

Thermomikroskopische Identifizierung von Suchtgiften

Von Maria Kuhnert-Brandstätter, Adelheid Kofler und W. Heindl

Der Nachweis und die Identifizierung von Suchtgiften ist infolge des weiter anhaltenden Missbrauches von besonderem Interesse für die Suchtgiftüberwachung. Einerseits handelt es sich darum, Schnelltests nach Möglichkeit an Ort und Stelle durchführen zu können, die nur als Vorprüfung zu werten sind, andererseits muss beschlagnahmte Ware natürlich auch exakt identifiziert werden. Diesem gesteigerten Bedürfnis nach Identifizierungsmethoden in allen Preislagen der Analytik tragen auch die zahlreichen in den letzten 20 Jahren erschienenen Arbeiten Rechnung, die von apparativ aufwendigen Röntgen- und massenspektrometrischen Untersuchungen bis zur Dünnschichtchromatographie reichen. Vor allem die dünnsschichtchromatographischen Methoden haben den Vorteil der Einfachheit, des niedrigen Preises der Ausrüstung und der raschen Einschulung des Personals. Die endgültige, sichere Identifizierung stösst jedoch nicht selten auf Schwierigkeiten, da die Unterscheidung innerhalb einer Gruppe nahe verwandter Stoffe nicht immer möglich ist.

Vom Substanzverbrauch, der Einfachheit der apparativen Ausrüstung und der Exaktheit der Methode her wäre die thermomikroskopische Identifizierung nach Kofler für die Gruppe der kristallinen Suchtgifte geradezu prädestiniert. Leider ist dem nicht ganz so, da ein erheblicher Teil der Suchtgifte thermolabil ist und unter Zersetzung schmilzt. Grundsätzlich ist die Kofler-Methode vor allem dann geeignet, wenn chemische Reinsubstanzen vorliegen, da sie sich auf die Bestimmung physikalischer Konstanten der Kristalle bzw. der Schmelze stützt.

Unser Wunsch, sämtliche kristallinen Suchtgifte zu untersuchen, die im österreichischen Suchtgiftgesetz angeführt sind, liess sich bedauerlicherweise nicht verwirklichen. Die Beschaffung von Suchtgiften ist ein dornenvoller Weg für denjenigen, der nicht hauptberuflich mit Suchtgiften zu tun hat. In der vorliegenden Arbeit sind neben den etwa 30 Substanzen, deren Kennzahlen im Rahmen von Identifizierungstabellen organischer Stoffe [1] bzw. Pharmaka [2, 3, 4] bereits früher publiziert wurden, etwa 40 weitere Verbindungen enthalten, wovon etwa die Hälfte auf Basen entfällt.

Da wir seit einiger Zeit zum Teil andere Testsubstanzen [5] verwenden als früher, wurden die eutektischen Temperaturen für einen Teil der bereits früher bearbei-

teten Suchtgifte geändert. Mangels an Quantität der Proben war es uns nicht in allen Fällen möglich, bei zersetzlichen Substanzen die UV-Daten als Ersatz für den Brechungsindex der Schmelze anzubieten. Ein kleiner Teil dieser Daten konnte auch aus der Literatur übernommen werden [6, 7]. Jedoch stehen vielfach die Kennzahlen für die Basen zur Verfügung, die, soweit sie hier angeführt sind, leicht dargestellt werden können und sich im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen häufig durch scharfe Schmelzpunkte auszeichnen. Es sei hier auch auf die Möglichkeit der Zeit und Material sparenden Herstellung und Reinigung der Basen auf dem Objektträger verwiesen, die, Sublimierbarkeit vorausgesetzt, äusserst einfach ist. Aus diesem Grunde kommt den Angaben über den Beginn der Sublimation in der Spalte «Besondere Kennzeichen» von Tab. 2 eine praktische Bedeutung zu. Je weiter der Sublimationsbeginn vom Schmelzpunkt entfernt ist, umso günstiger liegen die Verhältnisse für diese Methode. Sublimiert wird in der Regel wenig unterhalb der Schmelztemperatur, sofern keine Zersetzungsgefahr besteht.

Innerhalb einer so definierten Gruppe wie im Falle der Suchtgifte kommt wohl auch der Mischschmelzpunkt als Mittel zur Identifizierung in Frage. Dazu einige Bemerkungen.

Während der Mischschmelzpunkt bei Stoffen, die unzersetzt schmelzen, völlig problemlos ist, kann es bei Zersetzlichkeit der Substanz zu Schwierigkeiten kommen, da das Zersetzungsintervall in der Regel von der Korngrösse, der Starttemperatur und der Aufheizgeschwindigkeit abhängig ist. Eine Quelle für Diskrepanzen zwischen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ist beispielsweise der Umstand, dass der Schmelzpunkt von der Reinsubstanz in der Regel mit den vorliegenden, oft relativ grossen Kristallen bestimmt wird, während für den Mischschmelzpunkt die Probe und die authentische Substanz «innig» verrieben werden, wie es in den meisten Vorschriften lautet, so dass ein vielfach kleineres Korn resultiert. Beginn und Ende des Zersetzungsintervalls können allein aus diesem Grunde soweit deprimiert werden, dass die Identität in Frage gestellt ist. Daher ist es bei stark zersetzlichen Stoffen unbedingt notwendig, dass zur Bestimmung des Vergleichswertes auch die Einzelprobe auf die annähernd gleiche Korngrösse zerkleinert wird wie das Gemisch. Nur so kann der Mischschmelzpunkt auch bei zersetzlichen Substanzen funktionieren. Selbstverständlich muss die Bestimmung in allen Fällen bei der gleichen Temperatur gestartet und die gleiche Aufheizgeschwindigkeit eingehalten werden. Die beiden zuletzt genannten Forderungen sind am besten mit dem METTLER-Heiztisch zu erfüllen, der zweifellos zur mikroskopischen Bestimmung von Schmelz- und Mischschmelzpunkten zersetzlicher Substanzen von allen Geräten am geeignetsten ist.

Tabelle 1

Testsubstanzen zur Bestimmung der eutektischen Temperaturen

Testsubstanz	Smp. [°C]
Azobenzol	68
Benzil	95
Acetanilid	114,5
Phenacetin	134,5
Benzanilid	163
Racephedrinhydrochlorid (REH)	190
Dicyandiamid	210
Saccharin	228
Phenolphthalein	263
4-Sulfamoylbenzoesäure (4-SB)	288–295

In Tab. 1 sind die Testsubstanzen zur Bestimmung der eutektischen Temperaturen mit ihren Schmelzpunkten und den in Tab. 2 verwendeten Abkürzungen angeführt.

Obwohl die eutektischen Temperaturen in der Regel so weit unterhalb der Schmelztemperatur liegen, dass die Zersetzung kaum eine Rolle spielt, treten doch in der Gruppe der Suchtgifte, bedingt durch den hohen Anteil an Alkaloiden bzw. Alkaloidsalzen überdurchschnittlich viele sogenannte «träge» Eutektika auf. Der Hauptgrund dafür ist das Schmelzverhalten eines Teils der Substanzen, vor allem dann, wenn es sich um Hydrate handelt. Diese weisen häufig lange Schmelzintervalle auf, wobei man eher von einem «Erweichen» zu einer zähen Flüssigkeit als von einem Schmelzen sprechen könnte. Zur Ablesung der eutektischen Temperatur ist aber das Auftreten einer dünnflüssigen Schmelze erforderlich, die ruckartig zur Tropfenbildung führt. Bei den trägen Eutektika dagegen ist der Schmelzbeginn «schleichend» und zieht sich über mehrere Temperaturgrade hin. Diese durch Striche vor und hinter der Zahl gekennzeichneten eutektischen Temperaturen sind schlechter reproduzierbar als üblicherweise erwartet werden kann.

Tab. 2 ist im Stil der Identifizierungstabellen nach Kofler abgefasst, das heisst, die Substanzen sind nach steigenden Schmelzpunkten geordnet. Unter der Rubrik «Besondere Kennzeichen» finden sich neben einer Kurzbeschreibung des Verhaltens der Substanzen während des Erhitzens und Abkühlens auch Angaben über eventuelle Polymorphie. Eine ausführliche Behandlung einzelner Polymorphiefälle ist in Vorbereitung. Unter den hier zusammengefassten Substanzen ist, wie oben erwähnt, der Anteil an Hydraten aussergewöhnlich hoch. Der Nachweis von Kristallwasser durch Erhitzen in Silicon-Gel (Viskosität 500–1000 cP, WACKER-CHEMIE, München) ist einfach und ein wertvolles Charakteristikum. Dieses Einbettungsmittel ist ausserdem auch geeignet, die Zersetzung zu verzögern [8] und dadurch zusätzliche Kriterien für die Identifizierung zu liefern. Im Temperaturbereich, in dem die

Wasserabgabe in der Regel erfolgt, kann anstelle von Silicon-Gel auch flüssiges Paraffin verwendet werden. Die Temperaturmessungen wurden generell mit dem Original-Kofler-Heiztisch (OPTISCHE WERKE C. REICHERT, Wien) ausgeführt, in speziellen Fällen wurden für Kontrollbestimmungen ein Differential Scanning Calorimeter und ein METTLER FP 2 herangezogen. Bezüglich der Methodik muss auf die Literatur verwiesen werden [1–4, 9].

Herrn Hofrat Dr. H. Neuninger von der Kriminaltechnischen Zentralstelle des Bu.Mi. für Inneres in Wien sei auch an dieser Stelle für die Überlassung zahlreicher Substanzproben herzlichst gedankt. Ebenso danken wir mehreren, namentlich nicht aufgeführten pharmazeutischen Firmen für die Bereitstellung einzelner Präparate.

Zusammenfassung

Es werden die Kennzahlen zur thermomikroskopischen Identifizierung nach Kofler für mehr als 70 Suchtgifte (Salze und Basen) in Form einer nach Schmelzpunkten geordneten Tabelle mitgeteilt. Da die Salze vielfach infolge starker Zersetzung oder sogar Verkohlung schlechte Identifizierungsmöglichkeiten bieten, wurden zahlreiche Basen hergestellt und ihre Kennzahlen grösstenteils ebenfalls in die Identifizierungstabelle aufgenommen.

Literatur

- [1] Kofler L. und Kofler A., Thermomikromethoden, Verlag Wagner GmbH, Innsbruck, 1954.
- [2] Kuhnert-Brandstätter M., Thermomicroscopy in the Analysis of Pharmaceuticals, International Series of Monographs in analytical Chemistry, Pergamon Press, Oxford, Vol. 45, 1971.
- [3] Kuhnert-Brandstätter M., in Graf E. und Preuss R., Gadamer's Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, Verlag Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1966, S. 281.
- [4] Kuhnert-Brandstätter M., in List P.H. und Hörhammer L., Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1959, Bd. 1, S. 66, Bd. 2, S. 771.
- [5] Kuhnert-Brandstätter M. und Friedrich-Sander G., Scientia pharm. 41, 117 (1973).
- [6] Oestreicher P.M., Farmilo Ch.G. und Levi L., Bull. Narcotics 6, 42 (1954).
- [7] Stecher P.G., The Merck Index, Merck & Co. Inc., Rahway, N.J., 8th ed., 1968.
- [8] Kuhnert-Brandstätter M. und Müller L., Microchem. J. 13, 20 (1968).
- [9] Kofler A., in Hecht F. und Zacherl M.K., Handbuch der mikrochemischen Methoden, Springer Verlag, Wien, Bd. I, 1954, S. 138.

Eingang 12. März 1975

Adresse der Autorin

Frau Prof. Dr. M. Kuhnert-Brandstätter, Institut für Pharmakognosie der Universität Innsbruck, Peter-Mayr-Strasse 1, A-6020 Innsbruck.

Tabelle 2

Identifizierungstabelle

Nr.	Smp. [°C]	Substanz	Eutektische Temperatur [°C] mit	Glaspulver bzw. UV-Absorptionsdaten	Temperatur [°C] Rotlicht Na-Licht	Besondere Bemerkungen
<i>Azobenzol Benzil</i>						
1	54	Pethidin-Zwischenprodukt A $C_{13}H_{16}N_2$ MG 200,15	29	35	58-60	61-63
2	55-59	Cocainnitrat $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HNO_3 \cdot 2H_2O$ MG 402,40	-50-	-55-	1,5204	72-73
3	ca. 50-60 (in Sil. Gel: 80-88)	Äthylmorphin-Base $C_{19}H_{23}NO_3$ MG 313,38	37	47	$\lambda_{max} = 286 \text{ nm}$, $\epsilon = 1680$ $\lambda_{min} = 263 \text{ nm}$	73-74
4	75	Fentanyl-Base $C_{22}H_{28}N_2O$ MG 336,46	39	51	1,5403	81-83
5	77,5	Norpipanon-Base $C_{23}H_{29}NO$ MG 335,47	47	61	1,5502	56-57
6	75-78	Methadon-Base $C_{21}H_{27}NO$ MG 345,90	46	60	1,5299	84-86
7	78-83	Phenoperidin-Base $C_{23}H_{29}NO_3$ MG 367,47	50	63	1,5403	59-61
8	91	Methadon-Zwischenprodukt $C_{19}H_{22}N$ MG 264,19	51	64	1,5299	90-91
						93-94

Glgw.: derbe Körner und Prismen. Erstarrt glasig, nach Kratzen derbstengelrig. Für ET mit Azobenzol ohne Druck leicht verreiben, sonst Verflüssig. - Pikrat: sublim. spitzen Rhomben und Sechsecken, Smp. 240-242°; mit 2,4-Dinitrophenol orangegelbe rechtwinklige Blättchen mit Smp. 160-162°. KP mit Hydrochinon dimorphe MV, Smp. I 130°, Smp. II 129°. KP mit Resorcin nach längerem Liegen MV mit Smp. 61°.

Schmelze zäh, Br. Ind. in der Mitte eines grösseren Tropfens bestimmen. Manchmal inhom. Schmelzen mit Nadeln, die sich bis etwa 75° auflösen. - Pikrat: Nadeln, Smp. 165-166°; Base: Stengel und Strahlensterne, Smp. 98°.

Smp. unscharf, Erweichen. Stark abhängig von Korngrösse. Bei grossem Korn Kristallreste bis gegen 80°. Smp. in Sil. Gel besser reproduzierbar (80-88°).

Glgw.: schiefwinkel. Blättchen. Schmelze zäh, erstarrt glasig, nach längerer Zeit zu Sphärol.

Glgw.: Sechsecke, Vierecke, rechtwinklige und schiefwinklige Prismen.

Schmelze erstarrt zu unregelmässigen Aggr.

Restkr. wachsen kaum.

Glgw.: schiefwinklige Blättchen und Prismen. Erstarrt glasig, bei 50° nach längerer Zeit Mod. I geradestenglige Sphärol., Mod. II schiefwinklige Blättchen und abgedachte Prismen zu Rosetten vereinigt, Mod. III geradestrahlig Sphärol. mit meist gelben Pol. Farb. Smp. Mod. I 91°, Mod. II 64°, Mod. III 58°. - Pikrat: Smp. 142-144°.

9	98	Cocain-Base $C_{17}H_{21}NO_4$ MG 303,35	47	64	1,5000	103–105	107–108	Ab 70° subl. Körner und Nadeln. Glgw. träg: Körner, Prismen. Erstarrt glasig, bei Erwärmen sphärol. – Pikrat: Smp. 165–166°.
10	98–99 (in Sil. Gel)	Pholcodin $C_{23}H_{30}N_2O_4 \cdot H_2O$ MG 416,52	—	—	1,5502	96–97	97–98	Substanz zerfließt, Smp. nur in Sil. Gel bzw. Paraffinum liquidum möglich. Keine ET bestimmbar.
11	100	L-Polamidon-Base $C_{21}H_{27}NO$ MG 345,90	72	87	1,5299	84–86	86–88	Geringe Subl. von Blättchen. Glgw.: Platten und Balken. Erstarrt z. T. in Platten, z. T. gefiedert-strahlig oder feinkörnig.
12	110	Levomethorphan-Base bzw. Dextromethorphan-Base $C_{18}H_{25}NO$ MG 271,41	75	96	1,5403	91–93	94–95	Glgw.: rechtwinklige Körner und Stengel. Erstarrt glasig.
13	113,5 (Hydrat: ca. 50–60)	Dihydrocodein-Base $C_{18}H_{23}NO_3$ MG 301,37	73	83	1,5611	98–100	101–103	Hydrat ungeeignet, wasserfreie Form Glgw.: Platten. Erstarrt nach längerem Liegen und Wiedererwärmen in Platten (siehe Anhang).
14	110–118	Levomethorphanhydrobromid $C_{18}H_{25}NO \cdot HBr \cdot 2 H_2O$ MG 388,35	68	58	$\lambda_{\max} = 219–220 \text{ nm}, \epsilon = 7960$ $\lambda_{\max} = 278 \text{ nm}, \epsilon = 2010$ $\lambda_{\min} = 217, 246 \text{ nm}$	(W.)		
15	113–120	Dextromethorphanhydrobromid $C_{18}H_{25}NO \cdot HBr \cdot H_2O$ MG 370,35	71	61	$\lambda_{\max} = 218 \text{ nm}, \epsilon = 7560$ $\lambda_{\max} = 278 \text{ nm}, \epsilon = 2040$ $\lambda_{\min} = 215, 246 \text{ nm}$	(W.)		

Nr.	Smp. [°C]	Substanz	Eutektische Temperatur [°C] mit	Benzil Acetan- ilid	Glaspulver bzw. UV-Absorptionsdaten	Temperatur [°C] Rotlicht Na-Licht	Besondere Bemerkungen
16	113–120 (190–195)	Levorphanoltartrat $C_{17}H_{23}NO \cdot C_4H_6O_6 \cdot 2H_2O$ MG 443,50	94	93	$\lambda_{max} = 279 \text{ nm}, \epsilon = 2000$ $\lambda_{min} = 244 \text{ nm}$	(W.)	Schmelze äusserst zäh, Schmelzende in pol. Licht bei 4°/min bestimmen. Gelegentlich wasserfreie Körnchen, die zwischen 190 und 195° unter starker Zers. schmelzen. In Sil. Gel Smp. 110–120° inhom. unter Blasenbildung. Ab etwa 180° erneut zahlreiche Gasblasen, träges Schmelzen bis 210°.
17	115–130	Hydrocodonbitartrat $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot C_4H_6O_6 \cdot 2 \frac{1}{2} H_2O$ MG 494,51	–90–	–112–	$\lambda_{max} = 283 \text{ nm}, \epsilon = 1500$ $\lambda_{min} = 263 \text{ nm}$	(Me.)	Von 100–105° Abnahme der Pol. Farb., Schmelze äusserst zäh. In Sil. Gel. inhom. Schmelzen bei 100–105° unter Bildung von Gasblasen und Abscheidung neuer Strahlenbüschel, Smp. 145–150°. – Base: recht- und schiefwinklige Prismen, subl. bei 180° in Körnern und Prismen, Smp. 197°.
18	131	Benzylmorphin-Base $C_{24}H_{25}NO_3$ MG 375,45	96	110	1,5700	131–133 134–136	Ab 120° subl. einzelne Nadeln, Glgw.: Körner, Prismen und Blättchen. Erstarrt glasig, ab 80° zu breitstrahligen Sphärol. – Im KP mit Fettsäuren MV: Laurat: Smp. 71°, Pentadecylat: Smp. 76,5°, Palmitat: Smp. 80°, Stearat: Smp. 83,5°, Arachidat: Smp. 87°. Pikrat: Nadeln, Stengel und dünne Platten, Smp. 210–215° Zers. Styphnat: Nadeln und Sterne, Smp. 210–212°.
19	135–137	DL-Methamphetaminhydrochlorid $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$ MG 185,69	75	98	1,5204	123–125 127–129	Restkr. wachsen kaum. Erstarrt bei langsamem Abkühlen auf dem Heiztisch zu 2–3 Mod. (Details an anderer Stelle).
20	144	Nicocodin-Base $C_{24}H_{24}N_2O_4$ MG 404,27	117	123	1,5611	133–135 136–138	Ab 125° Subl. von rechteckigen Blättchen. Glgw.: Quadrate und Rechtecke. Erstarrt glasig, nach längerem Tempern bei 75° hauptsächlich feinfaserige Sphärol. von Mod. II (Smp. 133°, Glgw.), sehr wenig blättrige Aggr. von Mod. I. Umwandlung von Mod. II zu Mod. I relativ langsam (Details an anderer Stelle).
21	149–152	Fentanylcitrat $C_{22}H_{28}N_2O \cdot C_6H_8O_7$ MG 528,52	117	131			Restkr. wachsen zu Blättchen, in der Schmelze Gasblasen (Zers.). Erstarrt glasig. – Base: Smp. 75°.
22	148–155	Äthylmorphinhydrochlorid $C_{19}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ MG 385,90	98	–110–	1,5795	145–148 149–150	Zwischen 110 und 130° Verschwinden der Pol. Farb. Ab 148° Erweichen zu zäher Schmelze mit vielen Blasen. In Sil. Gel hom. Schmelzen bei 120–125°. Gelegentlich bilden sich stellenweise wasserfreie Körner, Smp. 170–174°.
			Phen- acetin	Benzanilid			

23	155	Ketobemidon-Base $C_{15}H_{21}NO_2$ MG 247,33	116	133	1,5204	136-138	140-142	Ab 120° subl. winzige Blättchen, die zu Vier- und Sechsecken heranwachsen. Glgw.: Blättchen und Stengel. Erstarrt glasig, erst nach längerer Zeit und Wiedererwärmen zu breitstrahligen Sphärol.	
24	156	Codein-Base $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_2O$ MG 317,38	118	127	1,5502	147-149	151-152	Wasserverlust unter Trübung. Ab 70° subl. Körner, später Nadeln und Prismen. Glgw.: Körner und Prismen. Erstarrt glasig, bei Erwärmen sphärol.	
165-170		Codeinhydrochlorid	siehe Nr. 69						Manche Präparate schmelzen fast homogen als Hydrat zu zäher Schmelze, andere nur teilweise; Smp. der wasserfreien Krist. 260-275° Zers.
25	170-172	Diacetylmorphin-Base $C_{21}H_{23}NO_5$ MG 369,40	Benz- anilid	REH				Ab 150° subl. vierseitige Blättchen. Glgw.: Blättchen und Spiesse. Erstarrt teils glasig, teils kristallin.	
26	174	(+)-L-Methamphetaminhydrochlorid $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$ MG 185,69	135	146	1,5101	168-170	171-172	Ab 125° subl. Nadeln und Blättchen. Glgw.: Balken und Tafeln. Erstarrt zu grobstrahlig. Sphärol. - Pikrat: Rechtecke und Prismen, Smp. 145-147°.	
27	174	Psilocin $C_{12}H_{16}N_2O$ MG 204,27	139	131	$\lambda_{max} = 268 \text{ nm}, \epsilon = 5700$ $\lambda_{max} = 285 \text{ nm}, \epsilon = 4500$ $\lambda_{max} = 294 \text{ nm}, \epsilon = 4200$ $\lambda_{min} = 242, 280, 291 \text{ nm}$ (Me.)	158-160	165-166	Ab 120° subl. Körner, Rhomben, schiefwinklige Prismen. Bei 161° schmelzen einzelne Körner der Mod. II. Glgw. Mod. I: Rhomben und Prismen, Schmelze bald braun. Erstarrt glasig, bei 70° Mod. II in vierseitigen stark gezackten Blättchen, die rasch zu breitstrahligen Sphärol. auswachsen. Mod. III in rundlichen fleckigen Scheiben, die zu geradstrahligen Sphärol. wachsen und von Mod. II eingeschlossen werden. Mod. III wandelt sich ab ca. 100° körnig in Mod. I um. Smp. Mod. I: 174°, Mod. II: 161°, Mod. III: nicht bestimmbar (Details an anderer Stelle).	
28	175	Normethadonhydrochlorid $C_{20}H_{25}NO \cdot HCl$ MG 331,87	112	140	1,5403	157-159	161-163	Ab 130° subl. Körner. Glgw.: Körner und Prismen. Erstarrt glasig, erst nach Impfen und Erwärmen breite Stengel. - Diliturat: Stengel, Büschel, Strahlensterne, Smp. 234-236°.	
29	174-177	Phenmetrazinhydrochlorid $C_{11}H_{15}NO \cdot HCl$ MG 213,70	132	140	1,5204	174-175	177-178	Ab 150° subl. Blättchen, später viele Kondensstropfen. Restkr. wachsen sehr träg zu Vier- und Sechsecken sowie Stäbchen. Bei Sinken der Temperatur unter 150° Mod. I in rasch wachsenden Rhomben und Prismen. Smp. 172-175° - Pikrat: Smp. 198-202°. Pikrolonat: Smp. 234-238°; Styphnat: Smp. 238-242°; Diliturat (Hydrat): Smp. nach Wasserabgabe: 266-270°.	
30	178	Nicomorphin-Base $C_{29}H_{25}N_3O_5$ MG 495,51	137	163	1,5700	146-148	151-153	Glgw.: Stengel. Erstarrt glasig, auch bei Wiedererwärmen keine Kristallisation.	

Nr.	Smp. [°C]	Substanz	Eutektische Temperatur [°C] mit	Glaspulver bzw. UV-Absorptionsdaten	Temperatur [°C] Rotlicht Na-Licht	Besondere Bemerkungen
			<i>Benz- amid</i>			
31	180–182	Noripanonhydrochlorid $C_{23}H_{29}NO \cdot HCl$ MG 371,93	108	$\lambda_{max} = 259 \text{ nm}, \epsilon = 550$ $\lambda_{max} = 293 \text{ nm}, \epsilon = 560$ $\lambda_{min} = 250, 276 \text{ nm}$ (W.)		Ab 130° subl. Quadrate, Rechtecke bis Platten mit niedrigen Pol.Farb. Starke Subl. Restkr. wachsen zu Quadraten, Vielecken und schiefwinkligen Prismen und Stengeln. Erstarrt glasig, bei 140° sphärol. oder mosaikartig. – Base: sechsseitige und schiefwinklige Prismen und Stengel, Smp. 77,5° (Glgw.). Pikrolonat: Nadeln, Stengel und gegitterte Aggr., Smp. 198–200°. Diliturat: Büschel aus Stengeln oder Prismen, Hydrat. Ab 80° körnige Umlagerung, Smp. 222–225° Zers.
32	183	Dextromoramid-Base $C_{25}H_{32}N_2O_2$ MG 392,52	141	1,5502	100–102 101–103	Ab 150° subl. Körner. Glgw.: Quader. Erstarrt glasig, bei 50° feines Konglomerat, bei 100° breitstrahlige Sphärol.
33	175–185	Hydrocodonhydrochlorid $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ MG 353,85	121	$\lambda_{max} = 283 \text{ nm}, \epsilon = 1320$ $\lambda_{min} = 263 \text{ nm}$ (Me.)		Beginnt schon ab 165° zu erweichen. Schmelzende mit pol. Licht beobachten! In Sil. Gel ab 95° Blasen, 103–107° inhom. Schmelzen, wasserfreie Form Smp. 180–188°.
34	180–188	Lysergiddiätriat $(C_{20}H_{25}N_3O)_2 \cdot C_4H_6O_6$ MG 796,93	143	$\lambda_{max} = 310 \text{ nm}, \epsilon = 18200$ $\lambda_{min} = 268 \text{ nm}$ (W.)		Ab 175° Tropfen und Verfärbung. Sehr starke Zers., Schmelze dunkelbraun. – Base mit $NaHCO_3$ aus wässriger Lösung gefällt: Büschel und Sphärol. Ab 80° Verlust der Pol.Farb., erweicht bei 85–90° zu zäher Schmelze. Base aus Benzol umkristallisiert: Smp. 69–73°, nach längerem Trocknen 87–90° (Schmelze zäh).
35	188	Pethidinhydrochlorid $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot HCl$ MG 283,79	119	1,5101	163–160 163–160	Ab 110° subl. Körner, Blättchen, Rhomben, später grosse Kondensstropfen. Glgw.: Sechsecke, Körner, Spindeln, sinkt ab. Erstarrt glasig, bei 140° graue Sphärol. Mod. II und Mod. I mit höheren Pol.Farb. Smp. Mod. II: 166° Br. Ind. bei sinkender Temperatur bestimmen, steigt an. – Pikrat: gelbe, rechteckige Blättchen und Stäbchen, Smp. 186–189°; Styphnat: lange Nadeln und kugelige Aggr., Smp. 197–198°; Pikrolonat: Nadeln, Smp. 194–196°.
36	189	Allylprodinhydrochlorid $C_{18}H_{25}NO_2 \cdot HCl$ MG 323,84	116	1,5000	177–179 181–182	Ab 135° subl. Stäbchen, Rhomben, Sechsecke, Trapeze, Spiesse. Glgw.: Sechsecke, Vierecke und Prismen. Erstarrt glasig, bei 160° nach Impfen träge blättrige Aggr. mit niedrigen Pol.Farb. – Pikrat: rechteckige und wolke Aggr., ab 200° Umlagerung zu Platten oder Sternen, Smp. 220–225° Zers. Styphnat: rechteckige Blättchen und wolke Aggr., ab 215° neue, grössere, geriefte Blätter, Smp. 225–228°. Diliturat: derbe Stengel und Prismen des Hydrats, ab 100° Wasserverlust unter Trübung, Smp. 225–235° Zers.
37	188–194	Dextromoramidatrat $C_{25}H_{32}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6$ MG 542,61	REH Dicyan- amid –151–	$\lambda_{max} = 258,5 \text{ nm}, \epsilon = 420$ $\lambda_{min} = 250 \text{ nm}$ (W.)		Schmilzt unter lebhafter Gasblasenentwicklung. Schmelze gelblich. – Base: vier- oder sechsseitige Prismen, subl. ab 160° in Körnern, Rechtecken und Prismen, Smp. 182–184°.
			REH Dicyan- amid			

38	194	Thebain-Base $C_{19}H_{21}NO_3$ MG 311,37	185	1,5502	195–190	196–193	Ab 150° subl. Rechtecke und Körner. Glgw.: Rechtecke, Prismen, Stengel: bald Zers. Erstarrt sphärol. oder zu Mosaik. Für Br. Ind. bei 200° auflegen und bei sinkender Temperatur bestimmen. Bei Wiedererwärmen Anstieg auf mehr als 230°. – KP mit Salicylsäure blättrige MV, Smp. 192–198°, Zers.	
39	180–195	Cocainhydrochlorid $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ MG 339,81	160	-116–	$\lambda_{\max} = 233 \text{ nm}, \epsilon = 12400$ $\lambda_{\max} = 275 \text{ nm}, \epsilon = 1100$ $\lambda_{\min} = 261 \text{ nm}$	(W.)	Ab 170° subl. Nadeln, Rechtecke, Sechsecke und Prismen. Ab 180° entweichen Bläschen aus den Kristallen. Beim Schmelzen Gasblasenentwicklung. – Base: Nadeln, Smp. 98°; Pikrat: Nadeln, Smp. 165–166°; Styphnat: Nadelsterne, Smp. 160–161° inhom., neue Stengel und Strahlenbüschel Smp. 180–182°.	
40	185–195	Thebainhydrochlorid $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ MG 365,85	-130–	$\lambda_{\max} = 284,5 \text{ nm}, \epsilon = 8200$ $\lambda_{\min} = 255 \text{ nm}$	(W.)	Während des Erwärmens Springen der Kristalle (Wasserabgabe). Schmelze gelb, Gasblasen und Schlieren, sehr zäh. – Base: subl. bei 170° in Prismen und Rechtecken. Smp. 194°; wässrige Lösung gibt mit konz. Lösung von Natriumsalicylat Niederschlag von Thebainsalicylat. Subl. bei 175° in rechteckigen Blättchen und Prismen, Smp. 192–198° Zers.		
41	193–195	Phenoperidinhydrochlorid $C_{23}H_{29}NO_3 \cdot HCl$ MG 403,93	161	137	$\lambda_{\max} = 251 \text{ nm}, \epsilon = 1200$ $\lambda_{\min} = 243 \text{ nm}$	(W.)	Ab 135° subl. Rechtecke und Sechsecke mit sehr niedrigen Pol. Farb., später Stengel mit höheren Pol. Farb. und Kondensstropfen. Restkr. wachsen trüg zu Sechsecken, Vierecken, Stengeln und Prismen. Erstarrt glasig, bei 120° kleine Spindeln, Blättchen und Stäbchen. – Base: flache Stengel und Rosetten, Smp. 78–83°.	
42	197	Hydrocodon-Base $C_{18}H_{21}NO_3$ MG 299,36	157	-177–	$\lambda_{\max} = 282\text{--}283 \text{ nm}, \epsilon = 1270$ $\lambda_{\min} = 264 \text{ nm}$	(Ac.)	Ab 120° subl. Nadeln, Blättchen und Stäbchen, später Prismen und Balken, starke Subl. Glgw.: Balken. Schmelze wird gelb, Gasblasen.	
43	190–202	Dihydrocodeinbitartrat $C_{18}H_{23}NO_3 \cdot C_4H_6O_6$ MG 451,48	147	-136–	$\lambda_{\max} = 283 \text{ nm}, \epsilon = 1500$ $\lambda_{\min} = 263 \text{ nm}$	(Me.)	Kleine Partikel schmelzen bereits ab 185°, ab 195° Entwicklung von Gasblasen. – Aus wässriger Lösung fällt das Hydrat in feinen Nadeln aus. Base: fällt als Hydrat, Smp. (wasserfrei) 113,5°, Glgw.; Pikrat: subl. ab 200° in langen Stengeln, Smp. 210–218° Zers.	
44	190–203	(–)-Ecgonin $C_9H_{15}NO_3 \cdot H_2O$ MG 203,25	127	-96–	$\lambda_{\max} = 218\text{--}219 \text{ nm}, \epsilon = 5600$ $\lambda_{\max} = 274\text{--}275 \text{ nm}, \epsilon = 2800$ $\lambda_{\min} = 247 \text{ nm}$	(W.)	Zwischen 150 und 160° Hüpfen und Trübung der Kristalle. Aus Ursubstanz wachsen kleine Prismen und Nadeln. Ab 195° Blasenentwicklung und Bräunung. In Sil. Gel inhom. Schmelzen bei 150–160°, Smp. der wasserfreien Kristalle 190–206°.	
45	200–203	Benzoyllecgonin $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot 4H_2O$ MG 361,40	144	164	1,5101	179–181	183–185	Ab 70° teils inhom., teils hom. Schmelzen. Ab 175° subl. Rechtecke und kurze Prismen. Restkr. wachsen zu rechteckigen und schiefwinkligen Blättchen. Erstarrt zu stabilen und instabilen Sphärol., bei Erwärmen Umwandlung. In Sil. Gel hom., seltener inhom. Schmelzen bei 85–90°. Für ET und Br. Ind. Substanz entwässern, bei Br. Ind. rasch arbeiten, da Ind. Temperatur ansteigt.

Nr.	Smp. [°C]	Substanz	Eutektische Temperatur [°C] mit	Glaspulver Rotlicht bzw. UV-Absorptionsdaten	Temperatur [°C] Rotlicht Na-Licht	Besondere Bemerkungen
			REH	Dicyan- diamid		
46	200–205	Ketobemidonhydrochlorid $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot HCl$ MG 283,79	163	138	$\lambda_{max} = 280 \text{ nm}, \epsilon = 2170$ $\lambda_{min} = 250 \text{ nm}$ (W.)	Ab 160° Kondensströpfchen, daraus später Körner und Prismen. Leichte Zers. – Base: sublimierbar, Smp. 155°, Glgw.
47	205–210 inhom.	Nalorphin-Base $C_{19}H_{21}NO_3$ MG 311,37	157	182	$\lambda_{max} = 285 \text{ nm}$ $\lambda_{min} = 260 \text{ nm}$ (in Säure)	Ab 150° subl. Nadeln, Prismen und Körner, später Tröpfchen. Aus brauner Schmelze fallen Nadeln aus, die zwischen 220 und 250° schmelzen bzw. verkohlen.
			Dicyan- diamid	Saccharin		
48	205–216	Diphenoxylathydrochlorid $C_{30}H_{32}N_2O_2 \cdot HCl$ MG 489,02	158	133	$\lambda_{max} = 259 \text{ nm}, \epsilon = 540$ $\lambda_{min} = 245 \text{ nm}$ (Me.)	Ab 160° Nadeln, reichliche Subl., Kondensströpfchen. Restkr. wachsen zu Nadeln und Spiessen. Erstarrt glasig. Smp. in Sil. Gel 220–225°.
49	210–218	Phenadoxonhydrochlorid $C_{23}H_{29}NO_2 \cdot HCl$ MG 387,95	136	130	$\lambda_{max} = 253 \text{ nm}, \epsilon = 465$ $\lambda_{max} = 259 \text{ nm}, \epsilon = 513$ $\lambda_{max} = 265 \text{ nm}, \epsilon = 495$ $\lambda_{max} = 292 \text{ nm}, \epsilon = 581$ $\lambda_{min} = 251, 256, 263, 275 \text{ nm}$ (W.)	Ab 130° rechteckige und sechseckige Blättchen, starke Subl. Schmelzbeginn am Probenrand erheblich früher, daher Probenmitte einstellen. Schmelze rosa bis hell- rötlich-braun. Smp. in Sil. Gel (Start 200°) 220–225°, Schmelze farblos! Mod. II (aus Methanol krist.) Smp. 198–208°.
50	215–219	Methylphenidathydrochlorid $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot HCl$ MG 269,76	146	–150–	$\lambda_{max} = 247 \text{ nm}, \epsilon = 122$ $\lambda_{max} = 252 \text{ nm}, \epsilon = 160$ $\lambda_{max} = 258 \text{ nm}, \epsilon = 205$ $\lambda_{max} = 264 \text{ nm}, \epsilon = 162$ $\lambda_{min} = 245, 249, 255, 262 \text{ nm}$ (Me.)	Ab 170° subl. Nadeln, Stengel, Büschel, ausserdem fast isotrope Quadrate mit rechtwinkligen Prismen, ab 200° sehr reichlich. Ab 212° entweichen kleine Bläschen aus den Kristallen. Schmilzt unter heftiger Gasblasenbildung. In Sil. Gel Smp. 224– 226°. – Pikrat: Rechtecke und gestufte Platten, flache Stengel, Smp. 193–195°; Styphnat: Nadeln und Stengel, Smp. 190–192° (siehe Anhang).
51	221	Oxycodon-Base $C_{18}H_{21}NO_4$ MG 351,82	192	143	1,5403 151–153 153–155 1,5299 179–181 182–184	Ab 160° subl. Blättchen, Körner und Prismen. Glgw.: Prismen. Erstarrt glasig, nach Impfen und Erwärmen strahlige Aggr. Falls Schmelze mit Glas 1,5403 aus- kristallisiert, das niedrigere nehmen. Dabei allerdings Verfärbung der Schmelze.
52	220–226	Alphaprodinhydrochlorid $C_{16}H_{23}NO_2 \cdot HCl$ MG 261,35	122	120	$\lambda_{max} = 251 \text{ nm}, \epsilon = 168$ $\lambda_{max} = 257 \text{ nm}, \epsilon = 203$ $\lambda_{max} = 263 \text{ nm}, \epsilon = 151$ $\lambda_{min} = 236, 254, 261 \text{ nm}$ (W.)	Ab 150° subl. Körnchen und Blättchen, später auch Stäbchen und Stengel. Vom Probenrand her Verflüchtigung. Restkr. wachsen nur sehr langsam zu Rechtecken und Platten. Erstarrt glasig.
			Dicyan- diamid	Saccharin		

*Dicyan-
diamid*

Saccharin

53 216-232 (240-250) Diacetylmorphinhydrochlorid
 $C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HCl \cdot H_2O$
 MG 423,88

$\lambda_{max} = 278 \text{ nm}$, $\epsilon = 1800$
 $\lambda_{min} = 252 \text{ nm}$

(W.)

Ab 115-120° Trübung, ab 150° subl. Stäbchen und viereckige Blättchen, starke Subl. Ab 190° grosse sichtstörende Kondensotropfen, Schmelze braun. Gelegentlich neue Kristalle mit Smp. 240-250° Zers. in der Schmelze. In Sil. Gel starke Blasenentwicklung und Umlagerung zur wasserfreien Form. Nach Ausdrücken der Gasblasen inhom. Schmelzen bei 222-232° unter Wachsen von einzelnen grossen Sechsecken, Rhomboiden und Prismen. Kristalle ausserhalb von Tropfen schmelzen bei 245-251° Zers. (Details an anderer Stelle). – Base: Smp. 170-172°.

54 230-234 Methadonhydrochlorid
 $C_{21}H_{27}NO \cdot HCl$
 MG 345,92

135 122 1,5299 189-190 195-196

Ab 180° subl. Körner, Prismen und Sechsecke. Restkr. wachsen nur sehr träg zu Sechsecken und Prismen. Erstarrt glasig. – Base: Smp. 75-78°; Diliturat: kugelige Aggr. und Strahlensterne, ab 190° Verfärbung, Smp. 220-230° Zers. (Abscheidung von Körnchen).

55 170-235 Nicomorphinhydrochlorid
 $C_{29}H_{25}N_3O_5 \cdot HCl \cdot H_2O$
 MG 550,02

$\lambda_{max} = 264 \text{ nm}$, $\epsilon = 6850$
 $\lambda_{min} = 248 \text{ nm}$

(Me.)

Hydrat beginnt bei ca. 170° sehr träg inhom. zu schmelzen. Schmelztropfen erstarren teilweise langsam zu wasserfreier Form. Nicht erstarrte Tropfen werden ab etwa 210° braun. Smp. der wasserfreien Kristalle 225-235°, starke Zers. Bei rascherem Heizen und höherem Start Schmelzende etwa 250° ET extrem träg und schlecht reproduzierbar. – Base: Smp. 178° Glgw. (siehe Anhang).

56 225-240 Codeinphosphat
 $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$
 MG 424,38

$\lambda_{max} = 285 \text{ nm}$, $\epsilon = 1700$
 $\lambda_{min} = 262 \text{ nm}$

(W.)

Schmilzt unter Gelbfärbung und Gasblasenbildung. – Base: subl. bei ca. 130° in Prismen, Stengeln und Strahlensternen, Smp. 156° Glgw.; Pikrolonat: Smp. 225-230° Zers.

57 230-240 Morphinsulfat
 $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$
 MG 758,82

$\lambda_{max} = 285 \text{ nm}$, $\epsilon = 3100$
 $\lambda_{min} = 261 \text{ nm}$

(W.)

Ab 220° Abnahme der Pol.Farb., 230-240° Verlust der Doppelbrechung und Erweichen zu zäher, brauner Schmelze. In Sil. Gel ab 110° Zerspringen der Kristalle und Gasblasen, 170-180° heftige Gasentwicklung und Umlagerung unter Sinken der Pol.Farb., ab 280° erneut heftige Gasblasenentwicklung, 300-305° Erweichen zu zäher brauner Schmelze. – Base: fällt in rechtwinkligen Prismen und Stengeln des Monohydrats. Ab 150° Umlagerung in wasserfreie Kristalle unter Zerspringen, dabei Bildung von 2 Mod., Smp. II: 197°, Smp. I: 245-255° Zers. Pikrat: a) Strahlensterne, Smp. 152-156°, b) derbe Körner und Prismen, Smp. 162-168°; Pikrolonat: a) Nadeln und Stengel, Smp. 190-192°, b) feinblättrige Aggr., Smp. 195-200°.

*Saccharin Phenol-
phthalein*

58 210-245 (230-245) Acetyldihydrocodeinonhydrochlorid
 $C_{20}H_{23}NO_4 \cdot HCl$
 MG 377,87

$\lambda_{max} = 280 \text{ nm}$, $\epsilon = 1400$
 $\lambda_{min} = 258 \text{ nm}$

(W.)

Ab 180° subl. Nadeln, später dicke Prismen und Sechsecke. Ab 210° Braunfärbung, Smp. der Nadeln 210-230° Zers., Smp. der Balken und Sechsecke 230-245° Zers. (Details an anderer Stelle). – Base: dünne Nadeln, Smp. 154,5° Glgw.

Nr.	Smp. [°C]	Substanz	Eutektische Temperatur [°C] mit	Saccharin Phenol- phthalein	Temperatur [°C]		Besondere Bemerkungen
					Glaspulver bzw. UV-Absorptionsdaten	Rotlicht Na-Licht	
59	245-246	L-Polamidonhydrochlorid $C_{21}H_{27}NO \cdot HCl$ MG 345,90	128	147	$\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}, \epsilon = 490$ $\lambda_{\max} = 259 \text{ nm}, \epsilon = 550$ $\lambda_{\max} = 265 \text{ nm}, \epsilon = 520$ $\lambda_{\max} = 292 \text{ nm}, \epsilon = 560$ $\lambda_{\min} = 250,5,255,5,263,274 \text{ nm}$ (W.)		Ab 160° subl. Körner und kurze Prismen, vollständige Umlagerung. Schmelzen unter Gasblasenentwicklung und Bräunung. Erstarrt glasig, bei Erwärmen sphärol. – Base: Smp. 100°, Glgw.
60	230-250	Mescalinsulfat $(C_{11}H_{17}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ MG 556,64	93	157	$\lambda_{\max} = 268 \text{ nm}, \epsilon = 1500$ $\lambda_{\min} = 252 \text{ nm}$ (W.)		Ab 125° Trübung, bei 180-185° inhom. Schmelzen unter Abscheidung einer feinkristallinen Masse. Diese lagert sich ab 230° zu kleinen Sphärol. oder feinstreifigen Aggr. um. – Pikrat: Rhomboide und Stengel, Smp. 224-227°. Styphnat: Nadeln, Stengel, Strahlensterne, ab 200° körnige Umlagerung, Smp. 218-225°.
61	245-255	Morphin-Base $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot H_2O$ MG 303,35	142	212	$\lambda_{\max} = 287 \text{ nm}, \epsilon = 1670$ $\lambda_{\min} = 263 \text{ nm}$ (Me.)		Zwischen 115 und 140° Trübung. Ab 175° subl. Körner und Prismen. Vollständige Umlagerung. Schmelze braun und Gasblasen. Bei Subl. oder Herstellung der Base aus Salzen gelegentlich Beobachtung von Mod. II, Smp. 197°. – Pikrat und Pikrolonat siehe Nr. 57.
62	235-260	Oxycodonhydrochlorid $C_{18}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ MG 405,88	-145-	—	$\lambda_{\max} = 283,5 \text{ nm}, \epsilon = 1800$ $\lambda_{\min} = 264 \text{ nm}$ (Me.)		Ab 70° Trübung, ab 150° wachsen Nadeln und Blättchen aus den umgelagerten Kristallen. Schmelze zäh und bräunlich, reichlich Gasblasen. In Sil. Gel ab ca. 90° sehr trübes und inhom. Schmelzen. ET mit Phenolph. nicht reproduzierbar. – Base: subl. bei 190° in Körnern und Prismen, Smp. 221° Glgw.
63	240-260 Verkohlung	Morphin-N-oxid $C_{17}H_{19}NO_4$ MG 301,33	-147-	232	$\lambda_{\max} = 209 \text{ nm}, \epsilon = 27700$ $\lambda_{\max} = 285 \text{ nm}, \epsilon = 1630$ $\lambda_{\min} = 260 \text{ nm}$ (Ae.)		Kristalle sind trüb (desolvatisiert), Substanz verkohlt. Bei Start 270° sofort Verkohlung, gelegentlich teilweise Schmelzen bei 270-275° (METTLER).
64	250-260	Dihydrocodeinhydrochlorid $C_{18}H_{23}NO_3 \cdot HCl$ MG 337,83	-133-	-163-	$\lambda_{\max} = 283,5 \text{ nm}, \epsilon = 1600$ $\lambda_{\min} = 257 \text{ nm}$ (W.)		Ab 180° subl. Körner und Prismen. Schmelze bald bräunlich verfärbt, Gasblasen. – Base: Smp. (wasserfrei) 113,5°, Glgw.; Pikrat: feinnadelige Kugeln, Smp. 210-218° Zers.
65	250-263	Nalorphinhydrochlorid $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl$ MG 347,83	151	188	$\lambda_{\max} = 285 \text{ nm}, \epsilon = 1500$ $\lambda_{\min} = 261 \text{ nm}$ (W.)		Ab 210° subl. Prismen und Körner, später viele grosse bräunliche Tropfen. Schmelze braun, Gasblasen. Liegt z. T. als Hydrat vor, in Sil. Gel. bei 125-140° Gasblasen. Zers. bei 260-266°. – Base: Smp. 205-210° Zers. Bleiben Kristallreste, die sich ab 220° in der braunen Schmelze auflösen bzw. bis 250° verkohlen.

66	255–265 Verkohlung	Hydromorphon-Base $C_{17}H_{19}NO_3$ MG 285,33	148	212	$\lambda_{\max}$ = 282–283 nm, ϵ = 1230 $\lambda_{\min}$ = 265 nm (Ac.)	Kristalle trüb (desolvatisiert). Ab 170° Körner, starke Subl., wird nahezu alles umgelagert, ca. 255–265° Verkohl. Starttemperatur 265°; Schmelzen bei 268–273°, starke Braunfärbung und Verkohl. In Sil. Gel Smp. 268–273° Zers.
67	250–270	Nicocodihydrochlorid $C_{24}H_{24}N_2O_4 \cdot HCl$ MG 440,93	150	184		Ab 220° subl. Blättchen und Körner, Tröpfchen, Braunfärbung. Schmilzt zu dunkelbraunen Tropfen, Gasblasen. In Sil. Gel ab 265° Gasblasen, Smp. 274–280° unter heftiger Zers. – Base: Smp. 144°, Glgw.
68	260–275	Amphetaminsulfat $(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_2SO_4$ MG 368,49	180	–219–	$\lambda_{\max}$ = 258 nm, ϵ = 400 (Me.)	Schmilzt unter Gasblasenentwicklung und Bräunung. In Sil. Gel Zers. erst bei 300–320°. Manche Handelspräparate liegen in metastabilen Kristallen vor, die sich ab etwa 150° umwandeln oder ab 170° amorph werden. – Pikrolonat: Strahlensterne, Smp. 185–188°.
69	260–275	Codeinhydrochlorid $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ MG 371,85	–134–	–165–	$\lambda_{\max}$ = 285 nm $\lambda_{\min}$ = 260,5 nm (W.)	Teilweises Schmelzen des Hydrats bei 165–170°. Ab 230° Braunfärbung. In Sil. Gel ab 135° Gasblasen, 140–160° inhom. Schmelzen. Smp. 280–292°, starke Gasblasenbildung, Braunfärbung. – Base: subl. bei 130° in Prismen, Stengeln und Strahlensternen, Smp. 156°, Glgw.; Pikrolonat: blättrige Kristalle, Smp. 225–232° Zers.
70	285–295	Pethidin-Zwischenprodukt C $C_{13}H_{17}NO_2$ MG 219,13	Phenol- phthalein	4-SB		Kristalle trüb nach Pseudomorphose. Ab 170° wachsen klare schiefwinklige Blättchen aus der Ursubstanz, starke Subl. von Nadeln und Stäbchen, später Doppelpyramiden. Alles umgelagert. Ab 260° starke Verflüchtigung, am Probenrand schon um 270° Schmelztropfen. Nur in der Probenmitte Smp. erreichbar. Bei Starttemperatur 290° und 6°/min Smp. 302–308° Zers. ET mit Phenolph. schlecht reproduzierbar.
71	285–310	Dexamphetaminsulfat $(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_2SO_4$ MG 368,49	232	233	$\lambda_{\max}$ = 251,5 nm, ϵ = 320 $\lambda_{\max}$ = 257,5 nm, ϵ = 390 $\lambda_{\max}$ = 263 nm, ϵ = 300 $\lambda_{\min}$ = 254, 261,5 nm (W.)	Ab 260° einzelne Schmelztropfen, ab 300° heftige Gasblasenbildung. Schmelze braun. ET mit Dicyand. –165°, – Pikrolonat: blättrige Kristalle sowie Nadeln und dichte Nadelsterne. Zwischen 130 und 150° Umwandlung. Smp. 175–178°.
72	285–310	Morphinhydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ MG 375,84	–233–	232	$\lambda_{\max}$ = 285 nm, ϵ = 1600 $\lambda_{\min}$ = 261 nm (W.)	Ab 80° Trübung, ab 185° körnige Umlagerung der getriebenen Kristalle. Ab 200° subl. Körner, stellenweise instabile Stengel. Schmelze braun, Verkohl. Smp. nur bei raschem Erhitzen (15–20°/min), sonst vorher Verkohl. In Sil. Gel ab ca. 100° lebhaft Gasblasen und teilweises Schmelzen, Smp. der wasserfreien Kristalle 310–320°; heftige Gasblasenentwicklung. ET mit Dicyand. 179° – Base: Smp. 245–255° Zers.; Pikrat und Pikrolonat siehe Nr. 57.
73	310–330 Verkohlung	Hydromorphonhydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl$ MG 321,79	230	227	$\lambda_{\max}$ = 281 nm, ϵ = 1300 $\lambda_{\min}$ = 261 nm (W.)	Ab 280° Braunfärbung und langsame Verkohl. In Sil. Gel auch bei hoher Starttemperatur nur Verkohl.

Alphabetisches Substanzverzeichnis

Nr.	Nr.	Nr.
58 Acetyldihydrocodeinonhydrochlorid	44 (—)-Ecgonin	47 Nalorphin-Base
3 Äthylmorphin-Base	4 Fentanyl-Base	65 Nalorphinhydrochlorid
22 Äthylmorphinhydrochlorid	21 Fentanylcitrat	20 Nicocodin-Base
36 Allylprodinhydrochlorid	42 Hydrocodon-Base	67 Nicocodinhydrochlorid
52 Alphaprodinhydrochlorid	17 Hydrocodonbitartrat	30 Nicomorphin-Base
68 Amphetaminsulfat	33 Hydrocodonhydrochlorid	55 Nicomorphinhydrochlorid
45 Benzoylcgonin	66 Hydromorphon-Base	28 Normethadonhydrochlorid
18 Benzylmorphin-Base	73 Hydromorphonhydrochlorid	5 Norpipanon-Base
9 Cocain-Base	23 Ketobemidon-Base	31 Norpipanonhydrochlorid
39 Cocainhydrochlorid	46 Ketobemidonhydrochlorid	51 Oxycodon-Base
2 Cocainnitrat	12 Levomethorphan-Base	62 Oxycodonhydrochlorid
24 Codein-Base	14 Levomethorphanhydrobromid	35 Pethidinhydrochlorid
69 Codeinhydrochlorid	16 Levorphanoltartrat	1 Pethidin-Zwischenprodukt A
56 Codeinphosphat	34 Lysergidtartrat	70 Pethidin-Zwischenprodukt C
71 Dexamphetaminsulfat	60 Mescalinsulfat	49 Phenadoxonhydrochlorid
12 Dextromethorphan-Base	6 Methadon-Base	29 Phenmetrazinhydrochlorid
15 Dextromethorphanhydrobromid	54 Methadonhydrochlorid	7 Phenoperidin-Base
32 Dextromoramid-Base	8 Methadon-Zwischenprodukt	41 Phenoperidinhydrochlorid
37 Dextromoramidtartrat	19 DL-Methamphetaminhydrochlorid	10 Pholcodin
25 Diacetylmorphin-Base	26 (+)-L-Methamphetaminhydrochlorid	11 L-Polamidon-Base
53 Diacetylmorphinhydrochlorid	50 Methylphenidathydrochlorid	59 L-Polamidonhydrochlorid
13 Dihydrocodein-Base	61 Morphin-Base	27 Psilocin
43 Dihydrocodeinbitartrat	72 Morphinhydrochlorid	38 Thebain-Base
64 Dihydrocodeinhydrochlorid	63 Morphin-N-oxid	40 Thebainhydrochlorid
48 Diphenoxylathydrochlorid	57 Morphinsulfat	

Anhang

Nr. 13. *Dihydrocodein-Base*. Die Base fällt als Hydrat. Mehrmaliges Erwärmen bis etwa 60° und Kratzen führt zur Kristallisation der wasserfreien Form in Nadeln und Stäbchen. Diese Kristalle haben einen scharfen Smp. (Glgw.) und sind auch zur Bestimmung der übrigen Kennzahlen geeignet.

Nr. 14/15. Bei *Levomethorphanhydrobromid* und *Dextromethorphanhydrobromid* wären die gleichen Kennzahlen zu erwarten, doch wirkt sich der unterschiedliche Kristallwassergehalt etwas auf den Schmelzpunkt der Hydrate aus (Tab. 2). Für eine eindeutige Unterscheidung ist diese Differenz allerdings zu gering. Dagegen sind die eutektischen Temperaturen und die UV-Spektren praktisch identisch, so dass eine andere Möglichkeit der Unterscheidung gesucht wurde. Das Hydrat der (+)-Verbindung, das 1 Mol H₂O enthält, weist einen anderen Habitus auf als die entsprechende (—)-Verbindung. Wird eine Probe zur Entfernung des Kristallwassers aus der Schmelze bei 130° getempert und anschliessend mit absolutem Aceton versetzt, so bilden sich nach kurzer Zeit Körner der wasserfreien Form. Versetzt man diese Kristalle mit sehr wenig Wasser, so lagern sich die wasserfreien Kristalle sofort in das Hydrat um. Im Falle des Levomethorphans (2 Mol H₂O) sind die Kristalle dünne, durchsichtige grosse Platten mit zarter, unscharfer Begrenzung und kräftigen Pol. Farb.; liegt dagegen Dextromethorphan (1 Mol H₂O) vor, so bildet das Hydrat kleine scharf begrenzte Körner und Stäbchen mit mittleren Pol. Farb.

Nr. 50. *Methylphenidathydrochlorid*. Smp. der Base 73–75°. Sie fällt in Tröpfchen aus, nach Ausschütteln mit Äther und Umkristallisieren aus 50proz. Äthanol Smp. 73–75°. Da die Kristallisation der anfallenden amorphen Phase nicht immer gelingt, wurde auf die Aufnahme in die Tabelle verzichtet.

Nr. 55. *Nicomorphinhydrochlorid*. Das Hydrat ist relativ stabil; es schmilzt erst bei etwa 175–200° inhomogen unter Abscheidung wasserfreier Kristalle. Dies dürfte der Grund dafür sein, dass in der Literatur [8] das Wasser nicht erwähnt ist. Nach eigenen gravimetrischen Untersuchungen handelt es sich um 1 Mol H₂O.

Verwendete Abkürzungen

Ae.	Äthanol
Aggr.	Aggregate
Br. Ind.	Brechungsindex
ET	Eutektische Temperatur
Glgw.	Gleichgewicht
hom.	homogen
inhom.	inhomogen
KP	Kontaktpräparat
Me.	Methanol
Mod.	Modifikation
MV	Molekülverbindung
Pol. Farb.	Polarisationsfarben
pol.	polarisiert
Restkr.	Restkristalle
Sil. Gel	Silicon-Gel
Sphärol.	Sphärolithe
sphärol.	sphärolithisch
Subl.	Sublimation
subl.	sublimieren
W.	Wasser
Zers.	Zersetzung