsene, gedrehte, stumpfeckige und stumpfkantige Stückchen in ziemlicher Anzahl zerstreuet. Man sah ihnen an, daß eine starke Krystallisationskraft thätig gewesen, aber in der dicken Extractmasse an ihrem freien Wirken und der scharfen Ausbildung der Krystalle gehindert worden war. Sie wurden aus dem Extracte ausgesucht, mit Wasser abgespült und getrocknet, worauf sie zwar äusserlich gereinigt, aber doch noch von Extract durchdrungen, grünlichbraun, uneben und nur hie und da farblos und glänzend erschienen. Sie lösten sich leicht in warmem Wasser auf, hinterließen dabei grünes Eiweiß und gaben eine gelbbraune Flüssigkeit, die langsam durch's Filtrum ging und am Papier schon krystallisirte. Auch aus

der filtrirten Flüssigkeit im Glase setzten sich schnell farblose Krystalle ab, welche sämmtlich nochmals in Wasser aufgelöst, wieder krystallisirt und getrocknet wurden, wo sie dann völlig rein, farblos, in bestimmter Gestalt, von welcher am Schlusse die Rede seyn wird, größer und kleiner und von starkem Glasglanz erschienen.

Das chemische Verhalten dieser mir Anfangs sehr räthselhaften Krystalle war folgendes: Sie blieben an der Luft beständig. Auf Platinblech erwärmt wurden sie milchweiß, allmählig bräunlich und dunkler, unterwärts schmolzen sie, gaben Ammoniakgeruch und verbrannten zu einer glatten Kohle, die bei stärkerer Hitze sich verzehrte und endlich verschwand, ohne Rückstand zu hinterlassen. In einem Glasröhrchen erhitzt gaben sie Ammonium noch stärker zu erkennen; farblose Feuchtigkeit setzte sich an den Wänden des Glases ab, es folgte braunes Oel und zurück blieb eine glattgeflossene, glänzenschwarze Kohle. Einige Krystalle wurden mit kaltem Wasser angerieben und lange geschüttelt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt in 100 Th. neun Theile der Substanz aufgelöst. In 200 siedendem Wasser lösten sich 45 Th. vollständig auf, beim Erkalten setzte die Flüssigkeit viel Krystalle ab.

Die wässerige Auflösung schmeckte nicht auffallend, war ohne Geruch, röthete das Lackmuspapier und stellte die durch Alkali gebräunte Farbe des Curcumapapiers wieder her. Eine gesättigte Auflösung der Krystalle in Kalkwasser reagierte alkalisch, aus der Flüssigkeit setzten sich beim Verdampfen Krystalle ab, die abgespült und in destillirtem Wasser aufgelöst wieder Lackmus rötheten, aber etwas Kalk enthielten. Eine neue Partie Krystalle wurde mit Aetzlauge kalt angerieben, es entwickelte sich unter Bildung von kleinen Glasbläschen Ammoniumgeruch und ein Theil der Substanz war aufgelöst

worden. In der Wärme löste sich alles auf mit stärkerer Ammoniumentwicklung.

Weingeist von 60° R. löste von den Krystallen kalt $\frac{1}{200}$, siedend $\frac{1}{40}$ auf. Desgleichen von 80° R. kalt $\frac{1}{1000}$, siedend $\frac{1}{200}$. Desgleichen von 98° R. kalt nichts, siedend $\frac{1}{700}$. Schwefeläther wirkte gar nicht darauf. Die weingeistige Auflösung von 80° mit gleichen Theilen Wasser vermischt blieb ungetrübt, eben so die wässrige mit gleichen Theilen Weingeist vermischt, nach einiger Zeit setzten sich aus letzterer Krystalle ab.

Concentrirte Schwefelsäure, sowohl rauchende als nicht rauchende, löste die Krystalle sehr langsam und ruhig zu farbloser Flüssigkeit auf. Verdünnte Schwefelsäure schneller. Rauchende Salpetersäure löste gleichfalls langsam und ohne Farbenveränderung auf. Verdünnte schneller, diese Auflösung gab beim Abdampfen eine gelblichte, klebrige, in Wasser auflösliche Masse, worin sich Krystalle bildeten. Salzsäure löste sie gleichfalls auf und setzte sie beim Abdampfen und Erkalten wieder ab; in allen diesen Fällen, wie es schien, unverändert.

Salzsaures Eisenoxyd färbte sich mit der wässrigen Auflösung ein wenig dunkler. Goldauflösung wurde allmählig reducirt. Bleiglätte mit der wässrigen Auflösung gekocht färbte sich weiß, die davon abfiltrirte Flüssigkeit war wasserhell, überzog sich aber beim Eindampfen mit milchweißer Haut, die sich in viel Wasser wieder auflöste und bleihaltig war.

Alle sonstigen gewöhnlichen Reagentien brachten in der wässrigen Auflösung der Krystalle keine sichtbare Wirkung hervor.

Nach diesem Verhalten konnten sie für nichts anderes als für *Asparagin* gehalten werden.

Ich suchte nun aus einer Partie anderen, gleichfalls nach

der alten preussischen Pharmacopöe bereiteten Extracts, welches keine Krystalle enthielt, die Substanz auf den geeigneten Wegen auszuscheiden, es wollte mir aber auch bei den mannichfaltigsten Versuchen nicht gelingen. Deshalb läßt sich noch nicht sagen, daß durchaus kein Asparagin in diesem Extract enthalten war; es scheint nur, als ob es auf keine andere Weise als durch freiwillige Krystallisation nach Umständen in dem Extracte zum Vorschein käme. Dies mag auch der Grund seyn, warum bisher, wenigstens nach meinem Wissen, dieser Stoff in der Belladonna noch nicht gefunden worden ist. Eine Substanz, die durch kein Reagens bestimmt angezeigt wird und sich auch durch den Geschmack nicht bemerklich macht, kann der Beobachtung sehr lange Zeit entgehen, weshalb wir auch in den Pflanzenflüssigkeiten künftig noch manches Neue zu entdecken hoffen dürfen.

Das Asparagin ist nun bereits in fünf verschiedenen Pflanzenfamilien gefunden worden: aus den Asparagineen im Spargel, aus den Malvaceen in Althäa, aus den Papilionaceen im Süßholz, aus den Boragineen in der Schwarzwurzel und aus den Solaneen in der Hartoffel und Belladonna.

Vielleicht ist die Natur dieses Stoffes oder dieser Zusammensetzung noch nicht hinlänglich erforscht. Ich habe bemerkt, daß das Asparagin durch öfteres Auflösen in Wasser an saurer Reaction auf die Papiere zunimmt; auch schienen die letzten Krystalle eine etwas verschiedene Form zu haben.

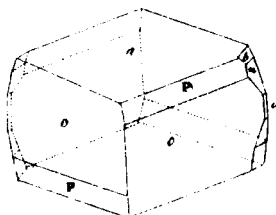
Um nun überhaupt zu erfahren, ob die gewöhnliche Form dieses Belladonna-Asparagins mit der des Asparagins aus Spargel u. s. w. übereinkäme, ersuchte ich Herrn Prof. Bernhardt um Bestimmung derselben. Zu diesem Zweck wurden sie so groß als möglich dargestellt, was durch schnelles Abkühlen einer sehr gesättigten heißen Auflösung am besten gelang. Zugleich wurde Asparagin aus Spargel und aus Althäwurzel ausgeschieden, um alle drei Sorten mit einander ver-

gleichem zu können. Herr Prof. Bernhardt hat die Güte gehabt, meine Bitte zu erfüllen und nachfolgende Bemerkungen darüber zur Bekanntmachung mitgetheilt.

Ueber die Krystalle des Asparagins.

Die Krystalle des Asparagins stellen gerade vierseitige Prismen mit rhombischer Basis dar, auf deren abwechselnde Endkanten oft die Flächen eines Tetraeders (P) aufgesetzt sind, und deren spitzere Ecken gewöhnlich durch eine oder auch durch zwei kleine Flächen (n oder n und b) verdrängt werden; nur selten sind auch die scharfen Seitenkanten durch schmale Flächen (o) abgestumpft. Als Grundform läßt sich daher ein Tetraëder mit ungleichseitigen Flächen, d. h. ein halbirtes Rhomben-Oktaëder betrachten. Nach ziemlich genauen Messungen der Neigungswinkel der Flächen mittelst eines Reflections-Goniometers stehen die Hauptaxen dieses Rhomben-Oktaeders $a : c : o$ in dem Verhältnisse von $\sqrt{20} : \sqrt{6} : \sqrt{27}$. Die secundären Flächen entspringen aus folgenden Axenverhältnissen:

a	aus	$1 : 0 : 0$
o	»	$0 : 0 : 1$
c	»	$0 : 1 : 1$
b	»	$1 : 0 : 1$
n	»	$1 : 0 : 2$



Asparagin-Krystall.