

Specialmethoden
zur Bestimmung einzelner Pflanzenbestandtheile, Notizen
und Ergänzungen zu den früher besprochenen Versuchen.

Fette und deren Bestandtheile, Cholesterin, Filicin etc.

§ 120. Zur Bestimmung von Fetten hatte ich aus den in § 8 angegebenen Gründen bereits 1862¹⁾ Benzin empfohlen. Petroläther, den ich später zu demselben Zweck einführte, hat vor ersterem den Vortheil grösserer Flüchtigkeit und geringeren Lösungsvermögens für Harze. (Vergl. übrigens § 36.) Auch Hoffmann hat später die Benutzung des Benzins zur Fettextraction befürwortet und ersterem den Vorzug vor dem Aether und Schwefelkohlenstoff gegeben²⁾. Ueber sonstige Methoden der quantitativen Fettbestimmung schrieb Münch³⁾. Apparate, welche bei solchen Untersuchungen in Anwendung kommen können und welche z. Th. den Zweck haben, das Object mit Anwendung kleiner Mengen des Extractionsmittels zu erschöpfen, indem man dasselbe von dem Auszuge abdestillirt und mehrmals in das Extractionsgefäss zurückführt, beschrieben Storch⁴⁾, Wagner⁵⁾, Simon⁶⁾, Tollens⁷⁾, Schulze⁸⁾, Tschaplowitz⁹⁾, Medicus¹⁰⁾, Siewert¹¹⁾, Hirschsohn¹²⁾, Keyser¹³⁾ u. A.

¹⁾ Pharm. Zeitschr. für Russl. Jg. 1 p. 44. Anm. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 1 p. 490.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 6 p. 368 (1867).

³⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 25 p. 8 (1866).

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 p. 68 (1868).

⁵⁾ ibid. B. 9 p. 354 (1870).

⁶⁾ ibid. B. 12 p. 179 (1873).

⁷⁾ ibid. B. 14 p. 82 (1875) und B. 17 p. 320 (1878).

⁸⁾ ibid. B. 17 p. 174 (1878).

⁹⁾ ibid. B. 18 p. 441 (1879).

¹⁰⁾ ibid. B. 19 p. 163 (1880).

¹¹⁾ Landw. Vers.-Stat. B. 23 p. 317 (1879).

¹²⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 7 p. 486 (1877).

¹³⁾ Farmaz. Tidskr. Jg. 1880 Nr. 9 und Nr. 19.

Der zuletzt von Tollens construirte Apparat ist in Fig 5 dargestellt. Er besteht aus einem gewogenen Kölbchen *A* von ca. 100 CC.

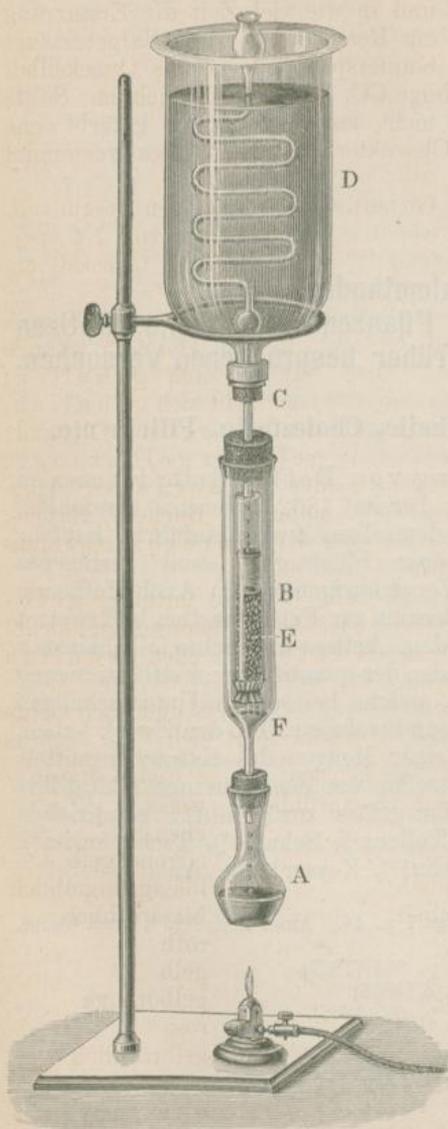


Fig. 5.

suchen Oele anzuwenden, in denen noch ein kleiner Rückhalt an Petroläther vorkommt.

Inhalt, einem unten etwa 5—7 mm, oben 30 mm weiten Glasrohr *B*, welches an seinem dünnen Ende mittelst eines Korkes in *A* luftdicht befestigt ist und welches selbst bei *C* mittelst eines durchbohrten Korkes an dem Kühlapparate *D* ansitzt. In *B* ist ein 20 mm dickes Glasrohr *E* so angebracht, dass es bei *F* auf einem gebogenen Glasstabe aufliegt und dass das aus dem untern Theile des Kühlers abfließende Extractionsmittel in dieses Rohr gelangt. *E* ist zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Es wird oben und unten mit Filtrirpapier verbunden. Bei der Extraction wird die Erwärmung des Fläschchens *A* so regulirt, dass stets eine 1—2 cm hohe Schicht Aether über dem in *E* befindlichen Pulver sich befindet.

§ 121. Um die Neigung zur Verharzung eines Fettes zu untersuchen, kann man dasselbe in dünner Schicht an der Luft stehen lassen und von Tag zu Tag die Gewichtszunahme desselben controliren. Zum Vergleich führt man zu derselben Zeit, in derselben Localität und in gleichgestalteten Gefässen Versuche mit einer ebensogrossen Menge Mandel- und Leinöl aus. Man hüte sich aber, bei derartigen Ver-

§ 122. Die Elaidinprobe (§ 12) führt man so aus, dass man in einige CC. des Oeles eine Zeit lang salpetrige Säure einleitet und nun controlirt, ob und in wie viel Zeit die Erstarrung eintritt. Man kann auch in ein Reagensglas etwas Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. und einige Kupferspäne oder etwas Quecksilber bringen und über die Säure einige CC. des Fettes schichten. Sollte die entstehende Elaidinmasse nicht farblos, sondern gefärbt sein, so kann das gleichfalls zur Charakteristik des Fettes verwendet werden.

Massie¹⁾ hat über diesen Gegenstand Erfahrungen gesammelt. Er fand, dass bei Anwendung von 5 g Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., 10 g des fetten Oeles und 1 g metallischen Quecksilbers Folgendes beobachtet wird:

Wenn man das Fett mit der Salpetersäure allein 2 Minuten agitirt hat und dann wieder die Säure von dem Oel sich trennen lässt, so bleibt farblos oder wird nur schwach grünlich: Mandel-, Haselnuss- und Sonnenblumenöl; es färbt sich grünlich, weiss oder schwach gelbgrün oder deutlich grün: Olivenöl; röthlich wird: Erdnuss- und Mohnöl; gelb oder gelborange: Ricinus- und Sesamöl; kirschroth oder rothorange: Apricosen und weisses Senföl, Wallnuss-, Leindotter-, Buchen-, Rapps-, Rübsamen- und Leinöl; braun oder braunroth: schwarzes Senföl, Baumwollen- und Hanföl.

Die sich absetzende Säure ist beim Olivenöl mitunter gelblich, beim Sesamöl safranfarben, beim Baumwollensamenöl hellbraun, beim Hanföl schwach röthlich oder grünlich tingirt, bei den übrigen ungefärbt.

Nach Zusatz und Gelöstwerden des Quecksilbers und nach mehrmaligem Umschütteln und darauf Absetzen zeigt sich

| | nach 20—30 Minuten: | nach 1 Stunde |
|----------------|--------------------------|-------------------|
| Mandelöl | weiss oder blassgrünlich | weiss |
| Haselnussöl | ebenso | ebenso |
| Sonnenblumenöl | citronengelb | citronengelb |
| Olivenöl | blassgelblich | blassgrüngelblich |
| Erdnussöl | blassröthlich | blassröthlich |
| Mohnöl | roth | roth |
| Ricinusöl | rosa | gelb |
| Sesamöl | gelborange | gelborange |
| Apricosenöl | roth | rosa |
| Weisses Senföl | gelborange | gelbröthlich |
| Wallnussöl | kirschroth | ebenso |
| Leindotteröl | | rothorange |
| Buchenöl | orange | ebenso |

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 12 (Ser. 4) p. 13 (1869).

| | nach 20—30 Minuten: | nach 1 Stunde |
|-------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Rappsöl | gelbröthlich | orangegeb |
| Rübsamenöl | blassröthlich | blassgelborange |
| Leinöl | rothbraun (braust auf) | rothbraun |
| Schwarzes Senföl | blassröthlich | gelbröthlich |
| Baumwollensamenöl | dunkelrothorange oder röthlich | blassrothorange oder roth |
| Hanföl | braun | braunröthlich |

Von diesen Oelen werden fest: Mandelöl in $1\frac{1}{4}$ Stunden, Haselnussöl in 1 h, Olivenöl in 1 h, Erdnussöl in $1\frac{3}{4}$ h, Sesamöl in $2\frac{1}{2}$ h, Apricosenöl in $1\frac{3}{4}$ h, Buchenöl in 6 h, Rappsöl in 3 h, Rübsamenöl in $3\frac{1}{2}$ h, Baumwollenöl in $1\frac{3}{4}$ h. Die übrigen Oele erstarren bei der Elaidinprobe nicht.

§ 123. Beim Mischen von je 50 CC. Oel mit 10 CC. conc. Schwefelsäure (§ 12) beobachtete Casselmann¹⁾ eine Temperaturerhöhung von 14°

| | bei | auf |
|----------------|-----|----------------------|
| Leinöl | | 132—134 ^o |
| Sonnenblumenöl | | 92 ^o |
| Mohnöl | | 92 ^o |
| Provenceöl | | 48 ^o |
| Mandelöl | | 59 ^o . |

Mit dem Oele aus Paeoniensamen beobachteten Stahre und ich²⁾ eine Erwärmung auf 68° , während Mandelöl auf 48° kam.

§ 124. Ueber das Verhalten einiger Fette gegen die in § 12 genannten Reagentien ist folgendes von Casselmann beobachtet:

| | Ca S ² | Schwefelsäure von | | | Schwefelsäure conc. mit Salpeters. von 1,2 mit 1,475 K ² Cr ² O ⁷ | | Salpetersäure von | |
|----------------|--------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|--|----------------------------|----------------------|----------------------|
| | | 1,475 | 1,530 | 1,635 | | | 1,180 | 1,22 |
| Leinöl | eidotter. gelbe Emulsion | schmutzgrün | schmutz-dunkelgrün | dunkelgrünbraun | rothbraun | dunkelgrün | gelb | gelb |
| Sonnenblumenöl | weisse Emulsion | weisse Färb. | weiss kaum bräunl. | weissgelb, in bräunl. übergehend | weissgelb bis röthlich | grün, ins Gelbe übergehend | weiss kaum bräunlich | weiss kaum bräunlich |

¹⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1867 H 5 p. 299 und Zeitschr. f. anal. Chem. Jg. 6 p. 479. Siehe auch Chateau, Die Fette. Deutsch von Hartmann, Leipzig 1864. Gerhard.

²⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 14 p. 412 und p. 531 (1879).

| | Ca. S ² | Schwefelsäure von | | | Schwefelsäure conc. mit Salpeters. von 1,2 | | Salpetersäure von | |
|------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|--|---|-----------------------------------|-------------------|--------------|
| | | 1,475 | 1,530 | 1,635 | mit von 1,475 mit K ² Cr ² O ⁷ | 1,180 | 1,22 | |
| Mohnöl | weisslich-gelbe Emulsion | gelbl. in braun überg. Färb. | gelb, ins schmutz-bräunliche übergeh. | gelb-braun | braun | braun | hellgelb | hellgelb |
| Hanföl | ebenso | dunkelgrün | dunkelgrün | dunkelgrün | schwarzbraun | schwarzbraun | grün-gelb | grün-gelb |
| Provenceöl | ebenso | gelb, in grün u. braun überg. | gelb — schmutz-grünlich | schmutz-bräunlich | orange-gelb | dunkelbraun | gelblich | schwach gelb |
| Mandelöl | weisse Emulsion | weiss | weiss | weiss, in röthl. u. bräunl. übergehend | röthlich-braun | dunkelgrün, in bräunl. übergehend | weiss | weiss |

Zinnchlorid färbt Leinöl schmutziggelb, dann grün, Sonnenblumenöl weiss, dann bräunlich, Mohnöl grünlich, Hanföl gelblichgrün, Provenceöl hellgelb, Mandelöl kaum gelblich. Zinkchlorid macht beim Erwärmen Leinöl grün, Hanföl schön grün und verändert die Farbe der übrigen Oele nicht wesentlich. Syrupdicke Phosphorsäure giebt mit Lein- und Mohnöl emulsionsartige Massen, mit den übrigen nicht.

Quecksilberoxydnitrat färbt beim Erwärmen Leinöl dunkelgrün bis braunroth, Sonnenblumenöl hellgelb, Mohnöl und Hanföl grün in Braun übergehend, Provenceöl dunkelgelb in Orange-roth übergehend, Mandelöl eidottergelb.

Bieber¹⁾ erhielt mit einer erkalteten Mischung aus gleichen Gewichtsmengen conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, falls er 1 Vol. derselben mit 5 Vol. Oel mengte, mit Mandelöl gelbweisses Liniment, mit Pfirsichkernöl pfirsichblüth-rothes, dann dunkelorange, mit Sesamöl blassgelbrothes, dann schmutzig orangerothes, mit Mohnöl und Wallnussöl weisses Liniment. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. lieferte mit Mandelöl blassgelbliches, Pfirsichkernöl rothes, Sesamöl grüngelbes, dann röthliches, Mohn- und Wallnussöl weisses Liniment.

Ueber die Reactionen des Wasserstoffsperoxydes auf Oele machte Hauchecorne Mittheilungen, ohne jedoch die Concen-

¹⁾ Apoth.-Ztg. Jg. 12 Nr. 41 p. 161 (1877). Ueber Wirkung der Salpetersäure auf fette Oele siehe ferner Hauchecorne in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 3 p. 512 (1864), wo aber keine Angaben über die Concentration der anzuwendenden Säure gemacht werden. Langlies räth ibid. B. 9 p. 534 (1870) die Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. mit $\frac{1}{3}$ Wasser zu mengen, auf einen Th. dieser Mischung 3 Th. Oel zu benutzen und im Wasserbade zu erwärmen. Sesamöl soll so rothe Masse liefern.

tration seines Reagens anzugeben¹⁾. Er bemerkt nur, dass beim Schütteln von 1 Vol. der Lösung von Wasserstoffsperoxyd und 4 Vol. Oel Olivenöl apfelgrün, Mohnöl fleischroth, Sesamöl hellroth, Erdnussöl graugelblich, Bucheckernöl ockergelbroth wird. Austrocknende Oele lassen sich nach Cohné²⁾ von nicht austrocknenden durch Wasserstoffsperoxyd unterscheiden. Erstere sollen rasch durch dasselbe zersetzt werden, so dass sich Fettsäuren abscheiden, letztere nicht.

Mit Salzsäure von 23—24°, in welcher 2% Rohrzucker gelöst waren, sah Basoletto³⁾ Sesamöl (gl. Gew.) röthlich dann kirschroth werden, während Olivenöl sich damit nicht färbt. Zuckerhaltige Salpetersäure nimmt beim Schütteln mit Sesamöl gelbgrüne Färbung an, während das Oel zimmtfarben wird. Baumwollensamenöl wird damit gelb (die Säure blassrosa), Mandelöl und Ricinusöl bewirken keine Farbenveränderung. Vidan⁴⁾ beobachtete, dass Ricinusöl mit gezuckerter Salzsäure orange gelb, Mohnöl gelbbraun, Arachisöl intensiv gelb, Olivenöl gelborange, Rappsöl dunkelbraun, Mandelöl gelborange werde.

Ueber die Verwendung des Antimonchlorides als Reagens für Fette ist Zabudowski⁵⁾ einzusehen, namentlich aber Walz⁶⁾, welcher beobachtete, dass Olivenöl weissliche, allmählig dunkelgrün werdende Emulsion ohne Temperaturerhöhung, Baumwollensamenöl unter starker Erhitzung chocoladenbraune feste Masse liefert, falls man einige Tropfen des syrupdicken Reagens zu je 2—3 CC. des Oeles bringe.

Conc. Chlorkalklösung (1 Vol.) giebt z. B. beim Schütteln mit Mohnöl (8 Vol.) ein Liniment, von dem sich das Oel später nur schwer wieder trennt. Beim Mandelöl soll dem nicht so sein.

Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew., von der man auf 4—5 Vol. des Oeles 1 Vol. anwendet und mit dem man zum Kochen erhitzt, giebt mit Ricinusöl weisse, Sesam-, Rü-, Mohn-, Wallnussöl gelblichweisse, Leinöl gelbe flüssige, Olivenöl bräunliche, Hanföl braungelbe starre Mischung⁷⁾. Bei einigen Oelen wie Rapps- und Rüöl können schwefelhaltige Beimengungen vorhanden sein, welche nach Behandlung mit Natron durch Nitroprussidnatrium erkannt werden (blaue oder blauviolette Mischung).

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 2 p. 442 (1863).

²⁾ Chem. News Vol. 33 p. 133 (1876).

³⁾ Bullet. dell. soc. Adriat. Jg. 1 p. 178 (1875).

⁴⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 22 p. 30 (1875). Vergl. auch Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875 p. 288. Die Zucker-Salzsäurereaction ist übrigens schon 1860 von Camoin empfohlen. Vergl. Choulette „Observations pratiq. de Chim. et de Pharm.“ Fasc. 1 p. 130.

⁵⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 2 p. 233 (1863).

⁶⁾ Amer. Journ. of Pharm. T. 46 p. 25 (1874).

⁷⁾ Vergl. Hager „Untersuchungen“ (1874. Leipzig Günther). B. 2 p. 510.

Ueber Benutzung des Spektroskopes zur Erkennung von Fetten ist Gilmour¹⁾ einzusehen, über Polarisation fetter Oele und dergl. Buignet²⁾, über Anwendung der beim Auffallen eines Fettropfens auf Wasser entstehenden Cohäsionsfiguren Miss Kate Crapf³⁾ und Uloffat⁴⁾.

§ 125. Freie Fettsäuren erkennt man in fetten Oelen nach Jacobson⁵⁾, indem man dieselben mit etwas gepulvertem Rosanilin durchschüttelt und absetzen lässt.

Letzteres soll sich nur dann theilweise lösen und das Oel roth färben, wenn freie Säuren anwesend sind. Rümpler⁶⁾ benutzt zu diesem Zwecke die Eigenschaft des reinen Natriumcarbonates nur bei Gegenwart freier Säuren beim Schütteln mit Fett eine Emulsion zu bilden.

Quantitativ bestimmt Geissler⁷⁾ die in einem Fett gelöste freie Säure, indem er dasselbe mit 2—3 Raumth. Aether verdünnt, mit einer alkoholischen Lösung von Rosolsäure oder Phenolphthalein färbt und mit alkoholischer Kalilösung titirt.

§ 126. Zur Nachweisung und quantitativen Bestimmung von Cholesterin in Pflanzentheilen extrahirt Hoppe-Seyler⁸⁾ mit Aether, destillirt die Auszüge, siedet den Rückstand einige Stunden mit alkoholischer Kalilauge, verdunstet, nimmt den Rückstand in Wasser auf und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Sollte das bei Verdunstung der Aetherausschüttelungen bleibende Residuum noch nicht reines Cholesterin sein, so wird dasselbe nochmals mit alkoholischer Kalilösung aufgenommen und die Ausschüttelung nach Entfernung des Alkohols etc. wiederholt. Aether nimmt nur dann Fettbestandtheile und Seifen mit auf, wenn es an Alkali fehlt.

Schulze⁹⁾ machte darauf aufmerksam, dass bei Gegenwart eines Pflanzenwachses, welches bei der Einwirkung von Alkali Alkohole giebt (§ 14), diese Bestimmung ungenau wird, weil die Löslichkeit des Cholesterins in Weingeist beeinflusst wird. S. empfiehlt deshalb das unreine Cholesterin mit Benzoësäure in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen und so in benzoësaures Cholesteryl umzuwandeln.

¹⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 (3 Ser.) p. 981 und Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 362.

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 40 p. 252 (1862).

³⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 5 (3 Ser.) p. 243 und Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874 p. 291.

⁴⁾ Chem. News Vol. 18 Nr. 473.

⁵⁾ Chem.-techn. Repert. B. 1 p. 84 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 387 (1878).

⁶⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 417 (1870).

⁷⁾ ibid. B. 17 p. 387 (1878).

⁸⁾ Med.-chem. Unters. H. 1 p. 143 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 422 (1866).

⁹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 173. (1878).

Letzteres ist in siedendem abs. Alkohol fast unlöslich und durch denselben von vielen fremden Beimengungen zu befreien. Es kann aus Aether umkrystallisirt und durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wieder zerlegt werden.

Cholesterin ist auch in Petroläther löslich und wird deshalb auch bei der Fettextraction in diesen übergehen, will man eine genaue Bestimmung haben, so wird man aber grössere Mengen des betr. Pflanzentheiles in Arbeit nehmen müssen, weil C. in der Regel nur in kleinen Quantitäten in Pflanzen vorkommt (Beneke erhielt aus 2500 g gelben Erbsen 1,5 g). Das C. ist in Wasser unlöslich; es krystallisirt aus Weingeist in seidenglänzenden Nadeln oder Tafeln (2 und 1 gl.) es schmilzt bei 137°, ist in Alkohollösung linksdrehend ($[\alpha]_D = 36,61^\circ$). Beim Erwärmen mit einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser wird es roth, mit einer Mischung 4:1 blau und einer 3:1 violett. Verdunstet man C. mit einer Mischung von conc. Salzsäure und Eisenchloridliquor (3:1), so färbt es sich rothviolett, dann blauviolett, Schwefelsäure und Eisenchlorid geben beim Verdunsten ihrer Mischung mit C. einen carminrothen, dann violett werdenden Rückstand¹⁾, den Ammoniak hochroth färbt. Schwefelsäure, mit Cholesterin angerieben, färbt sich mit Chloroform roth.

Dem Cholesterin nahverwandt, wahrscheinlich homolog, ist auch das Phytosterin, welches Hesse in Calabarbohnen entdeckt hat²⁾. Dasselbe zeigt im Ganzen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Cholesterin, mit dem es hie und da verwechselt wurde, wirkt aber etwas schwächer linksdrehend ($-34,2^\circ$) und schmilzt bei 133°.

Filicin gehört gleichfalls zu denjenigen Pflanzenbestandtheilen, welche mit dem Fett in Petrolätherlösung übergehen. Es wird nun allerdings ein Theil desselben nach Verdunstung solcher Lösungen, sich krystallinisch ausscheiden, aber es bleibt doch bei dieser Gelegenheit ein namhafter Antheil in der Lösung des Fettes zurück. Versuche, welche ich durch Herrn Kruse³⁾ ausführen liess, um, wo möglich, eine quantitative Trennung von Fett und Filicin zu erreichen, blieben leider ohne positives Resultat, da alle Lösungsmittel (Aceton, Essigäther, Aether, schwer siedende Antheile des Petroleum, Schwefelkohlenstoff etc.), mit welchen erstere versucht wurde, beide Substanzen aufnahmen. Auch Versuche durch Kochen mit wässrigen Lösungen kohlensauren Natrons, Filicin und Fett aufzunehmen und dieselben und ebenso Auszüge mit alkalihaltigem Wein-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 173 (1878) u. Ritthausen „Eiweisskörper“ p. 98.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 192 p. 175 (1878). Ueber Paracholesterin siehe ib. B. 207 p. 229 (1881).

³⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 6 p. 24 (1876). Ueber Filicin siehe auch Luck in den Annal. f. Chem. u. Pharm. B. 54 p. 119 (1851) und Grabowski in Chem. Ctrbl. 1867 p. 469.

geist und dann fractionirt mit Salzsäure zu fällen, blieben erfolglos.

Auch Kosin¹⁾ der Kamalablüthen wird durch Petroläther (namentlich in der Wärme) aufgenommen. Leichter löst es sich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol und in Eisessig. In Alkohollösung wird es durch Eisenchlorid bald roth; auch die Lösung in wässrigen Alkalilaugen färbt sich allmählig roth. Schmelzendes Kali zersetzt Kosin, indem u. A. buttersaures Salz entsteht (auch beim Filicin ist dies der Fall).

Gleiches gilt vom Euphorbon²⁾, welches auch leicht in Aether, Benzin, Chloroform, Aceton, Eisessig löst, nicht aber in wässrigen Alkalien. Es löst sich in conc. Schwefelsäure bräunlich und wird dann durch Salpeter oder Salpetersäure violett gefärbt. Euphorbon schmilzt bei 113—114°. In vielen Eigenschaften scheint ihm das Lactucon oder Lactucerin der Lactucaarten, das Echicerin der Ditarinde, vielleicht auch das Cynanchocerin des Cynanchum Vincetoxicum und acutum ähnlich zu sein.

Helenin ist in Petroläther, Alkohol und Aether leicht löslich, im Wasser auch bei Gegenwart von etwas Alkali unlöslich. Conc. heisse Kalilauge nimmt es auf. Es schmilzt bei 110°, krystallisirt in farblosen Nadeln, löst sich in conc. Schwefelsäure für eine Zeitlang roth. Durch Salzsäuregas soll es gleichfalls roth werden.³⁾

Cumarin ist schon durch seinen charakteristischen melilotartigen Geruch, seine farblosen 2 und 2 gl. Krystallisationen erkennbar. Es ist ausserdem schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, auch in Aether und Alkohol löslich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt es u. A. Kaliumsalicylat (§ 26). Ueber die dem C. nahverwandte Melilotsäure (vergl. Zwenger⁴⁾)

Styrol zeichnet sich gleichfalls durch seinen aromatischen Geruch aus. Es stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, verwandelt sich bei längerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren in festes Metastyrol. Von Wasser wird es fast gar nicht, leicht von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Mit Chromsäure erhitzt, giebt es u. A. Benzoësäure (§ 26).

Ueber Myroxocarpin siehe Stenhouse und Scharling⁵⁾, über Diosmin Landerer⁶⁾ und Flückiger⁷⁾, über Kämpferid⁸⁾

¹⁾ Flückiger u. Buri im Arch. f. Pharm. 3 R. B. 5 p. 193 (1874).

²⁾ Hesse in d. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 180 p. 352, B. 182 p. 163 (1876), B. 192 p. 193 (1878). Siehe auch Alberti u. Dragendorff in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 2 p. 215 (1863) und Flückiger im N. Jahrb. f. Pharm. B. 29 p. 135 (1868).

³⁾ Siehe Kallen Ber. d. d. chem. Ges. B. 6 p. 1506 (1873).

⁴⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. Suppl. 5 p. 100 (1867).

⁵⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 77 p. 306 (1851) u. B. 97 p. 69 (1856).

⁶⁾ Repert. f. Pharm. B. 84 p. 62.

⁷⁾ ibid. B. 23 (NF.) p. 102 (1874).

⁸⁾ Arch. f. Pharm. B. 19 p. 52 (1828).

Brandes, über Asaron C. Schmidt¹⁾ (dasselbe ist wenigstens in heissem Petroläther löslich), über Angelicin, dessen Identität mit dem Hydrocarotin dargethan worden, siehe Brimmer²⁾, über das namentlich in Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliche rothe krystallinische Carotin, welches sich in conc. Schwefelsäure purpurblau löst, auch mit Schwefligsäuregas blau färbt, siehe Aug. Husemann³⁾.

Auch das in manchen Ranunculaceen vorkommende ölige, scharfe Anemonol, welches mit Wasserdämpfen destillirbar ist, aber allmähig in der Wasserlösung sich in krystallinisches, in Petroläther unlösliches Anemonin umwandelt, darf wohl an dieser Stelle genannt werden. Letzteres lässt sich aus Wasserlösungen durch Aether oder Chloroform ausschütteln und theilt mit dem Anemonol die Eigenschaft, Hautreiz hervorzurufen⁴⁾.

Ueber Capsicin und Capsaicin siehe namentlich Thresh⁵⁾, Ueber Amyrin und Bryoïdin siehe Flückiger⁶⁾.

§ 127. Im Petrolätherauszuge wird Kautschouk nur spurweise übergehen und beim Wiederlösen des Petrolätherrückstandes in warmem abs. Alkohol zurückbleiben. Enthält ein Pflanzentheil grössere Mengen kautschoukartiger Substanzen, so wird man diese in dem in Petroläther unlöslichen Rückstande des Untersuchungsobjectes finden. Man lässt den Petroläther aus der zu untersuchenden Substanz verflüchtigen und extrahirt dann entweder mit einer Mischung von 100 Th. frisch rectificirten Schwefelkohlenstoffs und 6—8 Th. abs. Alkohols, oder mit Chloroform. Aus den so erhaltenen Solutionen fällt man den Kautschouk durch grössere Mengen von Alkohol, während etwa mit gelöste Harze durch diesen in den meisten Fällen nicht niedergeschlagen werden. (Siehe auch § 46.)

§ 128. Ueber Glycerinbestimmung (§ 13) siehe Reichardt⁷⁾, desgl. Neubauer und Borgmann⁸⁾. Letztere Autoren machen darauf aufmerksam, dass Aetheralkohol z. B. aus Wein etc. neben Glycerin auch noch fremde Bestandtheile aufnimmt, demnach die Glycerinmenge zu hoch gefunden werden kann. Sie lösen deshalb den Glycerinrückstand nochmals in ca. 10 CC. abs. Alkohols

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 53 p. 156 (1845).

²⁾ N. Repert. f. Pharm. B. 24 p. 665 (1874).

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 117 p. 200 (1861).

⁴⁾ Vergl. Fehling in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 38 p. 278 (1841), Müller, Ch. Ctrbl. Jg. 1850 p. 618 und Erdmann Journ. f. pr. Chem. B. 75 p. 209.

⁵⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 p. 941 und Vol. 7 p. 473 (1876).

⁶⁾ N. Repert. u. Pharm. Jg. 1875 p. 220.

⁷⁾ Arch. f. Pharm. B. 210 p. 408 und B. 211 p. 242 (1877).

⁸⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 442 (1878). Siehe weiter Pasteur in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 58 p. 330 (1864).

auf, fällen fremde Stoffe durch Zusatz der dreifachen Menge Aether aus und verdunsten dann die glycerinhaltige Aetheralkohollösung. Pasteur räth, Glycerin möglichst schnell zu verdunsten, weil es selbst im Vacuum an Gewicht verliere. Vergl. ferner Griessmeier und Clausnitzer¹⁾.

§ 129. Cetylalkohol (§ 14) schmilzt bei 48–49° und löst sich bei 54° in Weingeist von 0,812 spec. Gew. in allen Verhältnissen, Cerotylalkohol schmilzt zwischen 79 und 81°, Melissylalkohol bei 85°. Letzterer ist kaum löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Petroläther und Chloroform, wohl aber löslich in diesen Flüssigkeiten, falls sie siedend auf ihn einwirken.

Ueber eine im Wiesenheu vorkommende Substanz, die sie für Ceroten oder für ein „Paraffin“ der Zusammensetzung $C^{20}H^{42}$ halten, berichten König und Kiesow²⁾.

Zur Unterscheidung einiger vegetabilischer Wachsarten, welche in der Technik Verwendung finden, hat Hirschsohn Versuche gemacht³⁾. Erfand, dass Wachs von *Myrica quercifolia* sich in 10 Th. Chloroform bei Siedehitze löst und dass diese Lösung in der Kälte klar bleibt, dass es auch in Aether völlig löslich ist, bei Zimmertemperatur an Alkohol von 95% 16,16%, an Petroläther 53,62% löslicher Bestandtheile verliert und dass sein Alkoholauszug mit weingeistiger Lösung von Eisenchlorid (1:10) einen Niederschlag liefert, welcher auch in der Wärme unlöslich ist.

Wachs einer anderen *Myrica*art zeigte ähnliches Verhalten, nur nahm Alkohol 19,88%, Petroläther 68,70% desselben auf und wurde der Weingeistauszug mit Eisenchlorid schwarz gefärbt.

Wachs aus *Myrica cerifera* gab an Alkohol 7,16%, an Petroläther 41,62% ab, aber Eisenchlorid färbte seinen Weingeistauszug bräunlich.

Wachs aus *Rhus succedanea* (Japanwachs) verhält sich gegen Chloroform wie die vorigen, löst sich aber in Aether nur theilweise auf. An Alkohol giebt es 14%, an Petroläther 69,80% ab. Beim Kochen mit 10 Th. einer alkohol. Kalilösung (1:10) wird es verseift; die mit 100 Vol. Wasser gemischte Seife ist darin völlig löslich (Bienenwachs nur theilweise).

Wachs aus *Aleurites laccifera*. Seine Chloroformlösung trübt sich in der Kälte und seine Alkohollösung liefert mit alkohol. Lösung von Bleiacetat (gesättigt) nach einiger Zeit eine Trübung. Der in siedendem Alkohol unlösliche Antheil dieses Wachses ist pulverig.

¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. Jg. 11 p. 292 (1878) und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 20 p. 58 (1881).

²⁾ ibid. B. 6 p. 500 (1874). Ueber Pflanzenwachse siehe auch Ludwig im Arch. f. Pharm. B. 201 p. 193 (1872).

³⁾ Pharm. Journ. and Trans. 3 Ser. Vol. 10 p. 749 (1880).

Carnaubawachs verhält sich gegen Chloroform und Alkohol wie das vorige, wird aber durch Bleiacetat nicht getrübt. Seine Aetherlösung (er ist darin theilweise löslich) wird durch Zusatz von Alkohol (95 % Tr.) getrübt. An kaltem Alkohol verliert es 3,25 %, an Petroläther 5,04 %.

Bahiawachs theilt die meisten Eigenschaften mit dem vorigen, wird aber in Aetherauszügen durch Alkohol nicht getrübt. An kaltem Alkohol giebt es 9,70 %, an Petroläther 3,32 % ab.

Ueber Cerosin aus Zuckerrohr siehe Avequin¹⁾, Dumas²⁾ und Lewy³⁾.

Bei der mikrochemischen Analyse wird man das Pflanzenwachs als feste, in Wasser unlösliche, in Aether z. Th. oder ganz auflösliche Ausscheidung an der Oberfläche der Zellen wahrnehmen. Ueber Pflanzenwachs siehe auch § 145.

§ 130. Zur Bestimmung der Oelsäure in Fetten hat Oudemans⁴⁾ ca. 10 g Fett mit Kali verseift, die Fettsäuren aus der klaren Seife wieder durch Schwefelsäure abgeschieden, mit Wasser abgewaschen, mit überschüssigem Natriumcarbonat gemengt und ausgetrocknet. Der Rückstand wurde mit abs. Alkohol mehrmals ausgekocht, der Auszug heiss filtrirt, mit etwas Wasser gemischt und mit überschüssigem Bleiacetat versetzt. Die gefällten Bleisalze wurden getrocknet und von ihnen ein gewogener Theil durch Auskochen mit Aether vom ölsauren Blei befreit. Letzteres wurde nach Verdampfen des Aethers getrocknet, gewogen und aus ihm die Oelsäure berechnet.

Eine Reindarstellung der Leinölsäure war bisher nicht möglich, weil dieselbe frei an der Luft noch schneller und leichter oxydirt wird, wie in ihrer Glycerylverbindung. Bei seiner Untersuchung des Leinöles erreichte Mulder eine annähernde Mengenbestimmung der Leinölsäure, indem er diese in Gemeinschaft mit Oel-, Palmitin- und Myristinsäure aus der Seife abschied, das Säurengemenge in Alkohol löste, nach vorsichtigem Eindampfen die beiden letzterwähnten Säuren auskrystallisiren liess und endlich das Gemenge von Oel- und Leinölsäure in ein Bleipflaster umwandelte. Letzteres wurde so oft wiederholt in Aether gelöst und durch Verdunstung an der Luft wieder abgeschieden, bis zuletzt alles Bleisalz in Aether löslich blieb. Es wurde also hier davon Gebrauch gemacht, dass leinölsaures Blei in Aetherlösung oxydirt und dass das entstehende Product in Aether unlöslich wird, während ölsaures Blei auch nach längerer Einwirkung von Luft für Aether löslich bleibt⁵⁾.

¹⁾ Annal. d. Chim. et de Phys. T. 75 p. 218.

²⁾ ib. p. 238 und Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 37 p. 170 (1841).

³⁾ Annal. d. Chim. et de Phys. (N. Ser.) B. 13 p. 451.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. B. 99 p. 407 (1877).

⁵⁾ Vergl. Zeitschr. f. Chem. B. 2 p. 452 (1866) und Schüler im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1857 p. 155.

Für die Laurinsäure bemerkt Oudemans, dass sie sich recht gut mit Wasserdämpfen abdestilliren lässt, was mit der Myristin- und Oelsäure nicht der Fall ist. (§ 15.) (Im Vacuum kann man Myristin- und andere Fettsäuren wohl destilliren.)

Zur Trennung von Oel- und Stearinsäure benutzt David ¹⁾ die Fällbarkeit letzterer aus alkoholischer Solution durch Eisessig (1 Raumth. auf 3 Raumth. Weingeist von 95 %). Die Fällung der Oelsäure erfolgt noch nicht, wenn auf 3 CC. solcher Lösung 2,2 CC. eines Gemisches von gleichem Vol. Wasser und Eisessig verbraucht wurden (wohl aber bei 2,3 CC. desselben). Stearinsäure wird bei obigem Verhältniss schon völlig niedergeschlagen. Siehe auch §§ 16 und 131.

§ 131. Ueber Trennung von fetten Säuren und Harzen namentlich in Hinblick auf die Seifenanalyse arbeiteten Jean ²⁾ und Barfoed ³⁾. Ich entnehme aus letzterer Arbeit, die sich besonders mit Trennung der Fettsäuren von Coniferenharzen, welche ja auch z. Th. in Petroläther löslich sind, beschäftigt, folgendes:

a) Stearin- und Palmitinsäure sind zwar in heissem Weingeist von 70 % löslich, scheiden sich aber bei 24stündigem Stehen in der Kälte ab; Coniferenharz (Abietinsäure) ist in 10 Th. kalten Weingeistes von angegebener Stärke löslich, scheidet sich aber auf Zusatz salzsäurehaltigen Wassers ab.

b) Kocht man das Gemenge obiger Fettsäuren und des Harzes mit einer Mischung aus 7 Vol. 30procentigen Weingeistes und 1 Vol. wässriger Natriumcarbonatlösung (1:3), so lösen sich Harz und die beiden Fettsäuren. Beim Erkalten scheidet sich die Seife der letzteren wieder aus, die des Harzes nicht. Man kann abfiltriren, mit weingeistiger Sodalösung auswaschen, aus dem Niederschlage die Fettsäuren durch Salzsäure abscheiden, aus dem Filtrate durch Uebersättigung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether das Harz gewinnen.

c) Aus einer heissbereiteten Lösung in Weingeist von 80 % wird durch alkoholische Chlorcalciumlösung (1 zu 15 Weingeist von 80 %) nach dem Abkühlen das Kalksalz der beiden Fettsäuren gefällt, nicht das des Harzes.

d) Werden Stearin-, Palmitin- und Harzsäure in Natron gelöst, getrocknet, gepulvert und mit einer Mischung von 1 Vol. Weingeist von 98 % und 5 Vol. Aether behandelt, so geht nur das Natronsalz des Harzes in Lösung.

Ist Oelsäure zugegen, so wird die in a) und b) besprochene

¹⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 622 (1879).

²⁾ Polyt. Journ. B. 207 (1873).

³⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 20 (1875), vergl. auch Gottlieb, Poliz. chem. Skizzen, Leipzig 1853 und Sutherland in den Chem. News, Jg. 1866 Nr. 359 p. 185.

Trennung ungenau, weil erstere beim Harze bleibt. Man könnte aber vielleicht diese Methoden gebrauchen, um Oelsäure bei Abwesenheit von Harz von Stearin- und Palmitinsäure zu trennen. Bei Gegenwart kleinerer Mengen Oelsäure kann das Harz nach c) bestimmt werden. Denn, wenn auch etwas Oelsäure mit dem Harz niederfällt, so bleibt sie nach Zersetzung der Kalkverbindung mit Salzsäure in der Flüssigkeit suspendirt, während das Harz zusammenballt und sich absetzt. Die Oelsäure kann aus der vom Harzniederschlage getrennten Flüssigkeit durch Aether ausgeschüttelt werden.

Am besten gelingt die Harzbestimmung bei Gegenwart von Oelsäure nach d), man muss aber vor Einwirkung des Aethers gut trocknen, fein pulvern und den Aetheralkohol aus wasserfreiem Alkohol und Aether mischen. 1 Gewth. ölsaures Natron braucht 935 Th. Aetheralkohol, 1 Gewth. harzsaures Natron 7,9.

Chlorophyll und verwandte Körper.

§ 132. Ich sprach in § 20 zunächst vom Chlorophyll als von einem homogenen Körper, trotzdem die Frage nach der chemischen Natur desselben noch ziemlich wenig geklärt ist. Dass die Chlorophyll-Körner, welche wir unter dem Mikroskop in Pflanzenzellen nachweisen, Complexe sind, in denen feste Eiweisssubstanzen, Stärkemehl etc. neben Blattgrün vorkommen, ist allerdings gleichfalls dort schon angegeben.

Die Erfahrungen Fremy's¹⁾ und anderer Chemiker, denen zufolge Blattgrün durch Salzsäure und Aether oder Benzin in einem blauen in Aether und Benzin löslichen Farbstoff — Cyanophyll oder Phyllocyanin — und eine gelbe in Aether nicht übergehende Substanz — Xanthophyll oder Phylloxanthin — geschieden werden kann, steht fest. Haben wir aber ein Recht, mit Fremy und einigen Anderen anzunehmen, dass beide Farbstoffe im Chlorophyll neben einander vorkommen, oder sollen wir mit Pringsheim²⁾ und Anderen darauf bestehen, dass sie erst durch Spaltung desselben gebildet werden? — Sollen wir weiter die Existenz ganz bestimmter chemischer Individuen, „Chlorophyll“ oder „Phyllocyanin“ oder „Phylloxan-

¹⁾ Compt. rend. T. 50 p. 405 (1860), T. 61 p. 188 (1865) und Journ. f. prakt. Chem. B. 87 p. 319 (1862). Siehe ferner Kromayer u. Ludwig im Arch. f. Pharm. B. 156 p. 164 (1861), Acé im Arch. f. Pharm. B. 192 p. 163 (1870), Kraus, Zur Kenntn. des Chlorophyllfarbstoffes. Stuttgart 1872, desgl. Wiesner im Chem. Centrbl. Jg. 1874 p. 353, Filhol in den Compt. rend. T. 61 p. 371, T. 79 p. 612 (1874), Hartsen in den Annal. der Phys. B. 146 p. 158 (1874), „Neue chem. Untersuchungen“, Nordhausen, Forstemann 1875 und Arch. f. Pharm. 3. Reihe B. 7 p. 136 (1875).

²⁾ Chem. Centrbl. Jg. 1880 p. 299, p. 316 u. p. 331.

thin“, behaupten, oder mit Sorby¹⁾ erwarten, dass alle diese 3 Substanzen nur Repräsentanten ganzer Gruppen von Verbindungen sind? — Sollen wir weiter annehmen, dass die von Filhol, Sachsse²⁾ u. A. dargestellten grünen Farbstoffe, welche nach Angabe der Autoren in ihrem spektroskopischen Verhalten vom gewöhnlichen Blattgrün etwas abweichen, nur künstlich gewonnen werden oder auch in der Pflanze entstehen können? Wie sollen wir die Stellung dieses Farbstoffes und des „gereinigten Chlorophylls“ oder Chlorophyllans zum Cyanophyll, wie diejenige des Xanthophylls zum (krystallinischen) Chrysophyll Hartsens, zum Hypochlorin Pringsheim's uns denken? Alles dieses sind Fragen, auf welche es schwer fällt, ja fast unmöglich erscheint, schon augenblicklich eine Antwort zu schaffen.

Ich beschränke mich deshalb darauf, hier über das „Chlorophyll“ anzugeben, dass es z. Th. aus den dasselbe führenden Pflanzentheilen, nachdem diese mit Wasser erschöpft worden sind, durch siedenden Alkohol extrahirt werden kann, dass aber bei dieser Gelegenheit wohl stets noch ein kleiner Rest im Pflanzenrückstande bleibt, so dass Benzin aus diesem noch grünen Farbstoff mit allen Eigenschaften des Chlorophylls auszieht³⁾. Aus dem mit etwas Salzsäure angesäuerten und mit etwas Wasser verdünnten weingeistigen Auszuge kann man das Chlorophyll mit Benzin aus-

¹⁾ *Proc. of the royal society* Vol. 21 p. 441 (1873), erschien auch unter dem Titel „On comparative vegetable Chromatology.“ London im Separat-Abdruck.

²⁾ *Chem. Centrbl.* Jg. 1878 p. 121.

³⁾ Die Erfahrung, dass bei successiver Erschöpfung von Pflanzentheilen mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Benzin, Aether etc. diese sämtlich Chlorophyll in Lösung bringen, dass also z. B. Petroläther allmählig für die Extraction den Dienst versagt, während Benzin noch namhafte Mengen ausziehen kann, macht es wahrscheinlich, dass das Chlorophyll in ungleicher Weise in den Pflanzen gebunden ist. Dieses Gebundensein könnten wir uns als ein mechanisches denken, bei welchem z. B. Protoplasmasubstanz etc. eine Rolle spielen könnte, wie wir ja wissen, dass auf mechanische Weise Thonerdehydrat das Blattgrün fixirt. Es könnte aber auch wohl zu der Frage anregen, ob nicht das Chlorophyll, dem man nach der Ansicht mancher Autoren den Charakter einer schwachen Säure zusprechen darf, in Pflanzen nicht an verschiedene Basen gebunden vorkommt, ja ob nicht, wie Fremy künstlich in Wasser lösliche (basische) Alkaliverbindungen dargestellt hat, dergleichen auch schon in einigen Pflanzen sich finden. Wer sich häufiger mit der Ausföhrung von Pflanzenanalysen beschäftigt hat, dem ist es gewiss schon aufgefallen, dass man oft durch Wasser aus Blättern etc. Auszüge erhält, welche — gut filtrirt — nach dem Ansäuern beim Ausschütteln mit Aether oder Benzin Massen liefern, die nach dem Verdunsten mehr oder minder deutlich grün erscheinen und mit den charakteristischen Eigenschaften des Chlorophylls ausgestattet sind. Allerdings wäre ja auch denkbar, dass der Wasserauszug ein farbloses Chromogen enthalten habe, welches erst unter unseren Händen zu Blattgrün geworden ist, aber für unmöglich kann ich vorläufig auch die erstere Anschauung nicht halten. Jedenfalls scheint mir diese ganze Angelegenheit weiterer Beobachtung würdig zu sein.

schütteln, wobei Xanthophyll im Weingeist bleibt. Leider wird aber bei dieser Gelegenheit mit dem Blattgrün auch Fett und dergl. isolirt.

§ 133. Will man den Versuch machen, Chlorophyll weiter für den Zweck der Wägung zu isoliren (vergl. auch § 37), so könnte man vielleicht von der Erfahrung Sachsse's¹⁾ Gebrauch machen, derzufolge in den Benzinausschüttelungen desselben bei mehrtägigem Stehen mit etwas Natrium sich eine grüne schmierige Masse abscheidet, welche von der goldgelben Flüssigkeit abfiltrirt werden kann. Enthält dieselbe auch nicht mehr völlig unverändertes Blattgrün, so scheint sie doch in den wichtigeren Eigenschaften mit diesem übereinzustimmen, natürlich abgesehen von dem Natriumgehalte. Die Verbindung ist in Wasser löslich, beim Zumischen von Kupfersulfat zu solcher Lösung soll der Farbstoff vollständig als Kupferverbindung niedergeschlagen werden, die allerdings durch Carbonat verunreinigt sein kann. Aus dem in Alkohol suspendirten Kupferniederschlage macht Schwefelwasserstoff den Farbstoff wieder frei, den man nach Verdunstung des Alkohols wägen könnte.

§ 134. Aus unverändertem Chlorophyll, mittelst heißen Alkohols extrahirt aus Grasblättern, denen zuvor durch Aether das Wachs entzogen worden, hat übrigens Hoppe-Seyler²⁾ einen in Alkohol schwerlöslichen grünlichweissen Farbstoff isolirt, welcher in vierseitigen Tafeln erhalten werden kann und welcher im durchfallenden Lichte roth erscheint. Er scheint mit dem Erythrophyll von Bougarel³⁾ identisch zu sein. Als zweiten Bestandtheil hat H. das in heissem Alkohol leichter lösliche, aus diesem und aus Aether und Chloroform in Nadeln krystallisirende, im auffallenden Lichte dunkelgrün, im durchfallenden braun erscheinende Chlorophyllan gewonnen, welches mit dem sog. Chlorophyll in den meisten Eigenschaften, namentlich auch in dem spektroskopischen Verhalten, ziemlich gut übereinstimmt. Nur die Absorptionsstreifen in Gelb und Grün fand H. S. beim Spektrum des Chlorophyllan etwas stärker als bei dem des gewöhnlichen Chlorophylls. (§§ 148 und 20.) H. S. glaubt, dass man im Stande sei, annähernde Bestimmungen des Chlorophylls in Pflanzentheilen durch eine Titirung mit spektroskopischer Endreaction auszuführen⁴⁾. Auch Gautier⁵⁾ hat aus Blättern von Dicotylen ein „krystallisirtes Chlorophyll“ erhalten, in welchem H. S. ein Gemenge von Erythrophyll, Chlorophyllan und Wachs vermuthet. Die von

¹⁾ A. a. O. und Ch. Ctrbl. Jg. 1880 p. 741.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. B. 12 p. 1555 (1879) u. B. 13 p. 1244 (1880).

³⁾ Bullet. de la Soc. chim. T. 27 p. 442 (1877).

⁴⁾ Ueber das Blattgrün einiger Florideen vergl. Pringsheim a. a. O., über den Farbstoff einiger blaugrüner Algen, Sachsse „Chem. u. Phys. d. Farbstoffe, Kohlehydrate u. Proteinsubst.“ Leipzig 1877.

⁵⁾ Bullet. de la Soc. chim. T. 28 p. 147 (1879).

Gautier mitgetheilte Elementaranalyse stimmt ziemlich gut mit der des H. S.'schen Chlorophyllans überein.

§ 135. Das Blattgelb oder Xanthophyll (Phylloxanthin), auf dessen Vorhandensein die gelbe Herbstfärbung vieler Blätter zurückgeführt wird, ist, soweit aus den bisherigen Angaben ersichtlich, in Wasser nicht, in kaltem Aether, Petroläther und Benzin schwer, leichter in Alkohol, auch in Aether-Alkohol löslich und wird, verunreinigt mit Fett etc., nach dem Concentriren der alkoholischen Auszüge als in der Kälte gelbe körnige Abscheidung erhalten (Berzelius). Von verdünnter Säure, verdünnter Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit soll es nur schwierig aufgenommen werden und man soll letztere Flüssigkeiten zur theilweisen Abscheidung von Fett etc. verwerthen können. Es wird von Schwefel- und Salzsäure nur schwach blau gefärbt. Hätte man die in § 132 beschriebene Ausschüttelung des Alkoholauszuges mit Benzin vorgenommen, so würde man nach Verdunstung der weingeistigen Flüssigkeit versuchen können, eine Reinigung des zurückbleibenden Xanthophylls mit Hülfe der angegebenen Löslichkeitsverhältnisse, namentlich unter Anwendung von Petroläther, auszuführen¹⁾. Hartsen hält es für möglich, dass sein Chrysophyll mit dem Phylloxanthin identisch ist.

Von dem gleichfalls gelben Hypochlorin giebt Pringsheim²⁾ an, dass dasselbe an den Chlorophyllkörnchen als gelbe Tropfen entstehe, welche später eine Umlagerung zu Krystallen erfahren. Es sei unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Salzlösungen, werde aber in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ätherischen Oelen leicht aufgenommen. Von conc. und verdünntem Alkohol werde es bald leichter, bald schwerer gelöst. Möglicherweise verflüchtigte es sich beim Erhitzen mit Wasserdämpfen.

Es würde wohl voreilig sein, nach den bisher ermittelten That- sachen die Identität des Hypochlorins und Xanthophylls zu behaupten. Nicht identisch mit dem letzteren ist das Etiolin, der gelbe Farbstoff in etiolirten Pflanzen. Derselbe färbt sich allmählig in Alkohollösung grün und nach einiger Zeit dann auch mit Salzsäure blau.

Auch das Anthoxanthin, der gelbe Farbstoff vieler Blumen- blätter, differirt vom Xanthophyll. Dasselbe kommt in zwei Varietäten vor, deren eine (Anthochlor, Xanthein) in Wasser löslich ist, während die andere nur von Aether und von Alkohol auf-

¹⁾ Ueber die Beziehungen des Xanthophylls (Etiolins) zum Chlorophyll siehe Wiesener in den *Annal. d. Phys. u. Chem.* B. 153 p. 622 (1874) u. *Ch. Centrbl.* Jg. 1874 p. 353, desgl. „Die Entsteh. d. Chloroph. in der Pflanze.“ Wien, Hölder, 1874.

²⁾ *Chem. Centrbl.* Jg. 1880 p. 9, p. 27, p. 299, p. 316 u. p. 331. Vergl. auch *Jahrb. f. wissensch. Bot.* Jg. 1874.

genommen wird (Xanthin, Lutein). Diese wird mit Salzsäure grün und blau.

Aetherische Oele, flüchtige Säuren etc.

§ 136. Zur Erläuterung des in § 22 Gesagten will ich hier aus der Osse'schen Arbeit einige Controlanalysen reproduciren.

I. 0,277 g Terpentinöl wurden mit soviel Petroläther gemengt, dass 10 CC. erhalten wurden und 1 CC. dieser Mischung im beschriebenen Apparate verdunstet. Das Gewicht des Rückstandes betrug 0,046 g. Nach weiterer eine Minute dauernder Einwirkung der Luft wog der Rückstand 0,026 (Diff. 0,02), bei der dritten Wägung nach einminutenlangem Exponiren an die Luft 0,0205 (Diff. 0,0055), bei der vierten Wägung 0,017 (Diff. 0,0035), bei der fünften 0,0135 g (Diff. 0,0035). Es ist demnach das Gewicht der dritten Wägung = 0,0205 g hier zu Grunde zu legen und demselben hinzuzuaddiren $2 \times 0,0035$, demnach wurde gefunden ätherisches Oel = 0,0275 g für 1 CC., also 0,275 statt 0,277 g für 10 CC. der Mischung. Ein zweiter Versuch mit derselben Mischung ergab 0,267 anstatt 0,277 g. Mittel 0,271.

II. 0,1268 g Citronenöl in 5 CC. Mischung mit Petroläther, davon 1 CC. verarbeitet

| | | | |
|----------|---|--------|--------------|
| Wägung 1 | = | 0,0505 | |
| " 2 | = | 0,0250 | Diff. 0,0255 |
| " 3 | = | 0,0185 | " 0,0025 |
| " 4 | = | 0,0165 | " 0,002 |
| " 5 | = | 0,0145 | " 0,002. |

Zum Resultat der Wägung 3 = 0,0185 ist zuzurechnen $3 \times 0,002$, demnach gefunden 0,0245 g oder in 5 CC. 0,1225 anstatt 0,1268 g. Ein zweiter Versuch ergab 0,1275 g. Mittel 0,125 g.

III. 0,166 g Zimmtöl auf 10 CC. Mischung, davon 1 CC.

| | | | |
|----------|---|--------|--------------|
| Wägung 1 | = | 0,0317 | |
| " 2 | = | 0,0171 | Diff. 0,0146 |
| " 3 | = | 0,0163 | " 0,0008 |
| " 4 | = | 0,0160 | " 0,0003 |
| " 5 | = | 0,0157 | " 0,0003 |

demnach 0,0163, da bei dem Verdunstungscoefficient unter 0,001 keine Correction angebracht wird. In 10 CC. also 0,163 g anstatt 0,166 g Oel gefunden.

§ 137. Osse hat auch versucht anstatt des Petroläthers den von Hager ¹⁾ zur quantitativen Bestimmung des Camphors empfohlenen Schwefelkohlenstoff, desgl. Mischungen dieses und des Petroläthers anzuwenden, ohne dass dadurch wesentlich bessere Resultate erzielt worden sind. Aus diesem Grunde ent-

¹⁾ Pharm. Centrbl. Jg. 13 p. 449 (1873).

scheidet sich Osse für Benutzung des Petroläthers allein, von dem er aber verlangt, dass er keine über 40° siedenden Bestandtheile enthält.

Letztere Flüssigkeit hat vor der Schwefelkohlenstoffmischung bei Pflanzenanalysen den Vorzug, dass sie weniger Harze etc. aufnimmt. Da, wie ich ¹⁾ gezeigt habe, Petroläther beim Schütteln mit wässerigen Lösungen ätherischer Oele die letzteren gleichfalls aufnimmt, so kann man nach der erwähnten Methode auch bei den späteren Oeldestillationen (§ 24) die im Wasser gelöst bleibende Menge des flüchtigen Oeles durch Ausschütteln mit Petroläther und Verdunsten eines Antheiles des sorgfältig vom Wasser getrennten Petrolätherextracts ermitteln. Ich habe auch zur quantitativen Bestimmung der in officinellen aromatischen Wässern vorhandenen Oelmenge die Methode benutzt.

§ 138. Die Frage, ob bei Mischungen ätherischer und fetter Oele durch die Gegenwart des Fettes ein Fehler entstehen könne, etwa in der Art, dass auch das Fett während der Einwirkung der Luft an Gewicht zunehme, oder dass das Fett ätherisches Oel vor der Verdunstung bei 110° bewahre, wurde von Osse gleichfalls berücksichtigt.

1,216 g Provenceöl wurden bei 17° in dem erwähnten Apparate $1\frac{1}{4}$ Stunden, also länger wie der Versuch sonst dauert, dem Luftstrome ausgesetzt. Die Gewichtszunahme betrug 0,0017 g, nach weiteren $1\frac{1}{4}$ Stunden nochmals 0,0008 g, nach weiteren 2 Stunden 0,001 g.

1,0385 g Provenceöl, auf 110° erhitzt, nahmen innerhalb einer Stunde um 0,001 g und in einer folgenden Stunde 0,0005 g an Gewicht zu.

Wollte man den Fehler, welcher durch die Gewichtsaufnahme beim Erhitzen des fetten Oeles an der Luft entsteht, ausgleichen, so würde man in manchen Fällen der Wahrheit ziemlich nahe kommen, wenn man vom Gewichte des bei 110° erhitzten Fettes 0,09—0,1% desselben abzöge. Während der Verdunstung von Fettlösungen des Petroläthers wird in den meisten Fällen durch Oxydation des Fettes kein nennenswerther Fehler entstehen, weil der Petroläther, so lange er selbst in kleiner Menge noch anwesend ist, diese Oxydation hindert oder erschwert.

0,875 g Provenceöl wurden mit 0,051 g Terpentinöl gemengt und 1 Stunde bei 110° erhitzt. Der Rückstand wog dann 0,875 g und nach 2 Stunden ebensoviel.

| | |
|--|---------------------|
| 1,4265 g Provenceöl und 0,0575 g Zimmtöl gaben | |
| nach 1stündigem Erhitzen auf 110° | 1,436 g |
| „ 2- „ „ „ „ | 1,4335 „ |
| „ 3- „ „ „ „ | 1,4315 „ Rückstand. |

¹⁾ Vortrag in der Versammlung des deutschen Apothekervereins in Cöln (1873), Ermittl. der Gifte, 2. Aufl. 1876 p. 46.

Aehnliche Resultate erhielt ich mit Cacaobutter und Mischungen derselben mit ätherischen Oelen. Auch aus Mischungen mit Colophonium liess sich bei meinen Versuchen bei 100—110° in der Regel das ätherische Oel wieder so gut wie vollständig entfernen. Nur bei leicht oxydablen Oelen, wie Nelkenöl, war der Harzrückstand etwas schwerer wie erwartet wurde. Siehe auch § 146.

Bei Gegenwart austrocknender Oele könnte natürlich eine bedeutendere Gewichtsvermehrung des Fettes eintreten. Hier würde es nothwendig werden, in einer Kohlensäureatmosphäre die Verdunstung und Erhitzung vorzunehmen. (§ 9.)

Als eine Probe, wie bei der Oelbestimmung in Pflanzentheilen verfahren wird, nehme ich hier aus der Publication Osse's¹⁾ folgendes auf.

5 g Sabinablätter wurden fein gepulvert, mit 25 CC. Petroläther macerirt, von dem Auszuge 1 CC. verdunstet. Der Rückstand betrug nach Anbringung der erforderlichen Correcturen 0,0265 g. Nach dem Erhitzen auf 110° wog er 0,0175 g, demnach waren in 1 CC. des Auszuges 0,009 g ätherisches Oel und 0,0175 g Harz etc., das macht in Procenten 4,5 ätherisches Oel und 8,75 Harz etc.

§ 139. Der Siedepunkt der Angelicasäure liegt bei 185°, ihr Schmelzpunkt bei 45°. Methylcrotonsäure siedet bei 198° und schmilzt bei 65°, Crotonsäure resp. bei 160,5° und 16°, Caprinsäure resp. bei 268—270° und bei 30°, Caprylsäure resp. bei 236—237° und 16—16,5°, Oenanthsäure siedet bei 223—224°, Capronsäure bei 204—206°, Baldriansäure bei 175°, Trimethyllessigsäure bei 163,7—163,8° (Schmelzp. bei 35,3°—35,5°), Buttersäure bei 157°, Isobuttersäure bei 164—165°, Propionsäure bei 140°, Essigsäure siedet bei 118° (Erstarrungsp. 16,7°), Ameisensäure bei 105°. Diese Differenz der Siedepunkte wird man auch benutzen können, um dort, wo zwei oder mehr solcher Fettsäuren mit einander vorkommen, Trennungen mittelst fractionirter Destillation vorzunehmen.

Andere Mittel zur Trennung mehrerer dieser flüchtigen Säuren sind uns durch die ungleiche Verwandtschaft einzelner derselben gegen Silber etc. und die ungleiche Löslichkeit der betreffenden Salze geboten. Auf dem Wege der fractionirten Fällung mit Silbersalpeter lässt sich z. B. Isobuttersäure, durch die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes (1:100) die Acrylsäure, Buttersäure, Essigsäure isoliren u. s. w. Auch die Barium-, Calcium- und Bleisalze einzelner dieser Säuren lassen sich zur Trennung verwerthen. So ist z. B. das Baryumsalz der Caprylsäure erst in 164 Theilen

¹⁾ Die Belege finden sich in der erwähnten Arbeit Osse's.

kalten Wassers löslich ¹⁾; das Calciumsalz der Ameisensäure ist in absolutem Alkohol unlöslich, das Bleisalz derselben bedarf bei gew. Temperatur 65 Th. Wassers, um gelöst zu werden, das Quecksilberoxydulsalz ca. 500 Th. Durch Erhitzen von Ameisensäure mit Bleioxyd dargestelltes basisches Bleiformiat ist in Alkohol unlöslich ²⁾, das analog dargestellte basische Bleiacetat nicht (man erhitzt mit dem Bleioxyd bis zum Eintritt alkalischer Reaction, aber nicht länger, weil sonst auch ein in Alkohol unlösliches Acetat entstehen könnte). Auch basisch buttersaures Bleioxyd ist in Alkohol löslich, neutrales und basisches Bleibutyrat aber in kaltem Wasser schwer löslich, weichölig oder salbenartig, ebenso das aus der Lösung buttersaurer Alkalien durch Eisenchlorid gefällte Eisenoxydsalz (Ueberschuss zu vermeiden). Siehe auch § 34.

§ 140. Handelt es sich darum, eine bestimmte Säure zu recognosciren, so kann man dazu die Sättigungscapacität, welche sich durch Titiren mit Normalnatronlauge oder durch Natron-, Baryum-, Blei- oder Silberbestimmung in den entsprechenden Salzen ermitteln lässt, benutzen. Auch die Ermittlung des Krystallwassers in einzelnen dieser Salze kann von Werth sein.

Man kann auch aus den Natriumsalzen durch Destillation mit conc. Schwefelsäure und abs. Alkohol die Aethylester der betreffenden Säure herstellen, welche nicht selten durch charakteristischen Geruch (Essigäther, butter- und baldriansaures Aethyl etc.) ausgezeichnet sind und zu deren Erkennung gleichfalls, wo die Menge dazu ausreicht, Siedepunktsbestimmungen unternommen werden können.

§ 141. Ueber Prüfung von flüchtigen Oelen (§ 27) auf optischem Wege siehe Buignet ³⁾, Franck ⁴⁾ und Flückiger ⁵⁾, Symer ⁶⁾.

In Bezug auf die Löslichkeit einiger ätherischer Oele in Alkohol habe ich ermittelt, dass, um in jedem Verhältniss mischen zu können, folgende Stärken des Weingeistes nöthig sind: Terpentinöl 96 % Tr., Fichtennadelöl ebenso, Wachholderöl 95 %, Sabinaöl 92 %, Citronenöl 97–98 %, Bergamottöl 88 %, Pomeranzöl 98 %, Kümmelöl 88 %, Pfefferminzöl 86–87 %, Krauseminzöl

¹⁾ Ueber Bestimmung der Baldriansäure siehe Zavatti und Sestini in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 8 p. 388 (1869).

²⁾ Barfoed „Lehrbuch der organischen qual. Analyse.“ Kopenhagen 1880.

³⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. T. 40 p. 252 (1862).

⁴⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 27 p. 131 (1867) und B. 29 p. 28 (1868). Siehe auch Mierzinski „Die Fabrik. äth. Oele“, Berlin 1872 u. Flückigers „Pharm. Chem.“ Berlin 1879, wo auch über spec. Gewichte einzelner ätherischer Oele nachzulesen ist.

⁵⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 10 p. 193 (1877).

⁶⁾ Pharm. Journ. and Trans. Jg. 1879 p. 150.

86 %, Lavendelöl 88 %, Rosmarinöl 82 %, Majoranöl 82%, Cajeputöl 91 %, Salbeiöl 85 %, Nelkenöl 74 %, Zimmtöl 78 %, Cubebenöl 90 %, Fenchelöl 93 %, Anisöl 93—94 %, Rosenöl ebenso, Melissenöl 90 %. Diese Angaben gelten, wie schon im Texte gesagt wurde, nur für frisches Oel¹⁾ und für Temperaturen gegen 20—22°.

In Bezug auf Löslichkeit in schwächerem Weingeist fand ich, dass zu klarer Mischung erforderlich waren

| bei | Raumtheile | Weingeist von | % Tr. |
|------------------------------|------------|---------------|-----------------|
| Zimmtöl | 3 | | 65 |
| Nelkenöl | 2,7 | | 60 |
| Salbeiöl | 3,1 | | 65 |
| Cajeputöl | 2,5 | | 65 |
| Majoranöl | 1,45 | | 78 |
| Rosmarinöl | 1,4 | | 78 |
| Lavendelöl | 2,3 | | 65 |
| Krauseminzöl | 2,7 | | 65 |
| Pfefferminzöl | 2,2 | | 70 |
| Kümmelöl | 0,8 | | 84 |
| Pomeranzenöl | 0,9 | | 94 |
| Bergamottöl | 1,15 | | 78 |
| Citronenöl (dest.) | 4 | | 91 |
| „ (gepresst) | 2,8 | | 92 |
| Sabinaöl | 1,3 | | 80 |
| Wachholderöl | 3 | | 93 |
| Terpentinöl | 3,75 | | 92 |
| Fenchelöl | 2,9 | | 85 (bei 21°) |
| Anisöl | 6,3 | | 85 (bei 17,5°). |

§ 142. An Farbenreactionen einiger äth. Oele habe ich ermittelt²⁾:

Brom, 1:20 in Chloroform gelöst, giebt bei Anwendung von 1 Tropfen Oel und 10—15 Tropfen des Reagens farblose Mischungen, mit Terpentin-, Kümmel-, Citronen-, Coriander-, Cardamomenöl; gelbe mit Bergamott-, Pomeranzen-, Petitgrainsöl; allmähig grüne mit Nelken-, Ingwer-, Lavendel-, Cajeput-, Cascarillaöl; allmähig grünblaue mit Krauseminz-, Wachholder-, Pfeffer-, Galangaöl; grünbraune oder braune

¹⁾ Neues Repert. f. Pharm. B. 22 p. 1 (1872) u. Pharmac. Journ. and Trans. Vol. 6 (3. Ser.) p. 541, p. 581, p. 641, p. 681 u. p. 721 (1876). Siehe auch Godeffroy u. Ledermann in der Ztschr. d. allgem. Oestr. Apoth.-Ver. Jg. 15 p. 381, p. 397, p. 413, p. 432, p. 447, p. 465, p. 479, p. 494, p. 511, p. 528, p. 544, p. 563, p. 582 u. Jahresber. f. Pharm. Jg. 1877 p. 394.

²⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 p. 681 u. Arch. f. Pharm. 3 R. B. 9 p. 289 (1878). Siehe auch Hager in der Pharm. Ctbl. Jg. 1870 p. 169, p. 137 u. p. 195, desgl. Flückiger in d. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1870 p. 261.

mit Majoran-, Dill-, Cuminum-, Baldrianöl; allmählig mehr oder minder schön rosa oder rothe, oder rothviolette mit Rosmarin-, Fenchel-, Anis-, Sternanis-, Zimmt-, Muskatnuss-, Thymian-, Pfefferminz-, Myrrha-, Petersilienöl; braunviolette bei Macisöl; blau bis blaviolette bei Cubeben-, Copaiva-, Amomum-, Lorbeer-, Sandelholz-, Calmusöl; orange bei Camphor, Zittwersamen-, Cedernholzöl.

Unreines Chloralhydrat¹⁾. Bei Anwendung von 2 Tropfen desselben auf 1 Tropfen Oel giebt es mit manchen Oelen ziemlich ähnliche Färbungen wie das vorige Reagens. Abweichend ist das Verhalten gegen Citronen- und Bergamottöl, die es röthlich, Nelkenöl, welches es beim Erwärmen roth färbt, Macisöl (schön rosaroth), Pfefferöl (rothviolett), Copaivaöl (dunkelgrün), Baldrianöl (grünlich), Cuminumöl (schön grün), Zimmtöl (grün, violett gesäumt), Myrrhaöl (violettroth).

Alkoholische Salzsäure wirkt verschieden, je nachdem man den Alkohol völlig mit Chlorwasserstoff sättigt oder eine nur z. Th. gesättigte Lösung anwendet. Im Ganzen ist letztere vorzuziehen, weil die Färbungen langsamer aber reiner beobachtet werden. Mit verdünnter alkoholischer Salzsäure, von welcher auf je 1 Tropfen Oel 15—20 Tropfen verwendet werden, mischt sich farblos Terpentin-, Kümmel-, Coriander-, Cardamomenöl (mit conc. kirschroth), Nelken-, Rosmarinöl (mit conc. tief kirschroth); gelb färbt sich Bergamottöl (mit conc. orange bis olivengrün), Macisöl (mit conc. rothbraun), Dillöl (mit conc. kirschroth), Pomeranzen-, Cuminumöl (mit conc. tiefviolett); braunroth Cascarilla-, Lavendel-, Majoran-, Cina- und Wachholderöl (mit conc. roth); rosa bis tiefroth oder rothviolett Cubeben-, Pfeffer-, Copaiva-, Cedernholz-, Zimmt-, Muskat-, Thymian-, Lorbeer-, Calmus-, Myrrhaöl; roth, dann blau Pfefferminzöl.

Concentrirte Schwefelsäure (2—3 Tropfen auf je 1 Tropfen Oel) färbt sich mit den meisten Oelen gelb, braun und häufig zuletzt schön roth; letztere Färbung wird namentlich bei Kümmel-, Krauseminz-, Majoran-, Sternanis-, Macis-, Dill-, Wachholderbeer-, Cubeben-, Copaiva-, Salbei-, Gaultheria-, Lavendel-, Amomum-, Cascarilla-, Muskat-, Thymian-, Sandel-, Pfefferminz-, Myrrha-, Petersilienöl beobachtet. Violett werden schliesslich

¹⁾ Die Anwendung dieses Reagens, von welchem bekanntlich Hehn zuerst nachgewiesen, dass es Pfefferminzöl johannisbeerroth färbe, ist nicht ohne Bedenken, weil immer noch nicht bekannt geworden, welche Verunreinigung die Farbenreactionen giebt und weil man deshalb das Reagens nicht von constanter Zusammensetzung bereiten kann. Ein recht wirksames Reagens erhält man meistens, wenn man etwa 100 CC. Alkohol mit Chlor sättigt, die Salzsäure theilweise abdestillirt, mit Schwefelsäure mengt und das abgeschiedene Metachloral destillirt. Bei längerem Aufbewahren verliert das Reagens an Wirksamkeit.

Cardamomen-, Nelken-, Fenchel-, Anis-, Cajeput-, Lorbeeröl; grün und blau Zimmtöl.

Mischt man 1 Tropfen des Oeles mit 1 CC. Chloroform und giebt 2 Tropfen Schwefelsäure hinzu, so werden ziemlich ähnliche Färbungen erhalten ¹⁾ und die entstehenden Farbstoffe lösen sich z. Th. in Chloroform auf.

Fröhde's Reagens ²⁾, in derselben Weise wie Schwefelsäure verwendet, wirkt ähnlich, giebt aber die Färbungen häufig schneller und reiner.

Mischt man Schwefelsäure mit $\frac{1}{6}$ Vol. einer 5procentigen wässrigen Lösung von Eisenchlorid und verwendet diese Mischung wie reine Schwefelsäure, so giebt sie, namentlich wenn das Oel in Chloroformlösung angewendet wird (siehe oben), bei einzelnen Oelen recht charakteristische Färbungen, welche namentlich an dem über der Säure stehenden Chloroform deutlich beobachtet werden. Dieses erscheint nach längerer Zeit farblos bei Pulegium-, Petersilien-, Coriander-, Fenchel- und Anisöl (die Säure kirschroth), Sabina-, Terpentinöl; roth bei Ledum-, Pfefferminzöl; violett bis blauviolett bei Ledumcamphor-, Thymian-, Cajeput-, Galanga-, Pfeffer-, Cubeben-, Copaiva-, Wachholderöl; grün oder blaugrün bei Serpyllum-, Majoran-, Rosmarin-, Kümmel-, Dill-, Muskatnuss-, Nelken-, Cina-, Zimmtöl; olivengrün bei Bergamottöl.

Rauchende Salpetersäure (5 Tropfen auf 1 Tropfen Oel) ist namentlich für Macis- und Muskatnussöl (blut- bis kirschroth), Cubebenöl (grün), Copaivaöl (blauviolett), Gaulteriaöl (kirschroth), Zimmtöl (carminroth), Myrrhaöl (violettroth), Pimentöl (blutroth), Pulegiumöl (violett) charakteristisch.

Pikrinsäure, wenn man 0,05 g ihres Pulvers mit 5 bis 6 Tropfen der Oele zusammenbringt, wird von einigen schon in der Kälte leicht gelöst (Kümmel-, Cardamom-, Nelken-, Rosmarin-, Krauseminz-, Majoran-, Anis-, Sternanis-, Dill-, Baldrian-, Cuminum-, Gaulteria-, Zimmt-, Kalmusöl), von anderen erst in der Wärme. Einige dieser Lösungen setzen nach einiger Zeit Krystalle ab (Terpentin-, Citronen-, Bergamott-, Majoran-, Macis-, Dill-, Galanga-, Pomeranzen-, Cina-, Baldrian-, Cedern-, Lavendel-, Cajeput-, Muskatnuss-, Thymian-, Lorbeer-, Sandelöl), andere nehmen mit der Zeit charakteristische Färbungen an. So wird z. B. Krauseminzöl olivengrün; Nelken-, Majoran-, Anis-, Sternanis-, Macis- und Muskatnuss-, Zimmt-, Cuminum-, Amomum-, Thymianöl orange; Fenchelöl blutroth; Dill-, Cascarilla- und Galangaöl braun; Cinaöl rothbraun; Kalmusöl tiefbraun; Pfefferminzöl beim Erwärmen tief grasgrün; Myrrhaöl blutroth.

¹⁾ Nicht wenn man statt Chloroform Petroläther benutzt.

²⁾ 1 CC. conc. Schwefelsäure mit 1 cg molybdansäuren Natrons.

Schwefelsäure und Salpetersäure rath Flückiger¹⁾ auf eine Schwefelkohlenstofflösung der äth. Oele (1:15) wirken zu lassen. Er beobachtete z. B. mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. unter diesen Umständen beim Baldrianöl grüne Färbung des Schwefelkohlenstoffs und rothe der Säure, mit einem Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure blaue Färbung. Das Oel des Gurjunbalsams verhielt sich bei seinen Versuchen ähnlich und Cubebenöl wurde mit einem Gemische beider Säuren gleichfalls blau.

Jod zeigt, wenn man es in Substanz mit äth. Oelen zusammenbringt, ein ziemlich ungleiches Verhalten. Auf einzelne, namentlich Terpene der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$, wirkt es äusserst energisch, so dass starke Erhitzung und selbst Lichterscheinungen (Fulminiren) eintreten. Andere Oele lösen das Jod, ohne dass derartiges wahrgenommen wird. Auch Chromsäure bewirkt beim Zusammenkommen mit einzelnen Oelen starke, explosionsartige Reactionen. Beim Mischen mit alkoholischer Lösung von Schwefelammonium geben einige sauerstoffhaltige Oele (Carvol des Kümmelöles) krystallinische Sulphydrate, aus denen das Oel durch Kalihydrat wieder rein abgeschieden werden kann²⁾. Leitet man Salzsäuregas in einzelne äth. Oele, so erhält man nicht selten Chlorhydrate, welche z. Th. krystallinisch, z. Th. flüssig sind und welche gleichfalls dazu benutzt werden können, das betr. Oel zu charakterisiren. Auch die Atomgruppe $NOCl$ kann sich mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe zu krystallinischen Producten ($C^{10}H^{16}NOCl$) vereinigen, so dass man nach Tilden³⁾ auch diese Reaction zur Unterscheidung äth. Oele benutzen kann. Krystallinische Combinationen erhielt Tilden z. B. aus französischem und amerikanischem Terpentinöl, Wachholderöl, Salbeiöl, Kümmelöl, Pomeranzen-, Bergamott- und Citronenöl.

Ueber die Unterscheidung äth. Oele mit Hülfe der durch Auffallen derselben auf Wasser entstehenden Cohäsionsfiguren siehe Kate Kraft⁴⁾ und Tomlinson⁵⁾.

§ 143. Der nachstehend (Fig. 6 p. 122) abgebildete Linne-mann'sche Dephlegmatorapparat⁶⁾, welcher bei fractionirter Destillation von Oelgemengen (§ 30) gute Dienste leistet, besteht aus einer etwa 40 cm langen Röhre *A* von 1 cm Durchm., welcher in einer Höhe von ca. 320 mm ein seitliches Rohr *B* angeschmolzen ist, welches mit der erstern Röhre einen Winkel von etwa 80° bildet und mit einem Kühlapparate verbunden werden kann. Unmittelbar unter

¹⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1870 p. 261.

²⁾ Vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1867 p. 468.

³⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8 p. 188 (1877).

⁴⁾ ibid. 3. Ser. Vol. 5 p. 242 (1874).

⁵⁾ ibid. p. 280.

⁶⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. B. 160 p. 195 (1872).

dieser Stelle ist die Röhre *A* kugelig erweitert; zwei andere kugelige Erweiterungen finden sich weiter unten, etwa in einer Höhe von ca. 20 und 25 cm. Ein von oben in die Röhre eingeführtes Thermometer wird so angebracht, dass seine Kugel bis in die obere bauchige Erweiterung *C* reicht. In den unteren Theil der Röhre bringt man ca. 8 fingerhutförmig gepresste Stücke vom Platindrahtnetz *D*, welche dazu bestimmt sind, die sich verdichtenden schwerer siedenden Antheile der destillirenden Flüssigkeit zurückzuhalten, so dass die Dämpfe der leichter flüchtigen Antheile gewissermassen durch erstere gewaschen werden. Für einzelne Zwecke lassen sich auch kleinere derartige Apparate von 30 und 25 cm Höhe anwenden.

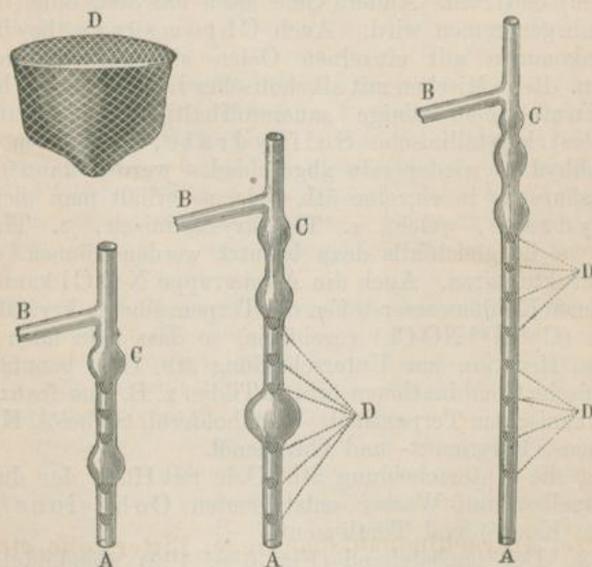


Fig. 6.

Für fractionirte Destillationen im luftverdünnten Raum hat Thörner den in Fig. 7 abgebildeten Apparat empfohlen, der wohl ohne weiteren Commentar verständlich ist¹⁾.

§ 144. Diejenigen, welche über einige in praxi durch unterbrochene Destillation ausgeführte Analysen äth. Oele nachlesen möchten, verweise ich auf die Untersuchung des Eucalyptusöles von Faust und Homeyer²⁾, des Petersilienöles von Gerichten³⁾, des

¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. B. 9 p. 1868 (1876). Siehe auch Bevan in den Chem. News Vol. 38 p. 183 (1879).

²⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. B. 7 p. 63 und p. 1429 (1874).

³⁾ ib. B. 9 p. 258 u. p. 1477 (1876).

Salbeiöles von Muir u. Sagiura¹⁾. Als Untersuchungen äth. Oele, bei welchen auch die begleitenden Fettsäuren berücksichtigt wurden, nenne ich diejenigen des Dillöles von Nietzky²⁾ und diejenige des Baldrianöles von Bruylants (s. später), diejenige des Arnicaöles von Sigel³⁾. Ester wurden u. A. von Renesse im Oel der *Pastinaca sativa* gefunden⁴⁾, desgl. von Möslinger in den Früchten des *Heracleum spondylium*⁵⁾. Aldehydische Bestandtheile berücksichtigt die Arbeit Bruylants über Rainfarnöl⁶⁾.

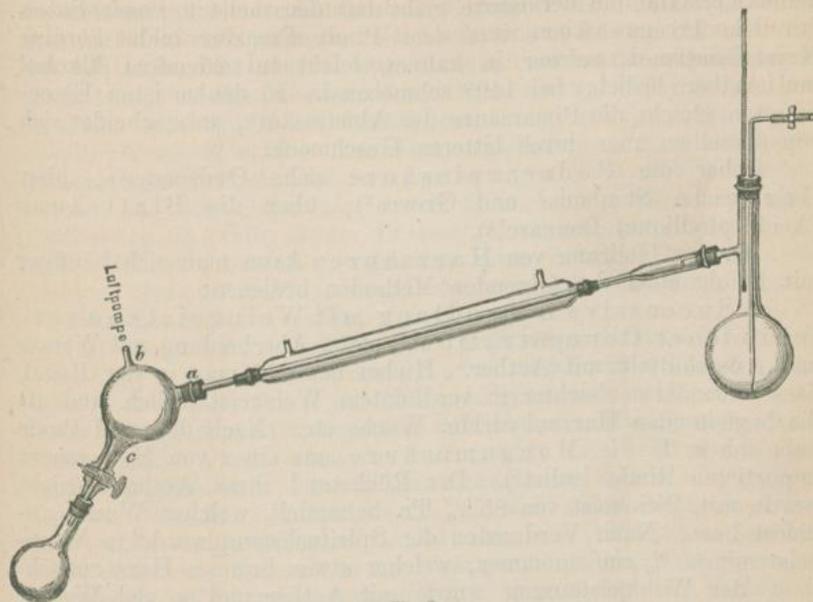


Fig. 7.

Harze, Antrachinonabkömmlinge, Bitterstoffe etc.

§ 145. Ueber die Harzsäuren des Fichtenharzes und einige Momente, welche bei ihrer Bestimmung verwertbar sind, ist bereits in § 131 die Rede gewesen. Zur Vervollständigung

¹⁾ Pharm. Journ. and Trans. 3 Ser. Vol. 7 p. 265 (1876) u. Vol 8 p. 191 (1877).

²⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 4 p. 307 (1874).

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 170 p. 345 (1873).

⁴⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 161 p. 80 (1873) und B. 171 p. 380 (1874).

⁵⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. B. 9 p. 998. Siehe auch Zincke Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 152 p. 1 (1869) und Ber. d. d. Chem. Ges. B. 4. p. 822 (1871), desgl. Gutzeit „Ueber das Vorkommen des Aethylalkohols im Pflanzenreiche“. Jena Dufft 1875.

⁶⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. Jg. 11 p. 449 (1878).

des dort Gesagten bemerke ich noch, dass die Abietinsäure¹⁾ in blättrigen Krystallen auftritt, welche bei 129° erweichen und bei 144° schmelzen. Sie löst sich in Weingeist und Aether leicht auf, giebt bei längerem Erhitzen Wasser ab und wandelt sich in das Anhydrid um. Letzteres, welches bei längerer Einwirkung 70 procentigen Alkohols wieder in Abietinsäure umgewandelt wird und welches schon früher unter dem Namen Pininsäure bekannt war, ist in abs. Alkohol löslich und giebt beim Verdunsten dieser Lösung keine Krystalle. Abietinsäure giebt mit den meisten Basen Salze.

Die Pimarsäure aus dem Pinus Pinaster bildet körnige Krystallisationen, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und Aether löslich, bei 149° schmelzend. In den meisten Eigenschaften gleicht die Pimarsäure der Abietinsäure, unterscheidet sich von derselben aber durch bitteren Geschmack.

Ueber die Podocarpinsäure siehe Oudemans²⁾, über Gardenin Stenhouse und Groves³⁾, über die Blattsäure (Acide phyllique) Bougarel⁴⁾.

Bei der Isolirung von Harzsäuren kann man sich häufiger mit Erfolg einer der folgenden Methoden bedienen:

a) Successive Behandlung mit Weingeist von verschiedener Concentration, zuletzt Abscheidung mit Wasser und Ausschütteln mit Aether. Hierbei bemerkt man in der Regel, dass Harzsäuren leichter in verdünntem Weingeist löslich sind als die begleitenden Harzanhydride, Wachs etc. Nach dieser Methode habe ich z. B. die Mongumosäure aus einer von Madagascar importirten Rinde isolirt⁵⁾. Der Rückstand ihres Aetherauszuges wurde mit Weingeist von 85 % Tr. behandelt, welcher Wachs ungelöst liess. Nach Verdunsten der Spirituslösung wurde in Weingeist mit 50 % aufgenommen, welcher etwas braunes Harz zurückliess, der Weingeistauszug wurde mit Aether und so viel Wasser gemengt, dass sich ersteres gut abschied, dann geschüttelt. Unter diesen Umständen ging alle Mongumosäure in Aether über, namentlich wenn man noch einige Tropfen Essig- oder Salzsäure zusetzte.

¹⁾ Was man früher Sylvinsäure nannte, betrachtet Maly als unreine Abietinsäure, Duvernoy glaubt in ihr eine modificirte Pimarsäure vor sich zu haben.

²⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. Jg. 6 p. 1122 und Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 170 p. 213.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 200 p. 311 (1880).

⁴⁾ Union pharm. Vol. 18 p. 262 (1877). Einer Substanz, wie sie unter obigem Namen hier beschrieben wird, begegnet man sehr häufig bei der Analyse krautartiger und lederartiger Blätter. Sie löst sich in siedendem Alkohol, scheidet sich beim Eindampfen und Abkühlen dieser Lösungen erst nach dem Wachs aus, ist in Wasser und Glycerin schwer löslich, löslich in Aether und in Chloroform, krystallisirt in farblosen schuppigen Krystallen, wird von warmer Kalilauge aufgenommen, durch Kaliüberschuss wieder gefällt.

⁵⁾ Pharm. Journ. and Trans. 3 Ser. Vol. 9 p. 816 (1879).

Nach Verdunsten des abgehobenen Aethers hinterblieb die Mongumosaure.

b) Behandlung des Harzgemenges mit Lösungen von Natron- oder Kalihydrat in verdünntem Weingeist und Abscheidung der Säure durch Essig- oder Salzsäure, eventuell, wenn das Harz in zu feiner Vertheilung vorliegt und nicht abfiltrirt werden kann, Ausschütteln mit Aether. Nach dieser Methode habe ich z. B. die Trennung der Pöoniaharzsäure bewerkstelligt¹⁾. Der in siedendem 85 procentigen Alkohol lösliche Antheil des Harzgemenges wurde in dieser Lösung eine Zeitlang bei 0° aufbewahrt, um kleine Mengen eines mit aufgenommenen Anhydrides wieder abzuscheiden, dann filtrirt und durch so viel Wasser, dass die Concentration eines 50 procentigen Weingeistes resultirte, wieder gefällt. Die Masse wurde dann in einer verdünnten Lösung von Natronhydrat in 50 procentigem Weingeist wieder aufgelöst, aus dieser Solution durch Salz- oder Essigsäure gefällt, schliesslich in weingeistiger Lösung mit Thierkohle entfärbt. Soll diese Methode benutzt werden, so muss durch Vorversuche mit kleinen Mengen Harz jedesmal die geeignete Concentration des Weingeistes erprobt werden.

c) Behandlung des Harzgemenges mit wässriger Lösung von Kali- oder Natronhydrat. Für den Fall, dass letztere einen Theil der Harze aufgenommen hätte, lassen sich diese meistens durch Uebersättigen mit Salz- oder Essigsäure wiederum abscheiden. (Vergl. übrigens auch § 45²⁾. Es wird ferner nicht selten möglich sein, durch Zumischen von Salzen des Silbers, Bleies, Baryums, Calciums etc. zu der Alkalilösung aus dem hier vorliegenden löslichen Alkalisalze der Harzsäure schwer- oder unlösliche Präcipitate zu erlangen, in denen diese an die obengenannten Metalle gebunden ist. Namentlich in Fällen, wo man erwarten kann, dass mehrere Harzsäuren oder ein Gemenge von Harzsäure mit sonstigen in Alkalilauge löslichen Harzsubstanzen vorliege, kann diese Methode mitunter mit Erfolg benutzt werden. Es wird hier entweder gelingen durch fractionirte Fällung nach und nach alle vorhandenen Harzsubstanzen niederzuschlagen, so dass diese aus den verschiedenen Fractionen isolirt werden können. Oder man wird durch einzelne der bezeichneten

¹⁾ Vergl. Arch. f. Pharm. 3. Ser. B. 9 p. 426 (1879).

²⁾ Durch diese Methode würde man auch z. B. das Chrysin, welches Piccard in Pappelknospen aufgefunden hat, isoliren können (vergl. Ber. d. d. Chem. Ges. B. 6 p. 884 — 1873). Dasselbe wird durch Säuren gelb gefällt, ist ziemlich schwerlöslich in Aether u. Alkohol, fast unlöslich in Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin. Durch letztere Flüssigkeit lässt sich beim Erwärmen sog. Tectochrysin ausziehen. In alkoholischer Lösung, wird Chrysin durch Eisenchlorid violett gefärbt und durch Bleizucker gelb gefällt. Letzterer Niederschlag ist im Ueberschuss von Bleiacetat, auch in Eisessig löslich.

Fällungsmittel nur eine derselben niederschlagen, während die übrigen in Lösung bleiben, oder man wird endlich zwar verschiedene Harzsubstanzen präcipitiren, jedoch so, dass die Präcipitate ein ungleiches Verhalten gegen Lösungsmittel, resp. gegen zersetzende Substanzen wie Kohlensäure etc. zeigen. Ein derartiger Fall lag z. B. Hirschsohn bei seiner auf meine Veranlassung ausgeführten Untersuchung des Galbanums vor¹⁾. Der eigentliche Harztheil dieser Droge wurde mit Natronlauge digerirt und der filtrirte Auszug mit Chlorbaryum versetzt, so lange dadurch ein Niederschlag entstand. Der getrocknete Baryumniederschlag gab an kochenden Weingeist von 95 % einen grösseren Antheil ab, welcher sich beim Erkalten grossentheils wieder abschied und, dann gesammelt, nur 1,07 % Baryt enthielt. Dieser Antheil ist entweder überhaupt nicht als Baryumsalz, also als freie Säure, mit den später zu erwähnenden Salzen niedergeschlagen worden, oder er ist ursprünglich als Baryumverbindung gefällt, aber bereits durch siedenden Weingeist in Säure und Base zerlegt worden. In der weingeistigen Lösung fand sich weiter eine Harzsäure, welche theils beim Einleiten von Kohlensäure mit dem Baryumcarbonat niederfiel, theils später durch Zusatz von etwas Wasser in Form asbestartiger kryst. Massen präcipitirt wurde. Durch Kochen des getrockneten Niederschlages mit Alkohol von 95 % konnte sie aufgenommen werden. Wurde, als Kohlensäure keine weitere Veränderung bewirkte, die vom Baryumcarbonat etc. getrennte Flüssigkeit mit Salzsäure behandelt, so gab auch diese noch einen flockigen Niederschlag, welcher sich auch in Ammoniakflüssigkeit lösen liess. Ausser diesen 3 Harzsubstanzen war eine vierte aus Natronlösung durch Baryumchlorid nicht gefällt, sie konnte durch Kohlensäure aus dem Filtrate des Baryumniederschlages präcipitirt werden.

Sollte man fractionirte Fällungen etwa mit Silber- oder Bleisalz versuchen wollen, so wird man namentlich auf die Menge des Metalles in den einzelnen Niederschlägen und auf die Schmelzpunkte der aus den letzteren durch Salzsäure und folgende Behandlung mit einem geeigneten Lösungsmittel isolirten Harzsubstanzen zu achten haben. Der Silbergehalt der betr. Verbindungen, ebenso der Schmelzpunkt derselben kann häufig benutzt werden, um bestimmte Säuren zu recognosciren.

d) Man kann endlich auch Harzgemenge direct in Weingeist lösen und aus dieser Solution durch successiven Zusatz von alkoholischer Bleiacetatlösung und jedesmaliges Filtriren, Auswaschen und Zersetzen des Niederschlages die einzelnen Harzsubstanzen von einander trennen.

§ 146. Die Untersuchung der im Handel vorkommenden Harze und

¹⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1875 p. 225, p. 257, p. 289, p. 321, p. 353 und p. 385.

Gummiharze, bei welcher es sich ja in der Regel um Gemenge von äth. Oelen, verschiedene Harzsubstanzen und häufig noch Schleim, Zucker etc. handelt, hat Hirschsohn auf meine Veranlassung zum Gegenstand seiner Studien gemacht¹⁾. Von Resultaten dieser Arbeit will ich hier folgende recapituliren:

1) Um die Menge des in einem Harze oder Gummiharze vorhandenen äth. Oeles zu ermitteln, kann Petroläther als Lösungsmittel verwendet werden (§§ 9, 22, 23 und 138). Es wird aber stets, wie schon an anderer Stelle bemerkt ist, ein Theil der Harzsubstanz mit in Lösung gehen und es muss deshalb, nachdem bei gewöhnlicher Temperatur constantes Gewicht des Verdunstungsrückstandes eingetreten ist, dieser auch noch nach dem Erhitzen auf 110—120° gewogen werden, um aus der Gewichts-differenz der beiden Wägungen die eigentliche Oelmenge zu berechnen. Die Menge der in Petroläther übergehenden Harze²⁾, über welche das Gewicht des bei 120° erhitzten Rückstandes einen Ausweis giebt, kann mitunter bei der Werthbestimmung verschiedener Sorten einer Harzdrogue, häufig auch zur Nachweisung von Verfälschungen benutzt werden (Copal ist um so besser, je weniger nichtflüchtige Bestandtheile desselben in Petroläther übergehen). Die durch Petroläther extrahirten Massen (Oel und Harz) können nicht selten zu Farbenreactionen dienen, die mit den in § 142 erwähnten Reagentien ausgeführt werden.

2) Nach Extraction mit Petroläther wird der unlösliche Rückstand mit Aether behandelt und auch die Menge der in Aether löslichen Substanz bestimmt. Es ist dabei zu berücksichtigen, ob alle harzigen Substanzen, soweit sie in Petroläther unlöslich waren, durch Aether aufgenommen werden, oder ob auch noch ein Antheil derselben für eine spätere Behandlung mit Alkohol bleibt. Bei Gummiharzen wird natürlich immer ein in Aether unlöslicher Rest bleiben, in welchem Zucker, Schleim, Salze etc. vorliegen. Auch mit den Aetherauszügen kann man ferner die ersterwähnten Farbenreactionen anzustellen versuchen, desgl. prüfen, ob sie sich mit Alkohol klar mischen oder mit demselben Niederschläge geben.

3) Eine Bestimmung der in Alkohol löslichen Substanzen nebst qual. Untersuchung dieses Auszuges — sowohl des aus dem in Aether unlöslichen Antheile der Drogue, wie des aus einer neuen Probe der Drogue bereiteten — kann gleichfalls von Werth sein. Handelt es sich um Gummiharze, so wird Alkohol aus dem in

¹⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1875 (a. a. O.), Jg. 1877 p. 1, p. 33, p. 65 u. 97, Beitr. z. Chem. der wichtigeren Harze, Gummiharze und Balsame. Diss. Dorpat. 1877. Arch. f. Pharm. 3 R. B. 7 p. 481, B. 8 p. 54, p. 152, p. 247, p. 312 u. p. 434 (1877), ib. B. 10 (1878) p. 288 u. p. 514, Pharm. Journ. and Trans. Vol. 10 p. 561 und p. 606 (1880).

²⁾ Man mengt zunächst die Drogue mit Glaspulver, zerreibt so fein wie möglich und extrahirt dann mit dem Petroläther.

Aether unlöslichen Theile namentlich Zucker in Lösung bringen (§§ 70, 83 ff. und 200 ff.). Hat man einen Theil des Harzes direct mit Alkohol ausgezogen, so prüfe man diesen darauf, ob er auf Zusatz von Aetzammoniak, oder von alkoholischer Bleiacetat-lösung oder Aether getrübt werde.

4) Bei Gummiharzen würde nach der Alkoholbehandlung Wasser namentlich den Schleim (§§ 73 ff. und 193 ff.) und einzelne Salze in Lösung bringen und der Wasserauszug zur Untersuchung dieser Gelegenheit bieten. Man achte auch auf in Wasser aufquellenden Schleim (§§ 103 und 193 ff.).

5) Wichtig kann auch eine Untersuchung des ganzen Harzes mit Chloroform und Aether werden. Ob sich dasselbe völlig oder nur theilweise in diesen Flüssigkeiten löst. Ebenso ist das Verhalten gegen eine kaltgesättigte wässrige Lösung von Natriumcarbonat zu prüfen. Ob dieselbe Harzbestandtheile löst oder nicht, ob sie durch diese gefärbt wird, ob sie Zimmtsäure aufgenommen hat, die durch Kaliumpermanganat (§ 26) erkannt wird etc.

6) Zur qualitativen Unterscheidung der wichtigeren Harze, Gummiharze und Balsame hat Hirschsohn folgenden Gang der Untersuchung aufgestellt:

× Chloroform löst vollkommen.

×× Aether löst vollkommen.

Die ätherische Lösung wird nach Zusatz von Alkohol trübe.

I. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Trübung, welche beim Kochen verschwindet. Chloralreagens färbt den Balsam zuerst gelblich, welche Färbung allmählig in rothviolett übergeht.

Canadabalsam.

II. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Trübung.

A. Die Drogue ist flüssig und giebt mit einem gleichen Volumen Petroleumäther eine klare Mischung. Jodlösung wird sofort entfärbt unter Abscheidung von braunen Flocken.

a) Bromlösung färbt die Chloroformlösung gelblich, dann violett und blau.

Copaivabalsam von Maranhau.

b) Bromlösung giebt keine Färbung.

Copaivabalsam von Para.

c) Bromlösung färbt grünlich gelb.

Copaivabalsam.

B. Die Drogue ist fest und löst sich nur zum Theil in Petroleumäther. Jodlösung färbt roth violett. Natroncarbonatlösung löst die Drogue nicht.

Mastix (gewöhnliche Handelssorte).

××× Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.

I. Alkohol löst vollkommen.

A. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau.

- a) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag. Schwefelsäure löst die Droge mit kirschrother Farbe. Bromlösung färbt blau.

Guajacharz.

- b) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe. Bromlösung färbt gelb.

Caranna¹⁾.

(vielleicht Bourbon-Tacamahac von *Calophyllum Tacamahac*).

B. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung bräunlich oder grünlich.

- a) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.

aa) Natroncarbonatlösung löst zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur.

- 1) Chloralreagens färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelblich, in blaugerändertes Rothviolett übergehend.
- 2) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

Venet. Terpent. in.

Olibanum silvestre etc.

- 2) Ammoniakflüssigkeit giebt eine blaue Mischung.

Colophonium.

- 1) Chloralreagens färbt allmählig grün in blaugerändertes Rothviolett übergehend.
- 2) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

Terebinth. commun.

- 2) Ammoniakflüssigkeit giebt eine klare Mischung.

Resina alba. Galipot etc.

- bb) Natroncarbonatlösung löst nicht oder nur sehr geringe Mengen.

- 1) Petroleumätherauszug farblos. Chloralreagens färbt nicht oder sehr schwach grünlich.

Mastix von Bombay.

¹⁾ Siehe Arch. d. Pharm. B. 11 p. 248 (1878).

- 1) Petroleumätherauszug gefärbt und zwar:
- 2) dunkelbraun. Chloralreagens löst den Rückstand mit brauner Farbe.

Maniharz.

- 2) gelblich oder grünlich. Chloralreagens färbt allmählich missfarben blauviolett.

Caranna.

- 2) gelblich. Chloralreagens färbt prachtvoll violett, ebenso Bromlösung.

Caranna¹⁾.

- b) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst.

aa) Bromlösung färbt roth.

Peruvianisches Guajacharz.

bb) Bromlösung färbt nicht.

Mastix von Alexandria.

- c) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Ammoniak giebt eine trübe Mischung.

Drachenblut (v. Calamus?).

II. Alkohol löst unvollkommen.

- A. Bleiacetat giebt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht löst. Chloralreagens färbt allmählich indigoblau.

Harz von Eupatorium meliodorum²⁾.

- B. Bleiacetat giebt eine Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet. Die Droge ist flüssig.

a) Bromlösung färbt erst gelblich, rasch in Violett und Blau übergehend.

aa) Die Petroleumäthermischung, mit dem 3fachen Volumen Petroleumäther versetzt, wird trübe.

Brasil. Copaivabalsam.

bb) Die Petroleumätherlösung giebt mit mehr Petroleumäther eine klare Mischung.

Copaivabalsam von den Antillen.

b) Bromlösung wird entfärbt.

Brasil. Copaivabalsam.

- C. Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Die Droge ist fest und deutlich krystallinisch. Natroncarbonat löst auch beim Kochen nicht.

¹⁾ Archiv f. Pharm. 1877 B. 211 p. 298.

²⁾ Archiv f. Pharm. 1877 B. 211 p. 316.

- a) Bromlösung färbt allmählig grün.
 aa) Salzsäure-Alkohol färbt violett oder blau.

Elemi (Neu-Guineaharz?).

- bb) Salzsäure-Alkohol färbt braun.

Elemi (als Kikekunemalo bezeichnet).

- b) Bromlösung färbt violett.

Elemi (als Caranna von Venezuela bezeichnet).

- c) Bromlösung färbt nicht.

Elemi von *Amyris elemifera* Royal.

×× Aether löst unvollkommen.

××× Alkohol löst vollkommen.

- I. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges kirschroth. Die Droge enthält keine Zimmtsäure.

Benzoë von Siam.

- II. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges nicht oder schwach hellbraun. Enthält Zimmtsäure.

Benzoë von Sumatra.

- III. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelbbraun in Rothviolett übergehend.

Schwarzer Perubalsam.

××× Alkohol löst unvollkommen.

- I. Eisenchlorid giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich weder beim Kochen noch in Aether löst. Aether-Alkohol löst vollkommen.

Brasil. Copal.

- II. Eisenchlorid giebt entweder keine oder eine geringe Trübung, die beim Kochen verschwindet.

- A. die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine trübe Mischung.

- a) Salzsäure-Alkohol färbt sich bräunlich.

- aa) Jodlösung, dem Petroleumätherauszuge zugefügt, wird braun unter Abscheidung von Flocken.

- 1) Chloralreagens färbt allmählig dunkelgrün.

Dammara viridis.

- 1) Chloralreagens färbt sehr schwach grünlich.

Dammara indica.

- bb) Jodlösung wird roth oder nicht verändert, Chloralreagens schwach grünlich.

Dammara marmorata.

- b) Salzsäure-Alkohol färbt sich ziegelroth. Chloralreagens färbt kirschroth in Violett.

Weisser Perubalsam.

B. Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung:

- a) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung. Bromlösung färbt blau.

Harz von *Ceradia furcata*.

- b) Ammoniakflüssigkeit giebt eine trübe Mischung. Bromlösung färbt grünlich.

Mekkabalsam.

× Chloroform löst unvollkommen oder nicht.

×× Aether löst vollkommen.

××× Die ätherische Lösung ist roth gefärbt. Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung.

Drachenblut von *Pterocarpus Draco*.

××× Die ätherische Lösung ist gelblich oder farblos.

I. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat keinen Niederschlag. Salzsäure-Alkohol färbt sich hellrosa.

Harz von *Podocarpus cupressinus* var. *imbricat*.

II. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst. Salzsäure-Alkohol färbt braun.

Sandarak.

×× Aether löst unvollkommen.

××× Eisenchlorid giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich weder beim Erwärmen, noch in Aether löst.

A. Natroncarbonatlösung giebt mit der Drogue einen carminroth oder violett gefärbten Auszug.

Gummilack von *Sonora*.

B. Der Natroncarbonatauszug ist entweder farblos oder gelblich gefärbt.

a) Aether-Alkohol löst vollkommen.

aa) Die ätherische Lösung, mit dem 3—4 fachen Volumen Alkohol versetzt, wird trübe.

1) Bromlösung färbt allmählig grün.

Brasilianischer Copal vom Amazonenstrom.

1) Bromlösung färbt bräunlich.

Copal von Loango.

bb) Die ätherische Lösung bleibt auch nach Zusatz von 3—4 Vol. Alkohol klar.

- 1) Eine Mischung aus 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Ammoniakflüssigkeit löst das Harz vollkommen zu einer klaren Lösung.
- 2) Wässrige Ammoniakflüssigkeit löst, namentlich beim Erwärmen, das Harz vollkommen zu einer klaren Lösung.

Harter Manilla-Copal.

- 2) Ammoniakflüssigkeit löst zum Theil oder das Harz quillt auf.
- 3) Ammoniakflüssigkeit löst bis auf einen weissen pulverförmigen Rückstand.

Copal (No. 52. 70 Arch. d. Pharm. B. 210 S. 494 u. 496, 1877).

- 3) Ammoniakflüssigkeit macht das Harz aufquellen und giebt eine gallertartige Mischung.

Weisser afrikanischer Kugelcopal von Angola.

- 1) Die Mischung aus Alkohol und Ammoniak löst unvollkommen.
- 2) Ammoniakflüssigkeit löst das Harz entweder bis auf einen weissen pulverförmigen Rückstand oder giebt eine milchig trübe Lösung.
- 3) Bromlösung fällt Harz in Klumpen.

Kowrie-Copal.

- 3) Bromlösung fällt allmählig grün.

Akra-Copal.

- 3) Bromlösung färbt bräunlich oder entfärbt sich.

Weicher Manilla-Copal.

- 2) Ammoniakflüssigkeit macht das Harz aufquellen und bildet eine durchscheinende gallertartige Mischung.

Copal (No. 68, 69, 85, 86 wie oben).

b) Aether-Alkohol löst unvollkommen.

- aa) Die ätherische Lösung giebt mit dem 3- bis 4fachen Vol. Alkohol eine trübe Mischung.

Gaboön-Copal.

- bb) Die ätherische Lösung bleibt auch nach Zusatz von 3—4 Vol. Alkohol klar.

- 1) Die Alkohol-Ammoniakmischung löst zum grössten Theil zu einer weissen milchartigen Flüssigkeit. Bromlösung färbt rothbraun.

Kiesel-Copal.

- 1) Alkohol-Ammoniak giebt dem Harze eine durchscheinende Gallerte.

- 2) Bromlösung färbt allmähig roth.
Sierra Leona- oder Glas-Copal.
- 2) Bromlösung färbt gelblich oder grünlich braun.
Benin-Copal.
Rother Angola-Copal.
Zanzibar-Copal.
Mozambique-Copal.
Benguela-Copal.
Madagascar-Copal.

××× Eisenchlorid giebt keinen Niederschlag.

A) Die alkoholische Lösung giebt mit Ammoniakflüssigkeit eine klare Mischung.

a) Die ätherische Lösung, mit Alkohol versetzt, wird trübe. Bromlösung färbt blau.

Harz von *Euryops multifidus* Decandolle.

b) Die ätherische Lösung wird mit Alkohol klar.

aa) Alkohol löst vollkommen. Eisenchlorid färbt dunkelbraun-schwarz. Ammoniakflüssigkeit giebt eine klare Mischung.

1) Die Lösung in Alkohol ist roth gefärbt. Die Schwefelsäurelösung giebt mit Alkohol eine klare kirschroth gefärbte Mischung und die Drogue enthält Zimmtsäure.*

2) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Der Chloroformauszug ist farblos.

Harz von *Xanthorrhoea quadrangularis*.

2) Bleiacetat giebt eine Trübung, die beim Erwärmen nicht verschwindet. Chloroformauszug ist roth gefärbt.

Harz von *Xanthorrhoea arborea*.

1) Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. Die Lösung in Schwefelsäure giebt mit Alkohol eine klare grün gefärbte Mischung. Keine Zimmtsäure.

Gelbes Xanthorrhoeaharz.

bb) Alkohol löst unvollkommen. Eisenchlorid färbt grünlich oder schwarz.

1) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Natroncarbonatauszug ist goldgelb gefärbt.

Gummigutt.

1) Bleiacetat giebt einen violett gefärbten Niederschlag. Die Natroncarbonatlösung ist violett gefärbt.

Gummilack.

B. Die alkoholische Lösung giebt mit Ammoniakflüssigkeit eine trübe Mischung.

- a) Die Drogue enthält Zimmtsäure.
 aa) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Chloralreagens färbt sehr schwach grünlich.

Liquidambarbalsam.

- bb) Bleiacetat giebt eine Trübung, die beim Erwärmen verschwindet. Chloralreagens färbt bläulich in blaugerändertes Violett übergehend.

Balsam von Liquidambar styraciflua.

- cc) Bleiacetat giebt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht löst.

1) Die Drogue ist flüssig.

2) Eisenchlorid färbt dunkler, Chloralreagens hellviolett.

Flüssiger Tolubalsam.

2) Eisenchlorid färbt grün, Chloralreagens sehr schwach grünlich.

Flüssiger Storax (mit Sandelhol verfälscht).

1) Die Drogue ist fest.

2) Die ätherische Lösung wird durch Alkohol getrübt.

3) Chloroformauszug goldgelb mit grüner Fluorescenz. Bromlösung färbt roth.

Storax calamitus.

3) Chloroformauszug gelb oder gelbbraun ohne Fluorescenz.

4) Eisenchlorid färbt grün.

Storax calamitus.

4) Eisenchlorid färbt bräunlich.

Storax calamitus (andere Sorte).

2) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.

3) Eisenchlorid färbt grün.

Storax calamitus (andere Sorte).

3) Eisenchlorid färbt bräunlich.

4) Bleiacetat giebt einen rothen Niederschlag.

5) Der Chloroformauszug ist roth gefärbt.

Storax calamitus antiq.

5) Der Chloroformauszug ist gelb oder gelbbraun.

Storax calamitus (andere Sorte).

4) Bleiacetat giebt einen gelblichen Niederschlag.

Storax calamitus (andere Sorte).

- b) Die Drogue enthält keine Zimmtsäure.

- aa) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine trübe Mischung. Chloralreagens färbt allmählig grünlich gelb.

Harz von *Euphorbia Tiracalli*.

- bb) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.

- 1) Die Drogue enthält Schwefel.
- 2) Giebt bei der trockenen Destillation Umbelliferon.
- 3) Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.) färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelbroth. Chloralreagens grün.

Persisches Sagapen.

- 3) Salzsäure färbt blauviolett, Chloralreagens rosenroth in Himbeerroth und Violet.

Levantisches Sagapen.

- 3) Salzsäure färbt nicht. Die Lösung der Drogue ist gelbbraun gefärbt und besitzt eine blaue Fluorescenz. Salpetersäure (1,179) färbt das Gummiharz stellenweise malachitgrün.

Asa foetida (gewöhnliche).

- 2) Giebt bei der trockenen Destillation kein Umbelliferon.
- 3) Natroncarbonatlösung färbt sich in Berührung mit der Drogue hellbraun und wird der Auszug durch Essigsäure nicht verändert. Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Salpetersäure färbt nicht.

Asa foetida von *Ferula alliacea*.

- 3) Natroncarbonatlösung giebt eine nicht filtrirbare Emulsion.
- 4) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag, Jodlösung wird nicht verändert. Chloralreagens färbt grün.

Indisches Bdellium.

- 4) Bleiacetat giebt entweder sogleich oder nach einigen Minuten Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst. Jodlösung wird verändert. Chloralreagens rosa.

Afrikanisches Bdellium.

- 1) Die Drogue enthält keinen Schwefel.
- 2) Alkohol löst vollkommen.
- 3) Bleiacetat giebt einen Niederschlag. Die gelbbraune Lösung in Schwefelsäure giebt mit Alkohol eine klare violettgefärbte Mischung.

Orenburgerharz.

- 3) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Die braune

Schwefelsäurelösung giebt mit Alkohol eine braune trübe Mischung.

Rakasirbalsam.

- 2) Alkohol löst unvollkommen.
- 3) Aether-Alkohol löst vollkommen. Chloralreagens färbt allmähig dunkelgrün. Petroleumäther löst bis auf einige Flocken (Krystalle).

Gurjunbalsam.

- 3) Aether-Alkohol löst unvollkommen.
- 4) Giebt bei der trockenen Destillation Umbelliferon.
- 5) Der Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges wird sowohl von Salzsäure als auch von Chloralreagens gefärbt.
- 6) Salzsäure färbt gelbroth. Chloralreagens grün.

Persisches Galbanum ¹⁾.

- 6) Salzsäure färbt rothviolett, Chloralreagens fast missfarbig grün mit rosa Rändern.

Levant. Galbanum (wie es jetzt im Handel).

- 6) Salzsäure färbt blaviolett. Chloralreagens carminroth.

Levant. Galbanum (ältere Handelssorte).

- 5) Salzsäure färbt nicht. Chloralreagens hellbraun.

Afrikanisches Ammoniak.

- 4) Giebt bei der trockenen Destillation kein Umbelliferon.
- 5) Chlorkalklösung färbt das Gummiharz orangegeb.

Persisches Ammoniak.

- 5) Chlorkalklösung färbt nicht.
- 6) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag.
- 7) Jodlösung wird verändert.
- 8) Der Natroncarbonatauszug ist farblos und wird durch Essigsäure (beim Uebersättigen) nicht getrübt. Chloralreagens färbt graubraun.

Olibanum.

- 8) Natroncarbonatauszug gelbbraun gefärbt und wird beim Uebersättigen mit Essigsäure entweder trübe oder nicht. Chloralreagens färbt missfarbig braunviolett.

Ladanum.

¹⁾ Siehe Vergleichende Untersuchungen etc. in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1875 p. 225 und Etude comparative du Galbanum et de la gomme Ammonique etc. Paris 1876.

- 7) Jodlösung wird nicht verändert. Chloralreagens färbt nicht.

Indische Myrrha.

- 6) Bleiacetat giebt einen Niederschlag.
7) Bromlösung färbt rothviolett. Chloralreagens prachtvoll violett.

Gewöhnliche Myrrha.

- 7) Bromlösung färbt nicht oder bräunlich.
8) Eisenchlorid färbt dunkelgrün. Chloralreagens keine Veränderung. Der Petroleumätherauszug hinterlässt beim Verdunsten eine ölige Substanz.

Opopanax.

- 8) Eisenchlorid färbt bräunlich.
9) Der Natroncarbonatauszug, welcher schön gelb gefärbt ist, wird beim Uebersättigen mit Essigsäure nicht verändert. Chloralreagens färbt schwach grünlich gelb. Petroleumätherauszug hinterlässt beim Verdunsten Krystalle.

Euphorbium.

- 9) Essigsäure fällt beim Uebersättigen des gelbbraunen Natroncarbonatauszuges Harz in Flocken. Chloralreagens färbt rothviolett mit blauem Rande.

Ladanum (andere Sorte).

- 7) Bleiacetat giebt eine sehr geringe Trübung, welche beim Erwärmen nicht verschwindet. Natroncarbonatlösung giebt eine milchartige Mischung, die sich nicht filtriren lässt.

Archipin.

§ 147. Ist es möglich, aus Alkalilösungen, wie sie in § 44 erwähnt wurden, ohne Säurezusatz mittelst Aether Substanzen auszuschütteln, so versuche man, ob diese sich nicht auch in wässriger Lösung von Alkalicarbonat aufnehmen und aus demselben wieder durch Aether isoliren lassen. Beim Päoniofluorescin war das der Fall ¹⁾ und man konnte hier die Beobachtung machen, dass dasselbe viel reiner mit Hülfe des Carbonates wie des Hydrates erlangt wurde. Letzteres bewirkte eine theilweise Zersetzung des Päoniofluorescins, ersteres nicht. Es wäre wohl zu untersuchen, ob nicht auch in der Samenschale anderer Pflanzen ein dem Päoniofluorescin verwandter oder identischer, in Aetherlösung stark fluorescirender Körper vorkommt.

Päoniofluorescin ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter

¹⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 9 p. 432 (1879).

in warmem Wasser löslich, in Chloroform und Benzin schwer, in Petroläther nicht löslich. In Lösung mit warmem Wasser (50°) wird es durch Leim gefällt, nicht aber durch neutr. Blei- und Kupferacetat. Beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure färbt es sich intensiv grün, und beim Schütteln mit Aether nimmt dieser das grüne Product auf. Letzteres wird in Berührung mit Natriumacetat rothviolett. In sehr verdünntem Kalkwasser, äusserst schwacher Ammoniakflüssigkeit, selbst kalkhaltigem Brunnenwasser wird Päoniofluorescin an der Luft allmählig schön roth.

§ 148. Wenn man die in Aether löslichen Massen (§§ 36 und 46) mit alkalischen Flüssigkeiten behandelt, so achte man darauf, ob nicht bei Berührung mit dem Alkali Farbenwandlungen, namentlich ob nicht rothe Färbungen eintreten. Ist dies der Fall, so hat man Ursache, auf einige Anthrachinonabkömmlinge, wie Chrysophansäure, Emodin, Frangulinsäure, Alizarin, Purpurin etc. Rücksicht zu nehmen. Auch sie werden sich durch Wasser, welchem geringe Mengen von Alkali oder Ammoniak zugesetzt worden, aufnehmen und werden sich, da sie schwerlöslich in reinem und säurehaltigem Wasser sind, aus den so erhaltenen, sehr intensiv, in der Regel roth gefärbten Lösungen durch zugesetzte Salzsäure wieder niederschlagen lassen. Häufig werden übrigens diese Körper in frischen oder mit Sorgfalt getrockneten Pflanzentheilen nicht fertig gebildet, sondern in Form von Glycosiden vorkommen¹⁾, welche letztere (Chrysophan, Frangulin, Ruberythrin etc.) auch in Wasser löslich sind.

Zur Charakteristik der obenerwähnten Anthrachinonderivate will ich hier folgendes angeben:

Chrysophansäure, wie man dieselbe aus Rhabarber, Senesblättern²⁾ etc. erhält, ist, wie gesagt, in Wasser fast unlöslich, durch Aether lässt sie sich, wenn man durch stärkere Säuren ihre Salzlösungen zersetzt hat, ausschütteln. Alkohol und Essigsäure nehmen um so mehr davon auf, je concentrirter sie sind (1 CC. Weingeist von 86% Tr. löst 0,00017 g bei 20°, 1 CC. Eisessig 0,00046 g).

In Petroläther ist die Chrysophansäure sehr schwerlöslich, in Benzin und Chloroform löst sie sich namentlich beim Erwärmen auf. Die Chrysophansäure lässt sich sublimiren und tritt dann in rhombischen flachsäulenförmigen Krystallen auf, welche gelb und

¹⁾ Vergl. meinen Aufsatz über Rhabarberanalysen in der Pharm. Ztschr. f. Russland, Jg. 1878 p. 65 und 97 und die Fortsetzung dieser Arbeit von Greenish im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 9 p. 933 (1879).

²⁾ Vergl. Keussler, Unters. d. chrysophansäureart. Sbst. der Senesblätter und der Frangulinsäure. Diss. Dorpat 1879 und Pharm. Ztschr. f. Russl., Jg. 1878 p. 257, p. 289, p. 321 u. p. 353. Siehe ferner Kubly, „Ueber das wirks. Princip und einige andere Best. d. Senesblätter“. Diss. Dorpat 1865 u. Pharm. Ztschr. f. Russl., Jg. 1866 p. 429 u. p. 465.

stark dichroistisch sind und bei 162° schmelzen. In alkalihaltigem Wasser oder Weingeist wird sie leicht aufgenommen zu prachtvoll roth gefärbten Solutionen, über deren Spektrum in der eben citirten Dissertation Keusslers und weiter unten nachzulesen ist. Diese Rothfärbung mit Alkali lässt sich auch zum mikrochemischen Nachweis der Chrysophansäure und verwandter Substanzen in Pflanzentheilen verwenden.

Emodin kommt in den meisten Eigenschaften mit der Chrysophansäure überein, unterscheidet sich aber durch Unlöslichkeit in Benzin, leichtere Löslichkeit in Aether und Alkohol. Es schmilzt bei 245—250° und krystallisirt aus Eisessig in nadelförmigen Krystallen.

Ueber die mit Chrysophansäure und Emodin aus der Rhabarber darstellbaren Substanzen Erythroretin und Phäoretin bemerke ich, dass beide in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich sein sollen. Mit Alkalien färbt sich ersteres purpurroth, letzteres rothbraun¹⁾.

Das Chrysarobin des Goapulvers²⁾ ist in kochendem Benzol löslich; es löst sich in conc. Schwefelsäure gelb (Chrysophansäure roth), nicht in verdünnter Kalilauge, wohl aber in concentrirter zu gelber, grünfluorescirender Lösung, die erst bei längerem Schütteln mit Luft roth wird und aus der man dann durch Säuren Chrysophansäure fällen kann.

Frangulinsäure bildet ein orange, aus kleinen nadelförmigen (hexagonalen?) Krystallen bestehendes Pulver ohne Dichroismus. Sie schmilzt bei 255°; 1 CC. Eisessig löst von ihr bei 18° 0,00235 g, 1 CC. Weingeist von 96% bei derselben Temperatur 0,018 g auf. Ihre Lösungen in wässrigen und alkoholischen Alkalilagen sind gleichfalls schön roth gefärbt, erweisen sich aber bei spektroskopischer Untersuchung etwas abweichend von denen der Chrysophansäure. Kreussler fand in mit Kali bereiteten Wasserlösungen unter den in § 20 angegebenen Bedingungen:

| | Abschwächung zwischen | Ungeschwächtes Licht zwischen | Abschwächung zwischen | Keine Farben bemerkt zwischen |
|-----------------|--------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------------|
| Chrysophansäure | 0—13° | 13—34° | 34 u. 48° | 48° u. dem Ende |
| Frangulasäure | 0—18° | 18—38° | von 38° an allmähige Abschwächung bis zu völliger Dunkelheit | |

vergleiche Taf. 1, 1 und 2³⁾.

¹⁾ Vergl. übrigens Kubly in der Pharm. Ztschr. f. Russl., Jg. 6 p. 603 (1867).

²⁾ Vergl. Liebermann und Seidler in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1603 (1878).

³⁾ Ueber Frangulin und Frangulinsäure siehe auch Faust im Arch. f. Pharm. B. 187 p. 8 (1869).

Alizarin bildet orangerothe Prismen, welche gleichfalls fast unlöslich in kaltem Wasser sind, aber in Alkohol, Aether, Benzin und alkalihaltigem Wasser löslich sind. Sie schmelzen bei 215° und lassen sich unzersetzt sublimiren. Die alkalischen Lösungen des Alizarin sind violett und geben mit Calcium-, Baryum- und Bleisalzen purpurrothe Niederschläge. Ueber das Spektrum der mit verdünnter alkoholischer Kalilauge bereiteten Alizarinlösungen sagt Vogel ¹⁾, dass es zwei Absorptionsstreifen zeigt, deren einer gerade durch die Linie d halbirt wird, während der andere etwas vor D beginnt und sich noch eine etwas grössere Strecke über D hinaus verfolgen lässt. Vergl. Taf. 1, 3. Giebt man zu alkoholischer Lösung von Alizarin Ammoniak, so zeigt das Spektrum dieser Mischung zwischen D und F' nur einen verwaschenen Absorptionsstreifen in Grün (vergl. Taf. 1, 4).

Purpurin würde unter letzteren Verhältnissen zwei verwaschene Streifen rechts und links von E (Taf. 1, 5) geben, während es in Alkoholösung mit Kali eine starke Absorption des Dunkelblau, zwei höchst intensive Streifen zwischen F' und E und E und D und einen schwachen auf d (Taf. 1, 6) zeigt. Die Unterschiede zwischen dem Alizarin- und Purpurinspektrum sind so gross, dass man mit Leichtigkeit beim Alizarin eine Beimengung von 1% Purpurin erkennen kann. Will man umgekehrt im Purpurin kleine Mengen von Alizarin auffinden, so geht das nicht direct. Man kann aber hier nach Schunck und Römer ²⁾ das ungleiche Verhalten der alkalischen Lösungen beider Substanzen gegen Luftsaauerstoff zur Nachweisung des Alizarins verwenden. Man exponirt die Lösung in wässriger Natronlauge der Luft, bis sie fast farblos geworden und auch auf neuen Zusatz von Alkali das Spektrum des Purpurins nicht mehr sichtbar wird. Sodann säuert man mit Salzsäure an, schüttelt mit Aether aus und isolirt so das unzersetzt gebliebene Alizarin, welches nun wieder in alkoholischer Kalilauge gelöst und spektroskopisch constatirt werden kann.

Bei den Curven, welche ich auf Taf. 1 zum Verständniss der beschriebenen Spektralreactionen abbilden liess, entsprechen die Zahlenangaben denjenigen, von welchen in § 20 die Rede war. Ich füge zugleich noch einige Curven hinzu, welche das Spektrum des Chlorophylls, des Hämatoxylin und einiger anderer Farbstoffe, von denen später gesprochen werden soll, illustriren.

Purpurin schmilzt bei 253° , bildet orangerothe Nadeln, löslich in kochendem Wasser und Alkohol, leichter noch in Aether, Schwefelkohlenstoff und kochendem Benzin. Auch von wässrigen Alaunlösungen, die es schön gelbroth färbt und denen es grüne

¹⁾ Prakt. Spektralanalyse, Nördlingen., Beck 1877 und Ber. d. d. chem. Ges., Jg. 10 p. 157 (1877). Siehe auch ebendort p. 175 u. p. 550.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges., B. 10 p. 175 (1877).

Fluorescenz ertheilt, wird es aufgenommen, von verd. wässrigen Alkalilösungen wird es mit purpurrother Farbe gelöst; in alkoholischer Natronlösung ist es schwer löslich. Durch Kalk- und Barytwasser wird es gefällt.

Ich halte es für möglich, dass das Erythroscerotin oder Sclererythrin, welches Podwissotzky und ich aus dem Mutterkorn isolirt haben¹⁾, identisch oder nahe verwandt mit dem Purpurin ist.

Von dem Alizarin nimmt man an, dass es in der Krappppflanze nicht präformirt vorkomme, sondern aus der glycosidischen Ruberythrinsäure hervorgebe, welche selbst vielleicht wieder ein Zersetzungsproduct des Rubians repräsentirt. Letzteres soll in heissem Wasser und in Alkohol löslich, aus Wasserlösung durch Alaun- und Bleisalzösungen nicht fällbar sein, es ist aber wohl bisher noch nicht rein dargestellt worden. Von kochenden Alkalilösungen wird Rubian mit rother Farbe aufgenommen, wobei es sich zu Alizarin, Rubiretin, Verantin, Rubiadin und Zucker zersetzt. Auch beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es unter Bildung ähnlicher Producte zerlegt. Mit kalten verdünnten Alkalilaugen oder Barytwasser liefert es Rubiansäure.

Ruberythrinsäure ist leichtlöslich in heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether. Sie krystallisirt in seidenglänzenden gelben Säulen, wird durch Alkalien mit blutrother Farbe gelöst, durch Bleiessig aus alkoholischer Lösung als zinnoberrothes Pulver gefällt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren giebt sie Zucker und Alizarin als Spaltungsproduct. Mit der Ruberythrinsäure ist nach Stenhouse das Morindin, mit dem Alizarin das Morindon identisch (wird von Stein bezweifelt), mit dem Purpurin das Munjistin.

In Bezug auf die erwähnten Krappbestandtheile und einige andere dieselben begleitenden oder aus ihnen hervorgehenden Stoffe verweise ich namentlich auf die Arbeiten Schunck's, Rochleder's, Stenhouse's u. A., über welche in Gmelin's Handb. der org. Chemie nachzulesen ist.

Ueber Rhamnin, Xanthorhamnin, Chrysorhamnin und verwandte Stoffe siehe Fleury und Biswanger²⁾, Ortlieb, Liebermann und Hörmann³⁾.

Einige Uebereinstimmung mit den Anthrachinonabkömmlingen scheint auch das Rhinacanthin zu besitzen, welches Liborius

¹⁾ Arch. f. exper. Patholog. und Pharmakologie, B. 6 p. 154 (1876), Sitzber. d. Dorpater Naturf. Ges., Jg. 1877 p. 392.

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 27 p. 666. Repert. f. Pharm. B. 104 p. 54.

³⁾ Bull. de la Soc. de Mulhous. T. 30 p. 16 u. Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1618 (1878). Siehe weiter Lefort und Stein im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1867 p. 145 und Jg. 1868 p. 127. Jg. 1869 p. 123.

in der *Rhinacanthus communis* auffand ¹⁾, in der es in gewissen milchsaffführenden Intercellularräumen der Rinde vorkommt. Dasselbe ist in Aether, Weingeist und alkalihaltigem Wasser löslich, unlöslich in reinem und säurehaltigem Wasser. Alkalische Substanzen färben es tiefroth, Säuren entfärben oder machen grünlich.

Unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich mit schön rother Farbe in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Fetten und äth. Oelen ist das Alkannin, dessen Spektrum durch Taf. 1, 11 veranschaulicht wird. Es krystallisirt nicht, löst sich in conc. Schwefelsäure violett, in Alkalilaugen blau, in alkoholischer Ammoniakflüssigkeit grün.

Auch das Bixin ²⁾ zeigt ein ähnliches Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Aether. Es löst sich auch in wässrigen Alkalilaugen (die Alkaliverbindung ist aber in Alkohol schwerlöslich) und wird durch conc. Schwefelsäure blau gefärbt.

Curcumin ³⁾ ist gleichfalls in Wasser unlöslich, wird aber auch von Aether und Alkohol (gelb), von Alkalilaugen (braun) aufgenommen. Mit Borsäure färbt es sich roth und das hier entstehende Product wird mit Alkalilauge dunkelblau gefärbt. Ueber das Spektrum des Curcumins giebt Taf. 1, 12 Auskunft.

Ueber Cambogiasäure, welche von conc. Schwefelsäure roth gelöst wird, siehe Jonston ⁴⁾ und Büchner ⁵⁾.

Ueber Grönhartin oder Taigusäure vergl. Stein und Arnaudson ⁶⁾.

Auch die Pipitzahöinsäure dürfte hierher gehören ⁷⁾.

§ 149. Will man sich bei den eben bezeichneten oder sonstigen mit den Harzen abgedehnten Substanzen, desgl. bei Harzen selbst davon überzeugen, ob sie als Anthracenabkömmlinge gelten können, so erwärmt man sie trocken mit Zinkstaub ⁸⁾ in Glasröhren, wie sie bei der Elementaranalyse benutzt werden (vorn reiner Zinkstaub, hinten Gemenge von Zinkstaub mit zu untersuchender Substanz). Die Zersetzungsproducte werden in einer kaltgehaltenen Vorlage aufgefangen. Es sind als erstere besonders zu beachten das Anthracen und Methylantracen, welche beide als krystallinische Sublimate resultiren. Ersteres, welches bei 213° schmilzt, fluorescirt in Blau, es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff

¹⁾ Sitz. Ber. d. Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1879 p. 277.

²⁾ Vergl. Stein im Chem. Ctrbl. Jg. 1867 p. 939.

³⁾ Siehe Suida und Daube im Journ. f. prakt. Chem. B. 103 p. 474 (1868) und N. F. B. 2 p. 86 (1870).

⁴⁾ Phil. Mag. Jg. 1839 p. 281.

⁵⁾ Annal. d. Chem. und Pharm. B. 45 p. 72 (1843).

⁶⁾ Journ. f. pr. Chem. B. 99 p. 1 (1866) u. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1866 p. 165.

⁷⁾ Vergl. Weld in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 95 p. 188 (1855).

⁸⁾ Vergl. Liebermann und Graebe in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 2 p. 49 und 104 (1868).

leichter löslich, giebt in Benzinlösung mit Pikrinsäure eine in rothen Krystallen sich ausscheidende Combination; durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird es in Anthrachinon umgewandelt. Anthracen würde, wo es allein auftritt, auf ein directes Anthracenderivat aufmerksam machen. Methylantracen allein oder in Gemenge mit gew. Anthracen würde die Vermuthung erwecken, dass ein Derivat eines methylirten Anthracens vorliege. Auch Methylantracen zeigt starke Fluorescenz in Blau; es schmilzt bei 200° , giebt mit Pikrinsäure eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende Combination, mit Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Eisessig Anthrachinon-carbonsäure, welche in überschüssiger Kalilauge schwerlöslich sein und bei 278° schmelzen muss. Das Methylantracen ist in Aether, Alkohol und Eisessig schwerlöslich, leichtlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

§ 150. Durch Behandlung mit Alkali lässt sich auch das Hämatoxylin erkennen, von dem aber zu bemerken ist, dass es bereits durch reines und säurehaltiges Wasser aus dem Rückstande des Aetherauszuges (§ 38) aufgenommen werden kann¹⁾. Es wird durch Alkali schön violett gefärbt, reducirt alkalische Kupferlösung, auch Silber- und Quecksilbersalze, und lässt sich nicht sublimiren.

Will man H. aus Pflanzentheilen (z. B. Blauholz) isoliren, so empfiehlt es sich zuerst mit Wasser und etwas schwefliger Säure zu extrahiren, dann aber den feingepulverten Rückstand dieses Extractes mit wasserhaltigem Aether zu behandeln. Das Spektrum siehe Taf. 1, 7 und 8.

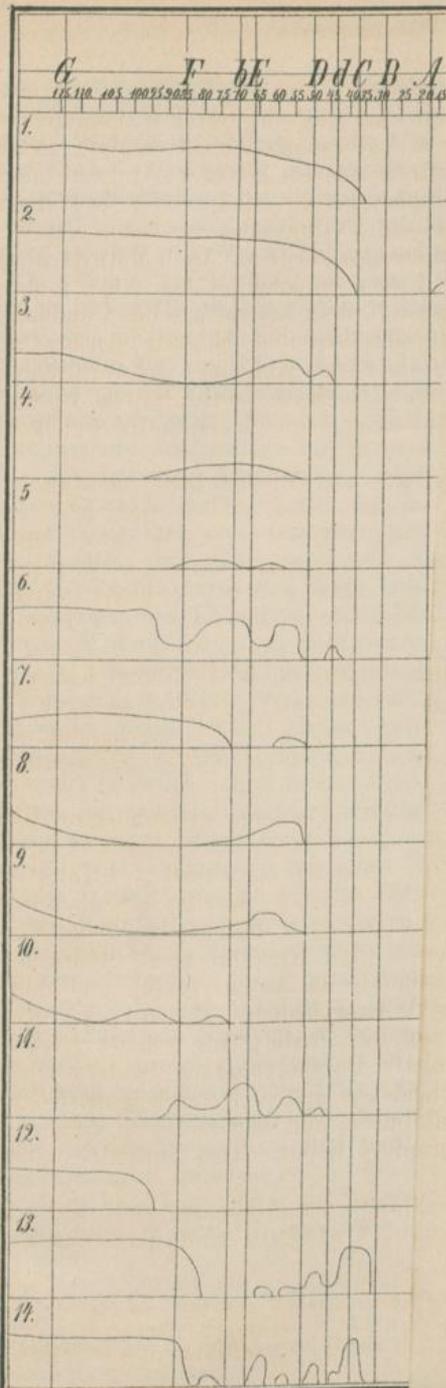
Das ihm ähnliche Brasillin, welches gleichfalls in Aether, Alkohol und Wasser löslich ist, wird durch Ammoniak und Alkalien karminroth gefärbt. Letztere Färbung schwindet bei Einwirkung von Zinkstaub in der Wärme, kehrt aber beim Stehen an der Luft wieder. Das Spektrum ist in Taf. 1, 9 dargestellt. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser wird Brasillin stark fluorescirend.

Das Santalin ist gleichfalls in Aether (gelb) und Alkohol (roth), nicht aber in reinem Wasser löslich. Es löst sich aber in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe, aus welcher Lösung es durch Chlorbaryum als violette Barytverbindung niedergeschlagen wird. Vom Alizarin unterscheidet es sich auch durch seinen Schmelzpunkt (104°), Mangel an Sublimirbarkeit und dadurch, dass es kein Anthracen als Zersetzungsproduct liefert. Das Spektrum siehe in Taf. 1, 10.

§ 151. Aus dem Rückstande des Aetherauszuges kann man nach § 38 auch Gallussäure, Catechin und Brenzcatechin

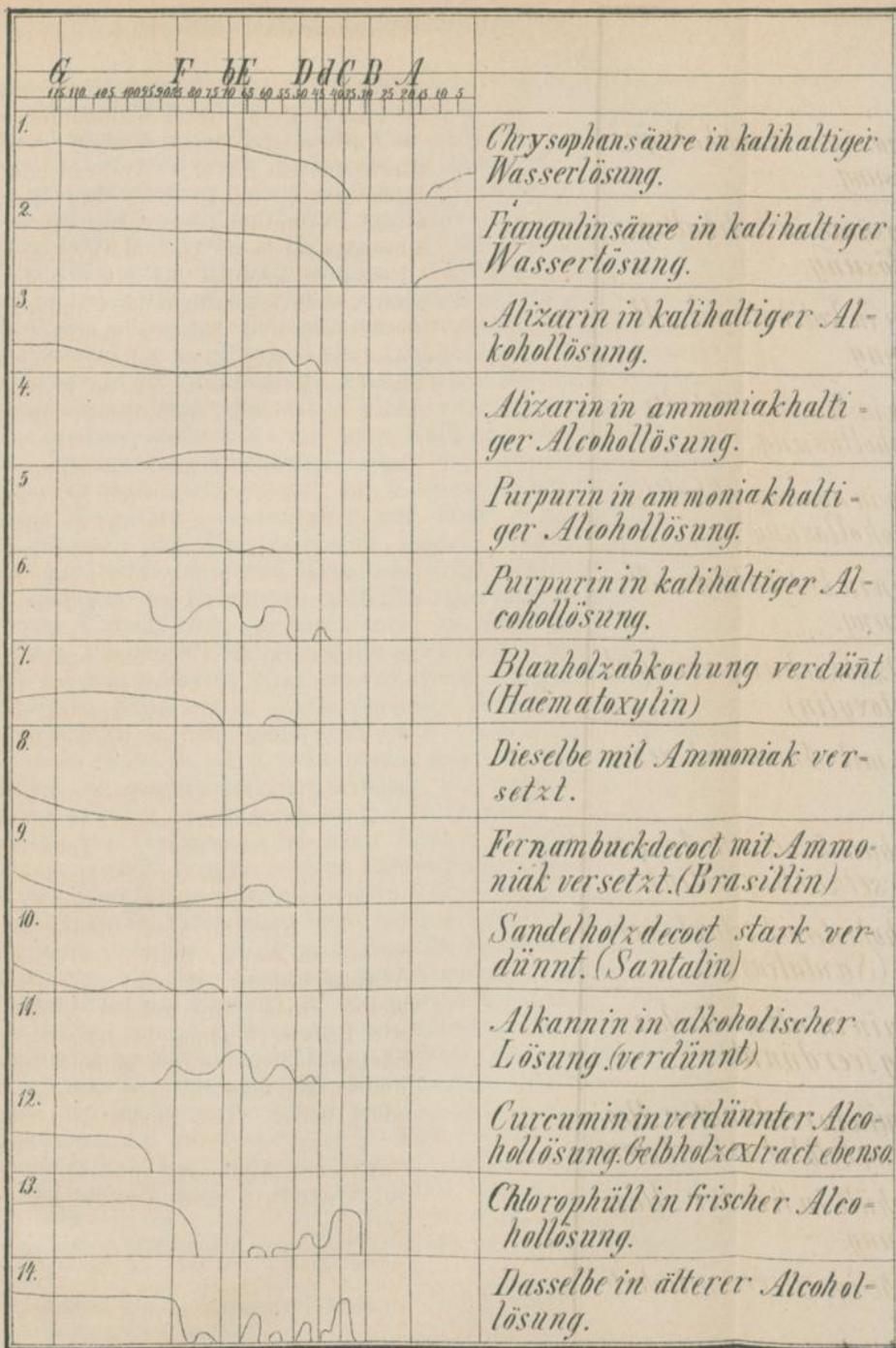
¹⁾ Dass es immer vollständig durch alkohol- und wasserfreien Aether aufgenommen wird, ist unwahrscheinlich; da es in diesem ziemlich schwerlöslich ist, wird wohl nicht selten ein Theil für das Alkoholextract zurückbleiben.

Tafel I.



Zu Dragendorff's Pflanzen-Analyse pag. 144.

Tafel I.



Zu Dragendorff's Pflanzen-Analyse pag. 144.

Faint, illegible text on a blank page, possibly bleed-through from the reverse side.

du
ih
in
du
m:
la
(e
let
hi
ga
Br
Ga
we
Ru
wi
so
ha
Lä
Al
Mi
be
au
all
Ga
Bl
nic
da
dir
(1
Ka
lich

rot
ode
sich
dar
vit
die
we
Ca
bei
kei
Le
ist

durch Wasser extrahiren. Sie hinterbleiben nach Verdunstung ihrer Wasserlösungen (bei gew. Temperatur über Schwefelsäure) in nadelförmigen Krystallen, lassen sich auch aus solchen Lösungen durch Aether oder besser Essigäther wiederum ausschütteln. Hat man grössere Mengen von Gallussäure oder Catechin, so lassen sich diese auch durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser (erstere bedürfen davon 3 Th. gegen ca. 100 Th. kalten Wassers, letztere resp. 4 und 16 000) reinigen. Gallussäure liefert beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern neben schwarzer nichtflüchtiger Mellangallussäure ein weisses Sublimat von Pyrogallol. Catechin liefert Brenzcatechin (vergl. §§ 38 und 42). In conc. Schwefelsäure löst sich Gallussäure in der Kälte farblos, beim Erwärmen wird diese Solution weinroth und carmoisin. Zusatz von Wasser zu letzterer Lösung scheidet Rufigallussäure aus, welche mit conc. Kalilauge vorübergehend blau wird. Ist letzteres Zersetzungsproduct nur spurweise vorhanden, so kann es nach Barfoed ¹⁾ aus der Wassermischung durch alkoholhaltigen Essigäther ausgeschüttelt und nach Verdunstung dieses Lösungsmittels mit Kali behandelt werden. Bei Einwirkung von Alkali auf Gallussäure wird diese bald grün, roth und rothbraun. Mit Lösungen von Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen giebt sie die bekannte Tintenfärbung wie Gerbsäure; sie wird aber durch Leim aus ihren wässrigen Lösungen nicht gefällt. Auf Silbernitrat und alkalische Kupferlösung wirkt sie reducirend. Mit Bleiacetat wird Gallussäure gefällt, auch durch Digestion der Wasserlösung mit Bleioxydhydrat z. Th. gebunden. Die Verbindungen sind aber nicht ganz unlöslich, auch nicht immer gleich zusammengesetzt, so dass sie zu quantitativer Bestimmung der Gallussäure nur bedingungsweise zu empfehlen sind. Kocht man sehr verd. Lösungen (1:2500) von Gallussäure mit einer Lösung von Bleioxyd in etwas Kalilauge, so tritt rosa bis violette Färbung ein, welche sich namentlich nach Zusatz von Alkohol längere Zeit hält (Klunge).

Catechin färbt conc. Schwefelsäure beim Erwärmen purpurroth, dann schwarz. Löst man dasselbe in wässriger Kalilauge oder Ammoniak oder Lösungen kohlenaurer Alkalien, so färbt sich die Solution allmähig unter Sauerstoffabsorption rosenroth, dann hoch-, zuletzt dunkelroth und schwarz. Mit reiner Eisen- vitriollösung mischt sie sich anfangs farblos, später grün werdend, die farblose Mischung soll mit Natriumacetat sogleich violettblau werden und blauschwarzen Niederschlag abscheiden. Mischt man Catechinlösungen mit sehr wenig Eisenchlorid, so werden sie grün; bei Ueberschuss von letzterem Reagens entfärbt sich die Flüssigkeit und lässt braunen Niederschlag fallen. Catechin fällt ebenfalls Leim nicht direkt, es wirkt reducirend wie Gallussäure. Auch hier ist das durch Fällung hergestellte Bleisalz zur quant. Bestimmung

¹⁾ Barfoed, Lehrb. d. org. qual. Analyse. Lief. 1 p. 63.

Dragendorff, Pflanzenanalyse.

nicht geeignet, weil es zu leichtzersetzlich ist (es färbt sich an der Luft bald roth).

Zur quantitativen Bestimmung des Catechins und der Gallussäure eignet sich wohl am Besten der Weg der Ausschüttelung mit Aether oder Essigäther, wobei man entweder die Rückstände wägen, oder besser die Menge der Gallussäure oder des Catechins durch Titiren mit Kaliumpermanganat ermitteln kann. Vergl. hierüber in § 52 VII., § 53 und § 165.

Brenzcatechin ist auch in Alkohol leichtlöslich, bei 112° schmelzend, sublimirbar. Durch Alkalien wird es bei Anwesenheit von Luft grün, dann schwarz, durch Eisenoxyduloxysalze dunkelgrün. Gold- und Silbersalze reducirt es, desgl. alkalische Kupferlösung. Von Bleiacetat wird es gefällt und der Niederschlag ist in Essigsäure löslich. Brenzcatechin giebt mit Leimlösung keinen Niederschlag.

§ 152. Auch das in einem Pflanzentheile vorhandene Quercitrin und Quercetin könnten theilweise bei der Extraction mit Aether (§ 36) aufgenommen worden sein (von welchem letzteren sie allerdings nicht ganz leicht gelöst werden). Sie sind beide in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, Quercetin auch in heissem. In Alkohol, Alkalien und Ammoniak lösen sie sich und krystallisiren aus ersterer Solution in gelben nadelförmigen Massen. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt (Quercetin beim Erwärmen mit diesem Reagens roth), durch Bleizucker resp. orange-roth und ziegelroth gefällt. Quercitrin und Quercetin reduciren Gold- und Silberlösungen, bei längerem Kochen auch alkalische Kupferlösung. Ersteres zerfällt bei Kochen mit verd. Mineralsäuren zu Isodulcit und Quercetin (Löwe widerspricht und nimmt an, dass nur Wasser abgegeben werde). Durch Amylalkohol lässt sich Quercitrin¹⁾ aus wässrigen Flüssigkeiten ausschütteln; in Benzin, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. Es schmilzt bei 130—133°.

Ein dem Quercetin verwandter Körper scheint auch in dem Rhizom von *Podophyllum peltatum* vorzukommen²⁾. Neben diesem hat Podwijssotzki als wesentliche Bestandtheile der genannten Pflanze noch aufgefunden das in Aether und in Chloroform leichtlösliche, in Petroläther unlösliche und dadurch aus Chloroformlösung fällbare, in kaltem Wasser fast unlösliche, bei 115—120° schmelzende *Podophyllotoxin*, das leicht krystallisirende, in Weingeist von 95⁰/₁₀₀, Aether und Chloroform lösliche *Pikropodophyllin*,

¹⁾ Vergl. Johanson, Zur Kenntniss einzelner chemischer Bestandtheile der Weiden etc. Arch. f. Pharm. 3 R. B. 10 p. 110 (1878). Löwe's Arbeit findet sich in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 233 (1875). Siehe ferner Liebermann und Hamburger in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 12 p. 1178 (1879).

²⁾ Vergl. Podwijssotzki im Arch. f. Pharm. u. exper. Pathol. Jg. 1880 p. 29.

welches in Kalkmilch und Ammoniakflüssigkeit unlöslich ist, und die Podophyllinsäure.

Gentisin ist bedeutend schwerer in Aether löslich wie das Quercitrin (in ca. 2000 Th. kaltem Aether soll es gelöst werden) und wird demnach wohl meistens im Alkoholauszuge von Pflanzen zu suchen sein. Es bildet blassgelbe, seidenglänzende Nadeln, welche theilweise unzersetzt sublimirt werden können, bedarf 5000 Th. kaltes und 3850 Th. heisses Wasser, 455 Th. kalten und 62,5 Th. heissen absoluten Alkohol, um gelöst zu werden. In Alkohollösung wird es durch Eisenoxydsalze rothbraun gefällt. Mit schmelzendem Kali zerfällt es zu Essigsäure, Phloroglucin und Gentisinsäure, welche isomer der Protocatechusäure (§ 42) ist, durch Eisenchlorid tiefblau, durch Alkalien an der Luft feuerroth gefärbt wird und beim Erhitzen bei 169° schmelzendes Hydrochinon liefert ¹⁾.

Ueber das Thujin siehe Rochleder und Kawalier²⁾, über Rutin (unlöslich in Aether) Zwenger und Dronke³⁾, über Robinin dieselben⁴⁾, über Luteolin Moldenhauer⁵⁾, Schützenberger und Paraf sowie Rochleder⁶⁾.

§ 153. Zu den Substanzen, welche durch Aether gelöst und welche aus dem Rückstande dieses Auszuges nicht durch reines, wohl aber durch alkalihaltiges Wasser aufgenommen werden, gehören auch einige Harzglycoside (§ 53), als deren Repräsentant das Jalapin der *Ipomoea Orizabensis* gelten kann. Dasselbe ist auch in Alkohol leichtlöslich und wird in dieser Solution durch Salzsäure zu Zucker und dem in Aether löslichen, in Wasser schwerlöslichen Jalapinol gespalten. Wenn Jalapin in wässriger Natronlauge gelöst wird, so geht es in die Jalapinsäure über, die auch, nachdem sie durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzt wurde, in Wasser löslich, aber in Aether schwerlöslich ist.

Jalapinol scheint im Scamonium fertig gebildet vorzukommen, und es ist zu untersuchen, ob nicht dasselbe auch in der Scamoniumwurzel schon präformirt ist.

¹⁾ Vergl. Hlasiwetz und Habermann in den *Annal. d. Chem. und Pharm.* B. 175 p. 62 (1875), auch *Ber. d. d. chem. Ges.* B. 8 p. 684. Das eigentliche Enzianbitter ist nicht identisch mit dem Gentisin. Es ist in Wasser leichtlöslich, wird nicht durch neutr. Bleiacetat, wohl aber durch Mischungen von Bleiessig und Ammoniak gefällt, durch Schwefelwasserstoff aus diesem Niederschlage wieder in Freiheit gesetzt. Durch Benzin lässt es sich schwer, leicht durch Chloroform ausschütteln, durch Eisenchlorid nicht fällen. In Aether ist es schwerlöslich, in conc. Schwefelsäure soll es sich mit rother Farbe lösen und durch verd. Schwefelsäure unter Abspaltung von Glycose zerlegt werden. (Vergl. Kromayer a. a. O.)

²⁾ *Ch. Ctrbl.* Jg. 1858 p. 449.

³⁾ *Ch. Ctrbl.* Jg. 1862 p. 766.

⁴⁾ *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Suppl.-B. 1 p. 257 (1861).

⁵⁾ *Annal. d. Chem. u. Pharm.* B. 100 p. 180 (1856).

⁶⁾ *Comptes rend.* T. 52 p. 92 (1861) u. *Journ. f. pr. Chem.* B. 99 p. 433 (1867).

In den meisten Eigenschaften gleicht dem Jalapin das Tampicin der Tampico-Jalapa, unterscheidet sich von demselben aber durch die Zusammensetzung ¹⁾.

Auch das Convoloulin der ächten Jalapa theilt die wesentlichen Eigenschaften des Jalapins, unterscheidet sich aber von demselben durch Unlöslichkeit in Aether.

Gleiches gilt vom Turpethin ²⁾, das wiederum eine von den vorigen abweichende Zusammensetzung hat.

Alle diese Harzglycoside lösen sich in conc. Schwefelsäure mit amaranthrother Farbe.

§ 154. Zur quantitativen Bestimmung des Santonins (§ 45) in des Flores Cinae ³⁾ kann man folgenden Weg einschlagen:

15—20 g Zittwersamen werden unter Zusatz von 15 bis 20 CC. zehnpromcentiger Natronlauge und 200 CC. Wasser zwei Stunden im Wasserbade extrahirt, filtrirt und mit destillirtem Wasser nachgewaschen. Auszug und Waschwasser werden vereinigt und auf dem Wasserbade auf ca. 30—40 CC. concentrirt, der Rückstand erkaltet, mit Salzsäure neutralisirt, sogleich filtrirt, das Filter mit 15—20 CC. Wasser successive nachgespült. Der Niederschlag kann mit achtpromcentiger Sodalösung ausgewaschen werden, zeigen sich dann Santoninkristalle auf dem Filter, so werden sie später mit der Hauptmenge des Santonins vereinigt und gewogen. Das Filtrat vom Salzsäureniederschlage ist nach weiterem Zusatz von etwas Salzsäure 3mal mit je 15—20 CC. Chloroform auszuschütteln; die mit Wasser gewaschenen Chloroformauszüge werden bis zur Trockne destillirt. Der hier bleibende Rückstand wird in möglichst wenig Natronlauge gelöst, wenn nöthig filtrirt und dann mit möglichst wenig Wasser das Filter nachgewaschen. Die Lösung wird mit Salzsäure stark angesäuert, kalt gestellt; nach 2 bis 3 Tagen kann das ausgeschiedene Santonin auf dem Filter gesammelt, mit 10 bis 15 CC. achtpromcentiger Sodalösung ausgewaschen und das bei 110° getrocknete Santonin endlich gewogen werden. Auf je 10 CC. wässriger Flüssigkeit, aus der das Santonin gefällt war (nicht Waschwasser), können 0,002 g, auf je 10 CC. beim Auswaschen benutzter Sodalösung 0,003 g der Summe des gefundenen Santonins zugerechnet werden.

Auch durch Kochen mit Kalkmilch kann man das Santonin in Lösung bringen (auf 15—20 g Flor. Cinae 200 CC. Kalkmilch und 400 CC. Wasser). 6stündige Digestion im Wasserbade, dann halbstündiges Aufkochen, Filtriren, nochmaliges Auskochen des

¹⁾ Vergl. Spirgatis N. Repert. für Pharm. B. 19 p. 452 (1870). Köhler und Zwicke im N. Jahrb. f. Pharm. B. 32 p. 1 (1869).

²⁾ N. Repert. f. Pharm. B. 13 p. 97 (1864).

³⁾ Vergl. Arch. f. Pharm. 3 R. B. 9 p. 306 (1878).

Rückstandes mit 10 CC. Kalkmilch und 200 CC. Wasser genügen zur Extraction. Die filtrirten Auszüge und Waschwässer sind auf 30 CC. zu verdunsten, mit Salzsäure zu übersättigen, sogleich zu filtriren (Behandeln des Niederschlages mit Sodalösung wie oben). Das Filtrat muss 5–6 Tage in dem Keller stehen; das ausgeschiedene Santonin ist zu sammeln, mit Sodalösung auszuwaschen und der Rest des im Filtrate bleibenden Santonins wie oben mit Chloroform auszuschütteln.

Santonin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich aber in Aether, kochendem Alkohol und Alkalilauge. Es schmilzt bei 169°, wird am Lichte gelb, löst sich in alkoholischer Kalilauge vorübergehend carminroth, in conc. Schwefelsäure farblos. Löst man Santonin bei 150° in conc. Schwefelsäure und mischt später einen Tropfen sehr verdünnter Lösung von Eisenchlorid hinzu, so wird die Mischung roth und allmählig violett.

§ 155. Von Substanzen, welche gleichfalls im Aetherauszuge aufzusuchen sind, nenne ich noch das Pikrotoxin, welches auch im Wasser (150 Th. kaltem und 25 Th. siedendem), desgl. in Alkohol, Chloroform, Amylalkohol löslich ist und durch letztere beiden Flüssigkeiten, sowie durch Aether, nicht aber durch Benzin aus Wasserlösungen (§ 55) ausgeschüttelt werden kann¹⁾. Es krystallisirt aus Wasser und Alkohol leicht in 4seitigen Prismen, reducirt alk. Kupferlösung, löst sich in conc. Schwefelsäure gelb. Mischt man trockenes Pikrotoxin mit 6 Th. gepulverten Salpeters und soviel conc. Schwefelsäure, dass eine knetbare Masse entsteht und mengt dann überschüssige Natronlauge von 1,3 hinzu, so färbt sich diese ziegelroth. Noch besser gelingt die Reaction, wenn man mit Salpetersäure allein benetzt, auf dem Wasserbade austrocknet, den Rückstand mit sehr wenig Schwefelsäure und dann mit Natronlauge zusammenbringt.

Digitalin. Dieser Bestandtheil der Fingerhutpflanze ist nach Schmiedeberg²⁾ in Wasser und verd. Sodalösung unlöslich, löslich aber in warmer verd. Essigsäure. Es löst sich ferner leicht in Alkohol und Mischungen desselben mit Chloroform, schwerer in reinem Chloroform und in Aether. Es ist farblos krystallinisch, glycosidisch und zersetzt sich unter Einfluss verd. Salzsäure in Alkohollösung zu Glycose und Digitaliresin. In siedender Salzsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe, in Schwefelsäure braun und letztere Solution wird auf Zusatz von etwas Bromwasser violettroth. (§ 55.)

Digitoxin, welches die vorige Substanz in der Fingerhutpflanze begleitet, krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln und

¹⁾ Siehe auch Gaabe, „Unters. über einige Derivate des Pikrotoxins“. Diss. Dorpat 1872.

²⁾ Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. B. 3 p. 16 (1874).

Nadeln, es ist nicht ganz leichtlöslich in Aether, unlöslich in Wasser und Benzin. Von Chloroform und heissem Alkohol wird es leicht aufgenommen, beim Kochen mit verd. Säuren in Alkohollösung wird es in amorphes, in Aether leichtlösliches *Toxiresin* umgewandelt, ohne dass Glycose abgespalten würde. In der Salzsäurereaction stimmt es einigermassen mit dem Digitalin überein, nicht aber in der Schwefelsäure-Bromreaction. Digitalin, Digitoxin und *Toxiresin* sind durch sehr energische physiologische Wirkungen ausgezeichnet, die man auch beim Recognosciren dieser Körper verwerthen kann¹⁾.

Ich benutze diese Gelegenheit um noch auf drei andere Bestandtheile des *Digitalis purpurea* aufmerksam zu machen, trotzdem dieselben nicht in den Aetherauszug übergehen. Es sind das

Digitalein, welches in der Wirkung noch mit den beiden ebengenannten Substanzen übereinstimmt, aber durch Leichtlöslichkeit in Wasser und kaltem abs. Alkohol von ihnen sich unterscheidet. Es ist schwerlöslich in Chloroform, wird durch viel Aether aus Alkohollösung gefällt, durch verdünnte Säuren beim Kochen zu Glycose und *Digitaliresin* zerlegt und durch Schwefelsäure und Brom wie Digitalin gefärbt. Aus Wasserlösung wird es durch Gerbsäure und bas. Bleiacetat gefällt (§ 55).

Digitonin ist, wie gesagt (§ 79), ein dem Saponin verwandter Körper, welcher amorph, in Wasser leichtlöslich und in dieser Lösung stark schäumend ist. Durch Aether wird es aus Weingeistlösung leichter wie *Digitalein* gefällt. Aus conc. Wasserlösung wird es durch Barytwasser, Gerbsäure, bas. Bleiacetat gefällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure allmählig granatroth gefärbt und zu Glycose, *Digitoresin* und *Digitonein* zerlegt, in conc. Schwefelsäure braunroth, durch Brom dann nicht rothviolett gefärbt.

Digitin, eine harzige Substanz, kann aus Alkohol in warzigen Krystallisationen gewonnen werden, welche unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform sind und bei Thieren keine auffälligen Wirkungen hervorrufen.

Ueber *Coriamyrtin* vergl. Riban²⁾.

Ueber *Ericolin*, welches unter Einfluss heisser verdünnter Schwefelsäure zu Glycose und dem höchst charakteristisch riechenden *Ericinol* zerlegt wird, siehe Rochleder und Schwarz³⁾. Vergl. auch §§ 55 und 167.

Vanillin (vergl. auch § 167), der aromatische Bestandtheil der Vanille, ist zwar in kaltem Petroläther sehr schwerlöslich, könnte aber doch wohl mitunter bei Gegenwart fetter oder äth. Oele theilweise schon durch diesen in Lösung gebracht werden.

¹⁾ Vergl. meine „Ermittel. d. Gifte“. 2. Aufl. p. 272 ff.

²⁾ Bull. de la Soc. chim. de Paris T. 6 p. 87 (1864) und T. 7 p. 79 (1865).

³⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. B. 84 p. 366 (1852) u. Ch. Ctrbl. Jg. 1853 p. 861. Vergl. auch meine Ermittel. d. Gifte 2. Aufl. p. 300 ff.

Für gewöhnlich mag er allerdings sich erst im Aetherauszuge vorfinden. V. ist farblos krystallinisch, von angenehmem Vanillegeruch, löslich in Chloroform, Benzin, in 183 Theilen Wasser (von 18°), 4,4 Th. Alkohol von 0,803 und in 6,24 Th. Aether. Bei 82° schmilzt es. In Wasserlösung färbt es sich mit Eisenchlorid dunkel blauviolett, von verd. Natronlauge wird es gelöst. Als Aldehyd der Methylprotocatechusäure verbindet sich das Vanillin auch mit sauren Sulfiten (§ 33) und auf diese Eigenthümlichkeit hin haben Thiemann und Haarmann folgende Methode der quantitativen Bestimmung basirt¹⁾.

Man erschöpft die Vanille (ca. 30 g) mit Aether, destillirt den Aetherauszug bis auf ca. 150 CC., schüttelt diese mit 200 CC. eines Gemisches aus Wasser und gesättigter wässriger Lösung von saurem Natriumsulfit ca. 10—20 Minuten kräftig durch und trennt die wässrige Flüssigkeit, in welche das Vanillin übergeht, vom Aether ab. Nachdem dieser nochmals mit 100 CC. einer gleichbereiteten wässrigen Lösung des Sulfites geschüttelt worden, werden die vereinigten wässrigen Flüssigkeiten zur Entfernung von Verunreinigungen nochmals mit reinem Aether geschüttelt und nach Beseitigung des letzteren auf je 100 CC. verbrauchter conc. Lösung des Sulfites nach und nach mit 150 CC. einer Mischung von 3 Vol. reiner Schwefelsäure und 5 Vol. Wasser versetzt.

Die freiwerdende schweflige Säure wird in Sodalösung aufgefangen, der Rest derselben durch eingeleiteten Wasserdampf deplacirt, wieder abgekühlt. Endlich wird das wieder in Freiheit gesetzte Vanillin durch Aether ausgeschüttelt (3—4 mal) und nach Verdunstung des Aethers gewogen.

Ostruthiin. Gleiches wie von der Löslichkeit des Vanillins in Petroläther kann auch vom Ostruthiin gesagt werden²⁾, von dem aber noch hinzugefügt werden muss, dass es durch Petroläther aus seinen Aetherlösungen nicht gefällt wird. Es bildet blaugelbliche fein nadelförmige Krystalle, welche bei 91° schmelzen, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser und Benzin schwer, in Alkohol und in Aether leichtlöslich sind. Die Alkohollösung fluorescirt schwach in Blau, stärker nach Wasserzusatz. Wässrige Lösungen der Alkalien nehmen das Ostruthiin unter starker Fluorescenz auf und Kohlensäure fällt es aus solcher Lösung wieder unverändert aus. Mit Metallsalzen giebt Ostruthiin keine charakteristischen Reactionen. Bei Einwirkung von Alkali liefert Ostruthiin keine Angelicasäure oder verwandte Substanzen.

Peucedanin³⁾ ist dem Ostruthiin verwandt, aber nicht

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 15 p. 350 (1875).

²⁾ Vergl. Gorup-Besanez in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 183 p. 321 (1876).

³⁾ Vergl. Hasiwetz und Weidel in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 174 p. 67 (1874) und Heut ib. B. 176 p. 320 (1875).

identisch. Es liefert ebenfalls keine Baldrian- oder Angelicasäure, sondern bei Einwirkung von Säuren oder Basen zerfällt es zu Oreoselon und Methylcomplexen; es ist Bimethyloreoselon, ist farblos krystallinisch, schmilzt bei 76°, ist gleichfalls in kaltem Wasser unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Das aus dem Peucedanin darstellbare

Oreoselon ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in der Kälte löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Von Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und verdünnten Laugen wird es erst in der Wärme aufgenommen und letztere Solution reducirt Kupferoxydlösungen. Eisenchlorid verändert es in alkoholischer Lösung nicht, conc. Schwefelsäure, nicht Alkalilauge, nimmt es zu blau fluorescirender Solution auf. Unter Einfluss von schmelzendem Alkali liefert es Essigsäure und Resorcin (§ 42). Ob das

Athamanthin¹⁾ wirklich Bivaleryloreoselon ist, wie früher behauptet wurde, bleibt weiter zu untersuchen. Es bildet farblose, bei 79° schmelzende Krystallnadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in verdünntem Weingeist und in Aether.

Laserpitin²⁾, welches farblose bei 114° schmelzende Prismen bildet, ist schwerlöslich in Wasser und Alkalilaugen, leichtlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Von conc. Schwefel- und rauchender Salpetersäure wird es mit rother Farbe gelöst, durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung soll es in Angelicasäure und Laserol zerlegt werden.

Cubebin, bildet ebenfalls farblose Krystalle, welche bei 120° schmelzen, schwer in kaltem, leichter löslich in warmem Wasser, löslich in 76 Th. kaltem und in 10 Th. siedendem Alkohol und in 26 Th. Aether sind. Durch Benzin und Chloroform lässt es sich aus wässrigen Flüssigkeiten ausschütteln. Conc. Schwefelsäure wird durch Cubebin rothviolett gefärbt. Von wässrigen Alkalilösungen wird Cubebin nicht aufgenommen³⁾. (Vergl. § 55.)

Betulin ist gleichfalls in Aether und siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich, unlöslich in Wasser und Petroläther. Von conc. Schwefelsäure wird es gelöst, durch Wasser wieder gefällt. Es bildet weisse Krystallisationen, welche bei ca. 200° schmelzen und von wässrigen Alkalilaugen nicht angegriffen werden⁴⁾.

Anacardsäure⁵⁾ bildet eine weisse Krystallmasse, welche bei 26° schmilzt, sich in Alkohol und Aether leicht löst und von conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe aufgenommen wird.

¹⁾ Vergl. Schnedermann und Winkler ib. B. 51 p. 315 (1844) u. die eben citirte Arbeit von Hlasiwetz und Weidel.

²⁾ Vergl. Feldmann „Ueber das Laserpitin“ Dissert. Göttingen.

³⁾ Ueber Analyse der Cubeben vergl. Schmidt im Jahresber. f. Pharm. Jg. 1870 p. 51. Ueber Cubebin siehe Weidel ib. Jg. 1877 p. 68.

⁴⁾ Vergl. Hausmann „Beitr. z. Kenntn. d. Betulins“. Göttingen 1878.

⁵⁾ Siehe Städeler in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 63 p. 137 (1847).

Das Cardol, welches in den Anacardien die ebenerwähnte Säure begleitet, bildet ein farbloses Oel, welches gleichfalls von Weingeist und Aether, nicht aber von Wasser aufgenommen wird und stark blasenziehend wirkt (Anacardsäure nicht). Durch Chloroform lässt es sich, wenn es in Wasser suspendirt ist, ausschütteln. Kurze Einwirkung von verd. Kalilauge erträgt das Cardol, ohne seine Wirkung auf die Haut einzubüßen; bei längerer Einwirkung conc. Kalilauge verliert es dieselbe. Die zähe Masse, welche bei Einwirkung von Kalilauge entsteht, wird an der Luft roth, sie giebt mit Bleiessig einen gleichfalls an der Luft roth werdenden Niederschlag.

§ 156. Von sonstigen in Aether löslichen Bitterstoffen mögen hier das Absinthiin¹⁾, welches sich in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe löst, die später in Violett übergeht, genannt werden. Siehe auch § 55. Desgl. erwähne ich das Adansonin²⁾, Alchornin³⁾, die Antheminsäure⁴⁾, das Antirin⁵⁾, Aristolochiagelb⁶⁾, Arnicin⁷⁾, Asclepiadin⁸⁾, die Beberusäure⁹⁾, das Cailcedrin¹⁰⁾, Caryophyllin¹¹⁾ (wird durch conc. Schwefelsäure blutroth gefärbt. Vergl. auch § 55), Cascarillin¹²⁾ (ebenso), Chimaphilin¹³⁾, Chiratin und die Opheliasäure¹⁴⁾, das Cicutin¹⁵⁾, Columbin¹⁶⁾. Cotoin¹⁷⁾ krystallisirt in quadratischen Prismen, ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, es schmilzt bei 130°, in Alkohollösung wird es durch Eisenchlorid

¹⁾ Vergl. Kromayer im Arch. f. Pharm. B. 108 p. 129 (1868).

²⁾ Vergl. Walz im Jahrb. f. prakt. Pharm. B. 24 p. 100 u. p. 242, B. 27 p. 1, Wittstein in der Viertjschr. f. prakt. Pharm. B. 4 p. 41.

³⁾ Vergl. Frenzel im Arch. f. Pharm. B. 23 p. 173 (1829) und Biltz *ibid.* B. 12 p. 46 (1826).

⁴⁾ Vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1867 p. 51 u. Jg. 1871 p. 46.

⁵⁾ Vergl. Waltz im Jahrb. f. prakt. Pharm. B. 27 p. 74 u. p. 129.

⁶⁾ Vergl. Frickinger im Repert. f. Pharm. 3 R. B. 7 p. 12.

⁷⁾ Vergl. Waltz im N. Jahrb. f. Pharm. B. 13 p. 175, B. 14 p. 79 u. B. 15 p. 329 (1860—1861).

⁸⁾ Vergl. List in den Annal. f. Chem. u. Pharm. B. 69 p. 125 (1849).

⁹⁾ Vergl. Maclagan *ibid.* B. 48 p. 106 (1843) u. B. 55 p. 105 (1845).

¹⁰⁾ Vergl. Caventou Neues Jahrb. f. Pharm. B. 16 p. 355 (1861).

¹¹⁾ Vergl. Bonastre im Jahrb. f. Pharm. B. 11 p. 103 u. Jahn in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 19 p. 333 (1837).

¹²⁾ Vergl. Trommsdorf in dem N. Journ. f. Pharm. B. 26. 2 p. 142 u. Duval im N. Jahrb. f. Pharm. B. 8 p. 95 (1857).

¹³⁾ Vergl. Fairbank in der Viertjschr. f. prakt. Pharm. B. 9 p. 532 (1860).

¹⁴⁾ Vergl. Pharm. Journ. and Trans. 3 Ser. Vol. 2 p. 251 (1870) u. Höhn im Arch. f. Pharm. B. 189 p. 229 (1869).

¹⁵⁾ Vergl. Wikszemski. Ein Beitr. z. Kenntniss der gift. Wirkung d. Wasserschiefling. Dissert. Dorpat 1875 u. Jahresb. f. Pharm. B. 10 p. 493.

¹⁶⁾ Vergl. Boedecker in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 69 p. 47 (1849).

¹⁷⁾ Vergl. Jobst u. Hesse im N. Repert. f. Pharm. B. 25 p. 23 (1876), Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 10 p. 149 (1877) u. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 199 p. 17 (1879).

dunkelbraun, durch Salpetersäure beim Erwärmen blutroth, das Paracotoin nur braun. Letzteres schmilzt bei 152° (uncorr.). Mit den genannten Körpern wird auch das Leucotin, Oxyleucotin und Hydrocotoin beschrieben.

Elaterin¹⁾ ist übrigens schwerlöslich in Aether, färbt sich in conc. Schwefelsäure gelb, allmählig roth mit 1—2 Tropfen Carbol-säure, dann mit ebensoviel conc. Schwefelsäure gemengt, schön carminroth. (Siehe auch § 55.)

Ich nenne weiter das Erythrocentaurin²⁾, Eupatorin³⁾, Guacin⁴⁾, Hopfenbitter⁵⁾ (Isleib erhält Hopfenbitter durch Extraction mit kaltem Wasser, Absorption durch Kohle, Aufnahme desselben in Alkohol von 90%, Destilliren und Ausschütteln aus der zurückbleibenden, vom Harz getrennten Flüssigkeit mit Aether. Es wird durch Isleib bestätigt, dass Hopfenbitter kein Glycosid sei, dass es aber beim Kochen mit verd. Säuren unter Aufnahme eines Wassermolecules in das schwerlösliche Lupuliretin umgewandelt wird. Ein Theil des „Hopfenharzes“ lässt sich auch durch Petroläther aus wässriger Flüssigkeit ausschütteln und dies ist von Griessmayer für die Untersuchung des Bieres verwerthet worden. Vergl. § 55.) Ferner ist zu beachten das Hurin⁶⁾, die Jervassäure⁷⁾, das Juniperin⁸⁾, Liriiodendrin⁹⁾, Lycopin¹⁰⁾, Marrubin¹¹⁾, Mangostin¹²⁾, Masopin¹³⁾, Meconin¹⁴⁾ [dasselbe wird auch von heissem Wasser gelöst und kann aus solcher (mit Schwefelsäure angesauerter) Lösung durch Benzin, Chloroform, Amylalkohol ausgeschüttelt werden. Nach Benzinausschüttelung, durch welche es ziemlich rein erhalten wird,

¹⁾ Vergl. Zwenger ib. B. 43 p. 359 (1842), Walz N. Jahrb. f. Pharm. B. 11 p. 21 u. p. 178 (1859), Köhler im N. Repert. f. Pharm. B. 18 p. 577 (1869).

²⁾ Vergl. Mehu im Jahresber. f. Pharm. Jg. 1866 p. 70, Jg. 1870 p. 92 u. Jg. 1871 p. 56.

³⁾ Vergl. Righini, Journ. f. Pharm. B. 14 p. 623.

⁴⁾ Vergl. M. Pettenkofer im Repert. f. Pharm. B. 86 p. 311 u. Fauré im Jahrb. f. Pharm. B. 22 p. 291.

⁵⁾ Vergl. Lermer in der Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 12 p. 504 (1863), Bissell im Amer. Journ. of Pharm. Vol. 49 p. 582 (1877), Griessmayer in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 11 p. 292 (1878), Isleib im Arch. f. Pharm. 3 R. B. 16 p. 345 (1880) u. Cech in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 20 p. 180 (1881).

⁶⁾ Vergl. Boussingault und Rivero in den Annal. de Chim. et Phys. T. 28 p. 430.

⁷⁾ Vergl. Weppen im Jahresber. f. Pharm. Jg. 1872 p. 31.

⁸⁾ Vergl. Steer in den Wiener Akad. Anz. B. 21 p. 383.

⁹⁾ Vergl. Emmet im Repert. f. Pharm. B. 75 p. 88.

¹⁰⁾ Vergl. Geiger ib. B. 15 p. 11.

¹¹⁾ Vergl. Kromayer im Arch. f. Pharm. B. 108 p. 257 (1862).

¹²⁾ Vergl. W. Schmid in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 93 p. 83 (1854).

¹³⁾ Vergl. Genth. ib. B. 46 p. 126 (1843).

¹⁴⁾ Vergl. Anderson in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 86 p. 190 (1853) u. B. 98 p. 44 (1856). Siehe auch meine „Ermittel. d. Gifte“ 2. Aufl. p. 238.

kann man es mit conc. Schwefelsäure constatiren. Es muss durch diese farblos, dann grünlich, nach 24 Stunden röthlich werdend, gelöst und beim Erwärmen wieder smaragdgrün, dann blau, violett und endlich wieder roth werden]. Die gleichfalls im Opium vorkommende Meconsäure ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leichter löslich. Sie wird beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren zersetzt, durch Eisenchlorid blutroth gefärbt und diese Färbung darf auf Zusatz von Salzsäure oder Goldchlorid nicht schwinden. Durch Amylalkohol kann sie aus Wasserlösung ausgeschüttelt werden. Ihr Magnesiumsalz ist in Wasser schwerlöslich, in Calciumsalz löslich. Die im *Chelidonium majus* aufgefundene Chelidonsäure ist nicht nur in kaltem Wasser, sondern auch in Alkohol schwerlöslich¹⁾. Zu erwähnen sind ferner *Methysticin* und *Kawain*²⁾. Ersteres ist schwerlöslich in kaltem Aether, löst sich in conc. reiner Schwefelsäure schön rothviolett, in käuflicher blutroth. *Narthezin*³⁾. *Nucin*⁴⁾ (wird durch alkalisch reagirende Substanzen schön purpurroth gefärbt). *Plumbagin*⁵⁾ (wird ebenfalls durch geringe Mengen von Alkali kirschroth gefärbt). *Polygonensäure*⁶⁾. *Quassin*⁷⁾ ist in Wasser löslich, lässt sich durch Benzin und Chloroform ausschütteln (Siehe auch § 55.). *Rottlerin*⁸⁾, *Sicopirin*⁹⁾, *Tanacetin*¹⁰⁾, *Tanghinin*¹¹⁾, *Taraxacin*¹²⁾, *Xylostein*¹³⁾, *Xanthosclerotin* oder *Scleroxanthin*¹⁴⁾.

§ 157. Unter den in Aether löslichen Pflanzenbestandtheilen will ich endlich noch eine Anzahl solcher hier zusammenstellen, welche man in Flechten aufgefunden hat. Ein Theil derselben hat die Eigenschaften von Säuren, z. B. die

¹⁾ Siehe Lerch im Chem. Ctrbl. Jg. 1846 p. 449.

²⁾ Vergl. Nölting & Kopp im Monit. scientif. (3 Ser.) T. 4 p. 920 (1874).

³⁾ Vergl. Walz im N. Jahrb. f. Pharm. B. 14 p. 345 (1861).

⁴⁾ Vergl. Vogel u. Reinschauer im N. Repert. f. Pharm. B. 5. p. 106 (1856) u. B. 7 p. 1 (1858).

⁵⁾ Vergl. Dulong im Jahrb. Pharm. B. 14 p. 441.

⁶⁾ Vergl. Rademacker.

⁷⁾ Vergl. Wiggers in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 21 p. 40 (1837) u. Goldschmidt u. Weidel, Ber. d. Wien. Akad. B. 74 p. 389 (1877). Siehe auch meine „Ermittel. d. Gifte“ 2. Aufl. p. 300 ff. u. Jahrb. f. Pharm. Jg. 1878 p. 619.

⁸⁾ Vergl. Anderson im Chem. Ctrbl. Jg. 1855 p. 372, desgl. Groves im Jahrb. f. Pharm. Jg. 1873 p. 161.

⁹⁾ Vergl. Peckolt in der Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1876 p. 289.

¹⁰⁾ Vergl. Leroy im Journ. de Chim. med. T. 21 p. 357.

¹¹⁾ Vergl. Henry im Journ. de Pharm. T. 10 p. 52.

¹²⁾ Vergl. Kromayer „Die Bitterstoffe“ p. 97 u. Poley im Arch. f. Pharm. B. 19 p. 50 (1840).

¹³⁾ Vergl. Hübschmann in der Pharm. Vierteljahr. B. 5 p. 197. u. Enz ib. p. 196 (1856).

¹⁴⁾ Vergl. Dragendorff und Podwijssotzki a. a. O.

Roccellasäure, welche in Wasser unlöslich ist, aber lösliche Alkalisalze bildet¹⁾.

Einige sind ferner ausgezeichnet durch die Fähigkeit mit Alkalien, Eisenchlorid, Chlorkalk schön gefärbte Zersetzungsproducte zu liefern, welche für Beziehungen zum Orcin und verwandten Körpern sprechen. Einige endlich haben den chemischen Charakter von Estern und lassen sich unter Einfluss von Alkalien etc. zerlegen zu stärkeren Säuren und Alkoholen. Zu ersteren gehören die

Lecanorsäure (Diorsellinsäure), welche sich mit Chlorkalk (Ueberschuss zu vermeiden) tief roth färbt und welche sich bei 153° zu Orcin und Kohlensäure zerlegt²⁾,

Die Orsellinsäure, welche bei 176° und selbst schon beim Kochen mit Alkalilaugen eine ähnliche Zersetzung erfährt³⁾. Beide verbinden sich beim Kochen mit Alkohol leicht mit dem Aethyl zu Estern.

Gyrophorasäure ist schwerlöslich in Aether, giebt mit Alkalien Orcin, wird mit Luft und Ammoniak roth⁴⁾.

Parellsäure wird an der Luft nur langsam durch Ammoniak gefärbt⁵⁾.

Ceratophyllin wird mit Eisenchlorid violett und mit Chlorkalk blutroth⁶⁾.

Patellarsäure wird ebenfalls mit Alkalien an der Luft roth, mit Chlorkalk blutroth, mit Eisenchlorid blau.⁷⁾

Evernsäure giebt gleichfalls bei trockener Destillation Orcin, färbt sich bei Gegenwart von Ammoniak an der Luft dunkelroth, mit Chlorkalk aber nur gelb⁸⁾.

Everninsäure (Oxyusnetinsäure?) färbt sich gleichfalls mit Chlorkalk gelb, mit Ammoniak an der Luft nicht.

Usninsäure verhält sich ebenso, wird aber in Kalilösung an der Luft roth und giebt bei der trockenen Destillation Betaorcin⁹⁾.

¹⁾ Vergl. Schunck in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 61 p. 66 u. p. 78, sowie Hesse ib. B. 117 p. 332 (1861).

²⁾ Schunck ib. B. 41 p. 157 (1842), B. 54 p. 261 (1845), B. 61 p. 72 (1847), Stenhouse ib. B. 68 p. 57 (1848) u. B. 125 p. 353 (1863) u. Hesse B. 139 p. 22 (1866).

³⁾ Vergl. ibid.

⁴⁾ Vergl. Stenhouse ib. B. 70 p. 218 (1849).

⁵⁾ Vergl. Schunck ib. B. 54 p. 274 (1845) u. Strecker ib. B. 68 p. 114 (1848).

⁶⁾ Vergl. Hesse ib. B. 119 p. 365 (1861).

⁷⁾ Vergl. Weigelt im Journ. f. prakt. Chem. B. 106 p. 28 (1869).

⁸⁾ Stenhouse ib. B. 68 p. 86 (1848) u. Hesse ib. B. 47 p. 297 (1861).

⁹⁾ Vergl. Knop in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 45 p. 103 (1843), Rochleder u. Held ib. B. 48 p. 9 (1843), Stenhouse ib. B. 68 p. 97 u. p. 114, Knop u. Schnedermann im Journ. f. prakt. Chem. B. 37 p. 363 (1843), Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 117 p. 343 (1861).

Carbusninsäure¹⁾ (ist in Aether schwerlöslich), giebt keine Farbenreactionen.

Vulpinsäure (Chrysopikrin) ist leichter in Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich als in Aether, gelb krystallinisch und giebt gelbe Alkalisalze. Kochen mit Barytwasser zersetzt zu Alphatoluylsäure, Oxalsäure und Methylalkohol²⁾. Man darf sie demnach schon zu den esterartigen Verbindungen, von denen oben die Rede war, rechnen. Gleiches gilt dann von der (in Aether schwerlöslichen) Erythrinsäure, die man als diorsellinsauren Erythrit auffasst, dem Pikroerythrin = orsellinsauren Erythrit³⁾, der Betaerythrinsäure⁴⁾ = orsellinsaurem Betapikroerythrin.

Ueber Pikrolichenin vergl. Alms, Stenhouse und Groves⁵⁾, über Variolinin Robiquet⁶⁾, über Cetrar- und Lichenostearinsäure Schnedermann u. Knop⁷⁾, über Stictinsäure dieselben⁸⁾, über Lobarsäure Knop⁹⁾, über Atranorsäure (Hydrocarbousninsäure²⁾) siehe Paterno, desgl. über Zeorin und Sor didin¹⁰⁾, über Calycin Hesse¹¹⁾.

§ 158. Das Orcin und Betaorcin, welches ich soeben mehrmals als Zersetzungsproducte von Flechtenbestandtheilen genannt habe und welche auch mitunter in Pflanzen fertig gebildet vorkommen, lassen sich in farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystallnadeln gewinnen. Sie färben sich an Licht und Luft röthlich, mit Alkalien, mit Chlorkalk und mit Eisenchlorid violett, Orcin mit Ammoniak an der Luft blau, Betaorcin langsam roth. Orcin schmilzt bei 58°, Betaorcin noch nicht bei 109°.

Zur quantitativen Bestimmung des Orcins in Färbeflechten benutzt Reymann¹²⁾, eine Titirung mit Bromwasser, welches anfangs Monobromorcin und später Tribromorcin liefert. Er versetzt die in einem Stöpselglase befindlichen Orcinlösungen mit soviel titirten Bromwassers, bis der entstandene Niederschlag gelbliche Färbung angenommen hat und ein Bromüberschuss durch

¹⁾ Siehe Hesse ib. B. 137 p. 241 (1866) u. Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 1324 (1877).

²⁾ Stein Ch. Ctrbl. Jg. 1864 p. 556 u. Jg. 1865 p. 432. Siehe auch Spiegel in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 13 p. 1629 (1880).

³⁾ Vergl. Heeren in Schweiz. Journ. B. 59 p. 313, ferner Schunck, Stenhouse, Strecker, Hesse an schon früher citirten Stellen.

⁴⁾ Siehe Menschutkin im Bullet. de la Soc. chim. (2 Ser.) T. 2 p. 424 (1864) und Lamparter in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 134 p. 243 (1865).

⁵⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 1 p. 61 (1832) u. ibid. B. 185 p. 14 (1877).

⁶⁾ Annal. de Chim. et de Phys. T. 42 p. 236.

⁷⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. B. 55 p. 144 u. p. 159 (1845).

⁸⁾ Jahresb. f. Pharm. Jg. 1845 p. 76.

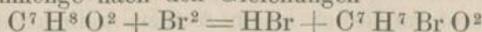
⁹⁾ Ch. Ctrbl. Jg. 1872 p. 173.

¹⁰⁾ Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 1100 u. p. 1382 (1877).

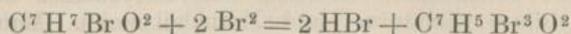
¹¹⁾ ib. B. 13 p. 1816 (1880).

¹²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. B. 8 p. 790 (1875).

den Geruch erkennbar ist. Dieser Ueberschuss wird dann nach Zusatz von Jodkaliumlösung mittelst Natriumhyposulfit ermittelt und die Orcinmenge nach den Gleichungen



und



berechnet.

Gerbsäuren.

§ 159. Der Fehler, welcher bei der Ermittlung der Gerbsäuren meistens begangen wurde, war der, dass man sich nicht genug die chemische Verschiedenheit der mit dem Namen Gerbsäuren bezeichneten Substanzen vergegenwärtigte. Man begnügte sich meistens damit, den Wirkungswerth eines Reagens gegen Gallusgerbsäure, die wir am leichtesten uns verschaffen können, festzustellen und mit dem so gewonnenen Resultate die Bestimmungen anderer Gerbsäuren zu berechnen. Letzteres würde unter der Voraussetzung statthaft sein, dass alle Gerbstoffe annähernd gleiche Aequivalentgewichte und annähernd gleichen chemischen Wirkungswerth besitzen. Die Unzulässigkeit dieser Prämisse ist in § 52 schon zur Genüge dargethan worden. Hier möge nur noch daran erinnert werden, dass es Gerbstoffe giebt, welche nicht einmal in Bezug auf ihre Constitution eine Vergleichung zulassen. Von manchen Gerbsäuren dürfen wir diesen Augenblick noch annehmen, dass sie Glycoside sind, welche unter Einfluss von verdünnten Säuren zu Glycose und einem anderen Spaltungsproduct zerlegt werden. Bei einer Anzahl von Gerbstoffen müssen wir aber schon heute den glycosidischen Charakter läugnen.

§ 160. Es wird demnach bei der Charakteristik einer neu aufgefundenen Gerbsäure von Werth sein mitzutheilen, ob man sie als Glycosid erkannt habe, oder nicht (§ 61). Die betreffende Untersuchung wird man hier derart ausführen, dass man gewogene Mengen der Säure in zugeschmolzenen Glasröhren mit 1—2 procentiger wässriger Salzsäure einige Stunden bei 100° erwärmt, nach dem Oeffnen der Röhre zunächst abwartet, ob sich ein in kaltem Wasser schwerlösliches Zersetzungsproduct abscheidet. Ist dem so, so kann man dieses abfiltriren, wird aber gut thun, sich durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether, Essigäther oder Chloroform zu überzeugen, ob nicht noch in Lösung gebliebene Antheile des oder der neben Glycose entstandenen Zersetzungsproducte auf diesem Wege zu entfernen sind. Erst nachdem dieses so weit als möglich erreicht worden, untersucht man die durch Erwärmen von Aether- oder Chloroformresten befreite wässrige Flüssigkeit auf Glycose (§§ 61, 83 ff. und 200 ff.)

Die Zersetzungsproducte, welche unter solchen Umständen event.

neben Glycose erhalten werden, sind mitunter krystallinisch, z. B. die Gallussäure aus den Gerbstoffen der Galläpfel, Sumach, Myrobalanen, Dividivi (conf. § 151) und die (gelbe) Ellagsäure der Granat- und der Ellagengerbsäure der Bablahfrüchte. Meistens erhält man aber als Spaltungsproducte aus Gerbsäuren amorphe, in reinem und säurehaltigem Wasser, auch in reinem Aether schwerlösliche in ammoniakhaltigem Wasser und Weingeist leichtlösliche, meist auch dunkelgefärbte Substanzen, welche in allen wesentlichen Eigenthümlichkeiten mit den in §§ 48 und 108 erwähnten Phlobaphenen übereinstimmen. Sie sind z. Th. schwerlöslich genug, um bei der quantitativen Bestimmung der Gerbstoffe Berücksichtigung finden zu können. Namentlich wenn man die nach Einwirkung der Salzsäure resultirende Flüssigkeit austrocknet und dann wieder mit Wasser behandelt, bleiben sie oft fast unlöslich zurück.

Solche phlobaphenartigen Zersetzungsproducte liefern uns z. B. die Eichen-, Weiden-, Ulmen-, Tannen-, Birken-, Acacienrindengerbstoffe, desgl. Rheum-, Filex-, Ledum-, Weingerbsäure und viele andere.

Die Phlobaphene nähern sich in ihrem chemischen Charakter schon sehr manchen Harzen, mit denen sie die Schwerlöslichkeit in reinem Wasser und die Löslichkeit in Alkohol theilen. Durch ihre Löslichkeit in ammoniakhaltigem Wasser unterscheiden sie sich meistens von den Harzen, theilen aber wieder mit denselben die Zersetzungsproducte bei Einwirkung von schmelzendem Alkali (conf. § 42). Auch zu dem Lignin und Suberin scheinen diese Phlobaphene Beziehungen zu haben.

Die in § 48 erwähnten Phlobaphene können, wie gesagt, schon unter unsern Händen aus Gerbsäuren entstanden sein, während die in § 108 bezeichneten wohl bereits im Untersuchungsobjecte präformirt waren, als unsere Analyse begonnen wurde. Kleine Antheile der ersteren können übrigens gleichfalls direct aus dem Object extrahirt sein, da sie trotz ihrer Unlöslichkeit in reinem Wasser durch Solutionen von Gerbsäure, Zucker und andere Substanzen aufgenommen werden. Letzteres erfolgt in der Regel um so leichter je concentrirter solche Solutionen sind.

§ 161. Mitunter kann die Bestimmung des glycosidischen Charakters einer Gerbsäure recht schwierig werden, einerseits weil es nicht immer ganz leicht ist, von der Gerbsäure die sie begleitende Glycose zu trennen, andererseits weil manche Gerbstoffe eine grosse Neigung zur Zersetzung haben und weil dabei unter Umständen zunächst Producte entstehen, welche noch durch ähnliche Wirkung auf Haut, Leim etc. ausgezeichnet sind, wie die Gerbstoffe selbst. Schon bei der Gallusgerbsäure nimmt man derartiges wahr; namentlich wenn sie längere Zeit in wässriger Lösung erwärmt wird, erfährt sie offenbar eine Dissociation zu einer Polygallussäure und Zucker. Auch bei einigen Gerbsäuren

aus Rinden etc. scheint eine partielle Abspaltung von Glycose möglich zu sein, ohne dass dadurch die Wirkung auf Leim etc. gleich ganz verloren würde. Sie wird hier aber selbst beim Stehen in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur bald verringert. Aus den angegebenen Gründen hat man sich nicht zu wundern, wenn man gerade in den Angaben über Glycosidnatur einer Gerbsäure oft verschiedene Ansichten verbreitet findet und wenn man namentlich bei Ermittlung der aus gewissen Gerbsäuren abspaltbaren Glycosequantitäten oft zu sehr verschiedenen Resultaten gelangte.

§ 162. Die Leichtzerstbarkeit der Gerbstoffe macht nun aber auch die Reindarstellung derselben, wie wir sie zum Zweck genauerer Untersuchung ausführen möchten, sehr schwierig und wir können wohl dreist behaupten, dass die Mehrzahl der bisher beschriebenen hierher gehörigen Substanzen noch nicht völlig rein den Autoren vorgelegen habe.

Ausser den bereits in §§ 49—51 und 60 gegebenen Rathschlägen für die Reindarstellung der Gerbstoffe will ich hier noch folgende anführen:

1) Wird es sehr empfehlenswerth sein, dass man die Gerbstoffe, falls sie aus alkoholischen Auszügen von Pflanzen abgeschieden werden sollen, nach Abdunsten dieser sogleich mit grösseren Mengen von Wasser aufnimmt. Häufig kommen sie in solchen Auszügen in Gemeinschaft mit harzartigen und phlobaphenartigen Substanzen vor. Die Erfahrung lehrt aber, dass concentrirtere wässrige Auszüge von Gerbsäuren, letztere, auch wenn sie sonst in Wasser unlöslich sind, aufnehmen (§ 160).

2) Ist es rathsam bei der Fällung des wässrigen Filtrates mit Bleiacetat dieses successive zuzusetzen und die ersten (meistens intensiver gefärbten) Antheile ebenso wie die letzten Theile des Niederschlages nicht zur Darstellung des Gerbstoffes zu verwerthen, weil sie in der Regel ziemlich viele fremde Materien enthalten.

3) Rathe ich, das Auswaschen des Bleiniederschlages, ebenso wie die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff so schnell als möglich auszuführen, weil im Bleitannate leicht Secundärzersetzen vor sich gehen.

4) Möge man, wo es irgend möglich ist, das Verdunsten der nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies resultirenden Flüssigkeit bei Luftverdünnung vornehmen und auch dieses nur bis zur beginnenden Syrupdicke durchführen. Den Rest des Wassers beseitige man durch Aufbewahren über conc. Schwefelsäure und Kalk bei Zimmertemperatur, eventuell unter Anwendung des Vacuums.

Zweckmässig wird es in vielen Fällen auch sein, vor dem in 4) erwähnten Eindampfen die Flüssigkeit mit Aether oder Essigäther auszuschütteln. Wäre z. B. Gallussäure vorhanden, so liesse sich diese so zuvor entfernen.

Eine Reinigung mancher Gerbstoffe lässt sich auch dadurch

erreichen, dass man sie in Wasser löst, die Solution weiter mit Chlornatrium versetzt und dann den Gerbstoff mit Hülfe von Essigäther oder ähnlichen Lösungsmitteln ausschüttelt. In dieser Weise hat z. B. Loewe die Sumachgerbsäure¹⁾ und einige andere und Raabe die Ratanhiagerbsäure²⁾ isolirt. Zu bemerken ist hierbei übrigens, dass Gallussäure schon vor Zusatz des Kochsalzes durch Essigäther ausgeschüttelt werden muss, dass einzelne Gerbsäuren schon theilweise gefällt werden, wenn man ihre Wasserlösungen mit Chlornatrium sättigt. Dass einige Gerbstoffe auch durch Schwefelsäure und andere Mineralsäuren aus ihren wässrigen Solutionen niedergeschlagen werden, ist bekannt, ebenso aber auch wohl, dass man auf diesem Wege selten die Gerbsäuren in für unsere Zwecke genügender Reinheit erhält.

§ 163. Mitunter ist in der Literatur von Gerbstoffen die Rede gewesen, welche, nachdem sie abgeschieden worden, in kaltem Wasser nicht mehr löslich waren. Letzteres war z. B. der Fall beim Erlengerbstoff³⁾, Hopfengerbstoff⁴⁾ und einigen Anderen. Möglich, dass auch hier in einzelnen Fällen während der Bearbeitung schon eine partielle Zersetzung erfolgt ist (§§ 48 und 161). Jedenfalls wird man Ursache haben, da wo in kaltem Wasser schwerlösliche Gerbstoffe zu erwarten sind, die Zersetzung des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Weingeist vorzunehmen.

Ausserdem schliessen sich an die Gerbstoffe eine Anzahl von Verbindungen an, welche in einzelnen Eigenthümlichkeiten, z. B. der Fällbarkeit durch Bleiacetat, dem einen oder anderen derselben nahe stehen, in kaltem Wasser aber schwerlöslich sind. Zu solchen Substanzen rechne ich z. B. das Paeoniofluorescin⁵⁾.

§ 164. In manchen Fällen kommen in ein und derselben Pflanze zwei oder mehr verschiedene Gerbstoffe vor, so findet sich z. B. in der Eichen- und Weidenrinde neben dem eigentlichen Rindengerbstoff⁶⁾ eine kleine Menge von Gallusgerbsäure, so in Myrobalanen und Dividivifrüchten neben Gallusgerbsäure der Ellagengerbstoff⁷⁾. Ist derartiges zu vermuthen, so muss man sich bemühen, auf dem Wege der fractionirten Fällungen über diese Verhältnisse Auskunft zu erhalten, oder man muss, falls dies nicht gelingen will, versuchen, aus den Zersetzungsproducten, welche der

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 12. p. 128 (1873) und B. 14 p. 35 u. 44 (1875).

²⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1880 p. 577.

³⁾ Vergl. Reichardt im Ch. Centrbl. N. F. Jg. 1 p. 12.

⁴⁾ Siehe Etti im Polyt. Journ. B. 288 p. 354 (1878), desgl. Bissell im Americ. Journ. of Pharm. Ser. 4 V. 49 p. 582 (1877).

⁵⁾ §§ 44 und 147.

⁶⁾ Vergl. Johanson a. a. O.

⁷⁾ Vergl. Loewe in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 35 u. 44 (1875).

Gerbstoff beim Erwärmen mit Säuren liefert, seinen Zweck zu erreichen. Bei der Untersuchung der Eichen- und Weidenrinde führte der letztere Weg zum Ziele. Eichenroth lässt sich nicht durch Aether ausschütteln, Gallussäure wohl.

§ 165. In Folgendem will ich noch einige Notizen über einige wichtigere Gerbstoffe geben und zwar will ich mit solchen beginnen, deren glycosidischer Charakter nach den bisherigen Erfahrungen gezeugnet werden muss und die bei trockener Destillation (§ 43) hauptsächlich Brenzcatechin bilden. Zu ihnen gehört die

Catechugerbsäure, welche wahrscheinlich durch Wasser-
austritt aus dem Catechin (Catechusäure) hervorgeht¹⁾. Will man sie z. B. bei Werthbestimmung des Catechextractes quantitativ ermitteln, so kann dazu mit gutem Erfolg Leimlösung (1 Th. Gelatine in 100 Th. kalt gesättigter Salmiaklösung) in der in § 52 XII angezeigten Weise benutzt werden, vorausgesetzt, dass man auch zu der Gerbstofflösung Chlorammonium setzt²⁾. Lehmann hat gezeigt, dass innerhalb gewisser Grenzen die Verdünnung der Flüssigkeit keinen bedeutenden Einfluss auf das Gelingen des Versuches ausübt, dass es gut ist, die Abscheidung des Niederschlages während der Titrirung durch Zusatz von Glaspulver und starkes Umrühren zu beschleunigen und dass sich das Ende des Versuches finden lässt, wenn man auf schwarzer Unterlage einen Tüpfelversuch mit einem durch ein Filterrohr abgesogenen Tropfen der durch Abstehen geklärten Mischung und etwas Leimlösung macht. Zu der zu titirenden Gerbsäurelösung setzt man ein gleiches Volum gesättigter wässriger Chlorammoniumlösung. Für jeden CC. der verbrauchten Leimlösung kann 0,0139 g Catechugerbsäure berechnet werden. Andere Bestandtheile des Catechus werden durch Leim nicht niedergeschlagen.

Bei der Werthbestimmung des Catechus ist übrigens auch die Catechusäure (§ 151), aus welcher bekanntlich leicht die Gerbsäure hervorgeht, zu berücksichtigen. Da sie durch Leim nicht gefällt wird, so lag es nahe, eine summarische Bestimmung von beiden Substanzen mittelst Chamäleon zu versuchen (vergl. § 52 VII), von dem Resultat letzterer die durch Leim ermittelte Gerbsäuremenge abzuziehen und den Rest als Catechin in Rechnung zu bringen.

Die von Lehmann ausgeführten Controleveruche ergaben aber, dass auf diesem Wege die Menge des Catechins etwas zu hoch gefunden wurde, weil noch andere auf Chamäleon wirkende

¹⁾ Vergl. Etti in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 186 p. 327 (1878).
Desgl. auch Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 285 (1873) und B. 13 p. 113 (1874)
u. Journ. f. pr. Chem. B. 105 p. 32.

²⁾ a. a. O. p. 41 u. Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1881 No. 18.

Substanzen im Catechuauszuge vorhanden sind. Besser war es, wie gesagt, das Catechin durch Aether nach § 151 auszusütteln und dann erst die Titirung des letzteren mit Chamäleon auszuführen, bei der für je 16 Th. wirksamen Sauerstoffs 4,84 Th. Catechin anzusetzen sind.

Ratanhiagerbsäure ¹⁾ giebt unter Einfluss von schmelzendem Kali, ebenso wie die zuletzt besprochenen beiden Substanzen, neben Phloroglucin Protocatechusäure als Zersetzungsproduct. Auch für sie hat Günther eine Bestimmung mit Leimlösung empfohlen, bei welcher für 1 CC. der letzteren 0,01302—0,01323 g Ratanhiagerbsäure berechnet werden können. In den Bleiniederschlägen, welche ziemlich beständig, aber nicht ganz unlöslich in Wasser sind, fand Günther resp. 31,26 und Raabe 33,4 % Bleioxyd, im Kupfersalze Raabe 16,64 % Kupferoxyd ²⁾.

Moringersäure, welche in dem Gelbholze von Morin und Maclurin begleitet ist, wird ebenfalls unter Einfluss schmelzenden Kalis zu Protocatechusäure und Phloroglucin zerlegt. Von diesen Substanzen liegt das Morin in den Gelbholzauszügen in einer Kalkverbindung vor, welche in kaltem Wasser äusserst schwerlöslich ist, welche sich aus den heissbereiteten Auszügen beim Erkalten abscheidet und das Morin an schwefelsäurehaltigen Alkohol abgiebt. Morin krystallisirt aus Alkohol in gelben, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslichen Nadeln, es giebt in siedender alkoholischer Lösung mit Bleiacetat eine orangerothe Bleiverbindung mit 58,4 % Bleioxyd.

Moringersäure wird nach Loewe durch Essigäther aus Wasserlösung in Gemeinschaft mit Maclurin aufgenommen. Nach Verdunsten des Essigäthers in kaltem Wasser gelöst, kann sie durch Chlornatrium amorph gefällt werden, während Maclurin erst später aus dieser Flüssigkeit auskrystallisirt. Letzteres ist in einer Mischung gleicher Vol. Wasser und gesättigter Kochsalzlösung unlöslich, während die Gerbsäure von derselben aufgenommen wird. Die Moringersäure giebt ein Bleisalz mit 64,23 % Bleioxyd. Eine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung dieser Säure ist bisher nicht bekannt geworden.

Nachdem der glycosidische Charakter der Ratanhiagerbsäure bezweifelt worden, muss eine erneuerte Untersuchung der Kino- und Tormentillgerbsäure, sowie der der letzteren sehr ähnlichen Bistortagerbsäure als wünschenswerth bezeichnet

¹⁾ Vergl. Raabe a. a. O., welcher den glycosidischen Charakter bestreitet und das Ratanhiaroth aus der Gerbsäure durch Wasseraustritt entstehen lässt. Siehe ferner Ch. Ctrbl. Jg. 12 p. 467 (1867) u. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 143 p. 270 (1867), wo Grabowski, wie früher Wittstein, noch behauptet, bei der Zersetzung Glycose erhalten zu haben.

²⁾ Möglich, dass noch ein zweites Kupfersalz mit 22—23 % CuO existirt, wenigstens machen das einige Versuche von Günther wahrscheinlich.

werden ¹⁾. Auch aus diesen Gerbstoffen lassen sich durch Kalihydrat die schon mehrfach genannten Zersetzungsproducte isoliren. Die Kinogerbsäure zeichnet sich übrigens durch die Neigung in Alkohollösung allmählig zu gelatiniren aus. Sie kann nach Günther, ebenso wie die Gerbsäure der Tormentillwurzel durch Titriren mit Leimlösung ähnlich wie Catechugerbsäure (s. oben und § 52 XII) ermittelt werden, wobei 1 CC. Leimlösung 0,0130 g Kinogerbstoff und 0,0168 g Tormentillgerbstoff entsprechen würde.

Ueber Ellagengerbsäure siehe später.

Gerbstoff der Rosskastanie ²⁾ giebt gleichfalls keinen Zucker als Zersetzungsproduct. Der Gerbstoff wird durch Kochsalz und saures Kaliumsulfid aus Wasserlösung z. Th. niederschlagen. Er liefert beim Erwärmen seiner wässrigen oder alkoholischen Lösungen mit Salz- oder Schwefelsäure eine dunkelkirschrothe Flüssigkeit, aus welcher sich zinnberrothe Flocken abscheiden, durch Kaliumbichromat wird er dunkel gefärbt und giebt damit braunen Niederschlag, von Eisenchlorid wird er grün, in Ammoniaklösung violett gefärbt, durch Brechweinstein nicht gefällt. Eine Methode zur genauen quant. Bestimmung des Gerbstoffes fehlt.

Unter den glycosidischen Gerbsäuren wollen wir zunächst einiger solcher hier gedenken, welche bei der Zersetzung unter Einfluss kochender verdünnter Säuren neben Glycose krystallinische Zersetzungsproducte geben. Zu ihnen gehört vor allen die

Galläpfelgerbsäure, von deren Spaltungsproduct, der Gallussäure, schon in § 151 die Rede war. Ihre quantitative Bestimmung macht verhältnissmässig am wenigsten Mühe, weil sowohl durch Titriren mit Leimlösung, wie durch Kaliumhyperpermanganat ziemlich genaue Resultate zu erlangen sind, ebenso auch gewichtsanalytische Ermittlungen durch Fällung als Zinnoxidul-, Kupfer- und Bleiverbindung ziemlich gut ausfallen können. Auf einige Fehlerquellen muss allerdings auch hier aufmerksam gemacht werden, so zunächst darauf, dass, wenn die Gerbsäure durch Wasser aus Pflanzentheilen in Gemeinschaft mit Pflanzenschleim und Gallussäure extrahirt worden ist, der Schleim auch die Gallussäure durch Leim fällbar macht. Bei Extraction mit Weingeist wäre die Gegenwart des Schleimes ausgeschlossen. Dass weiter bei der Titrirung mit Chamäleon auch Gallussäure wirkt, ist schon hervorgehoben worden. Man muss sie entweder zunächst durch Ausschütteln entfernen, oder man muss, wie schon Löwenthal vorschlug und wie in

¹⁾ Ueber den Gerbstoff des Kino siehe Eisfeldt in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 91 p. 101 (1854), über das krystallinische Zersetzungsproduct desselben, Kinoin, Etti in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1879 (1878). — Den Tormentillgerbstoff bespricht Reinbold in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 145 p. 3 (1868).

²⁾ Vergl. Chem. Ctrbl. Jg. 10 p. 318 (1865) u. Jg. 12 p. 513 (1867).

§§ 52 und 53 angegeben wurde, zwei Titirungen ausführen, zu deren einer die unveränderte Lösung genommen und demnach Gerb- und Gallussäure gefunden wird, während zur zweiten ein Antheil der Lösung benutzt wird, dem man zuvor mittelst Leim oder Haut die Gerbsäure entzogen hat, so dass nur Gallussäure wirken kann. Auch bei der Fällung mit Kupfer- oder Bleiacetat (nicht bei der mit Zinnchlorürchlorammonium) würde ein Theil vorhandener Gallussäure in den Niederschlag gelangen, auch hier wäre diese demnach zuvor fortzuschaffen. Der Zinnniederschlag der Galläpfelgerbsäure hat 19,77—19,79 % Zinnoxidul, vorausgesetzt, dass man aus annähernd zweiprocentiger Lösung fällt. Im Bleiniederschlag (aus gleich starker Lösung) findet man 50 % Bleioxid, im Kupferniederschlag 38,28 %.

Auch die Methode von Hammer lässt sich, wie schon gesagt, vorläufig beim Galläpfelgerbstoff noch am ersten verwenden.

Die Gerbstoffe des Sumach¹⁾, der Knoppfern, Vallonen und Algarobilli²⁾ entsprechen der eben erwähnten Gerbsäure vollkommen und Alles, was über diese gesagt ist, gilt auch für sie. Namentlich muss auch hervorgehoben werden, dass sie stets von Gallussäure begleitet in den betreffenden Drogen vorkommen.

In einigen dieser ist der Gallusgerbstoff durch sog. Ellagengerbsäure begleitet, welche auch in den Myrobalanen, der Dividivi und den Bablahfrüchten in namhafter Menge vorkommt³⁾.

Diese Ellagengerbsäure, die übrigens, soweit aus den Versuchen Loewe's hervorgeht, nicht glycosidisch ist, unterscheidet sich von der Gallusgerbsäure dadurch, dass sie unter Einfluss von verd. Säuren beim Kochen oder selbst mit Wasser allein bei 108 bis 110° statt Gallus- Ellagsäure liefert. Letztere kann in schwefelgelben Krystallen erhalten werden, welche selbst in kochendem Wasser und in Aether fast unlöslich, in Weingeist schwerlöslich sind. Trotz ihrer Schwerlöslichkeit in Aether kann man aber kleine Mengen der Säure durch Aether aus Wasser ausschütteln. Mit Eisenchloridlösung übergossen, wird sie anfangs grün, dann tintenfarben, durch Bleizucker wird sie aus Weingeistlösung als Bleisalz mit 63 % PbO gefällt, in Kalilauge löst sie sich leicht. Trocken mit Zinkstaub erhitzt, liefert sie den Kohlen-

¹⁾ Vergl. Günther, „Beitr. z. Kenntn. der im Sumach, in Myrobalanen und Dividivi vorkommenden Gerbsäuren“. Diss. Dorpat 1871. Desgl. Loewe in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 128 (1873), B. 14 p. 46 (über Knoppferngerbsäure).

²⁾ Siehe Godeffroy in der Ztschr. d. östr. Apoth.-Ver. Jg. 1879 p. 132.

³⁾ Vergl. Günther a. a. O., desgl. meine Bemerkungen im Jahresberichte f. Pharmacie. Jg. 1875 p. 192, ferner Loewe in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 128, B. 14 p. 35 u. p. 44.

wasserstoff Ellagen ($C^{14}H^{10}$), der mit Pikrinsäure nicht verbunden werden konnte.

Ob die Ellagengerbsäure bereits rein dargestellt worden, desgleichen ob sie identisch mit der Granatgerbsäure ist¹⁾, mag vorläufig dahingestellt sein. Letztere liefert nach Reinbold bei der Zersetzung gleichfalls Ellagsäure. Specialmethoden zum Nachweis dieser beiden Substanzen sind bisher nicht veröffentlicht worden.

Auch im Thee kommt Gallusgerbsäure und Gallussäure vor, dieselben sind hier aber von Quercetin, welches auch im Sumach sich finden könnte (§ 152), und der sog. Bohensaure begleitet²⁾, welche sich beim Zumischen von Bleiacetat zu heissem Theeaufguss nicht ausscheidet, sondern erst gefällt wird, wenn man das Filtrat von den ersten Niederschlägen durch Ammoniak alkalisch macht. Sie ist blassgelb, amorph, in Weingeist leichtlöslich.

Kaffeegerbsäure³⁾ giebt bei der Zersetzung neben Zucker die krystallinische Kaffeesäure, welche in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwerlöslich ist, mit Eisenchlorid grasgrün, dann mit Soda dunkelroth wird, Silbersalze beim Erwärmen, nicht aber alkalische Kupferlösung reducirt. Bei trockener Destillation giebt sie, ebenso wie die Gerbsäure selbst, Brenzcatechin. Auch die Kaffeegerbsäure wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Ihre Lösung in Ammoniak wird an der Luft grün (Viridinsäure). Nach den Untersuchungen von Günther kann sie durch Leim-, Kupfer-, Bleifällung nicht quantitativ bestimmt werden. Am ersten könnte man sie wohl noch durch Titrirung mit Chamäleon annähernd richtig ermitteln.

Durch amorphe, den Phlobaphenen ähnliche Zersetzungsproducte (conf. § 160) sind folgende, vorläufig noch von manchen Autoren für glycosidisch gehaltene Gerbsäuren ausgezeichnet (siehe übrigens unten die Anmerkung).

Eichenrindengerbstoff, dem wahrscheinlich auch der Gerbstoff der Weiden- und Ulmenrinde identisch ist⁴⁾. Er gehört zu den wenig beständigen Gerbsäuren und bietet deshalb nicht nur der Reindarstellung, sondern auch der quantitativen Be-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 143 p. 285 (1867). Bemerken will ich, dass auch in der Granatrinde die Ellagsäure liefernde Substanz neben Gallusgerbstoff vorkommt und dass Reinbold durch Spaltung ersterer Zucker erhalten hat.

²⁾ Vergl. Hlasiwetz in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 142 p. 233.

³⁾ Siehe Hlasiwetz in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 142 p. 220 (1867), ferner Mulder u. Olaanderen im Jahresh. f. Chem. Jg. 1858 p. 261.

⁴⁾ Vergl. E. Johanson „Beitr. z. Chemie der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinde“. Diss. Dorpat 1875, ferner Grabowski in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 145 p. 1 (1868). Ueber Eichenroth etc. siehe auch Böttlinger ib. B. 202 p. 269 (1880). Loewe hat neuerdings den glycosidischen Charakter des Eichenrindengerbstoffes bestritten. Vergl. Ztschr. f. anal. Chem. B. 20 p. 208 (1881). Das aus dem Gerbstoff freiwerdende Eichenroth hält Loewe für eine Art Anhydrid, entstanden aus dem ersteren durch Abgabe von 4 oder 3 Mol. Wasser.

stimmung ungewöhnlich grosse Schwierigkeiten (§ 161). Namentlich scheint sein Blei- und Kupfersalz sehr disponirt zu sein, unter Einwirkung von Luft und Wasser sich zu zersetzen, aber selbst schon in wässriger Lösung scheint er nur kurze Zeit ohne Zersetzung bestehen zu können. Aus diesem Grunde haben Bestimmungen des Gerbstoff mit Leim oder Chamäleon nur dann einen Werth, wenn sie mit ganz frisch bereiteten Auszügen ausgeführt werden. Da nun aber auch durch Wasser aus Eichenrinde Schleimsubstanzen etc. aufgenommen werden, welche auf die ebenerwähnten Reagentien wirken, so entsteht auch dadurch ein Fehler. Durch Alkohol können diese letzterwähnten Substanzen allerdings ausgeschlossen werden, leider aber können wir bei Gegenwart von Weingeist nicht mit Leim oder Kaliumhypermanganat titriren. Wir müssen demnach hier sowohl, falls wir eine Extraction der Rinde mit Weingeist vornehmen, als auch wenn wir aus Wasserauszügen mit Weingeist fremde Substanzen gefällt hatten, destilliren, was schwerlich ohne partielle Zersetzung des Gerbstoffes auszuführen ist. Das Beste ist hier wohl die Rinde direct mit Weingeist zu extrahiren, die Tinctur bei Luftverdünnung zu destilliren, den Rückstand in Wasser aufzunehmen, rasch zu filtriren und sogleich die Ermittlung der Gerbsäure mit Leim oder Chamäleon auszuführen (conf. §§ 51 und 52 VII und XII); dass nach den Untersuchungen von Günther dieser Gerbstoff bei sonstiger grosser Verschiedenheit mit demjenigen der Galläpfel gleichen Wirkungswerth gegen Chamäleon zeigt, hat für die Einstellung des Titers seinen Werth. Für die Fällung mit Leim ist zu bemerken, dass eine völlig mit Salmiak gesättigte Lösung Gerbsäure abscheidet und dass es besser ist etwa in derselben Weise wie bei der Catechugerbsäure zu titriren. Eichengerbstoff ist in Aether schwerlöslich, in Wasserlösung wird er durch Eisenoxyduloxysalze tintenfarben und besitzt im Uebrigen die in §§ 49 und 51 angegebenen Eigenschaften. Das mit geringem Ueberschuss von Bleiacetat gefällte Salz der Eichenrindengerbsäure hat 56–57% Bleioxyd, das Kupfersalz 29,5% Kupferoxyd. Das Eichenroth, welches durch Spaltung aus der Gerbsäure hervorgeht, ist identisch mit dem in der Rinde vorkommenden Phlobaphen. Es färbt sich mit Eisensalzen gleichfalls schwarz, zerlegt sich mit schmelzendem Kali zu Protocatechusäure und Phloroglucin und hat ferner die in §§ 108 und 160 angegebenen Eigenschaften der Phlobaphene.

Die bisher wenig untersuchten Gerbstoffe der Fichten¹⁾, Birken, mancher Acacienarten etc. dürften in vielen wesentlichen Punkten mit der Eichenrindengerbsäure übereinstimmen.

¹⁾ Vergl. Kawalier in den Wiener Akad. Ber. B. 11 p. 354 ff., Rochleder und Kawalier ib. B. 29 p. 22 ff. und Wittstein, Vierteljschr. f. pr. Pharm. B. 3 p. 14 (1854).

Die Filixgerbsäure¹⁾ giebt neben Zucker beim Kochen mit Säuren ziegelrothe Flocken von Filexroth, welches dem China-roth sehr ähnlich ist. Dieses spaltet sich unter ähnlichen Verhältnissen aus der sehr leichtzersetzlichen

Chinagerbsäure²⁾ ab, von welcher hier bemerkt werden mag, dass ihr Bleisalz sich ziemlich leicht in Essigsäure auflöst.

Die Chinovagerbsäure³⁾ giebt unter ähnlichen Umständen nach Hlasiwetz neben Zucker das in Aether leichtlösliche Chinovarothe.

Ueber Ipecacuanhagerbsäure⁴⁾ schrieb Willigh und Podwijssotzki, über

Leditannsäure gleichfalls Willigh⁵⁾ und Rochleder und Schwarz⁶⁾,

Ueber Nucitannsäure Phipson⁷⁾, über den Gerbstoff der Maté Arata⁸⁾, über Celastrusgerbsäure Dragendorff⁹⁾.

Ueber einige andere Gerbsäuren ist nachzulesen in Kraut. „Handb. d. org. Chemie“ B. 4 Abth. 1.

Sonstige Glycoside.

§ 166. Eine der Chinovagerbsäure nahestehende Substanz, die aber nicht ohne Weiteres zu den Gerbsäuren gerechnet werden darf, liegt in dem glycosidischen Cyclopin vor, welches Greenish¹⁰⁾ im sog. Cap- oder Buschthee auffand. Dasselbe ist in Wasser leichtlöslich, durch Bleiacetat fällbar und wird auch durch Digestion mit Bleioxydhydrat aus dem Wasserauszuge absorhirt. Bei Gegenwart von Alkohol wird es aus der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff frei gemacht, aus der Lösung in abs. Alkohol durch Aether gefällt. Kocht man Cyclopin mit 4 procentiger Salzsäure

¹⁾ Siehe Malin in d. Chem. Ctrbl. Jg. 12 p. 468 (1867). Ueber Tannaspidsäure u. Pteritannsäure, deren erstere Malin für unreines Filexroth hielt, siehe Luck *ibid.* Jg. 1851 p. 657 u. 676. Vergl. auch Grabowski in den *Annal. der Chem. u. Pharm.* B. 142 p. 279 (1867).

²⁾ Vergl. Reinbold in den *Annal. d. Chem. u. Pharm.* B. 143 p. 270 (1867) und Schwarz im *Chem. Ctrbl.* Jg. 1852 p. 193.

³⁾ Siehe Hlasiwetz in den *Annal. d. Chem. u. Pharm.* B. 79 p. 130 (1851).

⁴⁾ *Journ. f. prakt. Chem.* B. 51 p. 404 und *Ph. Ztschr. f. Russl.* Jg. 1880 p. 1.

⁵⁾ *Chem. Ctrbl.* Jg. 1852 p. 790.

⁶⁾ *Ztschr. f. Chem.* B. 5 p. 668 (1869).

⁷⁾ *ib.* p. 812.

⁸⁾ *Jahresb. f. Pharm.* Jg. 1878 p. 164. Vergl. auch Byasson *ib.*

⁹⁾ *Arch. f. Pharm.* B. 12 p. 113 (1878).

¹⁰⁾ *Sitz-Ber. d. Dorpater Naturforschergesellschaft.* Jg. 1880 p. 345. Begleitet ist in der erwähnten Droge das Cyclopin durch das krystallinische, in Aether und Alkohol lösliche, in Wasser schwerlösliche Cyclopinfluorescin, welches in Kalilauge mit gelber Farbe unter Annahme einer schönen Fluorescens in Grün gelöst wird.

einige Stunden, so wird neben Glycose das in Aether unlösliche Cyclopiaroth erhalten, schnell färbt sich die Lösung bei Einwirkung stärkerer Salzsäure tiefroth. Cyclopin fällt Leim und Brechweinstein nicht, schmeckt auch nicht adstringirend. In der Pflanze geht es, wie es scheint, leicht in das in abs. Alkohol unlösliche Oxycyclopin über, welches analoge Zersetzungsproducte wie das Cyclopin liefert.

Noch auf ein anderes Glycosid, welches selbst schon beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren ein intensiv gefärbtes Zersetzungsproduct liefert, will ich hier gleich aufmerksam machen. Es ist das Rhinanthin, welches in den Samen von Rhinanthus-, Alectorolophus- und Melampyrum-Arten aufgefunden worden ist¹⁾. Dasselbe kann in farblosen Krystallnadeln erhalten werden, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, unfällbar durch bas. Bleiacetat sind. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure liefert es das in Wasser unlösliche dunkelblaugrüne Rhinanthogenin.

Uebrigens haben auch einige Alkaloide die Eigenschaft, beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren intensiv (roth) gefärbte Zersetzungsproducte zu liefern, so z. B. das Rhoeadin, das Thebain. (§ 189.)

§ 167. Für obige, sowie für eine grosse Anzahl anderer Glycoside ist es bemerkenswerth, dass sie zwar in Alkohol mehr oder minder leichtlöslich sind, dass sie aber von Aether nicht oder nur schwer aufgenommen werden. Sind auch in den vorausgehenden Abschnitten bereits einzelne Glycoside erwähnt worden, weil sie sich an andere dort abzuhandelnde Körper in Bezug auf Genese etc. anschlossen, so musste doch auch für sie häufig angemerkt werden, dass sie ein ähnliches Verhalten gegen Aether zeigen (vergl. Convolvulin § 153, Digitalein und Digitonin § 155, Chrysophan § 148 etc.). Man darf in der That wohl behaupten, dass in der Mehrzahl der Fälle die bisher bekannt gewordenen Glycoside in Aether schwerlöslich sind.

Einige der bekanntesten glycosidischen Substanzen sind ferner stickstoffhaltig, die Mehrzahl aber ist stickstofffrei.

In Bezug auf die Zersetzungsproducte, welche unter Einfluss von Fermenten oder Säuren aus Glycosiden neben Zucker hervorgehen, habe ich zu bemerken, dass einzelne derselben leichtflüchtig und durch charakteristischen Geruch ausgezeichnet sind, dass aber die Mehrzahl der bekannten Glycoside schwerflüchtige, geruchlose Spaltungsproducte liefert.

In folgendem will ich einige der bekannteren in Alkohol löslichen Glycoside zusammenstellen und zwar zunächst solche, welche bei der Zerlegung ein leichtflüchtiges Spal-

¹⁾ Vergl. Ludwig im Arch. f. Pharm. B. 142 (N. F.) p. 199 (1870).

tungsproduct ergeben, dabei aber stickstoffhaltig sind. Es gehören hierher das

Amygdalin und Laurocerasin¹⁾. Beide lösen sich in kaltem Wasser ziemlich leicht (Amygd. in 12 Th.), desgleichen in siedendem Alkohol von 0,819 spec. Gew., schwerer in kaltem Weingeist. Aus Alkohollösung werden sie durch Aether gefällt, in Petroläther sind sie unlöslich. Amygdalin krystallisirt leicht in bitterlichschmeckenden, zweigliedrigen Krystallschuppen, Laurocerasin konnte bisher nur amorph erhalten werden. Beide sind linksdrehend. Von conc. Schwefelsäure werden sie mit blassröthlichvioletter Farbe gelöst, durch Emulsion leicht zu Glycose, Bittermandelöl und Blausäure zerlegt, wobei aber bemerkt werden muss, dass die aus dem Laurocerasin hervorgehende Blausäuremenge relativ kleiner als die aus Amygdalin ist. Der Grund hierfür ist der, dass im Laurocerasin bereits die Hälfte des im Amygdalin vorhandenen Cyancomplexes in den der Ameisensäure umgewandelt, demnach das Laurocerasin als amygdalinsaures Amygdalin aufzufassen ist. Dementsprechend wird beim Kochen von Amygdalin und Laurocerasin mit Barytwasser ersteres auf 1 Atom amygdalinsauren Baryums 1 Atom Ammoniak, letzteres auf 2 Atome des Baryumsalzes nur 1 Atom Ammoniak ergeben²⁾.

Methoden zur quantitativen Bestimmung des Amygdalins wurden von Rieckher³⁾ und Feldhaus⁴⁾ aufgestellt. Letzterer basirt sein Verfahren auf die Thatsache, dass in entfetteten und wieder fein gepulverten Mandeln bei 24stündiger Maceration mit Wasser Amygdalin zerlegt und sein Stickstoff als Blausäure abgeschieden wird. Diese destillirt er durch eingeleitete Wasserdämpfe ab, fängt in ammoniakhaltigem Wasser auf und bestimmt als Cyansilber. Dass diese Methode bedeutende Fehlerquellen hat, weiss Jeder, welcher einmal Bittermandelwasser destillirte und Blausäure mit stark alkalischen Substanzen in Berührung brachte. Ich glaube, dass die Methode nur dann annähernd brauchbare Resultate geben kann, wenn a. die Maceration in völlig mit der Mischung gefüllten Flaschen, die gut verschlossen sind, vorgenommen und b. die Anwendung des Ammoniaks oder anderer Basen vermieden wird.

Die Methode von Rieckher benutzt die schon obenerwähnte

¹⁾ Vergl. E. Lehmann „Ueber das Amygdalin der Kirschen, Pflaumen etc. und den Blausäure liefernden Bestandtheil der Faulbaumrinde und Kirschlobeerblätter“. Diss. Dorpat 1874.

²⁾ Merkwürdig ist, dass Lehmann aus den Samen der Aepfel, Birnen, Kirschen, Pflaumen, Pfirsiche und den bitteren Mandeln, welche krystallinisches Amygdalin enthalten, auch Rohrzucker erhalten konnte, aus süssen Mandeln aber nur Glycose.

³⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 24 p. 65 (1865).

⁴⁾ Arch. f. Pharm. B. 166 p. 52 (1862).

Zerlegung des Amygdalins durch Barythydrat, die auch nach den Erfahrungen von Lehmann ziemlich glatt verläuft und die insofern schon vorzuziehen ist, als man hier noch eine Controle vornehmen kann. Man könnte einerseits durch Ermittlung des in Freiheit gesetzten Ammoniaks, andererseits durch Feststellung des an Amygdalinsäure gebundenen Baryums das Amygdalin finden. Um letzteres auszuführen, müsste man das nach dem Austreiben des Ammoniaks hinterbleibende wässrige Fluidum durch Kohlensäure vom überschüssigen Barythydrat befreien und im Filtrate das amygdalinsäure Baryum durch Schwefelsäure zerlegen, aus dem gefällten Baryumsulfate das Amygdalin berechnen. Will man diese Methode anwenden, so darf man nach meiner Ansicht aber nicht direct mit entfetteter Mandelkleie arbeiten, sondern man muss zunächst unreines Amygdalin durch Auskochen mit Weingeist und Fällung mit Aether herstellen und mit diesem den Versuch ausführen.

Myronsäure krystallisirt als Kalisalz in rhombischen Prismen, welche sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol lösen, von warmem Weingeist von 85% aber bei 50—60° aufgelöst werden (die Säure selbst löst sich auch in starkem kaltem Alkohol, ist aber sehr leicht zersetzlich). In Wasserlösung wird das myronsäure Kali durch Fermente, namentlich das im weissen und schwarzen Senfsamen vorkommende Myrosin (nicht durch Emulsin) zerlegt, indem das äusserst scharfe Senföl (Rhodanallyl siehe § 29), Glycose und saures Kaliumsulfat entstehen. Die quantitative Werthbestimmung des schwarzen Senfsamens liesse sich auf Grundlage der letzterwähnten Reaction wohl so versuchen, dass man mit Petroläther entfetteten fein gepulverten Samen mit warmem Weingeist von 85% erschöpfte, den Auszug eine Zeitlang mit Baryumcarbonat digerirte, filtrirte, durch Eindampfen den Alkohol fortschaffte, den Rückstand in Wasser löste, bei 40° mit Myrosin zerlegte und endlich nach Zusatz von etwas Salz- und Schwefelsäure Baryumsulfat fällte. Je 1 Mol. Baryumsulfat entspricht 1 Mol. Myronsäure¹⁾.

In den weissen Senfsamen findet sich keine Myronsäure, wohl aber ein anderer glycosidischer Körper, welchen man Sinalbin genannt hat. Auch dieses löst sich in siedendem Weingeist von 85% auf und scheidet sich beim Abkühlen dieser Solution grossentheils wieder aus; es ist krystallinisch, in Schwefelkohlenstoff und Aether unlöslich, in kaltem Weingeist schwerlöslich, in heissem und in Wasser leichtlöslich. Durch Alkalien wird es gelb, durch Salpetersäure vorübergehend blutroth. Auf alkal. Kupferlösung wirkt es reducirend; durch Quecksilberchlorid und Silbersalpeter wird es weiss gefällt, durch warme Natronlauge zu Natriumsulfat

¹⁾ Vergl. Will u. Körner in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 125 p. 257 (1863).

und Rhodannatrium, durch Myrosin zu Glycose, saurem Sinapinsulfat und Sinalbinsenföl (C^7H^7O , NCS) zerlegt.

Das gleichfalls in weissen Senfsamen vorkommende (nicht glycosidische) sulfocyan-saure Sinapin unterscheidet sich vom Sinalbin durch leichtere Löslichkeit in kaltem Alkohol und dadurch, dass es mit Eisenchlorid direct die Rhodanreaction liefert ¹⁾.

Zu den Glycosiden, welche nicht stickstoffhaltig sind, indessen gleichfalls bei Einwirkung von Säuren etc. neben Zucker leichtflüchtige Zersetzungsproducte bilden, gehören das schon in § 155 besprochene Ericolin, ferner das Menyanthin ²⁾, welches leichtlöslich in warmem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether ist, durch conc. Schwefelsäure mit allmähig rothviolett werdender Färbung aufgenommen wird und beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure neben Glycose das starkriechende Menyanthol giebt. Durch Gerbsäure, nicht aber durch Bleiacetat wird Menyanthin gefällt.

Pinipikrin ist nach Kawalier ³⁾ leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in reinem Aether, durch bas. Bleiacetat nicht fällbar. Seine Zersetzungsproducte sind denen des Ericolins ähnlich.

Von solchen Glycosiden, deren Zersetzungsproducte schwerer oder nicht flüchtig und deren Spaltung deshalb nicht von charakteristischem Geruch begleitet wird, nenne ich hier das

Coniferin, welches sich in kaltem Wasser schwer, in warmem und ebenso in Alkohol leicht löst, in atlasglänzenden Krystallnadeln krystallisirt und bei 185° (uncorr.) schmilzt. Es löst sich in conc. Schwefelsäure mit violetter Färbung, wird beim Befeuchten mit Salzsäure und Phenol blau; durch verd. Säuren wird aus ihm neben Zucker ein harziges, durch Emulsin ein krystallinisches Zersetzungsproduct abgeschieden. Letzteres ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol nicht leicht löslich, es lässt sich durch Aether ausschütteln und schmilzt bei 73—74°. Beim Liegen an der Luft nimmt es allmähig Vanillegeruch an; rasch erfolgt dies beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure und etwas Kaliumbichromat, wobei in der That aus dem ursprünglich abgeschiedenen Methyläthyläther des Protocatechualdehydes das in § 155 erwähnte Vanillin entsteht ⁴⁾.

Durch die ersterwähnte Reaction mit Salzsäure und Phenol

¹⁾ Vergl. Will u. Laubenheimer in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 199 p. 150 (1879), desgl. von Babo und Hirschbrunn in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 84 p. 10 (1852).

²⁾ Vergl. Kromayer a. a. O. u. Liebelt im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 119.

³⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1853 p. 705 u. 724.

⁴⁾ Vergl. Tiemann u. Haarmann in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 7 p. 609 (1874). Siehe ferner Kubel im Journ. f. pr. Chem. B. 97 p. 243 (1866).

kann Coniferin auch mikrochemisch im Cambium der Nadelhölzer dargethan werden. Ob dieser Körper identisch ist mit der gleichfalls Coniferin genannten Substanz, welche Tangel ¹⁾ durch die Rothfärbung mit conc. Schwefelsäure und Phenol in Schnitten der Coniferen nachweist, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Müller²⁾ hat gezeigt, dass letztere Substanz auch in den meisten einheimischen Bäumen (Salix, Populus, Prunus, Acer, Quercus etc.) vorkomme und namentlich im Herbste reichlich im Hartbaste und Splinte sich nachweisen lasse. Nach Müller ist übrigens die Anwendung des Phenols nicht unumgänglich nöthig, sie beschleunigt nur den Eintritt der Rothfärbung.

Arbutin ³⁾ ist schwerlöslich in kaltem Alkohol, Aether und kaltem, leichtlöslich in siedendem Wasser. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es zu Glycose, Hydrochinon und Methylhydrochinon zerlegt, welche letzteren durch Aether ausgeschüttelt werden können und nach Verdunstung des Aethers beim Erwärmen mit Mangansuperoxyd und verd. Schwefelsäure Chinon liefern, das an seinem höchst charakteristischen jodartigen Geruch erkannt werden kann. Durch Bleiacetat wird Arbutin nicht gefällt.

Daphnin ⁴⁾ kann dagegen durch Bleiacetat niedergeschlagen werden. Es ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether löslich. Durch alkalisch reagirende Körper wird es gelb gefärbt. Bei der Spaltung mit Säuren oder Fermenten giebt es das theilweise unzersetzt sublimirbare Daphnetin und Zucker. Gewisse andere Bestandtheile der Mezereumrinde liefern bei trockener Destillation das in § 27 besprochene Umbelliferon.

Salicin bildet farblose nadel- und schuppenförmige Krystalle, welche stark auf polarisirtes Licht wirken, leicht in siedendem Wasser und Alkohol, bedeutend schwerer in der Kälte von diesen Flüssigkeiten gelöst werden. In Aether ist es unlöslich. Aus Wasserlösung kann es durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden (§ 56); von Bleioxydhydrat wird es nicht gebunden, durch Kochen mit verd. Säuren zu Zucker und Saligenin resp. Saliretin zerlegt, welche letzteren durch Aether ausgeschüttelt werden können. Kocht man die wässrige Lösung des Salicins oder Saligenins mit verd. Schwefelsäure und Kaliumbichromat, so entsteht salicylige Säure (conf. § 25). Conc. Schwefelsäure löst Salicin, Saligenin und Saliretin mit schön rother Farbe auf. Fröhde's Reagens wird durch

¹⁾ Flora Jg. 57 Nr. 15 (1874).

²⁾ *ibid.* Nr. 25.

³⁾ Vergl. Kawalier im Chem. Ctrbl. Jg. 1852 p. 761 und Strecker in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 107 p. 228 (1853) u. B. 118 p. 292 (1861) endlich Hlasiwetz u. Habermann *ib.* B. 177 p. 334 (1875).

⁴⁾ Vergl. Zwenger in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 105 p. 1 (1858).

ersteres schön violett. Diese Reactionen lassen sich auch für den mikrochemischen Nachweis des Salicins verwerthen.

Populin liefert ausser den erwähnten Zersetzungsproducten bei Einwirkung von verd. Säuren noch Benzoësäure (conf. § 26). Auch dieses Glycosid zeigt beim Erwärmen mit Chromsäure den charakteristischen Geruch der salicyligen Säure. Mit conc. Schwefelsäure wird es gleichfalls roth, mit Fröhde's Reagens etwas weniger intensiv violett wie Salicin. Es ist in Wasser und Alkohol bedeutend schwerer löslich als Salicin, lässt sich wie dieses durch Amylalkohol, aber auch durch Chloroform und (schwer) durch Benzin ausschütteln (§ 55). Populin ist bedeutend leichter zersetzlich wie Salicin.

Benzohelicin¹⁾, welches Johanson in Weidenrinden nachgewiesen hat, bildet farblose in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Es färbt sich mit kalter conc. Schwefelsäure nur gelb, mit Fröhde's Reagens nicht violett. Beim Kochen mit nicht zu verdünnter Salzsäure spaltet es sich zu Glycose, Benzoësäure und einer harzartigen Substanz, welche von conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe aufgenommen wird.

Philyrin²⁾, welches viel schwerer löslich in Wasser und Alkohol ist wie das Salicin, giebt bei Einwirkung verdünnter Säuren neben Glycose das mit dem Saligenin polymere Philygenin, welches ebenso wie Philyrin selbst von conc. Schwefelsäure mit amarantrother Farbe aufgenommen wird.

Phlorrhizin³⁾ bildet farblose, in kaltem Wasser schwer-, in heissem sehr leichtlösliche Krystallnadeln; es ist in Alkohol und Holzgeist leicht, in Aether schwerlöslich und wird durch verdünnte Säuren in Glycose und Phlorrhetin zerlegt. Dieses sowie das Phlorrhizin selbst lösen sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe, in Fröhde's Reagens rasch schön königsblau. Mit Ammoniak färbt sich feuchtes Phlorrhizin an der Luft gelb, roth und endlich blau.

Aesculin kann gleichfalls in farblosen Nadeln erhalten werden, welche sich in 12,5 Th. siedenden und in 672 Th. kalten Wassers, in 24 Th. siedenden und in 120 Th. kalten abs. Alkohols lösen. Durch Chloroform lässt es sich aus Wasserlösungen ausschütteln (§ 55), durch Kochen mit verd. Säuren wird es in Glycose und Aesculetin zerlegt, welches letztere von Alkalien gelb gelöst wird, auch in saurem Ammoniumsulfid sich löst und dann nach

¹⁾ Siehe Johanson a. a. O. u. Piria in den *Annal. d. Chem. u. Pharm.* B. 81 p. 245 (1852), B. 96 p. 375 (1855).

²⁾ Vergl. Carboncini in den *Annal. der Chem. u. Pharm.* B. 24 p. 242 (1837), Bertagnini *ibid.* B. 92 p. 109 (1855) und Luca im *Chem. Ctrbl.* Jg. 1861 p. 29.

³⁾ Ueber Isophlorrhizin siehe Rochleder im *Journ. f. pr. Chem.* B. 104 p. 397 (1868).

Zusatz von Ammoniak und Schütteln mit Luft blutrothe und später tiefblaue Zesetzungsproducte liefert. Sehr charakteristisch für Aesculin ist die Fluorescenz seiner Wasserlösung in Blau, welche durch Alkali verstärkt, durch Säuren aufgehoben wird. Letztere Eigenschaft theilt mit ihm das

Fraxin, welches gleichfalls in farblosen Krystallen erhalten werden kann, schwerer als jenes in Wasser und abs. Alkohol, etwas leichter aber in Aether, den es fluorescirend macht, gelöst wird. Mit Eisenchlorid soll es sich anfangs grün färben, später mit demselben gelben Niederschlag bilden. Fraxin wird durch Bleiacetat gefällt¹⁾.

Syringin (§ 55) bildet farblose Nadeln, löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol leichter, in Aether nicht. Es wird aus Wasserlösungen durch Bleiessig nicht gefällt. Durch conc. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, durch Fröhde's Reagens mit blut-, allmählig violettrother, durch conc. Salpetersäure mit tiefrother Farbe gelöst. Syringin kann durch Chloroform aus Wasserlösungen ausgeschüttelt werden²⁾.

Ueber Globularin siehe Walz³⁾. Ueber Coriamyrtin vergl. § 155. Ueber Pittosporin siehe v. Müller⁴⁾. Ueber Samaderin de Vry⁵⁾.

Colocynthin kann in gelblichen Krystallen erhalten werden, welche sich in conc. Schwefelsäure allmählig schön roth, in Fröhde's Reagens kirschroth lösen. Es ist äusserst bitter, in Wasser und in Alkohol leicht, in Aether unlöslich, durch Benzin (§ 55), besser durch Chloroform und Amylalkohol lässt es sich ausschütteln, durch bas. Bleiacetat und durch Gerbsäure fällen. Letztere fällt auch

Bryonin, über welches Walz Mittheilungen machte⁶⁾.

Ueber Ononin (wird mit conc. Schwefelsäure allmählig kirschroth) siehe Hlasiwetz⁷⁾.

Apiin ist in seidenglänzenden nadelförmigen Krystallisationen erhalten worden; es ist in heissem Wasser löslich, leichter löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. In Alkohol- und Wasserlösung gelatinirt es beim Erkalten und

¹⁾ Ueber eine Anzahl anderer Glycoside und verwandter Substanzen (Argyräscin, Aphrodäscin etc.), welche Rochleder in Rosskastanien aufgefunden hat, siehe im Journ. f. prakt. Chem. B. 87 p. 26 (1863).

²⁾ Ueber das in Wasser leichtlösliche Syringopikrin siehe Kromayer im Arch. f. Pharm. B. 109 p. 26 (1862), über das dem Syringin nahverwandte Ligustrin denselben ib. B. 105 p. 9 (1861).

³⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 7 p. 1 (1857) u. B. 13 p. 281 (1860).

⁴⁾ The organic constituents of Plants. Melbourne 1878.

⁵⁾ Ch. Ctrbl. Jg. 1859 p. 92 u. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1872 p. 208.

⁶⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 9 p. 65 u. p. 217 (1859).

⁷⁾ Chem. Centrbl. Jg. 1855 p. 449 u. p. 470.

Eisenvitriol färbt es in letzterer blutroth. Von verdünnten Alkalilauge wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Ueber

Daticin, welches sich gleichfalls mit Alkalien gelb färbt, mit Eisenchlorid grün, durch Bleiacetat gelb gefällt wird, beschrieben Braconnot¹⁾ und Stenhouse²⁾. Ein dem Daticin verwandtes Glycosid fand Zander kürzlich in den Samen von *Xanthium Strumarium* auf (a. a. O.). Ueber Physalin, welches sich durch Chloroform leicht ausschütteln lässt (§ 55) siehe Dessaignes und Chautard³⁾, über Dulcamarin (löslich in Essigäther, nicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, fällbar durch Gerbsäure und durch Bleiessig, in Alkalien rothbraun, in conc. Schwefelsäure roth, dann rosa löslich) siehe Geissler⁴⁾.

Hesperidin bildet gern Sphärokrystalle; es ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in warmem Alkohol und Essigsäure leichtlöslich, in Aether unlöslich. Mit Eisenchlorid färbt es sich braunroth⁵⁾, mit conc. Schwefelsäure allmähig lebhaft roth (ebenso Limonin). Es wird durch Bleiacetat nicht gefällt. Wird Hesperidin in verdünnter Kalilauge gelöst, dann ausgetrocknet, so färbt sich der Rückstand beim Erwärmen mit überschüssiger verd. Schwefelsäure roth und violett, durch seine Sphärokrystalle, die in warmem Alkohol löslich sind, macht sich Hesperidin unter dem Mikroskop in Pflanzentheilen bemerkbar.

Crocin (Polychroit) bildet ein dunkelrothes Pulver, schwerlöslich in Aether und Wasser, leichter löslich in Alkohol. Mit conc. Schwefelsäure wird es blau, durch verdünnte Säure wird es unter Entwicklung safranartigen Geruches zu Glycose und dem in Wasser unlöslichen Crocetin zersetzt. Durch Bleiessig wird Crocin gefällt⁶⁾.

Glycyrrhizin⁷⁾ scheidet sich aus Eisessig in Sphärokrystallen aus, welche aus prismatischen Nadeln bestehen. Es kann durch Wasser aus Süssholzwurzel extrahirt werden (in Verbindung mit Basen) ist aber nach der Reinigung mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich in Wasser, mit dem es eine Gallerte

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. T. 3 p. 277.

²⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. B. 98 p. 166 (1856). Ueber die Helianthsäure vergl. Ludwig u. Kromayer im Arch. f. Pharm. B. 99 p. 1 (1848).

³⁾ N. Repert. f. Pharm. B. 1 p. 216 (1851).

⁴⁾ Arch. f. Pharm. Jg. 1875 p. 289.

⁵⁾ Vergl. Hoffmann in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1876 p. 250 u. p. 685, ibid. über Aurantiin, Murrayin, Limonin, desgl. Hilger ib. p. 26. Ueber Naringin im Arch. f. Pharm. B. 11 p. 139 (1879). Siehe auch Dehn in der Zeitschr. f. Chem. B. 2 p. 103 (1866) und Tiemann und Will in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 14 p. 946 (1881).

⁶⁾ Siehe Weiss im Journ. f. prakt. Chem. B. 101 p. 65 (1868), Stoddart im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 9 p. 368 (1876).

⁷⁾ Vergl. Habermann in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 197 p. 105 (1879). Der Name Glycyrrhizin wird von Habermann in Glycyrrhizinsäure umgewandelt.

bildet. Es ist ferner stickstoffhaltig, schwer in abs. Alkohol, besser in siedendem Weingeist von 90% löslich, fast unlöslich in Aether, aus Wasserlösung wird es durch conc. Schwefelsäure, aus alkoholischer durch Bleiacetat und Chlorcalcium gefällt. Mit Hilfe des Schwefelsäureniederschlag hat früher Neese quantitative Bestimmungen von Glycyrrhizin im Lakritz etc. vorgenommen.

Ueber Panaquillon siehe Garriques¹⁾. Ueber Thevetin vergl. de Vry²⁾, über Chamaelirin siehe Greene³⁾, über Neriodorin und Neriodorein Greenish⁴⁾.

Cyclamin (Primulin) ist krystallinisch, leichtlöslich in Wasser zu stark schäumender Solution, auch in verdünntem Weingeist leicht, in abs. schwerlöslich, unlöslich in Aether⁵⁾. Es soll grosse Uebereinstimmung mit dem Saponin (vergl. §§ 77 ff. und 167) besitzen.

Gratiolin siehe Marchand⁶⁾ und Walz⁷⁾, über Paridin Walz⁸⁾ und Delffs⁹⁾, über

Convallarin und Convallamarin Walz¹⁰⁾. Ersteres ist in Wasser schwer löslich, macht dasselbe aber schäumend, in Alkohol ist es leichtlöslich, unlöslich in Aether. Letzteres löst sich leichter in Wasser, wird durch Gerbsäure gefällt, mit Schwefelsäure beim Stehen an der Luft allmählig violett, in Salzsäure beim Erwärmen roth. Durch Chloroform kann Convallamarin ausgeschüttelt werden (§ 55).

Helleborin und Helleborein¹¹⁾. Von diesen ist ersteres in kaltem Wasser schwerlöslich, leichtlöslich in Alkohol und in Chloroform, letzteres leichtlöslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether löslich. Auch dieses Glycosid kann durch Chloroform ausgeschüttelt werden (§ 55). Beide lösen sich in conc. Schwefelsäure sogleich mit schön rother Farbe.

Ueber Digitalin und Digitalein siehe § 155.

Scillaïn, ein dem Digitalin ähnlich wirkendes Glycosid der Scilla maritima, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leichtlöslich. Sein neben Zucker beim Kochen mit verdünnter Salzsäure

¹⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1854 p. 721.

²⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 31 p. 1 (1869). Vergl. auch Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 112.

³⁾ Americ. Journ. of Pharm. Vol. 50 p. 250 (1878).

⁴⁾ Sitz-Ber. der Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1880 p. 420.

⁵⁾ Vergl. Mutschler in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 135 p. 214 (1877).

Siehe auch Luca in den Compt. rend. T. 87 p. 287 (1878).

⁶⁾ Journ. de Chim. méd. T. 21 p. 517.

⁷⁾ Jahrb. f. Pharm. B. 10 p. 71 B. 14 p. 4 (1852) u. B. 21 p. 1 (1863).

Ibid. über einige andere Bestandtheile der Gratiola.

⁸⁾ Jahrb. f. Pharm. B. 4 p. 3, B. 5 p. 284, B. 6 p. 10 N. Jahrb. f. Pharm. B. 13 p. 174 (1860).

⁹⁾ ib. B. 9 p. 25 (1858).

¹⁰⁾ ib. B. 10 p. 145 (1858).

¹¹⁾ Vergl. Husemann u. Marmé in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 135 p. 55 (1865).

entstehendes Spaltungsproduct wird von Aether leicht gelöst. Scillaïn färbt beim Kochen mit conc. Salzsäure diese roth und scheidet dann grünliche Flocken ab. Es ist in conc. Schwefelsäure braun, grün fluorescirend, löslich und diese Solution wird mit Brom blauröth. Bas. Bleiacetat fällt Scillaïn nicht¹⁾.

Ueber das gleichfalls glycosidische Saponin und Digitonin war schon in §§ 77, 78, 79 und 155 die Rede und ist von ihnen angegeben worden, dass sie in abs. Alkohol nicht löslich sind. Wenn ich dieser Verbindungen hier nochmals gedenke, so geschieht es, um hervorzuheben, dass sie mit einigen der zuletzt besprochenen Glycoside (Cyclamin etc.) in manchen Punkten grosse Uebereinstimmung zeigen (Schäumen der Lösungen etc.). Zugleich möchte ich hier noch einige andere Pflanzenbestandtheile nennen, welche dem Saponin sehr nahe stehen.

Das gilt z. B. vom Senegin, von dem indessen auch die Möglichkeit zugestanden werden muss, dass es mit dem Saponin itendisch ist. Christophsohn²⁾, der es in allen wesentlichen Punkten mit dem Saponin übereinstimmend fand und nur die Violettfärbung mit Schwefelsäure schneller eintreten sah, konnte auch nach den in § 78 besprochenen Methoden quantitative Bestimmungen des Senegins ausführen.

Christophsohn hat ferner nachgewiesen, dass sowohl Saponin wie Senegin in den sie enthaltenden Drogen durch eine Substanz begleitet sind, welche bedeutend stärker wie sie selbst auf die Herzthätigkeit von Thieren einwirke. Dieser Körper wird aus Wasserlösung durch Barytwasser nicht gefällt, bleibt also im Filtrate des Saponinbaryts und kann in ersterem durch Kohlensäure vom grösseren Theile des Baryts getrennt werden. Bisher ist es nicht gelungen, ihn völlig rein darzustellen.

An das Saponin schliesst sich ferner das

Melanthin, welches Greenish bei seiner Untersuchung der Nigella-Samen³⁾ namentlich in einer bei Moskau cultivirten Sorte derselben nachweisen konnte. Es unterscheidet sich vorzugsweise dadurch vom Saponin, mit welchem es, abgesehen von dem glycosidischen Charakter, das Schäumen der Lösungen, die Schwefelsäurereaction, die Fällbarkeit durch Aether (aus Alkohollösung), die Leichtlöslichkeit in schwachem Alkohol theilt, dass es in Wasser schwerlöslich ist und leichter wie Saponin durch Kochen mit verdünnter Säure zu Glycose und Melanthinigenin zerlegt wird. Löst man Melanthin in conc. Schwefelsäure und giebt dann nach Eintritt der Rosafärbung Zinnchlorür hinzu, so wird die Mischung violett und setzt auch gleichgefärbte Flocken ab.

¹⁾ Vergl. Jarmerstedt im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. B. 11 p. 22 (1879).

²⁾ a. a. O. p. 65.

³⁾ Sitz.-Ber. der Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1879 p. 240, Jg. 1881 p. 94, desgl. Pharm. Journ. and Trans. Jg. 1880 Nr. 516 p. 909 u. 1013.

Auch das sogenannte Smilacin der Sarsaparillen wurde früher im Anschluss an das Saponin betrachtet. Durch die Untersuchungen von Flückiger¹⁾ hat sich aber herausgestellt, dass unter diesem Namen ein Gemenge beschrieben worden, dessen wesentlicher Bestandtheil Parillin genannt wurde. Letzteres steht aber selbst dem Sapogenin, dem Spaltungsproducte des Saponins, sehr nahe und nachdem Otten²⁾ bewiesen, dass die Sarsaparillen letzteres auch fertig gebildet enthalten, ist es wahrscheinlich geworden, dass das Parillin ein aus ihm schon während des Lebens der Pflanze entstandenes Zersetzungsproduct sei. Parillin löst sich nach Flückiger³⁾ in kaltem Wasser so gut wie gar nicht, aber schon in 20 Th. siedendem Wasser; Weingeist von 0,83 spec. Gew. löst es leichter als stärkerer und schwächerer. Gegen conc. Schwefelsäure verhält es sich wie Saponin. Mit 10 procentiger Schwefelsäure tritt beim Kochen des Parillins Fluorescenz in Grün ein und es entsteht neben Zucker Parigenin. Auch in Lösung mit Chloroform-Alkohol wird Fluorescenz beobachtet, wenn man Chlorwasserstoff einwirken lässt.

Das Sapogenin stimmt in den meisten Eigenschaften mit dem Parillin überein, auch von ihm behauptet Rochleder, dass es noch einen Zuckerrest enthalte, also eigentlich das Product einer unvollständigen Spaltung des Saponins repräsentire. Dadurch, dass Sapogenin mit conc. Schwefelsäure allmählig violett, Digitoresin nach Schmiedeberg nur gelb gelöst wird, unterscheiden sich diese beiden Körper. (Siehe § 155.)

Es mag hier auch das sogenannte Indican einen Platz finden, eine Substanz, welche zwar wohl nicht unbedingt zu den Glycosiden gerechnet werden kann, aber doch in Bezug auf ihre Constitution eine Vergleichung mit denselben zulässt. Auch sie ist einer Spaltung fähig, durch welche neben einem zuckerartigen Körper, dem Indigluccin, das Indigblau geliefert wird. Ob letzteres direct aus ihm hervor-, ob ihm das Indigweiss, welches ja allerdings leicht durch Sauerstoffaufnahme zu Indigblau wird, voraufgeht, lasse ich übrigens dahingestellt. Das Indican scheint in vielen Pflanzen (Blättern etc.) vorzukommen, häufig aber beim langsamen Trocknen derselben schon theilweise zersetzt zu werden. Die dabei auftretende Schwarz- oder Blaufärbung der Blätter, können wir als eine Aufforderung betrachten, auf das Indican zu vigiliren. Kalter Alkohol extrahirt das Indican, dessen Lösung man am besten im Trockenluftstrom bei gewöhnlicher Temperatur einengt. Schütteln mit frischgefälltem Kupferoxydhydrat beseitigt aus der wässrigen Lösung fremde begleitende Stoffe; das dabei gelöste Kupfer muss

¹⁾ Vergl. Flückiger u. Hanbury „Pharmacographie“ p. 646.

²⁾ Vergl. „Histiol. Unters. der Sarsaparillen“. Diss. Dorpat 1876. Otten hat das Saponin der Sarsaparilla in ähnlicher Weise, wie § 78 angiebt, bestimmt.

³⁾ Arch. f. Pharm. B. 10 p. 535 (1878).

aber später wieder durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden. Auch die wässrige Solution muss bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ihr Rückstand in kaltem Alkohol aufgenommen, filtrirt und das Indican durch Aether gefällt werden. Durch verdünnte Säuren wird dieser leicht zersetzliche Körper unter Abscheidung von Indigblau in oben angegebener Weise zerlegt.

Letzteres ist durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, Löslichkeit in Carbonsäure und in rauchender Schwefelsäure, durch Sublimirbarkeit und durch die Neigung, beim Kochen mit Glycose und Alkali das in Wasser lösliche Indigweiss zu geben, ausgezeichnet. Letztere Eigenschaft würde auch zu verwerthen sein, wenn man in getrockneten Pflanzentheilen dort vorhandenes Indigblau nachweisen wollte. Aus der beim Kochen mit Glycose- und Alkalisolution erhaltenen Lösung der zuvor durch Wasser erschöpften Pflanzentheile würde sich das Indigblau beim Durchleiten von Luft wieder ausscheiden.

§ 168. Ich lasse hier weiter eine Aufzählung solcher Bitterstoffe, welche bisher nicht als Glycoside erkannt wurden, welche aber gleichfalls in Aether schwer-, in Alkohol leichter löslich sind, folgen.

Antiarin¹⁾, Aristolochiabitter²⁾, Calendulin³⁾ (bildet mit Wasser Gallerte), Californin⁴⁾ (dasselbe scheint ein Gemenge von Alkaloiden gewesen zu sein, von denen das in saurer Lösung stark fluorescirende Loturin besonders interessant ist), Carapin⁵⁾, Crataegin⁶⁾, Cusparin⁷⁾ (färbt sich mit Salpetersäure grün, mit Quecksilberoxydulnitrat roth), Chinovin⁸⁾ (die durch Kochen mit Säuren aus dem Chinovin oder Chinovabitter hervorgehende Chinovasäure soll mit Zucker und Schwefelsäure ähnliche Reactionen wie die Cholsäure, d. h. allmählig Rothfärbung zeigen), Cnicin⁹⁾ (soll sich in conc. Salzsäure grün, in Schwefelsäure roth lösen. Es lässt sich durch Benzol nach § 55

¹⁾ Siehe De Vry u. Ludwig in der Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1868 p. 92.

²⁾ Siehe Walz im Jahrb. f. Pharm. B. 26 p. 73 und Kraut „Handb. d. org. Chem.“ B. 4 Abth. 3 p. 2171.

³⁾ Siehe Stoltze im Berl. Jahrb. f. Pharm. Jg. 1820.

⁴⁾ Siehe Mettenheimer im N. Jahrb. f. Pharm. B. 1 p. 341 (1870), Hesse in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1542 (1878).

⁵⁾ Siehe Caventou in der Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 10 p. 422 (1861).

⁶⁾ Siehe Leroy im Journ. de Chim. méd. T. 17 p. 3.

⁷⁾ Siehe Saladin ib. T. 9 p. 388.

⁸⁾ Vergl. Kraut „Handb. d. org. Chem.“ B. 4 Abth. 3 p. 2017. Stoecker hat die Chinovasäure für die Werthbestimmung einiger Chinarinden benutzt — Nieuw Tijdschr. voor de Pharm. in Nederl. Jg. 1878 p. 152, doch wird die dabei gebrauchte Methode von de Vry als ungenügend bezeichnet — ibid. p. 306.

⁹⁾ Siehe Nativelle im Journ. de Chim. méd. T. 21 p. 69 u. Scribe in den Compt. rend. T. 15 p. 802. Siehe auch meinen Aufsatz über Nachweisung

ausschütteln, wird aber durch bas. Bleiacetat aus Wasserlösungen z. Th. gefällt), Geraniin¹⁾, Lactucin und verwandte Stoffe²⁾, Linin³⁾, Lupinin⁴⁾, Mudarin⁵⁾, Olivil⁶⁾, Quercin⁷⁾ (ist in absol. Alkohol sehr schwerlöslich), Sparattospermin⁸⁾.

§ 169. Noch auf eine andere Klasse nicht glycosidischer Bitterstoffe möchte ich hier die Aufmerksamkeit der Leser richten, es sind dies die unter dem Namen Aloin verstandenen. Dass es sich hier nicht um eine einzelne Verbindung, sondern um eine Reihe unter einander nah verwandter chemischer Individuen handelt, bedarf keines weiteren Beweises. Allen gemeinsam ist die Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die Schwerlöslichkeit in Aether. In Bezug auf erstere ist hier übrigens zu bemerken, dass die einzelnen Aloine namentlich in ihrem Verhalten gegen Wasser bedeutende Differenzen erkennen lassen. Am schwersten löslich in Wasser ist das Aloin der Natal-Aloë, verhältnissmässig leichtlöslich das der Cap-Aloë, welches möglicherweise mit ersterem isomer ist⁹⁾. Alle Aloine können in gelben Krystallisationen erhalten werden, sie haben aber offenbar eine grosse Disposition, übersättigte Wasserlösungen, in denen sie möglicherweise krystallwasserfrei und amorph vorliegen, zu bilden. Dementsprechend dauert es oft sehr lange, bis sich aus den concentrirten wässrigen Lösungen, aus denen übrigens die Aloine allmähig diffundiren können, Krystalle abscheiden (am leichtesten geschieht es beim Natal-Aloin). Alle Aloine werden in Wasserlösung durch Eisenchlorid grünschwarz gefärbt (Natal-Aloin sehr langsam), alle werden durch bas. Bleiacetat allmähig gefällt;

fremder Bitterstoffe im Bier im Arch. f. Pharm. B. 4 p. 293 (1874). desgl. Kubichi „Beitr. z. Ermittl. fremder Bitterstoffe im Biere“ Diss. Dorp. 1874 und Jundzill „Ueber die Ermittl. einiger Bitterst. im Biere“ Diss. Dorpat 1873.

¹⁾ Siehe Müller im Arch. f. Pharm. B. 22 p. 29 (1828).

²⁾ Vergl. Ludwig u. Kromayer im Arch. f. Pharm. B. 111 p. 1. (1862), auch Kromayer „Bitterstoffe“.

³⁾ Siehe Schroeder im N. Repert f. Pharm. B. 10 p. 11 (1861).

⁴⁾ Vergl. Landerer ib. B. 1 p. 446 (1854). Uebrigens ist dieses Lupinin nicht mit dem Glycosid gl. Namens zu verwechseln, welches 1878 von Barbieri u. Schulze entdeckt worden ist, vergl. Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 2200.

⁵⁾ Vergl. Duncan im Phil. Mag. V. 10 p. 465.

⁶⁾ Vergl. Pelletier in den Annal. de Chim. et de Phys. T. 3 p. 105 u. Sobrero im N. Jahrb. f. Pharm. B. 3 p. 286 (1855).

⁷⁾ Siehe Gerber im Arch. f. Pharm. B. 34 p. 167 (1831).

⁸⁾ Siehe Peckolt in der Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1878 p. 133.

⁹⁾ Nach den Untersuchungen von Treumann — „Beitr. z. Kenntniss der Aloë“. Diss. Dorp. 1880 — kann man, vorausgesetzt, dass man alle Aloine auf gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen berechnen will, für die Krystallwasser haltenden Präparate folgende Formeln berechnen: Barbados-Aloin = $C^{48}H^{58}O^{20} + 6H^2O$, Cap-Aloin = $C^{46}H^{58}O^{20} + 6H^2O$, Sokotora-Aloin = $C^{45}H^{52}O^{20} + 6H^2O$, Natal-Aloin = $C^{45}H^{50}O^{20}$, Zanz-Aloin = $C^{45}H^{50}O^{20} + 6-7H^2O$, Curaçao-Aloin = $C^{44}H^{50}O^{20} + 6H^2O$. Siehe auch Flückiger in der Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1870 p. 331 u. Ph. Journ. and Trans. Vol. 3 p. 193 (1871).

durch Platinchlorid wird das Barbados- und Curaçao-Aloin allmählig roth bis violett gefärbt, Sokotora- und Cap-Aloin grünbraun, Natal-Aloin gelbbraun, mit Goldchlorid werden die Aloine mehr oder minder schön himbeerroth, später meistens violett, mit starker Salzsäure nur Natal-Aloin violett, mit Quecksilberoxydulnitrat nur Barbados- und Curaçao-Aloin röthlich. Alle Aloine können sich in Wasserlösung mit Brom verbinden, und es scheiden sich dann gelbe schwerlösliche bromirte Aloine aus, die häufig, aber nicht immer, zwischen 40 und 44% Brom enthalten. Ich habe früher in meiner „Chemischen Werthbestimmung starkwirkender Drogen“, auf Grundlage der von Kondracki ausgeführten Versuche¹⁾, die Vermuthung ausgesprochen, dass man diese Bromniederschläge bei der Prüfung der verschiedenen Aloesorten auf ihren Wirkungswerth werde benutzen können. Nachdem die auf meine Veranlassung von Treumann ausgeführten Versuche bewiesen haben, dass ein und dasselbe Aloin unter Umständen mehrere Substitutionsproducte liefern könne, bin ich in dieser Ansicht schwankend geworden. Es wird jedenfalls zunächst weiter zu untersuchen sein, unter welchen Umständen man sicher die zwischen 40 bis 44% Brom haltenden Producte erlangen kann. Auch in Bezug auf eine weitere Methode der Werthbestimmung der Aloë, bei welcher ein durch Gerbsäure fällbarer und im Ueberschuss derselben wieder löslicher Körper derart benutzt wurde, dass durch Titriren mit Tanninlösung festgestellt wurde, wie viel von der letzteren erforderlich war, um zu fällen und wieder in Lösung zu bringen, haben sich bei mir Bedenken ergeben. Ich war der Ueberzeugung, dass es sich hier um ein Zersetzungsproduct des Aloins, vielleicht eine amorphe Modification desselben, handele, welche direct purgirend wirkte und ich wurde mit Kondracki in dieser Ansicht durch die Erfahrung bestärkt, dass, je wirksamer eine Aloesorte, um so grösser der Verbrauch an Tannin beim Titriren war. Nachdem aber durch die neueren Versuche bewiesen, dass die Aloine selbst, wenn in genügender Menge angewendet, purgirend wirken (ob direct oder indirect lasse ich noch dahingestellt), nachdem es nicht gelungen ist, das Verhältniss, in welchem die Gerbsäure fällende Substanz zum Aloin steht, klar zu legen, sehe ich mich veranlasst, vorläufig das in meiner „Werthbestimmung“ pag. 117 ff. über diesen Gegenstand Gesagte zurückzunehmen.

Das Aloin ist in der Aloë durch eine harzige Substanz begleitet, welche sich bei Behandlung mit ca. 10 Gewth. kalten Wassers nicht löst. In conc. wässriger Lösung von Aloin, desgl. in heissem Wasser und in Alkohol ist dieses „Aloëharz“ löslich. Auch eine in kaltem Wasser leichtlösliche, wahrscheinlich nicht purgirende Substanz, vielleicht ein Oxyaloin, kommt im ein-

¹⁾ „Beitr. z. Kenntniss der Aloë“. Diss. Dorpat 1874.

getrockneten Aloësaft vor. Dieses scheint durch Brom nicht aus der Wasserlösung niedergeschlagen zu werden.

§ 170. Einige Substanzen, welche durch gelbe Färbung ausgezeichnet und welche in Alkohol leichter wie in Aether löslich sind, wurden bereits im Anschlusse an das Quercitrin in § 152 erwähnt (Rutin, Robinin, Luteolin etc.), indem ich hier an sie erinnere, will ich auch noch des Carthamins, des Farbstoffes der Safforblüthen gedenken ¹⁾. Dasselbe stellt ein amorphes orangegrünschillerndes Pulver dar, ist in Wasser schwer, in wässrigen Alkalien und Alkohol leichtlöslich, aus der Alkalilösung durch Salzsäure fällbar. In Aether ist es unlöslich. Carthamin färbt Seide rosa- bis kirschroth.

Alkaloide.

§ 171. Als Reagentien, mit welchen Farbenreactionen der Alkaloide erhalten werden können, empfehle ich namentlich reine und mit etwas Salpetersäure versetzte Schwefelsäure (1:200), Schwefelsäure, der pro CC. 1 cg Natrium-molybdat zugesetzt wurde (Fröhde's Reagens), Schwefelsäure und Zucker, Schwefelsäure und Kaliumbichromat, Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., conc. Salzsäure, Eisenchlorid. Mit den wichtigeren Alkaloiden beobachtet man hier folgende Reactionen, die man meistens am Besten derart anstellt, dass das durch Verdunsten seiner (Alkohol-, Aether-, Chloroform-) Solutionen auf dem Schälchen hinterbleibende, dort fest anliegende Alkaloid direct mit einigen Tropfen des betr. Reagens zusammengebracht wird. Nur wenn man Schwefelsäure und Zucker gemeinschaftlich anwenden soll, ist es in der Regel besser, das Alkaloid zunächst möglichst innig mit ca. 5 Gewth. Zucker zu zerreiben und dann die Mischung mit ganz wenig conc. Schwefelsäure zusammenzubringen. Beim Delphinoïdin wendet man eine möglichst dicke wässrige Zuckerlösung an, mengt das Alkaloid mit dieser und bringt dann Schwefelsäure hinzu. Wo Kaliumbichromat mit Schwefelsäure combinirt wirken sollen, da löst man zuerst in ersterer allein und bringt dann ein Krystall des Bichromates in die Solution. Statt der Mischung aus Schwefel- und Salpetersäure kann man gleichfalls auf die Schwefelsäurelösung des Alkaloides etwas gepulverten Salpeter einwirken lassen. Eisenchlorid lässt man in wässriger Lösung, die möglichst säurefrei ist, reagiren ²⁾.

Ein Theil dieser Reactionen würde sich auch bei der mikrochemischen Untersuchung auf einzelne Alkaloide benutzen lassen. Einige Reactionen der wichtigeren Alkaloide habe in umstehender Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Vergl. Schlieper in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 58 p. 357 (1846).

²⁾ Vergl. über alle diese Reactionen die ausführlicheren Mittheilungen in meiner „Ermittel. d. Gifte.“

| Alkaloide | Reine Schwefelsäure | Schwefel-Salpetersäure | Schwefelsäure und Zucker | Fröhde's Reagens | Salpetersäure | Conc. Salzsäure |
|-------------------------------|---------------------|------------------------|--------------------------|------------------|---------------|-----------------|
| Aconitin . . . | alm. violett | ebenso | schön roth | gelbbraun | rothbraun | farblos |
| Atropin . . . | farblos | ebenso | ebenso | ebenso | ebenso | farblos |
| Beberin . . . | olivengrün | ebenso | — | braungrün | braunroth | — |
| Berberin . . . | | | | | | |
| Brucin . . . | farblos | roth | farblos | roth | roth | farblos |
| Caffein . . . | farblos | ebenso | ebenso | ebenso | ebenso | farblos |
| Calabarin . . . | — | — | — | — | — | — |
| Chelidonin . . . | farblos | grün | — | — | — | — |
| Chinin . . . | farblos | ebenso | ebenso | grünlich | farblos | ebenso |
| Cinchonin . . . | farblos | ebenso | ebenso | farblos | | |
| Cinchonidin . . . | farblos | ebenso | ebenso | — | — | — |
| Chinamin . . . | — | — | — | — | — | — |
| Colchicin u. Colchicein . . . | gelb | blau | gelb | ebenso | blau | farblos |
| Conchimin . . . | farblos | ebenso | ebenso | grünlich | farblos | farblos |
| Coniin . . . | farblos | ebenso | ebenso | ebenso | farblos | farblos |
| Curarin . . . | roth | ebenso | ebenso | — | — | — |
| Delphinin . . . | farblos | ebenso | ebenso | ebenso | bleiben hell | farblos |
| Delphinoidin . . . | roth | ebenso | grün | blutroth | | |
| Emetin . . . | braungrün | obs. sp. orang. | — | roth u. grün | — | — |
| Gelsemin . . . | gelbroth | — | — | — | — | — |
| Hyoxyamin . . . | — | w i e | A t r o p i n | — | — | — |
| Jervin . . . | gelb u. hellgrün | ebenso | — | — | farblos | farblos |
| Kodein . . . | farblos | alm. blau | roth | alm. tiefblau | gelb | — |
| Morphin . . . | farblos | violett | roth | violett | gelb | — |
| Narcein . . . | alm. grau | gelb später | — | braungrün | gelb | farblos |
| Narcotin . . . | dann blutroth | orange | — | roth u. blau | | |
| Nicotin . . . | alm. kirschroth | rothviolett | — | — | — | — |
| Nepalin . . . | farblos | ebenso | ebenso | ebenso | ebenso | — |
| Papaverin . . . | farblos | ebenso | — | — | orange | farblos |
| Physostigmin . . . | alm. roth | ebenso | — | — | roth | röthlich |
| Pilocarpin . . . | farblos | ebenso | — | — | — | — |
| Piperin . . . | alm. grün | ebenso | — | gelb d. braun | orange | — |
| Sabadillin . . . | all. schön | ebenso | allm. roth-violett | ebenso | gelb | weinroth |
| Sabatrin . . . | | | | | | |
| Solanin . . . | hellrothlich | ebenso | — | — | a. Rando blau | — |
| Staphisagrin . . . | farblos | ebenso | braun | violettbraun | — | — |
| Strychnin . . . | farblos | ebenso | ebenso | ebenso | ebenso | farblos |
| Taxin . . . | roth | — | — | — | — | — |
| Thalictrin . . . | — | tiefgrün | — | — | — | — |
| Theobromin . . . | w i e | C a f f e i n | — | — | — | — |
| Thebain . . . | blutroth | roth | — | orange | gelb | gelb |
| Veratrin . . . | alm. schön | ebenso | alm. blau | alm. kirsch- | gelb | roth |
| Veratroidin . . . | kirschroth | ebenso | all. violett | roth | | |

¹⁾ Berberin wird in schwefelsaurer Lösung, mit einem Tropfen Selenäure und dann ähnlichen Umständen blaugrün, dann grasgrün, Narkotin blau, dann grün und roth.

| Schwefelsäure und Chromat | Eisenchlorid | sonstige Reactionen |
|-------------------------------|---------------------------------|---|
| — | in wäsr. Lös. gelb. Niederschl. | der Niederschlag mit Phosphormolybdänsäure wird bald blau |
| missfarben | wird n. gef. | wirkt papillenerweiternd |
| — | — | Berberin wird in Lös. mit n. zu wenig HCl u. einigen Tropfen Chlorwasser roth ¹⁾ |
| orange | — | kochende Ueberschläure färbt madeirafarben. In verd. Schwefelsäure (1:8) macht wenig Kaliumchromat schön roth |
| farblos | wird n. gef. | d. Chlorwasserlös. giebt, verdunstet, rothbr. Rückst., den Aum. rothf. der N. mit Kaliumquecksilberjodid ist in Weingeist unlöslich |
| — | — | — |
| hellgelb | wird n. gef. | d. Lös. in Chlorwass. wird d. NH ³ grün, m. Ferridcyankal. u. NH ³ rothbr. |
| — | wird n. gef. | bleiben bei der Chlor-Ammoniakprobe farblos |
| — | — | der Goldchloridniederschlag wird schnell unter Rothfärb. zersetzt |
| grün d. braun | — | die mit Salpeter vers. Lösung in SO ⁴ H ² wird nach Ablassen der blauen Färb. durch Kali roth |
| — | — | wie Chinin |
| — | — | giebt mit HCl verd. krystall. Rückstand |
| bland. violett und roth | — | — |
| — | — | die Schwefelsäurelösung wird mit Brom violett |
| — | — | conc. Salzsäure färbt Lös. in Fröhde's Reag. tiefblau |
| braun | — | Schwefelsäure und Ceroxyd färben kirschroth |
| — | — | wirkt papillenerweiternd |
| — | — | — |
| olivengrün | farblos | wird beim Erwärmen mit SO ⁴ H ² und wenig Eisenchlorid blau |
| braun | blau | reducirt Jodate, Silbernitrat, roth. Blutlaugensals etc. |
| — | — | die Krystalle, mit schwacher Jodlösung befeuchtet, werden blau |
| — | — | — |
| — | — | schöne rothe Färb. b. Eindampf. der Lös. in verd. Schwefelsäure |
| — | — | giebt mit HCl verdunst. amorph. Rückstand |
| — | — | wie Aconitin |
| — | — | wird beim Erw. mit SO ⁴ H ² blau |
| — | — | Chloralkalösung f. roth. Der Quecksilberjodidniederschlag in Alkohol löslich. Physostigmin bewirkt Tetanus |
| grün | — | — |
| — | giebt in HCl Lös. Niederschlag | — |
| — | — | haben viel schwächere Wirkungen |
| — | — | wie Veratrin |
| — | — | heisse Misch. gl. Vol. Alkohol u. Schwefelsäure wird durch S. roth |
| — | — | — |
| blau, schnell violett u. roth | braung. N. | die Blaufärbung wird noch schöner mit SO ⁴ H ² und Ceroxyd erhalten. |
| — | — | das Golddoppelchlorid ist leicht löslich |
| — | — | — |
| — | — | wie Caffein |
| — | — | — |
| rothbraun | giebt in HCl Lös. Niederschlag | — |

mit conc. Schwefelsäure gemengt, violettroth, ebenso Solanin, Brucin. Morphin wird unter

§ 172. Ueber die Prüfung von Alkaloiden auf optischem Wege siehe Buignet¹⁾, über Polarisation (§ 185) derselben namentlich auch Hesse²⁾. Ueber die Absorptionsspectra, welche bei Farbenreactionen der Alkaloide beobachtet werden, siehe Meyer³⁾ und Poehl⁴⁾.

Die Sublimationstemperatur der Alkaloide ermittelt Armstrong in einem ähnlichen Apparate, wie er in § 17 für die Schmelzpunktsbestimmung der Fette etc. beschrieben wurde. Er lässt das zu untersuchende Alkaloid auf ein Deckgläschen bringen, auf welches ein ca. $\frac{1}{8}$ — $\frac{2}{3}$ Zoll hoher Glasring gekittet wurde, der nach oben selbst wieder ein Deckgläschen trägt. Letzteres wird später, sobald sich ein Anflug an demselben beobachten lässt und nachdem die dazu erforderliche Temperatur notirt worden, mikroskopisch untersucht, um festzustellen, ob das Alkaloid amorph oder krystallinisch erhalten worden. Zum Erhitzen des Alkaloides können wie bei den Schmelzpunktsbestimmungen Quecksilber oder für höhere Temperaturen Schnellöth oder andere leichtschmelzbare Legierungen benutzt werden.

Ueber die bei der Mikrosublimation der Alkaloide zu beobachtenden Erscheinungen siehe Helwig, Guy, Waddington u. A.⁵⁾

Ueber die Krystallisation der Alkaloide liegen endlich sehr eingehende Untersuchungen von Erhard⁶⁾ vor.

§ 173. Für einige bekannte Alkaloide will ich hier den Platin- und Goldgehalt ihrer auf Zusatz von den betreffenden Chloriden entstehenden Doppelsalze (§§ 63 und 65) angeben. Es enthalten (bei 100° getrocknet) 100 Theile

| Doppelchlorid des | Gold | Platin |
|-------------------|-----------|---------|
| Atropins . . . | 31,37 Th. | — Th. |
| Aconitins . . . | 22,06 „ | — „ |
| Amanitins . . . | 44,23 „ | — „ |
| Berberins . . . | 29,16 „ | 18,11 „ |

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. 3 Sér. T. 40 p. 252 (1862).

²⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. B. 176 p. 89 (1875) u. B. 192 p. 161 (1878), siehe ferner Oudemans ib. B. 182 p. 33 (1877), desgl. Arch. Néerland. des sc. exactes et naturelles, T. 10 p. 193 (1875) und von älteren Arbeiten namentlich diejenige Bouchardat's in den Annal. d. Chim. et de Phys. T. 9 (3 Sér.) p. 213. Siehe auch die weiter unten erwähnte Arbeit von Poehl.

³⁾ Arch. f. Pharm. B. 13 p. 413 (1878).

⁴⁾ Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1876 p. 353.

⁵⁾ Vergl. Hellwig, „Das Mikroskop in der Toxicologie“, Mainz, Guy im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8 p. 718, Vol. 9 p. 10, p. 58, p. 106, p. 195 u. p. 370, Waddington ib. V. 9 p. 266 u. p. 409, Stoddart ib. p. 173, Brady ib. p. 234, Ellwood ib. V. 10 p. 152, Ledgewick Brit. Rev. V. 81 p. 262.

⁶⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 25 p. 129, p. 193, p. 283, B. 26 p. 9 u. p. 129 (1866). Aeltere Arbeiten haben wir von Hähnefeld „Chemie der Rechtspflege“, Berlin 1823, Anderson im Chem. Ctrbl. Jg. 1848 p. 591, Taylor „On Poisons“ (die neueste Aufl. erschien in London 1875), Guy „Princip. of forens. med.“, Briand et Chaudé „Médecine legale“. Paris 1858.

| Doppelchlorid des | Gold | Platin |
|-----------------------|---------|-------------|
| Brucins | — Th. | 16,52 Th. |
| Caffeins | 37,02 " | 24,58 " |
| Chinins | 40,0 " | 26,26 " |
| Cinchonins | — " | 27,36 " |
| Cinchonidins | — " | 27,87 " |
| Conchinins | 40,04 " | 27,38 " |
| Coniins | — " | 29,38 " |
| Curarins | — " | 32,65 " |
| Delphinins | 26,7 " | — " |
| Delphinoïdins | 29,0 " | 15,8 " |
| Emetins | — " | 29,7 " |
| Hyoscyamins | 34,6 " | — " |
| Kodeïns | — " | 19,11 " |
| Morphins | — " | 19,52 " |
| Muscarins | 43,01 " | — " |
| Narcotins | — " | 15,7—15,9 " |
| Narceïns | — " | 14,52 " |
| Nicotins | — " | 34,25 " |
| Papaverins | — " | 17,82 " |
| Pilocarpins | 35,5 " | 23,6—25,2 " |
| Piperins | — " | 12,7 " |
| Strychnins | 29,15 " | 18,16 " |
| Thebains | — " | 18,71 " |
| Theobromins | — " | 25,55 " |
| Veratrins | 21,01 " | — " |

§ 174. Will man nach § 65 mit Hilfe von Kaliumquecksilberjodid titriren, so wird man in Fällen, wo Blätter oder leicht pulverisierbare Stengel vorliegen, auch häufig mit Alkohol extrahiren, nach Verdunsten des letzteren, den Rückstand in säurehaltigem Wasser aufnehmen und dann mit dem Reagens behandeln können. Sollte man aber stärkemehlreiche, schwer pulverisierbare Substanzen haben (z. B. Aconitknollen), so würde bei diesen nicht selten dadurch ein Fehler entstehen, dass der Weingeist etwas gröbere Bruchstücke der Substanz nicht gleichmässig durchdringt und unvollständig extrahirt. Besser ist es hier, zunächst die Substanz mit etwa dem doppelten Gewichte verdünnter wässriger Schwefelsäure (1 : 30) durchweichen zu lassen und dann die Alkohol-extraction vorzunehmen.

Bei der Bestimmung des Atropins, wo Tüpfelproben nicht gemacht werden können, wird man zweckmässig so verfahren, dass man auf einmal soviel Reagens zu Lösung bringt, als voraussichtlich zur Fällung des grösseren Alkaloidantheiles nothwendig ist. Dann lässt man einige Stunden stehen, bis die Flüssigkeit völlig klar geworden, giebt aufs neue Reagens hinzu, lässt wieder stehen bis Klärung eingetreten ist und fährt so fort, bis der letzte

Tropfen keine weitere Trübung mehr bewirkt. Je näher man dem Sättigungspunkte ist, um so schneller wird die Flüssigkeit klar. Zuletzt kann man alle 5—10 Minuten Reagens zufließen lassen.

Uebrigens kann man hier auch den Niederschlag, welcher durch überschüssiges Kaliumquecksilberjodid gefällt wurde, abfiltriren, in Alkohol von 90—95% Tr. lösen, die filtrirte Lösung verdunsten und den Rückstand $(C^{17}H^{24}NO^3J)^2 + HgJ^2 = 40,9\%$ Atropin wägen.

Für *Hyoscyamin* gelten dieselben Regeln wie für *Atropin*¹⁾.

Beim *Coniin* ergaben mir die Versuche, das Alkaloid mit Hilfe von Kaliumquecksilberjodid gewichtsanalytisch zu bestimmen, stets viel zu geringe Mengen, weil die betreffende Verbindung sehr leichtlöslich. Siehe weiter §§ 175 und 180.

Will man durch Titriren mit Kaliumquecksilberjodid den Werth der *Semina Strychni* und *Ignatii* bestimmen, so hat man den Umstand zu berücksichtigen, dass diese zwei, auf Thiere wenigstens quantitativ verschieden wirkende Alkaloide, das *Strychnin* und *Brucin* enthalten. Ich habe deshalb in meiner „Werthbestimmung“²⁾ folgenden Weg der indirecten Ermittlung beider Alkaloide in Vorschlag gebracht:

Die feingeraspelten Samen (15—30 g) werden dreimal mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1:50) ausgekocht, jedesmal scharf ausgepresst. Die vereinigten Decocte (ca. 700 CC.) werden mit *Magnesia* versetzt, bis die grössere Menge (nicht alle) freier Säure neutralisirt worden, dann wird im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet und auf je 1 Vol. des Rückstandes 2,4 Vol. Alkohol von 90% zugesetzt. Nach einigem Stehen wird filtrirt, der Schleim gut mit Weingeist von 65% nachgewaschen, das alkoholische Filtrat nebst Waschflüssigkeit auf ca. 30—50 CC. abdestilirt. Die rückständige Flüssigkeit wird (sauer) mit Chloroform ausgeschüttelt, um fremde Stoffe fortzuschaffen, vollständig wieder vom Chloroform befreit, durch Ammoniak übersättigt, mit Chloroform so lange ausgeschüttelt, als dieses Alkaloid aufnimmt. Das bei Verdunstung dieser Chloroformausschüttelungen hinterbleibende Alkaloidgemenge wird gewogen, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, nach dem Abdunsten des Säureüberschusses mit Kaliumquecksilberjodid titirt. Es berechnet sich dann die Menge des *Strychnins* nach Formel $x = 5,566 [(0,0197 \cdot c) - m]$, die des *Brucins* nach $y = 6,566 [m - (0,0167 \cdot c)]$, wobei *c* die Anzahl verbrauchter CC. des Reagens und *m* das Gewicht der Alkaloide bezeichnet. Noch besser ist es, wenn man statt der Alkaloide die Menge der Chlor-

¹⁾ Vergl. meine „Werthbestimmung“ p. 32 u. Thorey „Ueber die Vertheil. des Stickstoffs im schwarzen und weissen Bilsenkraute“. Diss. Dorpat 1869, desgl. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1869 p. 265 u. 333.

²⁾ p. 64, vergl. auch Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1866 p. 233.

hydrüre derselben wägt und dann berechnet Strychninchlorhydrür $x = 6,1733 [(0,02152 \cdot c) - m]$ und Brucinchlorhydrür $y = 7,1733 [m - (0,01852 \cdot c)]$, in welchen c dieselbe Bedeutung wie oben hat und m das Gewicht der Chlorhydrüre bezeichnet.

Für die quantitative Bestimmung von Morphin und Narcotin habe ich gezeigt, dass hier ein Titiren mit Kaliumquecksilberjodid nur dann angebracht ist, wenn man diese Alkaloide schon isolirt vor sich hat (§§ 182 und 187) und das Resultat der Wägung controliren will. Im Opium selbst kann mit dem genannten Reagens eine summarische Alkaloidtitrirung nicht ausgeführt werden.

Ueber die Untersuchung des Chelidoniums vergl. § 65 und meine „Chemische Werthbestimmung“ p. 98.

In Bezug auf die Werthbestimmung der Sabadill-samen mittelst Kaliumquecksilberjodid ist es höchst unbequem, dass die drei vorhandenen Alkaloide auf das Reagens wirken¹⁾. Ein Titiren der Auszüge des Samens kann demnach höchstens verwerthet werden, um zwei verschiedene Sorten der Samen mit einander zu vergleichen. Wollte man die drei Alkaloide annähernd von einander trennen, so müsste man bedenken, dass man nach den Untersuchungen Weigelins²⁾ die drei Alkaloide mit Chloroform gemeinschaftlich ausschütteln kann, dass Sabadillin in Aether fast unlöslich ist, während es bei gew. Temperatur von ca. 150 Th. Wasser aufgenommen wird, dass Sabatrin in Aether sehr leicht und auch in 40 Th. kalten Wassers löslich ist und dass endlich Veratrin sich in 10 Th. Aether und 1000 Th. kalten Wassers lösen soll.

Auch für die Calabarbohnen ist durch die Versuche von Harnack und Witkowski jetzt bewiesen worden³⁾, dass sie zwei verschieden wirkende Alkaloide, das Calabarin und Physostigmin, enthalten. Auch für diese hat deshalb eine summarische titrimetrische Alkaloidbestimmung durch Kaliumquecksilberjodid nur bedingungsweise Werth. Möglich, dass aber durch das erwähnte Reagens eine gewichtsanalytische Bestimmung erreicht werden könnte, da, wie in § 171 angegeben wurde, die Niederschläge des Calabarins und Physostigmins sich dadurch unterscheiden, dass erstere in Alkohol unlöslich, letztere löslich sind.

§ 175. Für Coniin hat Zinoffsky⁴⁾ nachgewiesen, dass da, wo es in ammoniakalzfreien Auszügen vorhanden ist, ein Titiren

¹⁾ Vergl. E. Masing im Arch. f. Pharm. B. 9 p. 310 (1876).

²⁾ Vergl. Weigelin, „Unters. über die Alkaloide der Sabadillsamen“, Diss. Dorpat 1871. Siehe auch P. G. A. Masing, „Beitr. z. gerichtl. chem. Nachw. des Stychnins u. Veratrans“, Diss. Dorpat 1868.

³⁾ Vergl. Arch. f. exper. Pathol. und Pharmacol. Jg. 5 p. 401 (1876).

⁴⁾ „Die quantit. Best. des Emetins, Aconitins und Nicotins“, Diss. Dorpat 1872.

mit Phosphormolybdänsäure recht befriedigende Resultate ergibt. Die letztere war so eingestellt, dass dieselbe $\frac{1}{10000}$ Aeq. Strychnin und $\frac{4}{10000}$ Coniin entsprach, also 1 CC. = 0,05 g Coniin waren. Z. verbrauchte auf

| | | |
|----------------|---------|-----------|
| 0,125 g Coniin | 2,5 CC. | = 0,125 g |
| 0,30 " " | 6,3 " " | = 0,315 " |
| 0,20 " " | 4,1 " " | = 0,205 " |
| 0,15 " " | 3,1 " " | = 0,155 " |
| 0,43 " " | 8,7 " " | = 0,435 " |
| 0,150 " " | 3,0 " " | = 0,150 " |

Poehl ¹⁾ hat dasselbe Reagens zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Pilocarpins verwendet, giebt aber zu, dass durch dasselbe nur annähernd richtige Resultate erlangt werden. 10 g der Jaborandiblätter werden mit Wasser, welchem 1% Salzsäure zugesetzt war, extrahirt, das Infus mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrate der Bleiüberschuss durch Salzsäure niedergeschlagen. Nach erneuerter Filtration wird alles durch Phosphormolybdänsäure Fällbare präcipitirt, der Niederschlag abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 100 Theilen des Niederschlages sollen 45,66 Th. Pilocarpin entsprechen.

Das Bedenkliche bei dieser Art der Bestimmung, welche in reinen Alkaloidlösungen wohl in manchen Fällen bessere Resultate, wie die mit Kaliumquecksilberjodid ergeben würde, ist, dass man bei Pflanzenauszügen häufig nicht dafür garantiren kann, dass nicht mit dem Alkaloid zugleich Ammoniak und andere amidische Substanzen niedergeschlagen werden, die man dann für Alkaloid berechnen würde. Speciell für Pilocarpin muss noch bemerkt werden, dass die von Poehl angenommene Zusammensetzung seines Niederschlages nach Christensen einer Revision bedarf.

Chininphosphormolybdat (dasselbe muss unter 70° getrocknet werden) enthält nach Prescott (a. a. O.) 27,3% Chinin.

Ueber Anwendung der Phosphorwolframsäure siehe § 177.

Auch Gerbsäure hat man ²⁾ bei der quantitativen Bestimmung der Alkaloide derart zu verwerthen gesucht, dass man den durch sie erzeugten Niederschlag wog oder das Alkaloid, nachdem man es durch Bleioxyd oder andere Basen wieder in Freiheit gebracht hatte, austrocknete und wog. Gegen erstere Art der Bestimmung habe ich einzuwenden, dass die Tannate der Alkaloide fast nie von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Besser

¹⁾ „Unters. der Blätter des Pilocarpus officin.“ St. Petersburg 1879. Siehe aber auch Harnack u. Meyer in den Annal. d. Chem. und Pharm. B. 204 p. 67 (1880) u. Christensen in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1881.

²⁾ Vergl. z. B. Lefort im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 9 p. 117 und 241 (1869), desgl. in meiner „Werthbestimmung“ p. 40.

liesse sich in einzelnen Fällen wohl der letztere Weg der Analyse verwenden, vorausgesetzt, dass die Gerbsäureverbindung des betr. Alkaloides schwerlöslich genug ist und dass nicht das Alkaloid, wie es z. B. beim Curarin geschieht, durch die bei der Zersetzung verwendeten Oxyde zersetzt wird (§ 64).

Ueber Versuche einzelne Alkaloide mit Hülfe von Pikrinsäure für die quantitative Bestimmung zu fällen siehe Hager¹⁾ und Hilbig²⁾. Ich zweifle nicht daran, dass man durch Combination dieser Fällung mit dem Ausschüttelverfahren in manchen Fällen recht befriedigende Resultate gewinnen könnte.

§ 176. Für die in § 66 angegebene Bestimmung des Caffeïns (Theïns, Guarannins) bemerke ich noch, dass sie bei Anwendung von Aether³⁾ noch reineres Caffeïn und dementsprechend ein besseres Resultat ergibt, wie bei Anwendung von Chloroform, dass man aber mehrmals mit Aether die höchst fein gepulverte Masse extrahiren muss, wenn man sicher sein will, alles Alkaloid in Lösung zu bringen. Auch ein Gemenge von 1 Th. Chloroform und 3 Th. Aether habe ich hiebei mit Erfolg benutzt.

Will man den Alkaloidgehalt der Guaranna ermitteln, so nehme man zur Extraction kein säurehaltiges Wasser, das auch zur quantitativen Bestimmung des Theïns im Thee nicht angewendet zu werden braucht.

Bei directer Extraction des gepulverten Thees mit Chloroform, wie sie Lieventhal bei der quantitativen Bestimmung des Alkaloides verwendet hat⁴⁾, erhält man lange nicht alles Theïn in Lösung. Einen gleichen Einwand glaube ich auch gegen die Methode von Claus⁵⁾ erheben zu müssen, bei welcher der Thee mit Aether extrahirt, der Aetherauszug mit verd. Schwefelsäure geschüttelt, das wieder abgetrennte Wasser mit Magnesia neutralisirt, dann verdunstet und der Rückstand mit Aether erschöpft werden soll. Ich habe hier noch hinzuzufügen, dass schwerlich der vollständige Uebergang des Caffeïns aus Aether in säurehaltiges Wasser zu erreichen sein wird⁶⁾.

¹⁾ Pharm. Ctrbl. Jg. 10 p. 137 u. p. 145 (1871). Vergl. auch Medin und Almén im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1871.

²⁾ a. a. O. p. 28.

³⁾ Vergl. Würthner's Untersuchungen in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1872 p. 711 u. Weyrich, „Ein Beitr. z. Chemie des Thees u. Kaffees“, Dissert. Dorpat 1872.

⁴⁾ Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1872 p. 369.

⁵⁾ ibid. Jg. 1862 p. 357 u. 565.

⁶⁾ Ueber ältere Methoden von Peligot u. Zöllner siehe in meiner „Chem. Werthbestimmung“ p. 59. Sonstige Methoden der quantitat. Caffeïnbest. von Comaille siehe Ztschr. f. anal. Chem. B. 15 p. 474 (1876), von Markownikoff ib. B. 16 p. 127 (1877), Cazeneuve u. Caillol ib. B. 17 p. 221 (1878). Letztere ersetzen bei dem oben angegebenen Verfahren die Magnesia durch Kalk, den Aether durch Chloroform. Auch Markownikoff wendet Chloroform an. — Will

§ 177. Zur quantitativen Bestimmung des Theobromins in den Cacaosamen fand Trojanowsky folgendes Verfahren brauchbar ¹⁾. Ca. 5 g der zerriebenen Samen wurden, mit Petroläther entfettet, mit Glaspulver und etwas Wasser so fein wie möglich zerkleinert, zuletzt mit Wasser zum dünnen Brei gebracht, mit dem gleichen Gew. gebrannter Magnesia gemischt und im Wasserbade bei 60—70 ausgetrocknet. Der Rückstand wurde wiederum auf das feinste gepulvert und mit 80procentigem Weingeist unter Rückflusskühlung kochend extrahirt. Die Abkochungen wurden kochend filtrirt, in einem Becherglase verdunstet, aus dem Rückstande ein Rest von Fett mit Petroläther fortgenommen, endlich, nach erneuertem Trocknen, wurde die Masse mit kaltem Weingeist auf ein tarirtes Filter gebracht, mit Weingeist nachgewaschen, bis das Theobromin fast farblos war. Letzteres wurde endlich getrocknet und gewogen, seinem Gewichte aber für je 1 CC. des zum Waschen benutzten Weingeistes 0,0007 g Theobromin zuaddirt ²⁾.

Wolfram bestimmt das Theobromin in den Cacaosamen ³⁾ durch Fallen mit Phosphorwolframsäure (§ 64) und Wieder-

man in Kaffeebohnen das Alkaloid ermitteln, so macht die feine Zerkleinerung derselben, welche zu einem Gelingen des Versuches durchaus erforderlich ist, viel Mühe. Am besten gelingt sie, wenn man die Samen vor dem Pulvern recht vollständig bei 110° entwässert. Uebrigens hat die Arbeit von Weyrich gezeigt, dass der Caffeingehalt der Samen allein nicht ausreicht, um den Werth einer Kaffeesorte zu beurtheilen. Auch wenn man noch den Gehalt an Aschenbestandtheilen, Kali, Phosphorsäure hinzunimmt, bleiben hier gewisse Bedenken. Gleiches gilt nach den Untersuchungen, welche ich von Levesie ausführen liess (Arch. f. Pharm. B. 8 p. 294 1876), von der Bestimmung des Fettes, des Schleimes, der Gerbsäure und des Zellstoffs. Auch bei den Theeblättern gestatten die Mengen des Theins, der in Wasser löslichen Bestandtheile, der Asche, des Kalis, der Phosphorsäure, des Schleimes, der Gerbsäure und des Gesamtstickstoffs, die ich durch Weyrich bestimmen liess, nur die Verfälschung des Thees mit fremden Substanzen oder schon erschöpften Blättern festzustellen, nicht eine gute Theesorte von einer schlechten zu unterscheiden.

¹⁾ „Ein Beitr. zur pharmacogn. u. chem. Kenntniss des Cacaos.“ Dissert. Dorpat 1875. Auch in dieser Arbeit finden sich quantitative Bestimmungen der sonstigen wichtigeren Bestandtheile verschiedener Cacaosorten (Fett, Amylum, Stickstoff, Asche).

²⁾ Nach den Bestimmungen, welche ich von Treumann ausführen liess, verlangt 1 Th. Theobromin bei 100° 148,5 Th. Wasser, bei 17° aber 1600 Th. desselben um gelöst zu werden. Von siedendem abs. Alkohol bedarf T. 422,5 Th. von abs. Alkohol bei 17° 4284 Th., von siedendem Chloroform 105 Th. In seinen Löslichkeitsverhältnissen weicht es bedeutend von Caffein ab, mit dem es sonst in der Chlor-Ammoniakprobe übereinstimmt. Theobromin lässt sich aus Wasserlösungen durch Benzin nicht ausschütteln. (§ 55.) Siehe Arch. f. Pharm. B. 12 p. 1 (1878). Theobromin wird durch bas. Bleiacetat aus Wasserlösung nicht gefällt.

³⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 346 (1879). Das von ihm benutzte Reagens wurde durch Lösen von 100 g wolframsauren Natrons und 60—80 g phosphorsauren Natrons in 500 CC. mit Salpetersäure angesäuerten Wassers bereitet. Ueber die Anwendung der Phosphorwolframsäure als Reagens für Alkaloide siehe auch Scheibler im Journ. f. pr. Chem. B. 80 p. 211 (1866).

abscheidung aus diesem Niederschlage. Er kocht ca. 10 g der zu feinem Brei zerriebenen Substanz mit Wasser aus, wäscht nach dem Filtriren mit siedendem Wasser (700—800 CC.) so lange nach, bis in der Waschflüssigkeit kein Alkaloid mehr nachgewiesen werden kann, fällt aus den Auszügen und Waschwässern alles fremde, durch ammoniakal. Bleiacetatlösung Präcipitirbare, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Natronlauge, dampft auf ca. 50 CC. ein, macht durch Schwefelsäure sauer, filtrirt das Bleisulfat ab und fällt aus dem Filtrate, welches ca. 6 % freie Schwefelsäure enthalten muss, mit überschüssiger Phosphormolybdänsäure unter Erwärmen das Theobromin. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, weiter mit Aetzbaryt bis zur alkalischen Reaction versetzt, erwärmt, der Barytüberschuss durch Schwefelsäure, der Ueberschuss letzterer durch Baryumcarbonat fortgenommen, heiss filtrirt, das Filtrat eingedampft, sein Rückstand getrocknet, gewogen. Vom Gewichte dieser Masse wird die bei späterem Wägen hinterbleibende Asche abgezogen, der Rest als Theobromin angesetzt.

§ 178. Die quantitative Bestimmung des Piperins führten Cazeneuve und Caillol¹⁾ so aus, dass sie ca. 10 g des feingemahlten Pfeffers mit dem doppelten Gewichte gelöschten Kalks und soviel Wasser, dass ein dünner Brei entstand, $\frac{1}{4}$ Stunde kochten, dann im Wasserbade austrockneten und den feingepulverten Rückstand mit Aether erschöpften. Das bei Verdunstung des Aetherauszuges hinterbleibende Piperin soll aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dann gewogen werden. Wie mir scheint, wäre es zweckmässig, zuvor das Pfefferpulver mit kaltem Petroläther zu entfetten, und erst dann obiges Verfahren in Anwendung zu bringen. Möglicherweise könnte dann das spätere Umkrystallisiren vermieden werden und an seine Stelle ein Auswaschen des Alkaloidrückstandes mit Petroläther und zuletzt mit etwas kaltem Wasser treten. (Vergl. auch § 64.)

§ 179. Die acidimetrische Bestimmung des Nicotins, von welcher in § 68 die Rede war, führt Schloessing so aus, dass er durch die zerkleinerten Tabakblätter Aether- und Ammoniakdampf treibt, den Aether in Gemeinschaft mit Nicotin und Ammoniak condensirt, später Aether und Ammoniak abdunsten lässt und zuletzt das Nicotin mit verd. Schwefelsäure titirt. Hierbei bleibt Ammoniak beim Nicotin und die Menge des letzteren wird zu hoch gefunden (vergl. Kosutány und meine „Werthbestimmung“).

Wittstein, Brandl und auch Liecke extrahiren den Tabak mit schwefelsäurehaltigem Wasser, letzterer dampft den Auszug bis zur Syrupconsistenz ab, schüttelt mit doppeltem Vol. Alkohol gut durch, filtrirt, wäscht mit Weingeist nach, verdunstet die alkoholischen

¹⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 379 (1878).

Filtrate, destillirt (zuletzt bei 260°) unter Zusatz überschüssiger Kalilauge, indem er in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure auffängt, und titirt den Ueberschuss letzterer mit Natronlösung zurück. Die beiden erstgenannten Autoren destilliren direct den sauren Auszug mit Kalihydrat, sättigen das Destillat mit titrirter Schwefelsäure, deren Menge sie sich genau merken, dampfen die Lösung der Sulfate zur Trockne ein, extrahiren dann durch Alkohol das Nicotinsulfat und ermitteln in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande die Schwefelsäure, um diese von der früher verbrauchten Säuremenge abzuziehen. Aus dem Rest berechnen sie das Nicotin.

Kosutány behandelt die im Wasser aufgeweichten Blätter mit Kalkmilch, bis das Ammoniak entfernt worden, extrahirt mit Wasser, schüttelt den filtrirten Auszug mit Petroläther aus und entzieht letzterem, nachdem er völlig vom Auszuge getrennt worden, das Alkaloid, durch Schütteln mit einer bekannten Menge titrirter Schwefelsäure, deren Ueberschuss er schliesslich mit titrirtem Barytwasser zurückmisst. Vergl. hierüber meine „Werthbestimmung“ pag. 55.

§ 180. Auch zur quantitativen Bestimmung des Coniins hat man ähnliche Methoden benutzt, über welche ich mich bereits in meiner „Werthbestimmung“ p. 42 ausgesprochen habe.

Ebendort habe ich auch bereits hervorgehoben, dass gewichtsanalytische Bestimmungen, bei denen das Coniin der Aether- oder Petrolätherausschüttelungen mit Salzsäure gebunden, nach dem Verdunsten aus der Chlormenge des Rückstandes das Coniin berechnet werden soll¹⁾, wegen der Leichtflüchtigkeit des salzsauren Coniins ihre Bedenken haben. (§§ 174 und 65.)

§ 181. Auf Fälle, wo zwei Alkaloide aus einem Pflanzentheile isolirt werden, ist bereits in § 69 aufmerksam gemacht worden. Hier kommt es jetzt darauf an, für das dort Gesagte einige Beispiele aus der Praxis vorzuführen und diese so auszuwählen, dass besonders häufig vorkommende Fälle erörtert und für die Werthbestimmung häufiger benutzter Drogen Winke ertheilt werden. Auf einige derartige Fälle habe ich schon in § 174 die Aufmerksamkeit gelenkt. Ich will im Anschlusse an sie noch einige Methoden besprechen, bei denen es sich gleichfalls um Trennung von nur zwei Alkaloiden handelt.

Im ersten dieser Fälle wollen wir die Möglichkeit ins Auge fassen, dass die zu trennenden Alkaloide ein ungleiches Verhalten gegen Säuren zeigen. Es möge hiezu die Trennung der beiden im *Veratrum album*, *Lobelianum* und *viride* vorkommen-

¹⁾ Vergl. Hager „Untersuchungen“ B. 2 p. 150.

den Alkaloide, des Jervins und Veratroïdins¹⁾ Anlass geben. Denken wir uns den Fall, dieselben wären durch Ausschütteln mit Chloroform gemeinschaftlich isolirt und es wären die Alkaloide durch essigsäurehaltiges Wasser (1:50) wieder in Lösung gebracht worden. Setzt man dann zu solchen Lösungen verd. Schwefelsäure (1:5), so fällt das Jervin zum grössten Theile als saures Sulfat (vegetabilischer Baryt nach Simon) krystallinisch aus der Lösung aus. 1 Th. dieses Salzes bedarf nach Bullock 427 Th. kalten Wassers und der Schwefelsäuregehalt des Niederschlages entspricht 15,5 % (SO^4H^2). Weniger schwerlöslich ist der Salzsäureniederschlag des Jervins (6,55 % ClH), am besten aber eignet sich zu diesem Zwecke das Nitrat, welches man aus der essigsäuren Lösung direct durch Kaliumnitrat präcipitiren kann und welches erst in 1200 Th. Wasser sich löst. Veratroïdin wird unter diesen Umständen in Lösung bleiben, aus welcher man es wieder ausschütteln kann. Auch das Paricin lässt sich durch sein schwerlösliches Nitrat von anderen China-Alkaloiden trennen.

Häufiger wird man von dem ungleichen Verhalten zweier Alkaloide gegen Basen Gebrauch machen, wobei wir die beiden Fälle zu unterscheiden haben, dass a. ein Alkaloid aus seinen wässrigen Salzlösungen durch eine Basis gefällt, das zweite begleitende aber nicht gefällt wird und b., dass beide Alkaloide eine Präcipitation erfahren, eines derselben aber von einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgenommen wird. Ersteres wäre z. B. beim Narceïn der Fall, welches, wenn es mit Narcotin zusammen in saurer wässriger Lösung vorliegt, durch Ammoniak nicht gefällt wird, während Narcotin eine fast vollständige Präcipitation erfährt. Letzteres können wir häufiger beobachten; wir werden z. B., wenn wir Morphin und Kodeïn in Lösung haben, ersteres durch überschüssiges Ammoniak ziemlich vollständig niederschlagen, während letzteres in Lösung bleibt und durch Benzin ausgeschüttelt werden kann. Dagegen wird wiederum Morphin durch überschüssiges Kalkwasser nicht gefällt, während dieses Narcotin zur Abscheidung bringt. Aus der Kalklösung des Morphins scheidet sich dieses oft ziemlich vollständig wieder aus, wenn man Chlorammonium hinzufügt (§ 187).

Der Weg zur Trennung durch Präcipitation mit überschüssigen Basen ist übrigens in einigen Fällen, wo man a priori von demselben gute Resultate erwartet hatte, nicht völlig zuverlässig. Strychnin kann, wenn es allein in saurer Lösung vorliegt, durch überschüssiges Ammoniak recht befriedigend ausgeschieden werden, Brucin bleibt unter analogen Umständen solange ungefällt, bis

¹⁾ Siehe Tobien, „Beitr. z. Kenntniss der Veratrum-Alkaloide“. Diss. Dorpat 1877, ferner Bullock im Americ. Journ. of Pharm. Vol. 47 p. 451 u. Vol. 49 p. 453 (1875—77), desgl. Wormley ibid. Vol. 48 p. 4.

der grössere Theil des Ammoniaks abgedunstet ist. Als ich aber versuchte, aus Gemischen beider Alkaloide das Strychnin durch einen Ammoniaküberschuss zu fällen, Brucin aber in Lösung zu behalten und später für die quantitative Bestimmung aus dem Filtrate auszuschütteln, war das Resultat unbefriedigend, weil das Brucin schon z. Th. mit dem Strychnin niederfiel¹⁾.

Statt der caustischen Basen können bei solchen Trennungen mitunter auch die Carbonate der Alkalien benutzt werden. Auch die Bicarbonate hat man zur Abtrennung einzelner Alkaloide empfohlen, weil man die Beobachtung machte, dass unter Umständen hier zunächst ein in Wasser lösliches Carbonat der einen Pflanzenbase entstehen kann, während eine zweite der Fähigkeit zur Bildung des Carbonates entbehrt und deshalb auch durch Bicarbonat gleich als freie Basis abgeschieden wird. So scheidet man z. B. das Paricin aus verdünnter wässriger Lösung der aus *Cinchona succirubra* abgetrennten Alkaloide mit Natriumbicarbonat, wobei die übrigen Chinabasen un gefällt bleiben.

§ 182. Was das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel angeht, so ist hier nochmals daran zu erinnern, dass dieses sowohl in der Weise verwendet werden kann, dass man die trocken vorliegenden Alkaloide mit der geeigneten Flüssigkeit behandelt und das eine derselben durch diese aufnimmt, als auch, dass man aus der ungleichen Disposition der in Wasser vorhandenen Basen, in zum Ausschütteln dienende Flüssigkeiten überzugehen, Nutzen zieht.

Beispiele für den ersten Fall haben wir u. A. in der von mir empfohlenen Trennung von Strychnin und Brucin, bei welcher die trockensten, durch Ammoniak pulverförmig gefällten Alkaloide mit abs. Alkohol behandelt werden. Letzterer nimmt das Brucin ziemlich leicht auf, aber nur sehr schwer das Strychnin²⁾. Ebenso gehört hierher eine früher von mir benutzte Trennung der beiden erwähnten Alkaloide, bei welcher ich ihre Benzinlösung verdunstete, bis der grössere Theil des Strychnins abgeschieden war, dann abkühlte, die Mutterlauge abgoss, mit Benzin rasch nachspülte und endlich durch Verdunsten der Mutterlauge und des Waschbenzins das Brucin fand, welches mit geringen Mengen Strychnin (pro CC. 0,0683 g) in Lösung geblieben war. Ich habe nach diesen Methoden mitunter eine ziemlich vollständige quantitative Trennung beider Alkaloide möglich machen können, war allerdings auch wieder stellenweise so wenig von den Resultaten befriedigt, dass ich namentlich die zweite Methode nicht weiter empfehlen kann.

¹⁾ Siehe meine „Ermittelung von Giften“, 2. Aufl. p. 259.

²⁾ Vergl. meine „Chem. Werthbestimmung“ p. 66. Da die Fällung des Brucin durch Ammoniak, auch wenn man den Ueberschuss desselben grösstentheils abdunsten lässt, nicht leicht vollständig wird, so muss der Rest dieses Alkaloides noch ausgeschüttelt werden.

Wasser lässt sich z. B. zur Trennung von Colchicin und Colchiceïn, welches letztere in Zeitlosenknollen mitunter neben ersterem vorkommt, benutzen. Man darf aber nicht zu wenig Wasser anwenden, weil in concentrirteren wässrigen Lösungen von Colchicin Colchiceïn leichter wie in reinem Wasser aufgenommen wird. Colchiceïn ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich ¹⁾.

Weingeist von 40 % haben Moens²⁾, Stoeder³⁾ und Hilbig⁴⁾ zur Trennung von Cinchonin und der in Chinarinde vorkommenden „amorphen Base“ geeignet gefunden. Letzterer fand Cinchonin in 1100 Th. solchen Weingeistes löslich, da aber bei der Trennung keine gesättigte Cinchoninlösung entsteht, rath er pro CC. angewandten Weingeistes 0,0002 g Cinchonin in Correctur zu bringen. Hilbig fand zu demselben Zweck wasser- und alkoholfreien Aether sehr geeignet, in welchen Cinchonin so wenig löslich ist, dass kaum eine Correctur angebracht zu werden braucht. Die Mischung der beiden Alkaloide muss auf dem Wasserbade völlig ausgetrocknet und dann auf das sorgfältigste gepulvert sein.

Eine Trennung von Alkaloiden durch Aether kann auch mitunter derart ausgeführt werden, dass man zunächst die Aetherlösung, welche beide enthält, langsam verdunstet und, vorausgesetzt, dass das eine sich krystallinisch abschied, den amorph bleibenden Antheil durch langsames Auswaschen mit Aether, welcher in Dampf- form hinzutritt, entfernt. So hatten wir z. B. mit Marquis⁵⁾ die Trennung von Delphinin und Delphinoïdin derart erreicht, dass ersteres in völlig farblosen Krystallisationen zurückblieb.

Das Gemenge der Alkaloide befand sich in der Kochflasche *a*, welche, wie es Fig. 8 A. anzeigt, umgekehrt in das weitmündige Glas *b* gesteckt war, auf dessen Boden ca. 10 CC. alkoholfreien Aethers sich befanden. Der ganze Apparat wurde mehrere Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt, wobei ein Theil der aus *b* abdunstenden Aetherdämpfe sich in *a* wieder verflüssigten, so dass von Zeit zu Zeit ein dickflüssiger Tropfen mit Delphinoïdin gesättigten Aethers in das untere Gefäss fiel.

Will man den ganzen Process etwas mehr reguliren, so kann man sich statt des ersteren der Fig. 8 abgebildeten Apparates *A* des unter *B* dargestellten bedienen, bei welchem der mit einer Glasplatte bedeckte Trichter *a*, in welchem das Kölbchen liegt, mittelst eines bei *K* steckenden Korkes hoch und niedrig gestellt werden kann.

¹⁾ Siehe Hertell, Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1881 No. 13—18.

²⁾ Nieuw Tijdschrift voor de Pharm. in Nederl. Jg. 1869 p. 322, Jg. 1870 p. 7 u. Jg. 1875 p. 161.

³⁾ Arch. f. Pharm. B. 13 (1878) p. 243.

⁴⁾ „Kritische Beurth. der Method. zur Trennung u. quant. Best. der China-Alkaloide.“ Diss. Dorpat 1880.

⁵⁾ Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. B. 7 p. 55 (1877).

Ueber Trennung von Morphin und Narcotin mittelst Aether siehe in § 187. Auch zur Trennung des ersterwähnten Alkaloides von Kodeïn und Thebaïn können (alkoholfreier) Aether und Chloroform Verwendung finden.

Auf dem Wege der Ausschüttelungen können wir gleichfalls Morphin von Thebaïn, Codeïn, Narcotin trennen, da die drei letzterwähnten Alkaloide aus ammoniakalisch gemachten wässrigen Auszügen durch Benzin fortgenommen werden, in welches Morphin kaum spurweise übergeht.

Wir können ferner nach demselben Princip, wie schon gesagt, Delphinin und Delphinoïdin, welche in Aether übergehen, von Staphisagrïn¹⁾, welches von diesem nicht gelöst und erst durch Chloroform aufgenommen wird, trennen.

§ 183. Um nun endlich auch einige Beispiele für die Benutzung von Salzen und anderen Combinationen der Alkaloide,

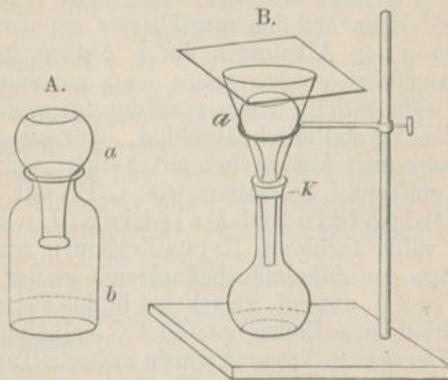


Fig. 8.

mittelst derer man Trennungen bewerkstelligen kann, vorzuführen, mache ich auf die Anwendung von Tartraten zur Abscheidung von Chinin und Cinchonidin²⁾ und zur quantitativen Trennung dieser beiden Alkaloide von Conchinin und Cinchonin aufmerksam (Conf. § 184, I).

Ich verweise ferner auf die Benutzung von Jodkalium oder Jodnatrium zur Trennung des Conchinins von Cinchonin und „amorphem China-Alkaloid“ (conf. § 184, IV), die von Wittstein empfohlene Trennung des Strychnins und Brucins mittelst der in alkoholischer Lösung hergestellten Oxalate³⁾,

¹⁾ Siehe die ebencitirte Abhandlung von Marquis und mir.

²⁾ Vergl. Moens a. a. O. Johanson im Arch. f. Pharm. B. 10 p. 418 (1877) und Hilbig a. a. O.

³⁾ Vierteljsch. f. prakt. Pharm. B. 8 p. 409 (1859).

die Trennung von Chinin und Cinchonidin durch Ueberführung des ersteren in die Herapathitverbindung¹⁾ (conf. § 184, II).

Von der Trennung des Calabarins und Physostigmins durch Kaliumquecksilberjodid war schon in § 174 die Rede. Auch Chelidonin und Sanguinarin liessen sich vielleicht in ähnlicher Weise von einander trennen²⁾. Goldchlorid lässt sich z. B. bei der Trennung von Muscarin und Amanitin verwenden, da die Doppelverbindung des ersteren leichter in Wasser löslich ist, wie die des letzteren³⁾.

Platinchlorid wurde zur Scheidung des Paytins⁴⁾ von anderen China-Alkaloiden gebraucht, da sein Doppelsalz sehr schwerlöslich in Wasser ist. Auch bei der Trennung des Ammoniaks von solchen Alkaloiden und Amidin, deren Platinverbindungen leichter löslich als die des ersteren sind, kann das Platinchlorid Nutzen gewähren (§ 98). Uebrigens achte man darauf, dass einzelne Alkaloide in ihren Niederschlägen mit Gold- und Platinchlorid sich sehr leicht zersetzen (Curarin).

§ 184. Die Trennung und quantitative Bestimmung von mehr als 2 und 3 Alkaloiden haben wir z. B. bei der Untersuchung von Chinarinden auszuführen. Dass in diesen eine grosse Anzahl Pflanzenbasen vorkommen können, ist bekannt; finden sich nun auch einzelne derselben in so kleiner Menge und so selten vor, dass wir sie zunächst in der Mehrzahl der Fälle vernachlässigen können, so bleiben doch an wichtigeren Alkaloiden immer noch mindestens 5 übrig, deren An- oder Abwesenheit zu kennen, deren Menge festzustellen, für die Werthbestimmung der Cinchonrinden Bedeutung hat. Diese 5 Alkaloide sind das Chinin, Cinchonidin, Conchinin, Cinchonin und die sogenannte amorphe Base. Zu ihrer Mengenbestimmung benutzt man das nach § 67 isolirte Alkaloidgemenge. Für die Trennung und Einzelbestimmung bringe ich das Verfahren in Vorschlag, welches von Moens und zuletzt von Hilbig⁵⁾ auf Grundlage zahlreicher Controleveruche als zweckmässig erkannt wurde.

I. Es soll zunächst das ebenerwähnte Alkaloidgemenge in Essigsäure⁶⁾ ohne Anwendung von Wärme gelöst, die

¹⁾ Vergl. de Vry im Pharm. Journ. and Trans. 1. Ser. Vol. 11 p. 448 u. Vol. 12 p. 6, 3 Ser. Vol. 6 p. 461 N. Tijds. voor de Pharm. Jg. 1881 u. Hilbig a. a. O.

²⁾ Siehe meine „Chem. Werthbestimmung“ p. 102.

³⁾ Vergl. Harnack im Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. B. 4 p. 82 (1875).

⁴⁾ Vergl. Hesse in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 10 p. 2152 (1877).

⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ Hilbig hat auch mit Salz- und Weinsäure experimentirt, aber bei der Essigsäure die besten Resultate erhalten. Namentlich bei der Salzsäure veranlassen die später bei der Tartratfällung entstehenden Chloride Fehler. Mag übrigens die eine oder andere Säure genommen werden, stets muss der Ueberschuss derselben unschädlich gemacht werden.

Lösung zur Trockne gebracht werden, jedoch so, dass es dabei nicht braun wird. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst und filtrirt, darf aber nicht eingedampft werden. Aus dieser Lösung werden Chinin und Cinchonidin gemeinschaftlich mit Hülfe von (ca. 0,5 g) weinsaurem Ammoniak-Natron, welches hier dem früher angewandtem gewöhnlichen Seignettesalz vorzuziehen ist, als Tartrate gefällt, nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. (Auf ca. 1,6 g Basengemisch würde man ca. 30 CC. Filtrat und etwa ebensoviel Waschwasser erhalten.) Für jeden CC. des Filtrates und des zum Auswaschen angewandten Wassers ist als gelöst geblieben 0,000746 g Chinin und 0,000441 g Cinchonidin in Anrechnung zu bringen, falls beide Alkaloide zusammen vorkommen. Bei einer Droge, welche nur Chinin enthielte, wären als in Lösung bleibend pro CC. Filtrat und Waschwasser 0,001002 g Chinin zu berechnen, bei einer solchen, die nur Cinchonidin führt, 0,000543 g Cinchonidin. Es decken sich demnach diese Correcturen nicht vollständig, weil Chinin- und Cinchonidintartrat bei gemeinschaftlichem Vorkommen gegenseitig sich in Bezug auf Löslichkeit beeinflussen. Wäre Chinin allein vorhanden, so würden 100 Th. des Tartratniederschlags = 79,41 Th. wasserfreiem Chinin, wäre allein Cinchonidin anwesend, so entsprächen 100 Th. Tartrat 76,8 Th. Alkaloid.

II. Der Tartratniederschlag wird zur Trennung von Chinin und Cinchonidin in Weingeist von 90—92% Tr., dem 1,6% Schwefelsäure zugefügt worden, gelöst, nachdem das zum Sammeln des Niederschlags benutzte Filter gleichfalls mit dieser Mischung ausgezogen worden. Man richtet sich so ein, dass aus einem Gewichtsth. Niederschlag 20 Gewth. Lösung erhalten werden. Aus dieser Solution soll nun das Chinin als Herapathit gefällt werden, wozu man am besten nach de Vry¹⁾ folgende Lösung anwendet: 2 Th. Chinoïdinsulfat werden in 8 Th. 5 procentiger wässriger Schwefelsäure gelöst und langsam unter starkem Umrühren mit einer Solution von 1 Th. Jod, 2 Th. Jodkalium und 100 Th. Wasser versetzt. Der flockige Niederschlag wird schwach erwärmt, bis er harzig zusammenballt, mit warmem Wasser abgewaschen, getrocknet und unter Erwärmen in seinem 6 fachen Gewichte Alkohol von 92—94% gelöst, der beim Erkalten entstehende Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingedampft. Endlich wird der Rückstand wieder im 5 fachen Gewicht Alkohol gelöst, nochmals filtrirt und diese Flüssigkeit als Reagens verwendet.

Die Fällung des Herapathit muss unter starkem Umrühren erfolgen, damit nicht ein Theil des Cinchonidin als orange flockiger Niederschlag gefällt werde. Ist bei unvorsichtigem Manipuliren letzteres der Fall gewesen, so muss erwärmt werden, bis das Präci-

¹⁾ a. a. O.

pitat wieder verschwunden ist. Dass man genug Reagens verwendet hat, erkennt man nach de Vry daran, dass anstatt der Fällung des grünschillernden Herapathits eine intensiv gelbe Färbung eintritt. Nachdem genügend Reagens hinzugefügt worden, wird bis zum beginnenden Sieden erwärmt, wieder abgekühlt, die im Becherglase vorhandene Flüssigkeitsmenge für die später anzubringende Correctur ermittelt, endlich der Niederschlag auf dem schon früher für die Tartrate benutzten Filter abfiltrirt und mit gesättigter alkoholischer Lösung von Chininherapathit ausgewaschen. Nach dem Abfließen der Waschflüssigkeit kann man das Filter mit dem Trichter zusammen wägen, beide nach dem Trocknen nochmals wägen, um die Menge festgehaltener Herapathitlösung zu ermitteln. Für je 1 g derselben sind 0,00125 g Chinin in Abrechnung zu bringen, für je 1 g der Flüssigkeit, aus welcher sich der Herapathit abgeschieden hatte, aber wiederum ebensoviel dem Resultate der späteren Rechnung hinzuaddiren. 100 Th. des bei 100° getrockneten Herapathitniederschlags entspricht 58,22 Th. wasserfreien Chinins. Für das Gelingen des Versuches ist es unumgänglich, dass der Niederschlag die erwähnten grünschillernden Krystalle zeige. Nur unter dieser Bedingung besitzt er die eben angegebene Löslichkeit in Alkohol. Amorpher Herapathit, desgl. einige der von Jörgensen dargestellten jodreicheren Chininverbindungen sind bei Weitem leichter löslich. Leider ist bei Verarbeitung des aus Chinarinden abgeschiedenen Alkaloidgemisches selbst in 3—4 Tagen nicht immer die Krystallinität zu erreichen. Bleibt sie aus, so wird man bei Berechnung der Resultate statt der oben angegebenen Correctur, welche die Löslichkeit des Herapathites zu 1:600 angenommen hat, einer anderen Correctur bedürfen, bei welcher man die Löslichkeit nach Hilbig zu 1:465 ansetzt. Besser ist es wohl zunächst durch Aether Chinin von der Hauptmenge des Cinchonidins zu trennen, dann erst den Herapathit kalt zu fällen und sogleich abzufiltriren¹⁾.

III. Nachdem das so gefundene Chinin auf Tartrat übergerechnet und dieses vom Resultate der oben erwähnten Chinin-Cinchonidin-fällung abgezogen, dadurch das Gewicht des Cinchonidintartrates ermittelt worden, berechnet man das Cinchonidin aus letzterem auf Grundlage der schon oben angegebenen Verhältnisszahlen.

IV. Filtrat und Waschwasser vom oben erwähnten Tartratniederschlage werden zur Fällung des Conchinins mit Jodnatrium versetzt (auf je 1 g Alkaloidgemenge ca. 0,5 g NaJ), das Gemisch auf 20 CC. verdunstet, dann abgekühlt und stark mit dem Glasstabe umgerührt. Nach 24 stündiger Ruhe wird das ausgeschiedene jodwasserstoffsäure Conchinin etc. auf einem kleinen tarirten Filter abfiltrirt, der Rückstand im Becherglase mit 10 CC. Alkohol von

¹⁾ Vergl. Christenson in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1881.

95 % Tr. zusammengerieben und Alles auf dasselbe Filter gebracht, nochmals mit ebensoviel Alkohol behandelt, der auf dem Filter bleibende Niederschlag auch nochmals mit 20 CC. Wasser¹⁾ ausgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen. 100 Th. des Conchininsalzes entsprechen 71,68 Th. wasserfreiem Conchinin. Der hiernach berechneten Menge des Alkaloides sind aber pro CC. Flüssigkeit und Waschflüssigkeit (60 CC.) 0,002481 g Conchinin als Correctur hinzuzurechnen.

V. Das Filtrat vom jodwasserstoffsauren Conchinin nebst Waschflüssigkeiten werden solange mit Salzsäure versetzt, bis Alles klar geworden, darauf wird ein grösserer Ueberschuss von Natriumcarbonat hinzugegeben (2—3 g) und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird auf das feinste gepulvert in ein trockenes Fläschchen gebracht, mehrmals mit je 10—20 CC. wasser- und alkoholfreien Aethers ausgezogen, bis der letzte Auszug farblos blieb. Alle klar abgegossenen Aetherlösungen werden filtrirt und verdunstet. Der Rückstand derselben ist, nachdem das bei der Tartratfällung in Lösung gebliebene Chinin abgezogen worden, als amorphe Base in Rechnung zu bringen.

VI. Der in Aether unlösliche Antheil wird durch Erwärmen von anhängendem Aether befreit, mit Wasser behandelt, damit sich die Soda etc. löse; das abfiltrirte, abgewaschene und bei 110° getrocknete Cinchonin wird gewogen. Ein kleiner Rest des Cinchonins, welcher sich auf dem Filter, durch welches die erst erwähnte Aetherlösung filtrirt worden, befindet, desgleichen das, was an den Wandungen der Kochflasche hängen blieb, wird in verd. Salzsäure gelöst, mit der früher abfiltrirten wässrigen Sodaauslösung gemengt und die Mischung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die dadurch noch gefundene Alkaloidmenge ist dem erstgewogenen Cinchonin zuzurechnen; um ganz richtige Resultate zu haben, muss man aber schliesslich von dieser Summe noch das in Lösung gebliebene Cinchonidin und Conchinin subtrahiren.

Für die Bestimmung des Conchinins, Cinchonins und der amorphen Base giebt Hilbig noch ein zweites Verfahren.

VII. Filtrat und Waschwasser vom Tartratniederschlage werden auf 20 CC. eingemengt, dann auf je 1 g Alkaloidgemenge 0,5 g Jodnatrium in 5 CC. Wasser und 15 CC. Weingeist von 90 % zugefügt und 24 Stunden kalt gestellt. Das jodwasserstoffsaurer Conchinin wird dann auf tarirtem Filter abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. (Für Filtrat und Waschwasser wird hier keine Correctur vorgenommen.)

¹⁾ Die Behandlung mit Alkohol hat den Zweck, das z. Th. ausgeschiedene jodwasserstoffsaurer Cinchonin und die amorphe Base wieder in Lösung zu bringen. Es ist wesentlich, dass diese Mengenverhältnisse zwischen wässriger Flüssigkeit, Washalkohol und Waschwasser eingehalten werden.

VIII. Mit dem Filtrate wird wie in V. verfahren, aber nach Zusatz der Soda der entstehende Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Chloroform ausgeschüttelt, das so gewonnene Alkaloid mit dem noch feuchten Niederschlage in ein Becherglas gebracht und mit Weingeist von 40% Tr. macerirt, um die amorphe Base zu lösen. Am besten wird unter Abkühlung mit dem Weingeist agitirt und die Extraction so oft wiederholt, als der Weingeist noch gefärbt abläuft. Zu dem Gewichte des wieder abfiltrirten Cinchonins wird pro CC. Weingeist 0,000202 g hinzugerechnet.

IX. Die Weingeistlösungen werden endlich verdunstet und die Rückstände bei 110° getrocknet. Vom Gewichte derselben ist das als Correctur verrechnete Chinin, Cinchonidin und Cinchonin abzuziehen, der Rest als amorphe Base anzusehen.

Ist in einer Chinarinde so wenig Chinin und Cinchonidin, dass durch Seignettesalz nur an den mit dem Glasstabe geriebenen Stellen des Becherglases einzelne Krystalle abgeschieden werden, deren Wägung unthunlich, so kann man wenigstens annehmen, dass die Flüssigkeit die Alkaloide in den als Correctur angegebenen Mengen enthält. Dass wirklich Chinin vorhanden, lehrt die in § 171 angegebene Chlorammoniakreaction, tritt sie ein, so kann natürlich das Vorhandensein von Cinchonidin nur vermuthet werden, bleibt sie aus, so kann man Cinchonidin aus der für dieses angegebenen Correctur berechnen.

Aehnlich ist es, wenn beim Versuche, Conchinin zu fällen, eine solche spurweise Abscheidung erfolgt.

§ 185. Man hat auch für die Zwecke der Chinarindenuntersuchung das ungleiche Verhalten der erwähnten Alkaloide gegen polarisirtes Licht zu verwenden gesucht¹⁾, scheint aber doch auf diesem Wege bisher die erforderliche Genauigkeit nicht völlig erreicht zu haben. So lange man mit Gemischen der reinen Alkaloide arbeitet, sind allerdings die Resultate recht befriedigend; sobald man aber an die optische Untersuchung der aus Rinden abgeschiedenen Alkaloidgemenge geht, werden die Fehler grösser, weil schon kleine Quantitäten beigemengter Verunreinigungen bedeutenden Einfluss auf die Lichtreaction ausüben können.

Am ersten liesse sich das von Oudemans empfohlene Verfahren nach der Bestimmung von Chinin und Cinchonidin verwerthen. Nachdem man beide als Tartrate gefällt, wird der Niederschlag wieder in Salzsäure aufgenommen (auf 0,4 g Niederschlag etwa 3 CC. Normalsalzsäure und Wasser, bis 20 CC. Lösung vorliegen). Da Chinin in solcher Lösung für $[a]_D$ eine Drehung von $-215,8^\circ$,

¹⁾ Vergl. die in § 172 citirten Arbeiten von Oudemans, desgl. Hesse (ibid.) u. Hilbig. Ueber Anwendung der Fluorescenz siehe Kerner in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 135 (1870).

Cinchonidin — 131,3° beobachten liess, so würde das Resultat der Polarisation nach Formel

$$215,8x + 131,3(100 - x) = 100(a)^m,$$

in welcher x Procente des Chinintartrates und $(a)^m$ das spec. Drehungsvermögen des Gemisches anzeigt, berechnet werden können.

§ 186. Von seltener vorkommenden China-Alkaloiden will ich hier noch erwähnen:

Aricin¹⁾ giebt ein Sulfat, welches beim Uebergiessen mit Chloroform gallertartig aufquillt.

Cusconin²⁾. Das neutrale Sulfat gelatinirt in Wasserlösung und löst sich in mehr Schwefelsäure nicht auf, auch das Acetat ist gelatinös.

Chinamin³⁾. Dieses namentlich in der Cinchona succirubra vorkommende Alkaloid bleibt bei den Rindenanalysen in der Regel bei der „amorphen Base“, von der man nach dem Lösen in verd. Essigsäure in folgender Art trennt. Man versetzt mit verd. Lösung von Rhodankalium, bis die Flüssigkeit nur noch blassgelb gefärbt ist, filtrirt nach vollständiger Klärung, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt nach dem Verdunsten des Aethers den Rückstand aus Alkohol um. Chinamin ist in 32 Th. Aether löslich, auch in siedendem Petroläther löst es sich. Der Goldchloridniederschlag zersetzt sich schnell unter Rothfärbung.

Paricin siehe § 181, Paytin §§ 183 und 189. Letzteres färbt sich nach Hesse mit Goldchlorid purpurroth, mit Chlorkalk roth, dann blau.

Ueber andere Alkaloide der Cinchonon siehe Hesse in der soeben citirten Abhandlung⁴⁾.

§ 187. Zur Bestimmung der wichtigeren Opiumalkaloide liegen eine grössere Anzahl von Methoden vor, über welche ich mich bereits eingehender in meiner „chemischen Werthbestimmung“ ausgesprochen habe. Ich beschränke mich darauf, hier die Modification des Guibourt-Schacht'schen Verfahrens kurz zu recapituliren, welche ich dort empfohlen habe und daran einige Bemerkungen über die seit Erscheinen letzterer Schrift veröffentlichten Methoden der Opiumuntersuchung zu knüpfen.

I. 5—10 g Opiumpulver werden mit destillirtem Wasser zu sehr dünnem Brei angerührt und 24 Stunden mit demselben

¹⁾ Vergl. Hesse in den Annal d. Chem. u. Pharm. B. 181 p. 58 (1876).

²⁾ Siehe denselben in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 9 p. 742 (1876).

³⁾ Vergl. Hesse ib. Jg. 10 p. 2152 (1877) u. in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 199 p. 333 (1880), de Vry in der Nieuw Tijdschr. voor de Pharm. in Nederl. Jg. 1877 p. 69, desgl. Oudemans in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 197 p. 135 (1879).

⁴⁾ Vergl. ferner Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 11 p. 1983 (1878) u. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 205 p. 194 u. p. 211 (1880).

macerirt, dann filtrirt. Mit dem unlöslichen Rückstande wird in gleicher Weise nochmals verfahren und endlich auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, bis dieses farblos abläuft. Der getrocknete Rückstand darf nicht über 40 % vom Opium betragen. Das noch in ihm vorhandene Narcotin kann nach VI ermittelt werden.

II. Die wässrigen Auszüge und die Waschwasser werden im Wasserbade eingedampft bis ihr Gewicht das 5fache des angewandten Opiums ausmacht, dann abgekühlt, wenn nöthig, nochmals filtrirt und mit Ammoniak im möglichst geringen¹⁾ Ueberschuss versetzt. Man rührt stark um und lässt unter häufiger Wiederholung des Umrührens an der Luft stehen, bis der Ueberschuss des Ammoniaks abgedunstet ist (nicht länger), filtrirt dann das ausgeschiedene Gemenge von Morphin, Narcotin und Calciummeconat ab, welches bei gutem Opium mindestens 14 % vom Gewichte desselben ausmachen soll. Das Filtrat und Waschwasser werden nach V. weiter untersucht.

III. Der eben erwähnte Niederschlag wird vom Filter abgekratzt, auf das Feinste gepulvert und in einer trockenen Kochflasche mit alkohol- und wasserfreiem Aether macerirt, so lange dieser Narcotin aufnimmt. Man filtrirt durch dasselbe Filter wie früher. Der nach Verdunstung dieser Aetherauszüge bleibende Rückstand wird bei 110° getrocknet, gewogen und als Antheil des Narkotins, welchen das Opium in wasserlöslichem Zustande enthielt, in Rechnung gebracht. Anstatt zu wägen kann man auch das Narcotin in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und nach § 64 mit Kaliumquecksilberjodid titriren.

IV. Das in Aether unlösliche Morphin trennt man vom beigemengten Calciummeconat, nachdem der anhängende Aether verdunstet worden, durch Extraction mit siedendem Weingeist von 0,81 spec. Gew., in welchem das Morphin löslich ist. Auch hier wird durch das schon früher gebrauchte Filter filtrirt. Das Gewicht des Morphins erfährt man entweder, indem man den nach Verdunstung der Weingeistlösung bleibenden Rückstand nochmals in säurehaltigem Wasser aufnimmt, nochmals durch Ammoniak fällt und wägt, oder indem man ihn wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser löst und nach § 64 titirt. Gutes Opium hat mindestens 8 % Morphin.

V. Hat man eine wiederholte Fällung des Opiums zum Zweck der gewichtsanalytischen Bestimmung vorgenommen, so kann man die abfiltrirte Flüssigkeit mit den in II. bezeichneten Filtraten mengen und nach Zusatz von etwas Ammoniak mit Amylakohol

¹⁾ Siehe hierüber auch Cleaver im Amerik. Journ. of Pharm. Vol. 48 p. 359 (1876) und meine Bemerkungen im „Jahresberichte für Pharmacie“ Jg. 1876 p. 175. Cleaver, der das Morphin auch nach einer Modification des Mohr'schen Verfahrens bestimmt, rath zunächst dem Opium durch Schwefelkohlenstoff fremde störende Beimengungen zu entziehen.

ausschütteln. Letzteres nimmt die gelöst gebliebenen Reste des Morphins, die namentlich bei der ersten Ammoniakfällung (II) oft grosse Fehler bedingen, auf. Der Rückstand, welcher nach Verdunstung der Amylalkoholanszüge bleibt, wird wieder in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, aufs Neue durch möglichst geringen Ueberschuss von Ammoniak gefällt, abfiltrirt, gewogen und dem Morphin zugerechnet. Will man auch die kleine Menge Morphin, welche hier ungefällt bleibt, berücksichtigen, so kann man für jeden CC. der bei der Fällung vorhandenen Flüssigkeit 0,001 g ansetzen.

VI. Die in I. erwähnten Opiumrückstände enthalten, falls die Droge gut war, kein Morphin, wohl aber noch Narcotin. Um dieses zu finden, extrahirt man mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt das Filtrat mit Ammoniak, filtrirt und wäscht den Niederschlag, löst ihn wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser und titirt mit Kaliumquecksilberjodid (§ 64).

§ 188. Statt der Extractionen des Opiums mit Wasser hat man in früherer Zeit auch wohl solche mit verd. Weingeist empfohlen. Neuerdings hat Procter¹⁾ wiederum in Vorschlag gebracht, das Opium (13 g) in einem warmen Mörser mit Wasser (15,5 g) zu einem Brei zu zerreiben, nach und nach Methylalkohol (46 g) zuzusetzen und durch Deplaciren mit Methylalkohol zu erschöpfen. Der Auszug soll zur Syrupconsistenz verdunstet, sein Rückstand mit Wasser (63 g) gemengt, filtrirt, das Filtrat wieder (auf 6 CC.) verdunstet, mit gleichem Volum Methylalkohol und geringem Ueberschuss von Ammoniak gemengt, nach 12—18 Stunden filtrirt und mit einer Mischung von gleichem Volum Wasser und Holzgeist, endlich mit reinem Wasser ausgewaschen werden (ca. 31 g). Zur Beseitigung des Narcotins wendet Procter Benzin an.

Später hat Procter dieses Verfahren derart modificirt, dass er bei Extraction des Opiums den Holzgeist wieder durch Weingeist ersetzte.

Prollius empfiehlt zu (annähernder) Bestimmung des Morphins das Opium mit 10 Th. 34 procentigen Weingeistes auszuziehen, den Auszug mit 5 Th. Aether und 0,2 Th. Aetzammonflüssigkeit zu mischen, 12—24 Stunden stehen zu lassen, damit sich an der Grenze von Aether und Weingeist das Morphin abscheide. Letzteres wird später gesammelt und gewogen; Narcotin soll hierbei im Aether gelöst bleiben.

Flückiger lässt²⁾ 8 g Opiumpulver mit 80 g Wasser 12 Stunden unter Umschütteln extrahiren und den Auszug auf einem 125 mm

¹⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 7 p. 244 (1876) u. Vol. 8 p. 211 (1877).

²⁾ Pharm. Ztg. Jg. 1879 No. 57 und 59. Siehe dazu auch van der Burg im Pharm. Weekbl. Jg. 1879 No. 26 und Mylius im Arch. f. Pharm. B. 12 p. 310 (1879). Siehe auch Prescott u. Geisler in New Remedies Vol. 9 p. 356.

weitem Filter filtriren. Vom Filtrate werden 42,5 g mit 12 g Alkohol von 0,812 spec. Gew. 10 g Aether und 1,5 g Aetzammoniakflüssigkeit in einer tarirten Flasche gut gemengt, dann 1—2 Tage bei Seite gestellt. Die dann abgeschiedenen Morphinkrystalle werden auf doppeltem Filter von 4 Zoll Durchmesser gesammelt, Flasche und Filterrückstand werden mit einer Mischung von 6 g Alkohol, 5 g Aether und zuletzt mit 10 g Aether abgspült. Endlich werden die Morphinkrystalle im Filter leicht abgepresst, in die erstgebrauchte Flasche zurückgeschüttet, getrocknet und gewogen. Der gefundenen Morphinmenge rechnet Mylius 0,088 g hinzu (Flückiger 0,1 g) für die in den Fällungs- und Auswaschflüssigkeiten gelöst bleibenden Antheile des Alkaloides.

Ueber die Rotation der Opiumalkaloide vergl. Hesse¹⁾.

§ 189. In Bezug auf die wichtigeren Alkaloide habe ich hier nur diejenigen Eigenschaften berücksichtigt, welche für den uns vorliegenden Zweck Beachtung verdienen, da sie in allen besseren Lehr- und Handbüchern der Chemie zur Genüge beschrieben wurden, so kann ich diejenigen, welche sie eingehender studiren wollen, auf diese verweisen. In Bezug auf einige weniger bekannte Alkaloide, die bisher nicht von mir erwähnt wurden und die in Lehr- und Handbüchern nicht oder nur kurz behandelt werden, will ich für den Fall, dass sie bei Pflanzenanalysen zum Vergleich herbeigezogen werden sollen, noch einige Bemerkungen oder literarische Nachweise anschliessen.

Ueber Ergotin und Pikrosclerotin vergl. Tanret²⁾ und Blumberg³⁾. Ersteres wird in Wasserlösung durch 2 Vol. Schwefelsäure roth und dann blaviolett, letzteres violett. Mit dem gl. Vol. Frohde's Reagens färben sich beide violett und später blau. Beide Alkaloide lassen sich durch Aether ausschütteln. Letzteres, welches harzig und sehr schwerlöslich in Wasser ist, stellt möglicherweise ein Zersetzungsproduct des ersteren dar.

Ueber das in Wasser leichtlösliche Curarin vergl. Preyer⁴⁾ und Sachs⁵⁾. Curarin lässt sich nicht durch Aether etc. ausschütteln. Ueber seine Reactionen siehe in § 171. Aus dem feinvtheilten Rückstande seiner Wasserlösungen kann Curarin in geringer

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 189 (1875). Siehe auch Yvon im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 29 p. 372 u. p. 445 (1879). Ueber seltene Opiumalkaloide schrieb ersterer Verf. ib. B. 153 p. 47 (1870).

²⁾ Repert. de Pharm. N. Ser. T. 3 p. 308 (1875), T. 5 p. 226 (1877).

³⁾ „Ein Beitrag z. Kenntniss der Mutterkornalkaloide“. Diss. Dorpat. 1878. ibid. über Ecbolin und Ergotin.

⁴⁾ Zeitschr. f. Chem. B. 6 p. 382 u. Compt. rend. T. 50 p. 1828 (1865). Siehe auch Koch „Versuche über die Nachweisbarkeit des Curarins in thierisch. Flüssigk. u. Geweben“. Diss. Dorpat 1870 u. meine „Beitr. z. gerichtl. Chem.“ St. Petersburg 1871 p. 170.

⁵⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 191 p. 254 (1878). Siehe auch meine Bemerkungen in demselben Jahrg. des Jahresber. f. Pharm.

Menge durch Chloroform aufgenommen werden, so dass man seine Reactionen, auch physiologische Versuche, damit ausführen kann. (Vergl. auch §§ 64, 68 und 182).

Ueber Erythrophloein siehe Gallois und Hardy¹⁾. Das Alkaloid ist in Wasser löslich, lässt sich durch Essigäther ausschütteln und wird durch Schwefelsäure und Kaliumpermanganat violett.

Lobelinin siehe Lewis und Richardson²⁾. Vergl. auch § 56.

Conessin oder Wrightin siehe Haines und Stenhouse³⁾. Das Alkaloid ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwerlöslich.

Harmalin und Harmin vergl. Fritsche⁴⁾. Ersteres bildet mit Säuren gelbe, letzteres farblose Salze. Beide Alkaloide sind ziemlich schwerlöslich in Alkohol. Ebenso

Surinamin, vergl. Hüttenschmid und Winkler⁵⁾.

Aribin siehe Rieth⁶⁾. Das Alkaloid ist schwerlöslich in Aether, desgl.

Atherospermin, vergl. Zeyer⁷⁾, und

Rhoeadin, vergl. Hesse⁸⁾. Das Alkaloid ist farblos, wird aber durch verdünnte Säuren in das intensiv rothe Rhoegenin umgewandelt.

Violin, vergl. Boullay⁹⁾. Ueber Bebeerin siehe MacLagan¹⁰⁾. (Vergl. auch § 181.) Ueber Belladonnin siehe Hübschmann¹¹⁾ und

Ueber Cocain und Hygrin vergl. Niemann, Wöhler und Lossen¹²⁾. Ersteres wird durch conc. Salzsäure zu Benzoësäure und dem alkaloidischen Egenin zerlegt.

Chlorogenin und Porphyrin siehe Hesse¹³⁾. Chlorogenin fluorescirt in saurer Lösung stark in Blau.

¹⁾ Union pharm. Vol. 17 p. 202 (1876) u. Vol. 19 p. 359 (1878).

²⁾ Amerik. Journ. f. Pharm. Jg. 1872 p. 293. Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8 p. 561 (1878). Siehe auch meine Beitr. z. ger. Chem. p. 18.

³⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1865 p. 172 u. p. 174.

⁴⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1847 p. 449 u. p. 769, Jg. 1848 p. 49 u. p. 561, Jg. 1849 p. 833, Jg. 1853 p. 937, Jg. 1854 p. 2 u. p. 340. Siehe auch Goebel in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 38 p. 363 (1841).

⁵⁾ Kraut, Handb. der org. Chem. B. 4 p. 1736.

⁶⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 903.

⁷⁾ Vierteljahrsch. f. prakt. Pharm. B. 10 p. 513 (1861).

⁸⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 4 p. 50, B. 140 p. 145 (1866) B. 149 p. 35 (1869).

⁹⁾ Repert. f. Pharm. B. 31 p. 37.

¹⁰⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 48 p. 106 u. B. 55 p. 105 (1843—45).

¹¹⁾ Vierteljahrsch. f. prakt. Pharm. B. 8 p. 126 (1859).

¹²⁾ Vierteljahrsch. f. prakt. Pharm. B. 9 p. 489 (1860) u. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 121 p. 372 (1862).

¹³⁾ ib. Suppl. 4 p. 40. Ein Gemenge dieser beiden Alkaloide dürfte in Müllers Alstonin aus *Alstonia constricta* vorliegen (Hesse).

Corydalin vergl. Wackenroder, Müller und Leube, Boedecker und Wicke¹⁾. Das Alkaloid löst sich in conc. Schwefelsäure dunkelroth.

Cytisin, vergl. Husemann und Marmé²⁾.

Ditamin (Echitamin) siehe Gorup-Besanez und Hesse³⁾, über Ditain Harnack⁴⁾. Letzteres Alkaloid gehört ebenso wie Solanin zu den glycosidischen. Es färbt sich mit conc. Schwefelsäure fleischroth, während Ditamin prachtvoll purpurroth damit wird.

Geissospermin und Aspidospermin vergl. Fraude⁵⁾. Das letztere Alkaloid färbt beim Erwärmen mit überschüssigem Platinchlorid die Flüssigkeit tief violett. Mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Kaliumchlorat oder Ueberchlorsäure von 1,13 spec. Gew. erhitzt, wird es tief roth, mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd wird es braun und dann kirschroth. Sollte es nicht ganz rein sein, so tritt unter den letzterwähnten Umständen Violett-färbung ein. Aspidospermin löst sich bei 14° in 6000 Th. Wasser, 48 Th. Alkohol von 98% und 106 Th. Aether.

¹⁾ Arch. f. Pharm. B. 49 p. 153 (1847), Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 8 p. 536 (1859) u. B. 9 p. 524 (1860), Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 137 p. 274 (1866).

²⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1865 p. 781 u. N. Jahrb. f. Pharm. B. 31 p. 193 (1869).

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 88 u. p. 326 B. 178 p. 49 (1875) u. Ber. d. d. Chem. Ges. Jg. 13 p. 1841 (1880).

⁴⁾ Arch. f. exper. Pharmacol. u. Pathol. B. 7 p. 128 (1877), Ber. d. d. chem. Ges. B. p. 2004 (1878), B. 13 p. 1645 (1880). Sehr nahe scheint dem Ditamin das Alstonin Scharlées (Alstonamin Hesse's) aus *Alstonia spectabilis* zu sein, welches aber leicht krystallisirt.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 11 p. 2189 (1878), Jg. 12 p. 1558 u. p. 1560 (1879), ferner auch meine Bemerkung im Jahresber. f. Pharm. Jg. 1878 p. 120 u. Hesse *ibid.* Jg. 1877 p. 115. Mit dem Namen Geissospermin sind, wie es scheint, zwei verschiedene Alkaloide bezeichnet worden. Von letzteren sind die Eigenschaften des von Hesse entdeckten allerdings denen des Aspidospermins sehr ähnlich (Rothfärbung mit Salpetersäure etc.). Von dem Geissospermin Hesse's will ich noch bemerken, dass es mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat prachtvoll roth, mit Schwefelsäure und Eisenoxydsalz blau, mit Fröhde's Reagens intensiv blau wird und dass es in Goldchloridlösung tiefrothe Färbung hervorruft. Es kann durch Benzin und Chloroform ausgeschüttelt werden. Ein dasselbe begleitendes Alkaloid, welches in Aether leichtlöslich ist, färbt sich mit Schwefelsäure violettroth. Von der Identität des Aspidospermins und Paytins ist gesprochen worden (vergl. § 186), dieselbe wird aber von Hesse bestritten. Neuerdings hat Hesse in der Quebracho ein zweites Alkaloid Quebrachin entdeckt, welches mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd schön blau wird (Ber. d. d. chem. Ges. B. 13 p. 2308). Ich beobachtete bei der Untersuchung der Quebrachorinde, dass schon durch Chloroform aus sauren Auszügen (§ 55) etwas Alkaloid mit den Reactionen des Aspidospermins isolirt wurde. Aus ammoniakalisch gemachten Auszügen entzog Petroläther und Benzin ein Gemenge, welches gegen Schwefel-Chlorsäure wie Aspidospermin reagirte, aber durch Fröhde's Reagens prachtvoll violett gefärbt wurde und welches sich gegen Schwefelsäure und Kaliumbichromat wie Strychnin verhielt. Vergl. endlich auch Arata in den Actas de la Acad. nac. in Buenos-Aires 1881.

Dulcamarin siehe Wittstein¹⁾, Alkaloid der Eschholtzia siehe Walz²⁾, Glaucin siehe Probst³⁾, Fumarin siehe Pommier, Hannon und Preuss⁴⁾, Gelsemin siehe Robbins⁵⁾. (Vergl. auch §§ 55 und 171.) Hydrastin siehe Perrins⁶⁾, Jurubebin siehe Greene⁷⁾, Loturin siehe § 168, Menispermmin und Paramenispermmin vergl. Szteyner⁸⁾, Oleanthin vergl. Leukowsky⁹⁾, Oxyacanthin vergl. Poley¹⁰⁾, Pelletierin (Punicin) siehe Tanret¹¹⁾.

Pereirin siehe Goos¹²⁾. Das Alkaloid ist in Salpetersäure mit Purpurfarbe löslich.

Sparteïn siehe Mills¹³⁾ (vergl. § 55). Taxin siehe Marmé¹⁴⁾ (vergl. auch §§ 55 und 171).

§ 190. Ich lasse hier ferner die Besprechung einiger einfacher constituirter amidischer Substanzen folgen, welche in einzelnen Pflanzen angetroffen werden.

Amanitin, dasselbe unterscheidet sich vom Muscarin durch die in § 183 angegebene Eigenthümlichkeit des Goldsalzes und dadurch, dass es sich bei Thierversuchen als unwirksam erweist¹⁵⁾. Es ist isomer, aber nicht identisch mit dem Cholin (Neurin, Sinkalin). Durch Einwirkung von Salpetersäure wird es in Muscarin umgewandelt, während

Cholin unter gleichen Umständen Betaïn (= Butylalanin und Oxyneurin) liefert. Muscarin unterscheidet sich vom Betaïn durch seine stärkere Alkalescenz¹⁶⁾. Cholin und Amanitin sind

¹⁾ Pharm. Vierteljschr. Jg. 1 p. 371 u. p. 495 (1850). Vergl. auch § 167.

²⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 8 p. 223 (1857). Vergl. auch meine „Ermittel. d. Gifte“.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 29 p. 120 u. B. 31 p. 250 (1838).

⁴⁾ N. Repert. f. Pharm. B. 2 p. 469 (1853) u. Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 3 p. 68 (1852), Zeitschr. f. Chem. B. 2 p. 414 (1866).

⁵⁾ Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876 p. 152. Die sog. Gelseminsäure wurde von Robbins als identisch mit Aesculin erkannt.

⁶⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 3 p. 546 (1862). Siehe auch Mahla im Journ. f. prakt. Chem. B. 91 p. 248, Prescott, Americ. Journ. of Pharm. Vol. 47 p. 481 (1875) u. Hale ib. p. 247.

⁷⁾ Americ. Journ. of Pharm. Vol. 49 p. 506 (1877).

⁸⁾ Jahresb. f. Pharm. Jg. 1878 p. 141.

⁹⁾ Jahrb. f. Pharm. B. 46 p. 397.

¹⁰⁾ Arch. f. Pharm. B. 6 p. 271 (1824).

¹¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 28 p. 168 (1878).

¹²⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1839 p. 610. Vergl. auch Peretti im Journ. de Chim. méd. T. 26 p. 162.

¹³⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. B. 125 p. 71 (1862).

¹⁴⁾ Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876 p. 93. Vergl. auch ib. Jg. 1878 p. 636.

¹⁵⁾ Vergl. Schmiedeberg in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 4 p. 693 (1871) u. Harnack a. a. O.

¹⁶⁾ Ueber Betaïn siehe Scheibler in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 2 p. 292 u. p. 296 (1869), über die Identität desselben mit Oxyneurin ib. B. 3 p. 155, mit dem Lycin siehe Huseman in der Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1875. Vergl. auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. B. 2 p. 383 u. B. 3 p. 245 (1864).

gleichfalls von bedeutender Alkaleszenz. Das Platindoppelchlorid des Cholins ist durch Weingeist aus Wasserlösung fällbar (31,75—33,27 % Pt.), das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichtlöslich (44,25—44,9 % Au). Beim Betain sind die Platin- und Golddoppelchloride in Wasser und namentlich in Alkohol leicht, schwerer in Aether löslich.

§ 191. Asparagin bedarf 40 Th. kalten und 4 Th. warmen Wassers und ist in abs. Alkohol und Aether unlöslich. Es krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen; durch Kochen mit Salzsäure wird es zu Asparaginsäure und Ammoniak zerlegt und darauf basirt Sachsse¹⁾ folgende Methode der quantitativen Bestimmung. Es werden ca. 10 g des gepulverten Pflanzentheiles mit 200 CC. einer Mischung aus gleichen Raumth. Wasser und Alkohol $\frac{1}{4}$ Stunde unter Rückflusskühlung gekocht, noch heiss mit 5 CC kaltgesättigter alkoholischer Quecksilberchloridlösung, welche mit ebensoviel Wasser verdünnt worden, gemengt und filtrirt. Das Filter wird mit heissem 50 proc. Weingeist, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser verdunstet. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser (nicht über 50 CC.), fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht das Schwefelquecksilber mit heissem Wasser aus, so dass Filtrat und Waschwasser 110—120 CC. betragen. Diese Flüssigkeit wird unter Zusatz von 10 CC. Salzsäure eine Stunde unter Rückflusskühlung gekocht, wobei Asparagin zu Ammoniak und Asparaginsäure zerfällt, dann in ammoniakfreier Atmosphäre abgekühlt mit reiner Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Das entstandene Ammoniak wird endlich auf gasvolumetrischem Wege nach Knop mit Bromkali bestimmt, wobei 14 Gewth. Stickstoff 132 Gewth. wasserfr. Asparagins entsprechen. Ueber Asparagin siehe auch §§ 97 und 210.

Zur mikroskopischen Nachweisung des Asparagins benutzt man dessen Unlöslichkeit in abs. Alkohol. Frische Schnitte aus Pflanzen werden, wenn sie asparaginhaltig sind, beim Einlegen in abs. Alkohol in der Regel krystallinische Abscheidungen erkennen lassen, welche nach dem Trocknen in kaltgesättigter wässriger Asparaginlösung unlöslich sind und bei 100° zu einem homogenen, in Wasser leichtlöslichen Tropfen sich umwandeln. Borodin empfiehlt, falls auf Zusatz von Alkohol die Krystalle nicht gleich auftreten, das mit dem Deckglas bedeckte Object einige Stunden liegen zu lassen, bis der Weingeist wieder abdunstete und dann die Krystalle aufzusuchen.

Glutamin haben Schulze und Ulrich im Rübensafte nachgewiesen, indem sie diesen mit Bleiessig im geringen Ueberschuss ausfällten, wobei das Amid in Lösung bleibt. Das Filtrat wurde 2 Stunden unter Zusatz von Salzsäure gekocht (25 CC. pro Lit.),

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. B. 6 p. 118 (1873).

wodurch Glutamin ebenso wie Asparagin zu Ammoniak und zugehörige Aminsäure (Glutaminsäure) zerlegt wird. Der grössere Theil der Salzsäure wurde nun durch conc. Bleizuckerlösung gefällt, dann wurde das Filtrat vom Chlorblei solange mit überschüssigem Bleiessig versetzt, bis der anfänglich gefällte Niederschlag sich bis auf die Reste des Chlorbleies wieder gelöst hatte. Auch dieses wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Alkohol gefällt, durch welchen das Bleisalz der Glutaminsäure niedergeschlagen wird. Letzteres wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt; nach dem Filtriren und der Beseitigung des Schwefelwasserstoffüberschusses wurde ein Rest vorhandener Salzsäure durch Silberoxyd, gelöstes Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt, eingedampft und die Glutaminsäure krySTALLISIRT. Weitere Reinigung dieser erfolgte durch Ueberführung in das Kupfersalz und Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff. Eine Bestätigung dafür, dass Glutaminsäure vorhanden sei, wurde durch die Ueberführung in die zugehörige Oxysäure mittelst salpetriger Säure und durch Herstellung von Brenzweinsäure mittelst Jodwasserstoffs aus der Oxysäure geliefert.

Asparaginsäure befand sich in den letzten Antheilen der Krystallisation der rohen Glutaminsäure. (Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 104 — 1878.)

Die quantitative Bestimmung des Glutamins kann ähnlich wie die des Asparagins bewerkstelligt werden.

Ueber quantitative Bestimmung des Asparagins, Leucins, Tyrosins etc. siehe auch § 241.

§ 192. Auch das Leucin hat man in einigen Pflanzen nachweisen können¹⁾. Dasselbe lässt sich durch Dialyse leicht von begleitenden Eiweisssubstanzen trennen, bei gleichzeitiger Anwesenheit mit Asparagin krystallisirt dieses zuerst aus und das Leucin ist in der Mutterlauge zu suchen. Durch die Sphärokrystallisationen, in denen es sich ausscheidet, sein Verhalten gegen Wasser (es löst sich in 27,7 Th. kaltem und leicht in warmem Wasser) und Alkohol (löslich in 1040 Th. kalten Weingeistes von 96 % und in 800 Th. siedenden von 98 %), sein Vermögen Kupferoxyd zu lösen und bei Einwirkung von salpetriger Säure Leucinsäure zu geben, ist das Leucin charakterisirt.

Auf die Identität des aus faulender Hefe erhaltenen „Chenopodins“ mit Leucin habe ich schon 1868 hingewiesen²⁾, für das aus *Chenopodium album* abgeschiedene Chenopodin ist sie von Gorup-Besanez a. a. O. behauptet worden.

Neben dem Leucin ist neuerdings auch Tyrosin, namentlich

¹⁾ Vergl. z. B. von Gorup-Besanez in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 7 p. 146 u. p. 569 (1874).

²⁾ Vergl. Bergmann „Das putride Gift“. Dorpat. Glaeser. Siehe ferner Reinsch im N. Jahrb. f. Pharm. B. 27 p. 123 (1867).

in keimenden Pflanzen nachgewiesen worden¹⁾. Es krystallisirt, nachdem man durch Eindampfen und Fällern mit Weingeist das Eiweiss entfernt, auch den Alkohol wieder abgedunstet hat, aus den zur Syrupconsistenz eingeeengten Auszügen in warzenförmigen Krystallaggregaten, welche, aus ammoniakhaltigem Weingeist umkrystallisirt, in büschelförmig gruppirte Nadeln übergehen. Letztere geben beim Erwärmen mit Quecksilberoxydnitrat und wenig salpetriger Säure rosa Lösungen. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 50° (1/2 Stunde) und Sättigen mit Baryumcarbonat geben sie eine Masse, welche mit Eisenchlorid schön violett wird.

In den meisten, namentlich den beiden letzterwähnten Reactionen kommt endlich mit dem Tyrosin das Ratanhin überein, welches fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in siedendem Wasser ist, leicht von Ammoniakflüssigkeit aufgenommen wird. Zum Unterschied vom Tyrosin kann der Umstand benutzt werden, dass Ratanhin, in kaltem Wasser suspendirt und mit wenig Salpetersäure erwärmt, anfangs rosa, dann rubinroth, blau, endlich grün mit rother Fluorescenz sich löst²⁾.

Pflanzenschleim.

§ 193. Für den Analytiker sind die sog. Gummisubstanzen und Pflanzenschleime incl. der als Pectinkörper bezeichneten Substanzen äusserst unbequem. Die Ursache hierfür ist in dem Umstande zu suchen, dass diese Körper in verschiedenen Modificationen vorkommen können, welche durch sehr ungleiche Löslichkeitsverhältnisse etc. von einander differiren. Wenn sich die Mehrzahl dieser Schleimschubstanzen durch eine gewisse Neigung, Verbindungen mit Kalk, Kali etc. einzugehen, auszeichnen, so dass man sie wohl den schwachen organischen Säuren zugerechnet hat (Arabinsäure etc.), so machen sie uns mitunter geradeswegs den Eindruck, als seien einzelne der an ihnen in Bezug auf Löslichkeit etc. beobachteten Verschiedenheiten direct von Quantität und Qualität der mit ihnen vorkommenden Basen abhängig³⁾.

¹⁾ Vergl. Schulze u. Barbieri in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 199 u. B. 11 p. 710.

²⁾ Dass Ratanhin nicht in Ratanhiawurzeln vorkommt, sondern durch eine Verfälschung in einige Sorten käuf. Ratanhia-Extractes gebracht wird, ist bekannt. Vergl. auch Kreitmair im Jahrb. f. Pharm. Jg. 1874 p. 136. Ginte hält das R. für identisch mit dem Angelin aus Ferreira spectabilis (Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1869 p. 32).

³⁾ Ein Fall, aus dem dies sehr klar hervorging, lag mir z. B. bei der Untersuchung der Paeoniasamen vor (Arch. f. Pharm. B. 14 p. 426 1879). Im Auszuge mit reinem Wasser fand sich wenig Arabinsäure. Als aber eine Portion der Samen, welche zuvor mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt waren, später mit Wasser in Berührung kam, ging viel Arabinsäure in Lösung. Sie war durch Weinsäure aus einer in Wasser unlöslichen Verbindung freigemacht.

Aber auch noch andere nur begleitende Substanzen, wie Eiweiss, Gerbsäuren etc. können einen Einfluss auf ihr Verhalten gegen Lösungsmittel ausüben. Aus diesem Grunde, dann aber auch weil die Schleims-substanzen meistens nur langsam diffundiren, können wir bei Anfertigung der wässrigen Pflanzenauszüge nach § 71 nicht immer dafür einstehen, dass aller als wasserlöslich vorhandene Schleim (Arabin etc.) wirklich in Solution gelangt ist. Würden wir hier an Stelle der Extraction in der Kälte eine solche mit Anwendung von Wärme treten lassen, so würde allerdings die Quantität des Schleimes grösser gefunden werden, aber es würden sich dafür auch neue Fehler einfinden, grösser und bedenklicher, wie die erstbezeichneten.

Als eine dieser Fehlerquellen kann ich die so häufig in Pflanzen vorkommenden Kohlehydrate bezeichnen, welche nah verwandt mit dem löslichen Pflanzenschleim, von ihm dadurch differiren, dass sie in kaltem Wasser nur aufquellen (Metarabinsäure etc.). Bei längerem Erwärmen mit Wasser werden sie allmähig von diesem gelöst. Auch die gelatinirenden Kohlehydrate, wie Lichenin und Algenschleim, Stärkemehl und andere Substanzen würden uns hier Fehler bereiten können.

§ 194. Aus diesem Grunde rathe ich doch auch hier bei der Extraction mit kaltem Wasser zu bleiben, zunächst in dem nach § 71 angefertigten Auszuge den Schleim, resp. das Eiweiss zu ermitteln, dann aber, nachdem man den ersten wässrigen Auszug zu dieser und den anderen Proben (Eiweiss, Säure etc.) benutzt hat, das Waschwasser, von welchem in § 71 die Rede war, bis auf Syrupconsistenz zu verdunsten und mit diesem Rückstande nochmals eine Bestimmung von Schleim und Eiweiss vorzunehmen. Bei der Art, wie wir für die Analyse unsere Auszüge machen, erhalten wir in der Regel nur einen Bruchtheil der letzteren; ein anderer Theil bleibt im Rückstande des Pflanzentheiles. Die Menge desselben ist leicht berechnet. Haben wir auf das Untersuchungsobject genau 100 CC. Wasser gebracht und dann 65 CC. der Flüssigkeit wieder abfiltrirt, so sind eben $100 - 65 = 35$ CC. im Remanens und Filter zurückgehalten. Bei erneuerter Maceration und beim Auswaschen deplaciren wir diese 35 CC. und es müsste, falls bereits bei der ersten Extraction sich vollständig ein Gleichgewicht in Bezug auf Schleim etc. hergestellt hätte, die Menge dieser hier derjenigen der früheren Bestimmung entsprechen. Wäre bei dieser zweiten Bestimmung ein Plus von Schleim und Eiweiss beobachtet, so wären die hier zuletzt gefundenen Mengen bei Berechnung des Gesamtergebnisses der Analyse in Ansatz zu bringen.

§ 195. Zur Charakteristik des in Wasser löslichen Pflanzenschleimes, Arabins, der Arabinsäure oder Gummisäure gehört ausser der Fähigkeit, sich in kaltem Wasser zu lösen und durch Weingeist aus dieser Solution schleimig gefällt zu werden,

auch seine Neigung, beim Kochen mit verdünnten Säuren Glycose zu bilden. In Bezug auf letzteres ist aber zu bemerken, dass die Arabinsäuren etc. je nach der Abstammung insofern Differenzen zeigen, als einzelne mehr rechtsdrehende, andere mehr linksdrehende, einzelne leicht krystallisirende, andere schwierig oder nicht krystallisirende Glycosen, auch wohl zunächst Dextrin (Kirchner meint neben Zellstoff) liefern. Man kann in der That mittelst dieser Eigenschaften mitunter die Pflanzenschleime bestimmter Abstammung recht gut beschreiben. Für die Arabinsäure aus Runkelrüben hat z. B. Scheibler ¹⁾ schon vor mehreren Jahren gezeigt, dass bei ihrer Inversion bedeutende Mengen der leichtkrystallisirenden rechtsdrehenden Arabinose (§ 205) gebildet werden, bei der die erwähnte Eigenschaft so auffällig ist, dass man im ersten Augenblick glaubte, Mannit vor sich zu haben. Neuerdings hat Kiliani die Identität der Arabinose mit der Lactose behauptet. Auch manche Sorten des arabischen Gummis verhalten sich ähnlich wie Arabin-säure, andere wieder, welche im Uebrigen nicht von gutem Klebgummi differiren, geben linksdrehende und nicht krystallisirende Glycosen. Neben diesen ist neuerdings auch eine „Gummicose“, welche der Galactose (§ 205) verwandt zu sein scheint, durch Béchamp ²⁾ aufgefunden. Ich möchte glauben, dass man durch eingehenderes Studium dieser Verhältnisse zu einer Unterscheidung der verschiedenen in Wasser löslichen Formen des Pflanzenschleimes gelangen könnte ³⁾.

In ähnlicher Weise wird man auch durch das Studium der unter Einfluss von Salpetersäure entstehenden Oxydationsproducte, wobei namentlich darauf zu achten ist, ob und in welcher Menge dabei Schleimsäure auftritt, Momente für die Unterscheidung gewinnen können.

Auch das Verhalten der Wasserlösungen dieser Schleime gegen polarisirtes Licht bedarf noch weiteren Studiums. Das steht jedenfalls fest, dass es optisch inactive (vergl. § 146), stark und schwach linksdrehende, auch wohl rechtsdrehende Arabine etc. giebt ³⁾.

Durch Einwirkung von Salz- oder mässig verd. Schwefelsäure, desgl. durch Alkohol, welchem ca. 10 % Schwefelsäure zugesetzt

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges., Journ. f. pr. Chem. B. 103 p. 458 (1868) und B. 6 p. 612 (1873). Siehe auch Neubauer im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1854 p. 6 u. Graeger ib. Jg. 1872 p. 218.

²⁾ Vergl. Béchamp im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 27 p. 51 (1878).

³⁾ Im Allgemeinen kann man wohl sagen, dass der Pflanzenschleim (Arabin etc.) längere Zeit der Einwirkung verd. Säuren bedarf, um in Glycosen umgewandelt zu werden, wie Dextrin, Triticin etc. Inwieweit es möglich ist, durch quantitative Bestimmung der entstandenen Glycose ein Urtheil über die Menge vorhanden gewesenen Arabins etc. zu erlangen, das zu entscheiden bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

waren, geht die Arabinsäure in die in Wasser nur aufquellende Metarabinsäure (§ 226) über. Kochen mit sehr verdünnten nicht oxydirenden Säuren wandelt diese unter gleichzeitiger Bildung von etwas Zucker in Arabinsäure um. Letztere bildet sich ferner aus der Metarabinsäure, wenn man diese mit soviel Kalk- oder Barytwasser zusammenreibt, dass sie sich auflösen kann, sie wird dann zu einem Kalk- oder Barytsalz der Arabinsäure. Die Arabinsäure stimmt in den wesentlichen Eigenschaften mit der Metapectinsäure, sie nähert sich der Pectinsäure derart, dass man wohl vermuthen kann, letztere werde, völlig rein untersucht, mit ihr identisch sein. Ueberhaupt bin ich mit Reichardt ¹⁾ u. A. der Ansicht, dass wir in den sogenannten Pectinkörpern nur die verschiedenen Formen des Pflanzenschleimes und deren nächste Verwandten vor uns haben.

Das Aufquellen dieser Schleim- und „Pectin“-Körper mit Wasser, ihre Unlöslichkeit in Alkohol, Aether etc. können wir für den mikrochemischen Nachweis verwenden. Ueber ihr Verhalten gegen Jodwasser bemerke ich hier nur, dass sie in der Regel mit diesem Reagens gelb werden (über die Jod blauenden Verwandten des Pflanzenschleimes vergl. § 244).

Durch Anilinviolett werden die Pflanzenschleime rothgefärbt.

§ 196. Ueber das Verhalten der Arabinsäure, desgl. verschiedener Sorten arabischen Gummis und seiner wichtigeren Surrogate gegen Reagentien (§ 73) hat Masing Mittheilungen veröffentlicht ²⁾. Aus denselben geht hervor, dass keine dieser Substanzen aus 10 procentigen Lösungen durch kaltgesättigte Solutionen von Kupferacetat oder durch Lösungen von neutr. Bleiacetat (1:10), und von Eisenchlorid (spec. Gew. 1,2) präcipitirt wird, wenn diese Reagentien bei einigen Gummiarten (Gummi Feroniae elephantum und Mangle) Trübungen oder Niederschläge geben, so dürften diese von fremden Beimengungen abhängig sein. Kieselsaures Kali (1 Th. dickflüssigen Wasserglases mit 20 Th. Wasser verdünnt) trübt oder fällt die Lösungen des arabischen Gummis und seiner meisten Surrogate, und die Niederschläge lösen sich ganz oder z. Th. in einem Ueberschuss des Reagens wieder auf. Arabinsäure giebt mit demselben keine oder nur sehr geringe Trübung. Keinen Niederschlag bewirkt das Kaliumsilicat in dem nur theilweise in Wasser löslichen Gummi von Cactus-, Cedrela-, Rhizophora-Arten, ferner in den Lösungen des Gummis von Acacia Catechu, leucophloea, von Albizza-, Azedirachta-, Odina-, Conocarpus-Arten. Zinnsaures Kali (Lösung mit 2 %) wirkt meistens dem kieselsauren ähnlich, fällt aber auch die Arabinsäure so, dass der Niederschlag sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. Neutrales Aluminosulfat in 10 procentiger Lösung giebt in der Regel einen Nieder-

¹⁾ Arch. f. Pharm. B. 10 p. 116 (1877).

²⁾ Arch. f. Pharm. B. 15 p. 216 (1879) u. B. 17 p. 34 (1880).

schlag, der in vielen Fällen auf Zusatz von Kalilauge von 1,13 spec. Gew. wieder gelöst wird. Basisches Bleiacetat fällt; meistens wird der Niederschlag aber durch einen Ueberschuss ganz oder z. Th. wieder gelöst.

§ 197. In dem Verhalten des bas. Bleiacetats zu den in Wasser löslichen Schleimsstoffen haben wir ein Mittel, um diese fortzuschaffen für den Fall, dass in Pflanzenauszügen optische oder chemische Versuche zum Nachweis von Glycosen, Saccharosen, dextrinartigen Substanzen, Triticin etc. vorzunehmen sind (conf. §§ 76 und 83); man beachte dabei aber, dass kein grosser Ueberschuss des Reagens angewendet werden darf. Thut man dies, so kann, wie ich glaube, auf dem bezeichneten Wege eine vollständigere Trennung z. B. von Arabin und Dextrin erreicht werden, wie mit der in §§ 75 und 76 empfohlenen Alkoholfällung. Dass übrigens bei dieser der Aethylalkohol auch durch Holzgeist ersetzt werden kann, habe ich bereits im Jahre 1866 gezeigt.¹⁾

Dextrin, Triticin, Sinistrin, Levulin.

§ 198. Die in der Ueberschrift genannten Kohlehydrate werden sämmtlich unter Einfluss verd. Säuren leicht in Glycosen, über welche schon in § 76 gesprochen worden ist, umgewandelt. Dass Dextrin Traubenzucker, die übrigen Levulose liefern, dient zur Unterscheidung des ersteren vom Triticin, Sinistrin und Levulin, die auch durch das schon früher angegebene Verhalten gegen Barythydrat charakterisirt sind. (Siehe auch § 77.) Levulin²⁾ ist weiter vom Triticin und Sinistrin³⁾ durch seine optische Indifferenz verschieden, während die beiden letzteren durch die Grösse der Ablenkung von einander differiren. Auch darin, dass das Levulin und Sinistrin erst nach sehr langem Kochen Fehling'sche Lösung reducirt (Levulin erst nach 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen), während Triticin in der Wärme schnell die Abscheidung von Kupferoxydul bewirkt, haben wir ein Unterscheidungsmittel derselben. Endlich ist noch auf die ungleiche Neigung dieser drei Kohlehydrate aufmerksam zu machen, mit welcher sie beim Erhitzen ihrer Lösungen mit reinem Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren zu Glycose werden. Triticin erfährt hier in kürzester Zeit eine theilweise Umwandlung zu Fruchtzucker. Durch Hefe wird von den drei letzterwähnten Kohlehydraten am schnellsten das

¹⁾ Pharm. Ztschr. f. Russland Jg. 4 p. 152 Anm. (1866).

²⁾ Vergl. Weyher v. Reidemeister, „Ein Beitrag z. Kenntniss des Levulins, Triticins, Sinistrins.“ Diss. Dorpat 1880.

³⁾ Ueber Mykodextrin und Mykinulin siehe Ludwig u. Busse im Arch. f. Pharm. B. 189 p. 24 (1869).

Levulin derart verändert, dass es Kohlensäure und Alkohol bildet, dann folgt Triticin und Sinistrin.

§ 199. Wenn man mit Hilfe starken Alkohols Levulin, Triticin und Sinistrin niederschlägt, so halten sie bedeutende Mengen von Alkohol derart fest, dass man auf das Vorhandensein besonderer Alkoholate schliessen muss. Selbst nach dreimonatlichem Stehen über Schwefelsäure hatte diese Levulinverbindung noch einen Rückhalt von Alkohol, während bei Luftverdünnung schon nach 2 Monaten der Alkohol verschwunden war. Auch durch längeres Erhitzen auf 110° , wobei das Alkoholat schmilzt, wird allmählig der Alkohol ausgetrieben.

Will man nach Einwirkung von Säuren die aus den vier vorliegenden Kohlehydraten entstehende Glycose ermitteln, um aus ihr die Menge der vorhanden gewesenen Muttersubstanz zu berechnen, so hat man zu berücksichtigen, dass die Analysen des (bei 100° getrockneten) Dextrins, Sinistrins und Levulins die Zusammensetzung $= C^6 H^{10} O^5$ vermuthen lassen, dass aber Triticin nach dem Trocknen bei 110° die Zusammensetzung der Saccharosen $= C^{12} H^{22} O^{11}$ besitzt.

Die Bestimmung der Glycose (§ 76) führt man hier besser durch Titiren mit Fehling'scher Lösung (§ 83) wie durch Polarisiren aus (§ 208). Wenn man auch nur mit verdünnten Säuren invertirt hat, so zeigt die aus dem Triticin, Levulin und Sinistrin gewonnene Lösung den Drehungswinkel $= 106-107^{\circ}$ (vergl. § 205) selbst dann mitunter nicht, wenn man nach Neutralisation der Säure eindampft, später wieder in kaltem Wasser auflöst und sogleich im Polaristrobometer prüft. Polarisirte man¹⁾ direct nach der Einwirkung der Säure und dem Abkühlen der Flüssigkeit, so wurde der Ablenkungswinkel beim Levulin im günstigsten Falle $= 81^{\circ}$, beim Triticinzucker $= 94^{\circ}$, beim Sinistrinzucker $= 96^{\circ}$ beobachtet. Nur als Reidemeister Triticin durch Kochen mit Wasser im Autoclaven invertirt hatte, hatte der erhaltene Zucker den Drehungswinkel $106,5^{\circ}$, welcher für Vorhandensein reinen Fruchtzuckers spricht.

Zur vollständigen Umwandlung von Triticin, Levulin und Sinistrin genügt ein Zusatz von 5–6 Tropfen 33 % HCl enthaltender Salzsäure auf 35 CC. Wasser und 1–1,3 g des Kohlehydrates. Mit dieser Flüssigkeit liess Reidemeister das Levulin 2–2½ Stunden, das Triticin 25–30 Minuten kochen. Triticin wurde bei einem Verhältniss von 8 Tropfen obiger Salzsäure auf 20–30 CC. Wasser und 0,25 g Substanz schon in 15 Minuten invertirt.

Jedenfalls muss man, wenn man genaue Resultate erlangen will, die Säure möglichst verdünnt und möglichst kurze Zeit ein-

¹⁾ Vergl. Reidemeister a. a. O.

wirken lassen und hier, wie in vielen anderen ähnlichen Fällen, scheint Salzsäure vor der Schwefelsäure einen Vorzug zu haben. Berücksichtigt man die ebenerwähnten Erfahrungen nicht, so können die Bestimmungen der vorliegenden Kohlehydrate äusserst ungenau werden. Man wird durch Secundairzersetzung grössere Mengen von Glycose (20—30 %) verlieren können.

Ueber die Titirung der Glycose siehe in §§ 83 und 84.

Ueber Dextrin siehe auch §§ 200, 201, 202.

Glycosen, Saccharosen etc.

§ 200. Zur qualitativen Erkennung des Traubenzuckers (§§ 70, 83 bis 88) benutzt Mulder¹⁾ dessen Vermögen, Indigblau zu reduciren. Man macht die Glycoselösung mit einigen Tropfen Indigblauschwefelsäure schwach blau und giebt dann, tropfenweise bis alkalische Reaction eingetreten, eine Lösung von Natriumcarbonat hinzu, mit der man einige Secunden kocht. Ist Traubenzucker vorhanden, so muss Violettfärbung und darauf Entfärbung eintreten, man darf aber nicht umschütteln, weil Einwirkung von Luft schnell das Indigblau restituiert²⁾. Lackmustinctur, welche A. Vogel statt der Indigolösung anwendet³⁾, ist weniger empfindlich.

Braun macht⁴⁾ auf das Verhalten der Glycose gegen Pikrinsäure aufmerksam und empfiehlt zum Unterschied von Traubenzucker und Rohrzucker die Fähigkeit des ersteren, bei Gegenwart von etwas Natronlauge und Kochen Pikrinsäure in die blutroth gefärbte Pikraminsäure umzuwandeln. Wie Traubenzucker wirken auch Frucht- und Milchzucker, nicht aber Mannit und Rohrzucker.

Ueber das Verhalten des Traubenzuckers gegen Ferridcyankalium siehe Gentele⁵⁾, desgl. Lenssen⁶⁾, wo auch die von Knapp empfohlene Reduction des Cyanquecksilbers durch Glycose⁷⁾ (§ 84) besprochen und darauf aufmerksam gemacht wird, dass beide Methoden zur exacten Unterscheidung der Glycosen von Saccharosen, Dextrin etc. nicht gebraucht werden können.

Zur Unterscheidung von Traubenzucker und Rohrzucker empfiehlt O. Schmidt Zusatz von Bleiessig und Ammoniak zu der betr. Lösung. Namentlich leicht beim Erwärmen soll sich der anfangs entstehende weisse Niederschlag röthlich färben, falls

¹⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 176 aus Scheik. Onderz. D. 3 p. 25.

²⁾ Conf. Neubauer in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 1 p. 378 (1862).

³⁾ N. Repert. f. Pharm. B. 11 p. 62 (1862).

⁴⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 185 (1865).

⁵⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 91 und Stahlschmidt in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1861 p. 141.

⁶⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 453 (1870).

⁷⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 154 p. 252.

Traubenzucker vorhanden ist, nicht aber bei Abwesenheit desselben und bei Gegenwart von Rohrzucker ¹⁾).

§ 201. Im Falle, dass Traubenzucker neben Dextrin mittelst Fehling'scher Flüssigkeit titirt werden soll, rathen Rumpf und Heinzerling, den Versuch so schnell als möglich zu beenden. In diesem Falle soll Dextrin nur sehr kleine Fehler bewirken ²⁾).

Um Traubenzucker neben Dextrin zu erkennen, benutzt Barfoed eine Lösung von 1 Th. kryst. Kupferacetat in 15 Th. Wasser, welcher 1 % freier Essigsäure zugesetzt wurde. Mit wenigen Tropfen dieser Solution wird die zu untersuchende Flüssigkeit versetzt, einen Augenblick gekocht und dann kalt gestellt. Ist Traubenzucker vorhanden, so scheidet sich nach einiger Zeit Kupferoxydul ab ³⁾. Wie Dextrin verhalten sich auch Rohr- und Milchezucker, desgl. Gummi. Auch Müller bestätigt ⁴⁾ diese Angaben.

§ 202. Ueber die Nachweisung von Dextrin neben Rohrzucker siehe Scheibler ⁵⁾, welcher zeigt, dass auch hier das in § 76 angegebene Verhalten des Dextrins gegen Alkohol verwendet werden kann und dass Lösungen eines dextrinhaltigen Rohrzuckers, welche auf 100 Th. Wasser ca. 26 Th. des letzteren enthalten, auf Zusatz von 4 Vol. Alkohol von 90—95 % noch dann eine milchige Trübung zeigen, wenn auf 100 Th. Rohrzucker 0,5 Th. Dextrin vorhanden sind. Auf eine Probe, bei welcher S. Jod als Reagens anwendet, gehe ich hier nicht weiter ein, weil sie nur bei unreinem Dextrin gelingt. Dagegen kann man auf eine gleichzeitige Anwesenheit von Dextrin und Rohrzucker in manchen Fällen schliessen, wenn man, nach einer Ermittlung der Rechtsdrehung durch den Polarisationsapparat, invertirt, und das Resultat der Titirung mit Fehling'scher Flüssigkeit geringer ausfällt, wie man nach der Polarisation erwarten durfte, oder wenn bei erneuerter optischer Untersuchung nach der Inversion die Linksdrehung schwächer ausfällt, wie man für den Fall, dass reiner Rohrzucker vorhanden, berechnet hatte. (Siehe § 207.)

§ 203. Zur quantitativen Nachweisung von Glycosen neben Rohrzucker hatte Mulder empfohlen, mit überschüssiger alkalischer Kupferlösung eine Stunde lang auf 60° zu erhitzen und dann das entstehende Kupferoxydul abzufiltriren und dessen Menge gewichtsanalytisch (siehe § 83) zu bestimmen. Ueber

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 119 p. 102 (1861).

²⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 358 (1870). Vergl. auch Barfoed ib. B. 12 p. 29 (1873).

³⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 27 (1872).

⁴⁾ ibid. B. 18 p. 601.

⁵⁾ ibid. B. 10 p. 372 (1871).

die Fehler dieser Methode, die jedenfalls nur annähernd richtige Resultate giebt, siehe Fresenius¹⁾ und Gratama²⁾.

§ 204. Will man mit Hülfe der Gährung (§ 85) über das Vorhandensein von Glycosen sich Aufschluss verschaffen, so kann man kleine Portionen der Flüssigkeiten, in denen Glycose vermuthet wird, soweit eindampfen, dass die letztere mindestens 5% vom Gewichte der Lösung ausmacht. Man lässt dann erkalten, setzt einige Tropfen Weinsäurelösung und eine kleine Menge guter Hefe, welche man einmal mit dest. Wasser abgewaschen hatte, hinzu und bringt 1—2 CC. dieser Mischung in ein Eudiometer über Quecksilber. Ist Glycose vorhanden, so muss schon nach kurzer Zeit die Entwicklung von Kohlensäure beginnen und es muss nach einigen Stunden durch letztere ein beträchtlicher Antheil des Quecksilbers aus der Röhre verdrängt sein (§ 61). Fürchtet man, dass die Hefe selbst etwas Kohlensäure abgeben werde, so kann man einen Parallelversuch mit destillirtem Wasser und der gleichen Hefenmenge anstellen.

Sollte bei einem solchen Versuche auf Glycose die erwartete Kohlensäure-Entwicklung nicht beobachtet werden, so ist das nicht immer ein Beweis für Abwesenheit von Glycose. Mitunter muss der Grund des Ausbleibens in dem gleichzeitigen Vorhandensein solcher Pflanzenbestandtheile gesucht werden, welche wie Salicylsäure, Thymol etc. die alkoholische Gährung störend beeinflussen³⁾.

In diesem Falle ist natürlich von einer quantitativen Bestimmung der Glycose mittelst Gährung abzusehen. Tritt aber die Kohlensäure-Entwicklung schnell ein und war dieselbe einigermaßen reichlich, so kann man auch auf dem Wege der Gährung die Glycose quantitativ ermitteln. Zu der betreffenden Probe wird die Glycoselösung ähnlich wie für den qualitativen Versuch vorbereitet. Eine bekannte Menge der Hefenmischung wird dann in die Flasche A des beistehend abgebildeten Apparates Fig. 9 gebracht, dessen zweite Flasche B wie bei der Kohlensäurebestimmung nach Fresenius-Will conc. Schwefelsäure enthält. Der ganze Apparat wird, nachdem

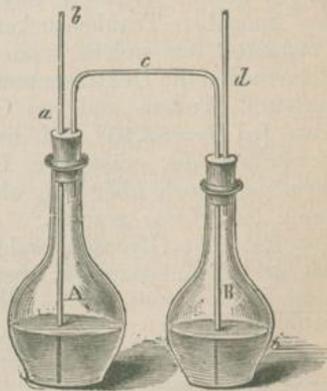


Fig. 9.

¹⁾ Anleit. z. quant. Analyse. 5. Aufl. p. 833.

²⁾ Ztschr. für anal. Chem. B. 17 p. 185 (1878).

³⁾ Vergl. Werncke, „Ueber die Wirkung einiger Antiseptica auf Hefe.“ Diss. Dorpat 1879.

er gut abgetrocknet worden, auf die Wage gebracht und genau tarirt, dann einer Temperatur von 20—30° ausgesetzt. Die in *A* entwickelte Kohlensäure soll durch das Rohr *c*, welches nur durch den Kork von *A* geht, aber bis an den Boden von *B* reicht, zunächst in die Schwefelsäure geleitet und hier getrocknet werden, bevor sie durch *d* den Apparat verlässt. Wenn nach Ablauf von etwa zwei Tagen keine weitere Kohlensäure-Entwicklung bemerkt wird, saugt man durch *d* die noch vorhandene Kohlensäure aus dem Apparat und wägt nun wieder. Die Gewichts-differenz zwischen den beiden Wägungen des Apparates entspricht der entstandenen Kohlensäure und 100 Th. dieser sind gleich 204,54 Th. vorhanden gewesener Glycose ¹⁾.

§ 205. Wenn ich in dem voraufgehenden Paragraphen von Glycosen gesprochen habe, so hatte ich vorzugsweise den Trauben- und Fruchtzucker, sowie die Verbindung beider, welche wir als Invertzucker bezeichnen, im Auge. Zur näheren Charakteristik dieser bemerke ich, dass der Traubenzucker (Dextrose) allmählig aus seinen Lösungen in prismatischen Krystallen ²⁾ mit 1 At. Krystallwasser gewonnen werden kann (conf. § 89), dass er in frisch und kalt bereiteter wässriger Solution, in welcher er in krystallinischer Modification vorliegt, für $[\alpha]D$ eine Ablenkung von +91,81° (p. = 1) zeigt, während er in heissbereiteter Lösung als amorphe Substanz für $[\alpha]D$ +49,54—50,00° (p. = 1) und 46,34° (p. 12) besitzt ³⁾. Hoppe Seyler ⁴⁾ fand für $[\alpha]D$ die spec. Drehung des amorphen Traubenzuckers zu 56,4°, woraus er die Drehungs-constante, aus welcher man, im Falle man aus dem Resultat der Polarisation die Dextrosenmenge berechnen wollte, zu $A^1D = 1773,0$ herleitet. Tollens und von Grote ⁵⁾ ermittelten für wasserfreie Dextrose $[\alpha]D = 53,10°$ und die Constante 1883,3. Dass bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösungen die Dextrose ihr Drehungsvermögen noch über die obenangegebene Winkelgrösse verringern kann, hat Hesse gezeigt.

Es giebt Glycosen, welche in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Traubenzucker übereinstimmen und nur in Bezug auf die

¹⁾ Man hat auch proponirt, durch die Ermittlung des spec. Gewichtes der Flüssigkeit vor und nach der Gährung die Glycose zu bestimmen, wobei man für je 0,001 Differenz im spec. Gew. 0,219% Glycose in Anrechnung brachte, vorausgesetzt, dass die Gährung bei 20—24° verlief. Für glyucosehaltigen Harn hat Manassein bewiesen, dass die Bestimmung gute Resultate ergibt. (Med. Ctrblt. Jg. 1872 p. 551.)

²⁾ Derartige Krystallisationen, namentlich Sphärokrystalle, hat man auch mitunter in getrockneten Drogen mikroskopisch darthun können. Vergl. Braun in der Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 16 p. 337 (1878).

³⁾ Vergl. Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 89 (1875).

⁴⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 303 (1875).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1876 p. 487, p. 616 und p. 1531. Siehe auch Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 192 p. 169 (1879).

Grösse des Drehungswinkels von diesem differiren. Letzteres hat schon Biot behauptet und Hesse bewiesen. Zu ihnen gehört z. B. der Salicinzucker (Populinzucker soll der gewöhnlichen Dextrose entsprechen), welcher für die krystallinische Modification und p. 1 $[\alpha]D=100^\circ$ und für die amorphe und p. 1 $[\alpha]D=50^\circ$ ergab, desgl. die Phlorose aus Phloricin, welche $\frac{5}{6}$ des Drehungswinkels der Glycose¹⁾ zeigt.

Der Fruchtzucker (Laevulose) konnte bisher nur als syrupsöse Flüssigkeit erhalten werden, welche in frischbereiteter wässriger Lösung für $[\alpha]D$ eine Ablenkung $= -106^\circ$ zeigt (Constante 943,4. Siehe auch Anmerk. zu § 209). Auch diese Lösung verringert beim Erwärmen ihre Drehkraft, aber langsam, wie die der Dextrose auf -56° . In Alkohol ist die Laevulose leichter wie die (krystallinische) Dextrose löslich, die sich demnach durch Abspülen mit Alkohol einigermassen von Laevulose befreien lässt. Sehr charakteristisch ist ferner für den Fruchtzucker seine Neigung, mit Kalk eine schwerlösliche Verbindung zu bilden, mit Hülfe welcher er gleichfalls vom Traubenzucker getrennt werden kann. Fruchtzucker ist zwar ebenso wie Dextrose geneigt, der alkoholischen Gährung zu verfallen, man beobachtet aber, dass in Gemengen von Dextrose und Laevulose erstere früher wie die letztere vergäht.

Auch für den Fruchtzucker wird man wahrscheinlich in einzelnen Pflanzen noch Verwandte finden, welche nur durch die Grösse des Drehungswinkels von ihm differiren (Topinamburs. etc. Siehe auch § 199).

Invertzucker (siehe übrigens weiter in § 209 ff.) zeigt in der Regel einen Drehungswinkel $[\alpha]D = -18^\circ$. Gegenüber der Ansicht der meisten Chemiker, derzufolge man ihn als Gemenge gleicher Molecüle Trauben- und Fruchtzucker anzusehen hat, behauptet Mauméné²⁾, in ihm ausser diesen beiden Bestandtheilen noch eine optisch inactive, wenig beständige Zuckerart aufgefunden zu haben.

Arabinose (vergl. § 195) hat nach den Untersuchungen von Scheibler³⁾ in frisch bereiteter Lösung eine spec. Drehkraft $= +121^\circ$, nach dem Erhitzen $+116^\circ$. Sie krystallisirt weit leichter als die Dextrose in rhombischen Formen, ist aber nicht direct gährungsfähig. Gegen Fehling's Solution wirkt sie wie Traubenzucker. Wie schon bemerkt, hält Kiliani die Arabinose, von der er auch behauptet, dass sie mit Salpetersäure Schleimsäure bilde, für identisch mit der Lactose (Cläesson widerspricht).

Ueber den Caraghenzucker vergl. Bente⁴⁾. Diese Gly-

¹⁾ Vergl. Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 192 p. 173 (1878).

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 22 p. 47 (1875). Den linksdrehenden Bestandtheil des Invertzuckers nennt M. Chylariose.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. B. 6 p. 612 (1873).

⁴⁾ ib. B. 9 p. 1157 (1876).

cose soll gleichfalls auf alkal. Kupferlösung wirken, aber optisch inactiv sein.

Auch die Galactose, welche Fudakowski¹⁾ für ein Gemenge von Lactose (siehe oben) mit einer zweiten Glycose erklärt, gehört hierher. Zu ihrer Charakteristik kann dienen, dass der neben Dextrose vorkommende Gemengtheil mit Salpetersäure nicht wie die meisten anderen Glycosen Oxal-, sondern Schleimsäure liefert. (Siehe auch § 195.)

§ 206. Ihrer Zusammensetzung nach gehören ferner noch der Sorbin, Inosit und das Eucalin zu den Glycosen, dieselben entfernen sich aber in ihren wesentlichen Eigenschaften schon bedeutend von den ebenbesprochenen Zuckern.

Sorbin ist in farblosen 2 gl. Krystallen zu erhalten, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Weingeist, dreht die Polarisationsebene nach links $[\alpha]_j = 46,9^\circ$, es reducirt alkalische Kupferlösung, ist aber nicht gährungsfähig. Das Sorbin ist nicht mit dem mannitartigen Sorbit zu verwechseln. (§ 212.)

Inosit oder Phaseomannit bildet farblose rhombische Tafeln, welche bei 210° schmelzen, löst sich bei 19° in 6 Th. Wasser, ist unlöslich in kaltem abs. Alkohol und Aether, gährt nicht, reducirt auch alkal. Kupferlösung nicht und ist optisch inactiv²⁾. Inosit, mit Salpetersäure erwärmt und wieder ausgetrocknet, soll einen Rückstand liefern, welcher nach Behandlung mit Ammoniak und Chlorcalcium sich purpurroth bis blau färbt.

Eucalin hat man bisher nur als nicht gährungsfähigen Syrup erhalten, welcher ohne Wirkung auf Kupferlösung ist und die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha]_r = +65^\circ$ ablenkt³⁾.

§ 207. Rohrzucker unterscheidet sich von den Glycosen schon durch seine Zusammensetzung = $C^{12}H^{22}O^{11}$, welche er aber mit einigen Kohlehydraten aus der Gruppe des Pflanzenschleimes, dem Triticin etc., theilt. Er kann ziemlich leicht in monoklinoëdrischen Krystallen ohne Krystallwasser erhalten werden, löst sich leicht in kaltem Wasser, nicht in kaltem abs. Alkohol und in Aether und nur in kleiner Menge (ca. 1,25 %) in kochendem abs. Alkohol. In Wasserlösung wirkt er rechtsdrehend, nach Hesse⁴⁾

¹⁾ ib. B. 8 p. 599 (1875) u. B. 9 p. 42.

²⁾ Ueber Inosit im Pflanzenreiche (Traubensaft) siehe Hilger in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 160 p. 333 (1871), ferner Neugebauer in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 39 (1873). N. hat gleichfalls den Inosit im Weinlaub aufgefunden und bespricht bei dieser Gelegenheit auch den Nachweis von Quercetin, Quercitrin etc. in diesem Material. Sehr ähnlich dem Inosit scheint der Nucit zu sein, welcher in Nussblättern aufgefunden worden ist. (Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 167.)

³⁾ Ueber einige bisher wenig untersuchte zuckerartige Körper, wie Dambose etc. siehe Ber. d. d. chem. Ges. B. 6 p. 1314 (1873).

⁴⁾ a. a. O. — Calderon fand $[\alpha]_D = 67,09^\circ$ (Journ. de Pharm. et de Chim. T. 24 p. 437 (1876)).

$[\alpha]D = +67,95^\circ$ für p. 1 ($66,50^\circ$ für p. 10¹⁾), Tollens²⁾ fand für p. 10 $[\alpha]D = +66,475^\circ$ und Schmitz $+66,55^\circ$. Bei 160° längere Zeit erwärmt, wandelt sich Rohrzucker in Dextrose und Levulosan ($=C^6H^{10}O^5$), bei höherer Temperatur in Caramel u. a. Zersetzungsproducte um. Rohrzucker reducirt in der Kälte nicht, sondern erst nach längerem Kochen alkalische Kupferlösung, gährt auch nicht direct, wird aber allmähig durch das Invertin der Hefe in Glycose umgewandelt (§ 230). Dass letztere Veränderung leicht unter Einfluss verdünnter Säuren vor sich geht, wurde schon früher (§§ 86, 88 etc.) gesagt; ebenso sind bereits in den §§ 200—204 und 206 die wesentlicheren Unterscheidungsmittel zwischen Rohrzucker und den wichtigeren Glycosen angegeben worden.

Zu den mit dem Rohrzucker isomeren Saccharosen rechnet man ferner

den Milchzucker, dessen Vorkommen im Pflanzenreiche noch nicht sicher festgestellt ist. Derselbe krystallisirt rhombisch mit 1 Mol. Krystallwasser, ist löslich bei 10° in 7 Th. kalten Wassers, rechtsdrehend $[\alpha]D = +53,63^\circ$ für p. 2, d. h. in Lösungen, welche erwärmt waren. In frischen kaltbereiteten Lösungen ermittelte Hesse³⁾ für p. 2 $[\alpha]D = +80,68^\circ$. Er ist nicht direct gährungsfähig, kann aber gleichfalls durch Hefe allmähig invertirt werden. Bei Einwirkung verdünnter Säuren giebt er die schon in § 205 erwähnte Galactose, mit Salpetersäure oxydirt, reichliche Mengen von Schleimsäure. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung, auch alkalische Kupferlösung schon in der Kälte, zeigt aber beim Erwärmen mit letzterer geringeres Reductionsvermögen als Dextrose⁴⁾. Erst wenn er (§ 86) in Galactose umgewandelt worden, wirkt diese dem Invertzucker gleich, so dass für 10 CC. Fehling'scher Lösung 0,0475 g Milchzucker berechnet werden kann.

Die Maltose, welche bei Einwirkung von Diastase aus dem Stärkemehl neben Dextrin hervorgeht, hat nach Schulze⁵⁾ gleichfalls die Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Ihr Verhalten gegen alk. Kupferlösung entspricht dem des Milchzuckers, auch bei ihr ist es zweckmässig, vor der Titrirung nach Fehling zunächst durch Kochen mit verd. Säuren zu invertiren, wobei sie nur Dextrose bildet. Ihr Polarisationsvermögen ist grösser als das der Dextrose $= 149,5—150,6^\circ$. Maltose gilt für gährungsfähig (ob direct?). Mit Salpetersäure giebt sie keine Schleimsäure.

¹⁾ Ueber die Verminderung des Drehungsvermögens durch gewisse Salze vergl. Müntz in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 9 p. 962 (1876).

²⁾ ib. B. 10 p. 1403 (1877) und B. 11 p. 1800 (1878). Siehe auch Schmitz ib. B. 10 p. 1414.

³⁾ a. a. O.

⁴⁾ Vergl. Rodewald u. Tollens ib. B. 11 p. 2076 (1878).

⁵⁾ ib. B. 7 p. 1047 (1874) und Journ. f. Landwirthsch. B. 26 p. 67 (1878). Siehe auch O'Sullivan im Monit. scientif. 4. März 1874 und Ber. d. d. chem. Ges. B. 9 p. 281 (1876).

Die Melitose krystallisirt in nadelförmigen Krystallen mit 3 Mol. Wasser; sie ist löslich in 9 Th. kalten Wassers, rechtsdrehend (+102°). Durch Kochen mit verd. Säuren zerfällt sie zu Glycose und Eucalin, welches letztere nicht gährt. Auch durch Einwirkung von Hefe wird Eucalin (conf. § 206) gebildet, wobei abgespaltene Glycose vergährt. Melitose giebt mit Salpetersäure viel Schleimsäure.

Die Melezitose krystallisirt klinorhombisch mit 1 Mol. Wasser. Sie löst sich in Wasser leicht, nicht in abs. Alkohol und Aether, wirkt in Wasserlösung rechtsdrehend (94,48°), ist gegen Fehling's Lösung indifferent, giebt beim Kochen mit verd. Säuren Dextrose, mit Salpetersäure keine Schleimsäure und wird durch Hefe sehr langsam zersetzt.

Die Mycose (Trehalose) bildet rhombische Krystalle mit 2 Mol. Wasser. Sie ist in siedendem Weingeist ziemlich leichtlöslich, in Wassersolution stark rechtsdrehend (+220°), wird durch Hefe nur langsam und unvollständig in Gährung versetzt und durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Säure in Dextrose umgewandelt. Auf alkal. Kupferlösung wirkt sie nicht reducirend und mit Salpetersäure giebt sie keine Schleimsäure.

§ 208. Will man die Polarisation einer Glycose oder Saccharose zu deren quantitativer Bestimmung benutzen, so ist das in Fällen, wo nur ein derartiges Kohlehydrat vorhanden, wo man weiter in Begleitung desselben keine auf polarisirtes Licht wirkende Substanzen (Asparagin etc.) in Lösung hat, oder wo man solche Begleiter durch Aufkochen (Eiweiss) oder Fällung mit basischem Bleiacetat (Pflanzensäuren, Schleim etc.) völlig entfernen kann (§ 210) und wo endlich die Brechungsconstante des betr. Kohlehydrates bekannt ist, zulässig. Die Berechnung des Resultates geschieht in der Regel nach der Formel

$$C = A \frac{a}{L},$$

in welcher C die Gewichtsmenge der Substanz, welche in 1 l Lösung vorhanden ist, A die Drehungsconstante der zu bestimmenden Substanz, a den beobachteten Drehungswinkel, L die Länge der Beobachtungsröhre in Millimetern bedeutet. Für den Fall, das bei dem betreffenden Kohlehydrate ausserdem ein Einfluss der Concentration auf das Resultat des optischen Versuches ermittelt würde, wäre natürlich die Formel derart zu ändern, dass der Werth von p, d. h. der Gewichtsmenge Substanz in Grammen, welche in 100 CC. Flüssigkeit vorhanden ist, dabei Berücksichtigung findet¹⁾. Ebenso muss auch bei Zuckern, welche in ihrem Polarisations-

¹⁾ Siehe Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 95 (1875) u. Tollens in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1800.

verhalten durch die Temperatur beeinflusst werden (Invertzucker), diese berücksichtigt werden. (Vergl. § 199.)

Für die Berechnung eines Versuches mit Traubenzuckerlösung, bei welcher in 1 dm langer Röhre $+3^\circ$ Ablenkung beobachtet wurden, wäre demnach der Ansatz unter Benutzung der von Tollens und Grote ermittelten Constante

$$C = 1883,2 \cdot \frac{3}{100}$$

für eine Fruchtzuckerlösung von -3° Ablenkung

$$C = 943,4 \cdot \frac{3}{100}$$

für eine Rohrzuckerlösung von $+3^\circ$ Ablenkung, unter Benutzung der von Wild gegebenen Constante

$$C = 1505,6 \cdot \frac{3}{100}$$

Wir hätten im ersteren Falle demnach pro Liter Lösung 56,496 g Dextrose, im zweiten Falle 28,302 g Lävulose, im dritten 45,168 g Rohrzucker gefunden. Siehe auch § 210.

§ 209. Man kann weiter auch in dem Falle, dass zwei Zucker von bekanntem Polarisationsverhalten in einer Flüssigkeit anwesend sind, genaue Resultate erlangen, falls die sonstigen in § 208 angegebenen Bedingungen erfüllt sind. Das ist z. B. häufiger der Fall, wenn Dextrose und Lävulose in ein und derselben Flüssigkeit gelöst sind. Für diesen Fall rath Neubauer ¹⁾, den Zuckergehalt nach Fehling zu ermitteln und dann mit einem anderen Theile der Flüssigkeit den Polarisationsversuch auszuführen. Hätte die titrimetrische Bestimmung 15 % Zucker gegeben, so hätte, falls Lävulose allein vorhanden wäre, die Drehung (Natronlicht, Röhre von 100 m) -15° verlangt werden müssen ($= 15 \times 1,0^2$), dagegen für den Fall, dass reine Dextrose vorhanden $+7,96^\circ$. Denken wir uns nun, der Drehungswinkel sei zu $-5,202^\circ$, d. h. um $(-15^\circ) - (-5,202) = -9,798^\circ$ kleiner wie im Falle nur Lävulose anwesend, bestimmt worden, so ergibt sich die Menge der Lävulose vermittelt der Rechnung

$$2883,3 : 1883,3 = 9,798 : x,$$

wobei 2883,3 = der Differenz der Drehungsconstanten des Trauben- und Fruchtzuckers $[(+1883,3) + (-1000)]$ und 1883,3 die Constante der Dextrose bedeutet.

Führen wir letztere Rechnung aus, so erhalten wir

$$x = 0,65317 \times 9,798,$$

$x = 6,4$ % Lävulose, demnach $15 - 6,4 = 8,6$ % Dextrose.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 827 (1877).

²⁾ Berechnet nach Formel $a = \frac{10}{10,0}$. Neubauer nimmt die Drehung der Lävulose nicht zu -106° sondern zu -100° an.

§ 210. In analoger Weise würde man wohl noch in anderen Fällen gleichzeitiger Anwesenheit zweier Zucker verfahren können. Speciell in dem Falle, wo Rohr- und Invertzucker in einer Lösung, z. B. im Rübensafte, vorhanden sind, verfährt man in der Regel so, dass man zuerst einen Theil der Flüssigkeit polarisirt, dann aber diesen Versuch mit einer zweiten Portion der Flüssigkeit wiederholt, nachdem man diese durch Erwärmen mit Säure invertirt hat und beide Resultate vergleicht, wobei man, im Falle dass Invertzucker schon früher mit dem Rohrzucker gemeinschaftlich vorlag, bei der Bestimmung mehr des ersteren finden wird, wie man nach dem Resultate der ersten Polarisation berechnen konnte.

In Gemischen von Invert- und Rohrzucker wird übrigens nach Houghton die optische Probe ungenau, falls man nicht den Ueberschuss des zur Klärung angewendeten Bleiessigs wieder beseitigt¹⁾. H. glaubt, dass das Blei eine Verbindung mit der Lävulose eingehe, welche rechtsdrehend ist. Auch die Bestimmung der Probe nach Fehling soll in solchen Gemischen, welche Bleiacetat enthalten, ungenau werden.

Kann man für die optische Probe Rübensäfte etc. mit Bleiessig allein nicht klar und farblos genug erhalten, so combinirt man denselben mitunter auch mit Aluminiumsolutionen. Nicht zweckmässig ist es in vielen Fällen, mit Kohle zu entfärben, weil diese auch etwas Zucker zurückhalten kann.

Bedeutende Fehler bei der Polarisation von Zuckerlösungen kann das Asparagin bedingen, zunächst deshalb, weil es selbst optisch activ ist und weil es, je nachdem es in alkalischer oder saurer Lösung vorliegt, sein Drehungsvermögen ändert. In ersterer ist es linksdrehend, in letzterer rechtsdrehend. Weiter aber kommt noch in Betracht, dass es durch Kochen mit Salzsäure in Asparaginsäure umgewandelt wird, welche gleichfalls in alkalischer Solution linksdrehend, in saurer rechtsdrehend ist. Asparagin wird durch Bleiessig, Kalkhydrat, Barythydrat aus seinen Lösungen nicht gefällt, und wenn die Asparaginsäure auch zwar durch Bleilösungen präcipitirt werden kann, so löst der Niederschlag sich doch im Ueberschuss derselben wieder auf. (Vergl. § 191)²⁾.

¹⁾ Chem. Soc. Journ. B. 9 p. 85 u. Ztschr. f. anal. Chem. B. 10 p. 490 (1871).

²⁾ Ueber Saccharometrie, namentlich auch Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker, in Zuckersäften, Rohrzuckern etc. siehe Ventzke im Journ. f. pr. Chem. B. 25 p. 65 u. B. 28 p. 101, Kleinschmidt in Dingler's polyt. Journ. B. 181 p. 306 (1867), Anders ibid. B. 182 p. 331, Bodenbender in d. Ztschr. f. Chem. N. F. B. 2 p. 222 (1867) und Sostmann ibid. p. 480. Letztere machen namentlich auf den Einfluss des Kalkes auf das Resultat der optischen Bestimmung des Rohrzuckers aufmerksam. Dass Asparagin und Asparaginsäure letztere beeinflussen können, haben Dubrunfant (Dingler's polyt. Journ. B. 121 p. 305) und Scheibler (ib. B. 181 p. 415) bemerkt. Letzterer schrieb ferner

§ 211. Die Bestimmung von Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker in ein und derselben Flüssigkeit haben Dupré¹⁾ und Apjohn²⁾ zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht. Da bei diesen Methoden eine Combination der optischen und der titrimetrischen (Fehling'schen) Probe benutzt wird, bei welcher namentlich auch durch Titiren die Menge des Frucht- und Traubenzuckers genau ermittelt werden muss, so muss ich befürchten, dass man nach ihrem Untersuchungsverfahren vorläufig nur annähernd richtige Resultate gewinnen wird. Ich habe schon in § 85 gezeigt, dass die Titirung der Glycosen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rohrzucker noch an Genauigkeit zu wünschen übrig lässt.

§ 212. Ueber den Mannit (vergl. § 91) bemerke ich hier noch, dass er sich bei 15° in 6,14—6,21 Th., bei 20° in 5,12 bis 5,38 Th. Wasser löst. Bei 17° bedarf er 1515 Th. abs. Alkohol, um gelöst zu werden. Wenn ich ihn als an und für sich optisch inactiv erklärte, so ist noch hinzuzufügen, dass er, in conc. Boraxsolution gelöst, rechtsdrehend wird. Bei 166° schmilzt er, bei 200° verliert 1 Mol. Wasser und wird zu sog. Mannitan. Mit mässig conc. Salpetersäure liefert er vorzugsweise Zucker- und Schleimsäure, mit stärkster Säure sog. Nitromannit. Alkalische Kupferlösung soll er bei kurzem Erwärmen nicht, wohl aber (nach Riegel) Gold- und Silbersalzlösungen reduciren. Mannit verhindert übrigens die Fällung des Kupferoxydes durch Kalihydrat.

Mit dem Mannit isomer ist der Dulcit oder Melampyrit, der mit ersterem auch die meisten wesentlichen Eigenthümlichkeiten theilt. Während ersterer aber rhombisch krystallisirt, hat letzterer die Formen des monoklinoëdrischen Systems. Dulcit ist schon in etwa 3 Th. kalten Wassers löslich, ebenfalls optisch unwirksam, nicht gährungsfähig, bei 182° schmelzend.

Gleichfalls isomer mit den obenerwähnten Substanzen ist weiter der Isodulcit (Rhamnodulcit), dessen Krystalle bei 93—94° schmelzen, der sich bei 18° in 2,09 Th. Wasser löst, auch von heissem absol. Alkohol aufgenommen wird. Er gährt nicht, reducirt aber alkal. Kupferlösung und ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = +8,4^\circ$.

Ebenso soll der Hesperidinzucker, welcher monoklinoëdrisch krystallisirt, rechtsdrehend ist, in heissem abs. schwerer, leichter in heissem Weingeist von 70% löslich ist, bei 70,5—76°

in der Ztschr. f. Chem. N. F. B. 3 p. 617 u. Ztschr. f. anal. Chem. B. 8 p. 211 (1869) über die Fehler der optischen Untersuchungsmethoden. Siehe auch Stammer in Dingler's polyt. Journ. B. 182 p. 160, Dubrunfaut ib. B. 121 p. 299 u. B. 185 p. 231, Landolt in d. Ztschr. f. anal. Chem. B. 7 p. 1 (1868). Ueber Einfluss des Asparagins siehe endlich auch Champion u. Pellet ib. B. 16 p. 120 (1877).

¹⁾ Chem. News Jg. 1870 V. 21 p. 97.

²⁾ ib. p. 86. Siehe auch Ztschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 499 und p. 501 (1870).

schmilzt, alkal. Kupferlösung langsam reducirt, mit dem Mannit isomer sein und gleiches gilt endlich von dem Sorbit, welcher (wasserfrei) bei ca. 110° schmilzt¹⁾ und alkal. Kupferlösung nicht reducirt.

§ 213. Isomer mit Mannitan und Dulcitan sind weiter einige süßschmeckende Substanzen, welchen man den Namen Quercit und Pinit gegeben hat.

Ersterer krystallisirt monoklinoëdrisch, löst sich in 8–10 Th. kalten Wassers, polarisirt rechts ($+ 33,5^{\circ}$) und schmilzt bei 235° .

Letzterer bildet nur undeutliche Krystalle, welche leicht löslich in Wasser, etwas löslich auch in verdünntem Weingeist sind, bei 150° schmelzen und eine Ablenkung nach rechts um $58,6^{\circ}$ zeigen.

Durch Fehlen eines weiteren Wassermoleculs unterscheidet sich endlich von diesen Körpern der Abietit, über welchen s. Z. Rochleder Mittheilungen gemacht hat²⁾.

Säuren.

§ 214. Ausser der in § 81 erwähnten Reaction der Aepfelsäure erwähnt Barfoed³⁾ noch die Umwandlung derselben in Malein- und Fumarsäure, welche bei 160 – 170° vor sich geht und bei welcher ein krystallinisches Sublimat entstehen muss. Er bespricht ferner die Kalkreaction — das Kalksalz darf erst nach Zusatz von 1–2 Raumth. Weingeist zur Lösung gefällt werden, der anfänglich entstehende Niederschlag muss beim Erwärmen erweichen und eine Masse bilden, welche beim Erkalten körnig krystallinisch wird. Als eine neue Reaction erwähnt B. diejenige der Magnesia. Auch das Magnesiumsalz, dargestellt durch Sättigung mit dem Oxyd oder Carbonat oder durch Mischung conc. Lösung äpfelsauren Alkalis mit Chlormagnesium, ist auf Zusatz von Weingeist fällbar als in der Wärme zähe gummiartige Masse, die in der Kälte hart wird. (Magnesiumcitrat verhält sich ebenso.)

Zur Trennung von Oxalsäure (§ 219), Weinsäure (§ 217) und Aepfelsäure benutzt B. die Fällbarkeit der beiden ersteren aus der Lösung neutraler Salze mittelst wässriger Chlorcalciumsolution und die Fällbarkeit der Aepfelsäure aus dem Filtrate nach Zusatz von Weingeist. Ist Weinsäure vorhanden, so muss berücksichtigt werden, dass das Calciumsalz desselben nur langsam fällt. (Siehe auch § 218.)

Zur Trennung von Citronensäure (§ 215) und Aepfelsäure benutzt er den Umstand, dass durch wenig Alkohol das Calciumcitrat vor dem Calciummalate niedergeschlagen wird.

¹⁾ Vergl. Boussingault im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 16 p. 36 (1872).

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. B. 105 p. 63 und Apoth.-Ver. Jg. 8 p. 363 (1868).

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 p. 403 (1868).

Wo Aepfelsäure neben Oxal-, Wein- und Citronensäure in Lösung ist, rath B. die letzteren drei als neutrale Ammoniumsalze durch Weingeist von 98° (7—8 Vol.) auszufällen, nach 12—24 stündigem Stehen zu filtriren und aus dem Filtrate die Aepfelsäure durch Bleiacetat niederschlagen.

Zur Trennung von Bernsteinsäure (§ 220) und Aepfelsäure kann man nach B. beide in neutrale Alkalisalze umwandeln, mit Bleiacetat fällen, den Niederschlag mit Ammoniumacetat wieder lösen und aus der Solution durch Zusatz von 2 Raumtheilen Alkohol das Bleimalat wieder niederschlagen. Oder man kann die conc. wässrigen Lösungen der neutralen Kali- oder Natronsalze mit ca. 6 Raumth. Alkohol versetzen, wobei das Succinat un-gefällt bleibt.

Ueber die Trennung der Aepfelsäure von Gallusgerbsäure (§§ 49 ff. und 165), Gallus- (§ 151), Benzoë- (§ 26), Essig-, Ameisensäure (§ 139) ist das Original einzusehen.

Zur Beseitigung von Schwefel- und Phosphorsäure aus Lösungen, in denen Aepfelsäure ermittelt werden soll, rath B. erstere aus heisser Lösung durch Chlorbarium zu fällen und aus dem Filtrate das Baryummalat durch Alkohol zu präcipitiren.

§ 215. Die Unlöslichkeit des citronensauren Baryums in Alkohol benutzt Creuse, um die Citronensäure zu bestimmen. Das Citrat muss aus neutraler Lösung durch Baryumacetat und folgendes Mischen der Flüssigkeit mit 2 Vol. Alkohol von 96% gefällt werden.

Der abfiltrirte Niederschlag soll durch Glühen nach Anfeuchten mit Schwefelsäure in Baryumsulfat verwandelt und gewogen werden. Das Citrat soll $Ba^3C^{12}H^{10}O^{14}$ zusammengesetzt sein, conf. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 446. 1871¹⁾.

Schon früher hatte Kämmerer das Baryumsalz zur Erkennung der Citronensäure empfohlen²⁾. Bei Fällung mit überschüssigem essigsauerm Baryum erhält man aus den löslichen Citraten einen anfangs voluminösen Niederschlag, welcher nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade allmählig krystallinisch wird (klinorhombische Prismen), Gegenwart anderer Fruchtsäuren ist nicht störend. Ist die Lösung sehr verdünnt, so muss nach Zusatz des Baryumacetates stark eingedampft werden, weil sonst nur nadelförmige Krystalle entstehen. Siehe weiter §§ 218, 219, 220.

§ 216. Es hat ferner Sarandinaki darauf aufmerksam gemacht, dass der Triäthyläther der Citronensäure sich beim Erhitzen auf 110° in zugeschmolzenen Röhren unter Abscheidung eines blauen

¹⁾ Ueber quantitative Bestimmung der Weinsäure siehe ferner Inette in den Compt. rend. T. 66 (1868) p. 417.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 148 p. 294 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 8 p. 298 — 1869.

Pulvers zersetzt¹⁾ und dass ferner Ammoniumcitrat, in Wasserlösung 6 Stunden lang ähnlich behandelt, gleichfalls ein blaues Zersetzungsproduct liefert, wenn die Wasserlösung später in einer flachen Schale der Luft und dem Lichte ausgesetzt wird. Sabanin und Laskowsky haben²⁾ gezeigt, dass Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure die Reaction nicht stören, und dass diese noch mit 1 cg Citronensäure gelingt. Aconitsäure verhält sich der Citronensäure ähnlich. Hat man Fruchtsäfte oder Pflanzenauszüge zu untersuchen, so fällt man aus diesen zunächst Bleicitrat, wandelt letzteres (siehe oben) in Baryumcitrat um und zersetzt dieses mit Ammoniak um mit der so erhaltenen Ammoniumverbindung den Versuch anzustellen.

Für die Citronensäure ist hier noch zu bemerken, dass sie in Wasserlösung optisch inactiv ist. Wenn man sie früher für schwerlöslich in Aether erklärt hatte, so zeigte Roennefahrt, dass 100 Th. Aether 10 Th. kryst. und 13 Th. entwässerte Citronensäure aufnehmen können und dass beim Schütteln von wässrigen Solutionen der Säure mit Aether dieser 3,6% seines Gewichtes an Säure aufnehmen kann.

§ 217. Zur Fällung der Weinsäure (§ 82) verwandelten schon 1864 Berthelot und de Fleurieu dieselbe in saures Tartrat, welches sie durch Zusatz von 5 Raumth. Aether-Alkohol niederschlugen³⁾. Dass bei dieser Gelegenheit auch saures Calciumtartrat mitgefällt werden kann, haben Jokisch und Bolley gezeigt⁴⁾.

Ueber Bestimmung der im Traubenmost enthaltenen Säuremenge siehe Pasteur⁵⁾.

Martenson⁶⁾ fällt die Weinsäure aus dem neutralen Kalisalz (in ca. 100 Th. Wasser gelöst) mit Hilfe von Chlorcalcium und etwas Kalkwasser in einer Porcellanschale, deren Wände beim Umrühren mit dem Glasstabe nicht berührt werden dürfen. Nach mehrstündigem Stehen, wenn das Calciumsalz krystallinisch geworden, wird auf getrocknetem und gewogenem Filter abfiltrirt und mit Weingeist von 80—85% ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° hat die Verbindung die Zusammensetzung = $C^4 H^4 Ca O^6 + 4 H^2 O$.

§ 218. Ueber quantitative Bestimmung der Weinsäure und Citronensäure arbeitete Fleischer. Auch er fällt erstere als saures Kaliumtartrat, dessen völlige Abscheidung er durch

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1872 p. 1100, vergl. auch Kämmerer, ib. Jg. 1875 p. 736.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 73 — 1878.

³⁾ Compt. rend. T. 77 p. 394.

⁴⁾ Dingler's polyt. Journ. B. 183 p. 47 — 1867. Siehe ferner Kissel in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 8 (1869) p. 409.

⁵⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 8 (1869) p. 86.

⁶⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl. B. 8 p. 23 — 1868.

Zusatz von 2 Vol. Alkohol von 95 % zur wässrigen Flüssigkeit erreicht. Die Menge des sauren Tartrates findet man nach dem Abfiltriren und Wiederlösen desselben durch Titriren mit Normalalkali (§ 82).

Aus dem Filtrate vom Weinstein wird die Citronensäure durch neutrales Bleiacetat gefällt, der abfiltrirte Niederschlag mit einer Mischung aus gl. Raumth. Alkohol und Wasser ausgewaschen, dann das Citrat durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die freigemachte Citronensäure mit Normalalkali titirt.

Diese Methode ist direct verwendbar, wenn die Säuren frei oder an Alkali gebunden vorliegen¹⁾.

Wäre neben den beiden Säuren auch Oxal- und Schwefelsäure vorhanden, so müsste man alle durch Bleiacetat ausfällen (durch welches auch ein Theil etwa vorhandenen Chlors präcipitirt wird) und mit verdünntem Alkohol den Niederschlag auswaschen. Kohlensäurefreies Ammoniak löst aus dem Niederschlage das Bleitartrat, Citrat und einen Theil des Chlorides. Diese Lösung wird mit Schwefelammon und Essigsäure zersetzt, der Schwefelwasserstoffüberschuss entfernt, Schwefelblei abfiltrirt und nun Weinsäure durch Kaliacetat wie oben gefällt. Ist Chlor anwesend, so muss später das Bleicitrat heiss gefällt und mit überschüssiger Bleiacetatlösung, dann mit verdünntem Alkohol ausgewaschen werden, oder es wird zuerst in der Hitze Kalcitrat (bei Gegenwart von Alkohol) gefällt, dieses wieder in Essigsäure gelöst und dann die Bleifällung vorgenommen.

Sind auch Kalk und Phosphorsäure anwesend (salzsaure Lösung), so lassen sich Calciumoxalat, desgl. Eisenphosphat durch essigsäures Ammon abscheiden (Auswaschen mit Salmiaklösung damit kein saures Calciumtartrat mitfällt). Später fällt man wieder mit essigsäurem Blei. Das Bleiphosphat wird gleichfalls von Ammon nicht gelöst. Zersetzt man den Theil des Bleiniederschlages, welchen Ammon nicht löst, durch Schwefelammonium, so kann man

¹⁾ Ueber Trennung von Wein- und Citronensäure mit Hilfe des sauren Tartrates siehe auch Schnitzer in Dingler's polyt. Journ. B. 164 p. 132 (1862).

Will man nach Fällung der Weinsäure als saures Kaliumsalz auch die Citronensäure direct ermitteln, so kann man das Filtrat mit etwas Chlorcalcium versetzen, stark einkochen und endlich durch Zumischen von Kalkwasser alkalisch machen. Das sich dann ausscheidende Calciumcitrat wird heiss abfiltrirt, mit kochendem Wasser gewaschen, später getrocknet und gewogen. (258 Th. des Niederschlages entsprechen 192 Th. Citronensäure.) Siehe auch Allen in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 16 p. 251 (1877).

Unterscheidung von Wein- und Citronensäure siehe ferner im Arch. f. Pharm. B. 158 p. 206 (1861), desgl. Chapmann und Smith im Laboratory April 1868 und Wimmel in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 (1868) p. 411.

Unterscheidung von Weinsäure, neben Aepfel-, Ameisen-, Benzoë-, Bernstein-, Citronen-, Essig- und Oxalsäure siehe Braun in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 (1868) p. 349, desgl. Kämmerer ib. B. 8 (1869) p. 300. Siehe auch Cailletet ib. B. 17 p. 499 (1878).

nach Beseitigung des Schwefelbleies die Phosphor-, Schwefel- und Oxalsäure in bekannter Weise ermitteln.

Wäre auch *Aepfelsäure* zugegen, so würde bei der Fällung von Calciumcitrat auch Malat mit niedergeschlagen werden; letzteres löst sich aber in kochendem Kalkwasser.

Traubensäure würde mit dem Tartrate gefällt, aber von der Weinsäure getrennt, indem man den Weinstein in Salzsäure löst, mit Ammon übersättigt und mit Chlorcalcium versetzt. Letzteres fällt unter diesen Umständen nur traubensauren Kalk¹⁾.

Traubensäure ist bekanntlich optisch inactiv, während die Weinsäure in Wasserlösung rechtsdrehend für $p. 5 [a]_D = + 14,18^\circ$, für $p. 15 [a]_D = + 12,80^\circ$ gefunden wurde. Dass durch Umkrystallisiren des aus der Traubensäure erhaltenen Seignettesalzes und durch Sortiren der verschiedenen Krystalle neben solchen, welche der Weinsäure entsprechen, auch Krystalle gewonnen werden können, welche linksdrehende Lävoralceensäure enthalten, ist bekannt.

Beide, Trauben- und Weinsäure, sind in Wasser und Alkohol leichtlöslich. Siehe auch §§ 219 und 220.

§ 219. Von den besprochenen Säuren wird die Oxalsäure (§§ 81, 214, 216 und 218) bekanntlich beim trocknen Erhitzen ohne Abscheidung von Kohle zersetzt, indem Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd dabei entstehen. Eine ähnliche Zersetzung erfährt sie durch conc. Schwefelsäure beim Erwärmen, wobei gleichfalls keine Schwärzung eintreten darf. Abgesehen von ihrem schon besprochenen Verhalten gegen Bleiacetat und Kalksalze ist hier noch besonders darauf aufmerksam zu machen, dass sie in Lösungen, welche frei von Mineralsäuren und Alkali, also möglichst neutral sind, mit Eisenoxydulsalzen beim Erwärmen oder Stehen einen hellgelben krystallinischen Niederschlag liefert. Letzterer löst sich nach Barfoed²⁾ in ungefähr 4000 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht aber in oxalsaurem, weinsaurem und citronensaurem Alkalisalz auf. Man muss demnach das Reagens in der Menge anwenden, dass die Pflanzensäuren durch Eisen gebunden werden können.

Wäre Weinsäure zugegen, so könnte diese mit dem Eisenoxydulsalz gleichfalls einen kryst. Niederschlag liefern, welcher aber schmutzigweiss, unter dem Mikroskop vom Oxalat unterschieden und durch sehr verdünnte kalte Salzsäure, in der das Oxalat fast unlöslich ist, entfernt werden kann. Citronensäure erschwert den Nachweis mit Eisenvitriol, weil die Abscheidung des Niederschlages langsamer erfolgt und die Krystalle oft nicht recht deutlich ausgebildet sind. Man kann sie nach dem Abwaschen mit Wasser wieder in wenig warmer Salzsäure lösen und später durch genaues

¹⁾ Vergl. Fleischer im Arch. f. Pharm. 3 R. B. 5 p. 97 (1874).

²⁾ „Lehrb. der org. qualit. Analyse“. Kopenhagen 1880.

Neutralisiren durch Ammon in den ihnen zukommenden Formen abscheiden.

Will man Oxalsäure aus dem Calciumoxalate (§ 110) isoliren, um sie weiter zu constatiren, so möge man dieses in Salzsäure lösen, zu der kochenden Solution soviel verdünnte Schwefelsäure (nicht mehr) setzen, dass diese den Kalk in Sulfat umwandeln kann. Letzteres wird dann durch ein gleiches Vol. Alkohol aus der Flüssigkeit gefällt. Man kann auch in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure das Calciumoxalat lösen mit Bleinitrat die Oxalsäure niederschlagen, abfiltriren und durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff die Oxalsäure vom Blei wieder trennen. (Vergl. auch §§ 81, 218 und 220), wo über die quantitative Bestimmung der Oxalsäure die Rede ist. Oxalsäure löst sich in ca. 10 Th. kalten Wassers, aber schon in 2 Th. Alkohol.

§ 220. Auch die Bernsteinsäure (§ 214) gehört zu denjenigen organischen Verbindungen, welche durch conc. Schwefelsäure nicht geschwärzt werden und beim Erhitzen auf dem Platinblech und im Reagensglase keinen kohligen Rückstand geben. In letzterem Falle verflüchtigt sich die Säure grösstentheils unzersetzt. Die Bernsteinsäure unterscheidet sich von der Oxalsäure durch grössere Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser (ca. 15 Th. bei 20°), Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol, grosse Schwerlöslichkeit in Aether. In älteren Pflanzenanalysen wird das Vorkommen von Bernsteinsäure häufiger erwähnt. Es ist aber für manche Fälle wohl noch näher zu prüfen, ob die beobachtete Säure wirklich Bernsteinsäure war. Auch daran ist zu denken, ob, vorausgesetzt letzteres wäre der Fall, nicht die Säure durch Gährungsprocesse während der Bearbeitung entstand.

Zur Erkennung der Bernsteinsäure kann man ihr krystallinisches¹⁾, in ca. 250 Th. Wasser lösliches, in Alkohol fast unlösliches Baryumsalz verwenden, welches man bei Anwesenheit von Alkohol durch Fällung mit Chlorbaryum aus Solutionen der Alkalisuccinate erhält. In Salzsäure ist dieser Niederschlag löslich, von Essigsäure wird er nur schwer bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen.

Auch Chlorcalcium fällt Bernsteinsäure krystallinisch, indessen erst aus recht concentrirten Lösungen ihrer Alkalisalze. Der Niederschlag ist nach Barfoed in ca. 50 Th. Wasser löslich, in Alkohol sehr schwerlöslich. Er wird aber bei Gegenwart des letzteren zunächst amorph abgeschieden, erst durch spätere Umlagerung krystallinisch. In verdünnter warmer Essigsäure, desgl. in einer siedenden Lösung von Chlorammonium löst er sich (Unterschied von Oxalsäure).

Auch der Bleiniederschlag der Bernsteinsäure ist krystallinisch,

¹⁾ Siehe Barfoed a. a. O. p. 93.

scheidet sich aber nur langsam vollständig aus der Flüssigkeit ab. Bas. Bleiacetat fällt amorphem Niederschlag. Eisenchlorid fällt in den Lösungen neutraler Alkalisuccinate braunrothen amorphem Niederschlag. Oxalsäure wird durch Eisenchlorid nicht gefällt.

Zur Trennung der Oxalsäure und Bernsteinsäure lässt sich weiter die Löslichkeit des Ammoniumsuccinates in Alkohol verwerthen. Die Trennung von Wein- und Bernsteinsäure führt Barfoed mit Hülfe des bei Gegenwart von Salzsäure und Alkohol gefällten sauren Kaliumtartrates, oder durch Fällung der Weinsäure aus Chlorammonium enthaltender Lösung durch Chlorcalcium aus (heiss zusammenzumischen, dann abzukühlen). Aehnlich kann bei der Trennung von Citronen- und Bernsteinsäure verfahren werden, man muss hier aber anhaltend kochen, bis alles Calciumcitrat abgeschieden wurde. Auch durch Kochen mit Chlorbaryum lässt sich die Citronensäure als Baryumsalz abscheiden, während nach dem Filtriren und Abkühlen das Baryumsuccinat durch Alkohol präcipitirt werden muss (§ 215).

Ueber Trennung von der Aepfelsäure siehe § 214.

§ 221. Die Fumarsäure gehört gleichfalls zu den sublimirbaren Pflanzensäuren, welche durch Bleiacetat fällbar sind und dabei ein allmählig krystallinisch werdendes Präcipitat bilden (§§ 81 und 214). Sie unterscheidet sich von der Bernstein- und Aepfelsäure durch Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, von dem sie nach Lassaigne bei 17° 260 Th. gebraucht. In heissem Wasser ist sie bedeutend leichter löslich, auch in Aether und kaltem Weingeist löst sie sich. Aeusserst schwerlöslich ist ihr Silbersalz, auch das Manganoxydulsalz ist in Wasser schwerlöslich, während es sich in Alkohol leicht löst. Das saure Kaliumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich und wird, ebenso wie das saure Ammoniumsalz, von 80procentigem Weingeist in der Kälte fast gar nicht aufgenommen. Durch Kalkwasser wird Fumarsäure nicht gefällt. Fumarsäure ist nach Pasteur optisch inactiv.

Die gleichfalls inactive, der vorigen isomere Maleinsäure giebt wie sie ein krystallinisches Bleisalz. Sie ist leichtlöslich in Wasser, nicht unzersetzt sublimirbar.

Hier möge weiter auch noch die Chinasäure Erwähnung finden, welche allerdings durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt wird (durch Bleiessig und Ammoniak wird sie präcipitirt) und welche auch beim Sättigen mit Kalkmilch anfangs ein in Wasser lösliches Kalksalz liefert. Soll sie isolirt werden, so kann man durch neutrales Bleiacetat andere Pflanzensäuren zunächst beseitigen, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen, dann nach Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs mit Kalkmilch kochen und nach dem Eindampfen die Flüssigkeit längere Zeit stehen lassen. Es scheidet sich allmählig krystallinischer chinasaurer Kalk aus, was durch Zusatz von Weingeist beschleunigt wird. Dass man

hier in der That das Kalksalz vor sich hat, erkennt man, wenn man mit Schwefelsäure und Braunstein erwärmt, an dem Freiwerden des in gelben Nadeln krystallisirenden flüchtigen Chinons, dessen jodartiger Geruch noch Spuren zum Nachweis gelangen lässt (§ 167 beim Arbutin).

Chinasäure ist in Wasser leichtlöslich, auch ihr Silbersalz löst sich leicht in Wasser¹⁾.

§ 222. Wenn es auch noch nicht über allen Zweifel erhaben ist, dass die Milchsäure in lebenden Pflanzen anzutreffen sei, so müssen wir über sie hier doch einige Worte sagen, weil sie mitunter beim Stehen von Pflanzenauszügen aus Kohlehydraten etc. hervorgeht und daher häufiger bei Analysen von Pflanzen beobachtet wurde. Soll sie aufgesucht werden, so macht man in der Regel von ihrer Fähigkeit, aus wässriger Lösung in Aether überzugehen und nach Verdunsten der Aetherausschüttelung als stark saure, syrupöse, in Wasser und Alkohol leichtlösliche Masse zurückzubleiben, Gebrauch. Ihr Kalksalz ist leicht löslich (in ca. 10 Th. kalten Wassers), ebenso ihr Bleisalz; man kann dadurch die Milchsäure von manchen der vorher erwähnten Säuren trennen, dass man diese entweder als Blei- oder Kalksalze ausfällt oder — falls freie Säuren vorliegen — durch Digestion mit Calcium- oder Bleicarbonat bindet. Milchsaurer Kalk ist ferner auch in kochendem 85 procentigen Weingeist löslich und krystallisirt beim Erkalten seiner heissgesättigten spirituösen Lösungen, ebenso aus den heissbereiteten wässrigen nach einiger Zeit aus. Aus Alkohollösung wird das Calciumlactat endlich auch durch Aether (anfänglich amorph, dann krystallinisch werdend) ausgeschieden²⁾. Auch das Magnesiumsalz, welches am besten bei Gegenwart von Alkohol aus conc. Lösung des Natriumsalzes mit Magnesiumchlorid gefällt wird, ist krystallinisch, ebenso das Zinksalz, welches man so häufig zum Nachweis der Milchsäure verwendet. Ersteres bedarf in der Kälte ca. 30 Th., letzteres 60 Th. Wasser, während sie in heissem Wasser bedeutend leichter löslich sind. Glaubte man freie Milchsäure vor sich zu haben, so wird die eventuel stark eingedampfte wässrige Lösung erhitzt, mit Zinkoxyd digerirt, abgekühlt und die ausgeschiedene Masse unter dem Mikroskop geprüft. Es müssen büschelförmig angeordnete Nadeln, sphärokrystallinische Massen neben vierseitigen Prismen und keulenförmigen Gebilden erkannt werden. Das Zinksalz der Fleisch- oder Paramilchsäure ist viel leichter löslich (in ca. 6 Th. kalten Wassers). Nimmt man anstatt Zinkoxyd Silbercarbonat, so entstehen auch

¹⁾ Ueber die Rubichlorsäure, welche mitunter die Chinasäure in Pflanzen begleitet und welche gleichfalls nur durch alkalische Bleiacetatlösung gefällt wird, siehe Schwarz in den Sitz.-Ber. der Akad. d. W. in Wien Math. nat. Cl. Jg. 1852 p. 26. Die Rubichlorsäure wird durch Kochen ihrer Wasserlösung mit verd. Salzsäure zerlegt, indem sich grünes, in Wasser unlösliches Chlorrubin absetzt.

²⁾ Vergl. Barfoed a. a. O. p. 144.

hier beim Erkalten nadelförmige Krystalle, welche in Alkohol löslich sind.

Das lufttrockene Kalksalz der Milchsäure enthält 29,2 % Wasser, und 18,2 % Kalk, das Zinkoxydsalz 18,2 % Wasser und 27,3 % Zinkoxyd.

§ 223. In den meisten Eigenschaften gleicht der Milch- die ihr homologe Glycolsäure, welche man u. A. im Saft unreifer Trauben aufgefunden hat. Dieselbe kann aus Aetherlösungen krystallinisch erhalten werden, schmilzt bei 78—79°, destillirt mit Wasserdämpfen theilweise unzersetzt. Ihr Baryumsalz ist in 7,9 Th. kalten Wassers löslich, ihr Calciumsalz, welches in seidenglänzenden Nadeln erhalten werden kann, erst in 80,8 Th., ihr krystallinisches Zinksalz in 31,6 Th., ihr gleichfalls krystallinisches neutrales Bleisalz in 31,17 Th. Sehr schwerlöslich ist der mit bas. Bleiacetat entstehende Niederschlag (ca. 10000 Th.), der sich mit Erfolg bei der Abscheidung der Glycolsäure verwenden lässt und der durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure in das vorerwähnte neutrale Bleisalz umgewandelt werden kann. Auch diese Säure lässt sich leicht durch Aether ausschütteln. Ihr Kalksalz enthält 23,09 % Kalk, ihr neutrales Bleisalz 62,48 % Bleioxyd.

Eiweisssubstanzen etc.

§ 224. In § 95 ist empfohlen worden, zur Berechnung der Menge der Eiweisssubstanzen das Resultat der Stickstoffanalysen mit 6,25 zu multipliciren. Letztere Zahl hat zur Voraussetzung, dass die Eiweisssubstanzen 16 % Stickstoff enthalten¹⁾. Von verschiedenen Seiten ist nun aber schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass der Stickstoffgehalt der meisten Eiweisssubstanzen höher als 16% ist und namentlich bei den Analysen von Getreidearten, Hülsenfrüchten, Oelsamen etc. durchschnittlich zu mindestens 16,60% angenommen werden kann, dass es deshalb besser sei den

¹⁾ Früher hat man wohl unter Annahme eines Gehaltes von 15,6% Stickstoff mit 6,33 multiplicirt. In Bezug auf die Stickstoffanalyse hat schon v. d. Burg (Zeitschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 322 — 1865), desgl. Nowak *ibid.* B. 11 p. 324 (1871), Seegen u. Nowak *ibid.* B. 12 p. 316 (1873), *ibid.* B. 13 p. 460 (1874) darauf hingewiesen, dass die Methode von Varentrapp u. Will bei Alkaloiden, Eiweisssubstanzen etc. den Gehalt an Stickstoff zu niedrig finden lässt. Andreerseits hat Meusel (*ibid.* B. 5 p. 197 — 1866) sich veranlasst gesehen, hiergegen sich auszusprechen. Auch Märcker hat in den *Annal. d. Landwirthsch.* Jg. 12 p. 619 nachgewiesen, dass der Fehler nicht so gross ist, falls man nur mit magnesiafreiem Natronkalk arbeitet. Siehe ferner Kreuzler in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* B. 12 p. 354 (1873), Märcker *ib.* p. 221, Märcker u. Abesser *ib.* p. 447, Johnson *ib.* 446, Ritthausen *ib.* B. 13 p. 240 (1874), Settegast *ib.* B. 17 p. 501 (1878). Ueber Stickstoffbestimmung siehe ferner Nowak in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* B. 12 p. 102 (1873), desgl. Makris *ib.* B. 16 p. 249 (1877), Habermann *ib.* B. 17 p. 376 (1878), Pflüger in *Arch. f. ges. Phys.* B. 18 p. 117 (1879), Hanko in den *Ber. d. d. chem. Ges.* B. 12 p. 451 (1879), Schiff in den *Annal. d. Chem. u. Pharm.* B. 195 p. 293, Ritthausen in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* 18 p. 601 (1879).

Factor 6,0 anzuwenden. Aber auch dieser wird bei solchen Pflanzentheilen, welche reich an Conglutin oder Gliadin sind (Lupinensamen, Mandeln, Paranuss; Weizen etc.), noch wenig genügende Resultate liefern¹⁾, denn im Conglutin sind 18,4 %, im Gliadin (§ 235) 18,1% Stickstoff gefunden. Ritthausen räth deshalb, im Falle grössere Mengen der letzteren Substanzen vorliegen, den Factor 5,5 zu benutzen.

§ 225. Hat der in § 93 beschriebene Versuch die Anwesenheit von Legumin (Pflanzencasein) ergeben, so kann man noch einen zweiten folgen lassen, bei welchem man das feingepulverte Object unter Vermeidung aller Erwärmung, am besten bei 4—5° ca. 5 Stunden lang unter häufigem Umrühren macerirt, dann bei derselben Temperatur decantiren lässt, die Flüssigkeit vom Unlöslichen abhebt, letzteres nochmals in ähnlicher Weise extrahirt und in der früher beschriebenen Weise das Legumin fällt²⁾.

Bei allen diesen Versuchen ist dringend anzurathen, Extraktionen, Decantirungen, Filtrationen etc. so vorzunehmen, dass der Luftkohensäure möglichst wenig Zutritt gestattet wird. Letztere würde in den meisten Fällen insofern einen Fehler veranlassen, als sie dem Legumin nah verwandte (vielleicht identische) Eiweisssubstanzen — Globulin, Pflanzenvitellin — ganz oder theilweise fällt.

Man muss weiter, wenn das Object nicht zuvor völlig entfettet wurde (was durch Petroläther nicht immer zu erreichen ist), den Leguminniederschlag zuletzt mit absol. Alkohol und mit Aether behandeln, weil das Legumin in der Flüssigkeit etwa noch suspendirte Fetttropfen einschliesst, die in dieser Weise fortzunehmen sind.

§ 226. Bemerkenswerth ist endlich, dass, wie Ritthausen beobachtet hat, manche frischgepulverte Samen eine stark saure Reaction besitzen, welche beim Aufbewahren des Pulvers abnimmt. Da nun in stark sauren Flüssigkeiten Legumin weniger gut aufgenommen wird, wie in neutralen oder alkalischen, da, wie Weyl³⁾ behauptet, frische Pflanzensamen überhaupt kein Casein enthalten, ja nach seiner Ansicht die so bezeichnete Substanz erst während der Bearbeitung aus Vitellin und Myosin hervorgeht, so können hierdurch Differenzen erlangt werden, welche höchst unbequem sind. Es ist aber auch darauf hinzuweisen, dass aus manchen leguminhaltigen Pflanzentheilen reines Wasser überhaupt nur sehr kleine Mengen desselben fortnimmt, dass die grössere Menge erst an alkalihaltiges Wasser abgegeben würde. Diesen Rest des Legumins (Caseins⁴⁾,

¹⁾ Vergl. Ritthausen „Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte etc.“ Bonn 1872 p. 237.

²⁾ Vergl. Ritthausen a. a. O. p. 144.

³⁾ „Beitr. z. Kenntniss thier. u. pflanz. Eiweisskörper“. Diss. 1877.

⁴⁾ Die hier erwähnten Substanzen stimmen in den meisten Eigenschaften mit einander überein, gewisse Differenzen kommen aber doch vor. So ist z. B. Glutencasein reicher an Schwefel, leichter löslich in Essigsäure als Legumin.

Glutencaseins, Conglutins, Pflanzenfibrins) werden wir demnach bei Behandlung des in Wasser unlöslichen Theiles der Pflanzensubstanz durch Extraction mit (1—2 pro mille) Natron- oder Kalihydratlösung (§§ 103—106) finden. Es ist gut, falls man Legumin zu erwarten hat, auch hier bei 4—6° die Extraction etc. zu bewerkstelligen. (Siehe übrigens § 233.)

Natürlich müsste man, falls gleichzeitig die Anwesenheit von Metarabinsäure (§ 195) vermuthet werden kann, zunächst eine summarische Bestimmung vornehmen, dann aber durch die Stickstoffanalyse in einem Theile des Niederschlages das Legumin feststellen.

Versuchen kann man auch hier, ob man in dem durch kalihaltiges Wasser angefertigten Auszuge eine Fällung von Globulinsubstanzen (Vitellin, Myosin) mit Kohlensäure erreichen kann (§ 93), in welchem Falle man den durch ein Saugfilter schnell abgetrennten Niederschlag, mit 40—50 procentigem Weingeist, dann mit abs. Alkohol und Aether auswäscht und wägt.

§ 227. Ist ein Pflanzentheil, wie z. B. der Same der Parannuss¹⁾ reich an Vitellin (Aleuron etc.), so lassen sich mitunter die Körner desselben aus dem feinen Pulver durch Abschlämmen mit Provençöl²⁾ oder einem Gemenge desselben mit Petroläther³⁾ wenigstens theilweise isoliren. Sie lösen sich nach Entfettung durch Petroläther in Wasser von 30—40° und werden aus dieser Lösung durch Kohlensäure wiederum gefällt. Um sie krystallinisch zu erhalten, digerirt man den Niederschlag bei 35° mit gebrannter Magnesia, filtrirt warm und lässt erkalten. Schmiedeberg hält diese Krystalloide und das Aleuron für Verbindungen von Vitellin mit Alkalien, alkal. Erden oder Magnesia. Die Krystalle sind doppelbrechend.

§ 228. Als Unterschied des in Pflanzen vorkommenden Vitellins vom Pflanzen-Myosin giebt Weyl⁴⁾ an, dass ersteres bei ca. 10% Chlornatriumgehalt der Lösung bei 75° coagulirt, letzteres unter denselben Umständen schon bei 55—60°. Myosin, welches man jetzt auch in Kartoffeln aufgefunden hat, geht in Solution, wenn man den in reinem Wasser schwerlöslichen Antheil der Pflanzensubstanz mit 10 procentiger Kochsalzlösung behandelt. Hängt man in den so erlangten Auszug, den

Ritthausen rüth die Bezeichnung Casein als Gruppenbezeichnung und die beiden eben erwähnten Namen als Artennamen zu verwenden.

¹⁾ Auch im Samen von Pinus Cembra kommt eine solche Substanz vor. Vergl. Schuppe in der Pharm. Zeitschr. f. Russland Jg. 1880 p. 520.

²⁾ Vergl. Maschke im Chem. Ctrbl. Jg. 1858 p. 864 und Sachsse im Chem. Ctrbl. Jg. 1876 p. 583.

³⁾ Vergl. Schmiedeberg in der Zeitschr. f. phys. Chem. B. 1 p. 206 (1877), Ritthausen im Arch. f. die ges. Physiol. B. 16 p. 301.

⁴⁾ a. a. O.

man durch wenig Natriumcarbonat neutral macht, Stücke von Steinsalz, so wird es allmählig niedergeschlagen. Durch wenig Wasser kann es wieder in Lösung gebracht werden. Hat man Vitellin und Myosin zusammen in Solution, so verdünnt man zunächst mit viel Wasser, fällt beide durch Kohlensäure, löst in verd. Kochsalzlösung und nimmt die Coagulation bei den oben angegebenen Temperaturen vor.

§ 229. Für Eiweiss aus Blutserum, Eiern etc. kann man mitunter mit der in § 95 angegebenen Probedüssigkeit titrimetrische Bestimmungen vornehmen, die ein ziemlich gutes Resultat liefern. In einer grösseren Versuchsreihe, welche Liborius¹⁾ in meinem Laboratorium ausführte, fand er, dass 1 g wasserfreien Tannins unter den angegebenen Verhältnissen 1,6061 g Albumin aus Hühner-eiweiss, 1,7645 g Albumin aus Blutserum, 1,5445 g Casein aus Milch präcipitiren, d. h. 1 CC. obiger Lösung 0,0282 g Hühneralbumin, 0,0303 g Serumalbumin und 0,0266 g Casein. Aber schon, wenn man Eiweiss-harn auf diesem Wege titrimetrisch untersuchen wollte, ergaben die Versuche sehr wenig Uebereinstimmung. Bei einer Fortsetzung dieser Arbeit, welche Girgensohn übernahm²⁾, fand sich, dass auch in den Fällen, wo bei der Untersuchung von Harn die Titrirung unzulässig, weil offenbar verschiedene Eiweisssubstanzen mit ungleichem Wirkungswerth dort vorliegen können, die Fällung ein brauchbares Resultat ergeben kann, wenn man sie in eine gewichtsanalytische umwandelt. Liborius, Girgensohn und später Taraskewicz³⁾ haben gezeigt, dass bei Eiweiss- und Caseinlösungen die Fällung, voraussetzt, dass ein bestimmter Ueberschuss von Tanninsolution angewendet wird, so vollständig werden kann, dass sich im eingedampften Filtrate kein Stickstoff mehr auffinden lässt. Desgleichen haben Girgensohn und Taraskewicz nachgewiesen, dass der Niederschlag fast aschenfrei fällt und beim Auswaschen mit reinem Wasser, wenn dies nicht unnöthig lange geschieht, nicht verändert wird, dass er aber, wenn man ihn noch feucht in Alkohol suspendirt und dann aufkocht, alle Gerbsäure an den letzteren abgibt, während die Eiweisssubstanzen ungelöst bleibt.

Dass auch das Pflanzeneiweiss sich ähnlich verhält, haben einige Versuche, welche Cramer-Dolmatow ausgeführt hat⁴⁾, ergeben. Sie haben auch gezeigt, dass ein und dieselbe Pflanze Auszüge giebt, welche beim Titriren mit dem Reagens übereinstimmende Resultate liefern. Weiteren Versuchen muss es aber vor-

¹⁾ „Beitr. z. quantitativen Eiweissbestimmung.“ Diss. Dorpat 1870.

²⁾ „Beitr. z. Albuminometrie und z. Kenntniss der Tanninverbind. d. Albuminate.“ Diss. Dorpat 1872.

³⁾ „Einige Methoden zur Werthbestimmung der Milch.“ Diss. Dorpat 1873.

⁴⁾ Die Arbeit wurde als Candidatenschrift benutzt, ist aber nicht weiter publicirt.

behalten bleiben, festzustellen, bei welchen pflanzlichen Eiweisssubstanzen etwa auch eine Bestimmung durch Titiren auf diesem Wege versucht werden kann.

§ 230. Im allgemeinen wird auch die gewichtsanalytische Bestimmung mit Tannin eine grössere Menge von in Wasser löslichen Eiweisssubstanzen zum Nachweis bringen, wie die in § 94 erwähnte Methode der Coagulation. Die Ursache hierfür ist theils in Mängeln der letzteren, theils darin zu suchen, dass eine Anzahl eiweissartiger in Wasser löslicher Substanzen durch Kochen mit verd. Essigsäure aus der Solution überhaupt nicht wieder ausgeschieden werden, während sie, wie gesagt, durch Tannin fällbar sind. Aus diesem Grunde wird die Tannin-Methode in ihren Resultaten mehr Uebereinstimmung mit der Methode der Alkoholfällung geben. Trotzdem rathe ich aber, die Methode der Coagulation nicht unbenutzt zu lassen, eben weil es sich um ganz verschiedene Substanzen handeln kann. Geben beide Arten der Untersuchung sehr verschiedene Resultate, d. h. fällt Tannin viel mehr, als die Coagulation ergab, so ist Grund zur Annahme vorhanden, dass neben eigentlichem Pflanzeneiweiss etc. noch eine andere, durch Kochen nicht coagulirbare Albuminsubstanz anwesend sei. Nur wenn die Differenzen der beiden Bestimmungen nicht gross sind, darf man erwarten, dass nur Pflanzeneiweiss vorliege, dessen Menge man aus dem Ausfall der Tanninfällung berechnet.

Um übrigens die Coagulationsprobe möglichst zuverlässig zu erhalten, habe ich den Zusatz von Chlornatrium, das anfängliche Auswaschen mit kochendem Wasser und das spätere Aussüssen mit verd. Weingeist empfohlen. Bei Abwesenheit von Chlornatrium ist in der Regel die Fällung weniger vollständig, und längeres Auswaschen, namentlich mit kaltem Wasser, bringt wieder einen Theil des Albumins in Lösung.

Mit dem Albumin würden auch eine Anzahl von Substanzen ganz oder theilweise gefällt werden können, welche wohl in mehrfacher Beziehung mit den Eiweisssubstanzen übereinstimmen, aber doch, trotzdem sie chemisch noch sehr wenig untersucht sind, nicht ohne Weiteres mit ihnen identificirt werden dürfen. Es sind dies die sogenannten Fermentkörper. Mit dem Albumin theilen sie den Stickstoffgehalt, die Fällbarkeit durch starken Alkohol etc. Sie werden auch wohl grösstentheils wie, oder doch in Gemeinschaft mit Albumin beim Kochen ihrer wässrigen Solutionen coagulirt. Was sie vom Albumin unterscheidet, ist eben ihre fermentartige Wirkung, die beim Kochen mit Wasser verloren geht, sich aber in sehr verschiedener Weise äussert. Diastase saccharificirt wie Speichel das Stärkemehl, Invertin macht aus Saccharose Invertzucker. Dem Pepsin verwandte pflanzliche Fermente (Papayotin) peptonisiren Eiweiss etc., Myrosin zerlegt Myronsäure, Emulsin

wirkt zersetzend auf Amygdalin, aber Emulsin kann nicht Myronsäure zerlegen und Invertin nicht Stärkemehl in Maltose und Dextrin umwandeln etc. Leicht ist es deshalb, im Malz Diastase, in Hefe Invertin, in Mandeln Emulsin, in Senfsamen Myrosin, welche man dort vermuthet, darzuthun, indem man die Wirkung der betreffenden Auszüge auf Kleister, Rohrzucker, Amygdalin, Myronsäure studirt. Die Verflüssigung des Kleisters, die Umwandlung von Rohr- in Invertzucker, die Entwicklung von Blausäure und Bittermandelöl, von Senföl etc. erfolgen so prompt und sind so in die Augen fallend, dass uns für diesen qualitativen Nachweis nichts zu wünschen übrig bleibt. Schwer aber ist es, bei der Mannigfaltigkeit der Fermente und ihrer Wirkungen, auf die Gegenwart derselben in bisher unbekanntem Pflanzentheilen etc. zu prüfen, denn — ein allgemeines Reagens auf Fermente, welches hier benutzt werden könnte, kennen wir bisher nicht. Allerdings hat man darauf aufmerksam gemacht, dass die Fermente aus wässrigen Solutionen von Wasserstoffsperoxyd, welche mit Guajactinctur versetzt sind, rasch Sauerstoff, der eine Bläuung des Gemisches verursacht, frei werden lassen. Es ist aber doch wohl kaum zu erwarten, dass allen Fermenten diese Eigenschaft zukommt und dass sie ihnen allein eigenthümlich ist.

§ 231. Eine andere summarische Bestimmung der in Wasser löslichen Eiweisssubstanzen kann — aber nur bei Abwesenheit von Gerbsäure und anderen durch das Reagens fällbaren Stoffen — mit Hilfe von überschüssigem Kupferacetat ¹⁾ bewerkstelligt werden, indem man den durch dieses bewirkten Niederschlag abfiltrirt, trocknet, wägt, dann verbrennt und das als Rückstand bleibende Kupferoxyd vom Gewichte des Niederschlages subtrahirt. Sind sonstige durch Kupferacetat fällbare Substanzen wie Säuren etc. vorhanden, so kann man gleichfalls mit demselben fällen, so lange ein Niederschlag entsteht, diesen trocknen wägen und aus einer anzustellenden Stickstoffanalyse die in ihm vorhandene Eiweisssubstanz berechnete. Dass der Niederschlag sehr schwerlöslich und dass er fast die gesammte Quantität des in Wasser löslichen Albumins, Caseins etc. einschliesst, haben Versuche von Ritthausen ²⁾ und Tarazkewicz ³⁾ bewiesen.

¹⁾ Bei einigen Albuminsubstanzen ist jedenfalls ein bedeutender Ueberschuss zur vollständigen Fällung nöthig. Bei einem Versuche, den Tarazkewicz mit Casein ausführte, fällte 1g Kupferoxyd als Acetat 4,19 g Casein, es musste aber zur völligen Präcipitation die 4,55 g Oxyd entsprechende Acetatmenge zugesetzt werden.

²⁾ a. a. O. p. 34 etc. u. Ritthausen u. Settegast im Arch. f. d. ges. Physiol. B. 16 p. 293 (1877). Siehe auch Mörner im Upsala Läkarefören. Forhandl. B. 12 p. 475 (1877) u. Fassbender in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 13 p. 1818 (1880).

³⁾ „Einige Methoden zur Werthbest. d. Milch.“ Diss. Dorpat 1873.

§ 232. Sestini ¹⁾ hält es für zweckmässig, die Fällung mit Bleiacetat auszuführen. In Fällen, wo man in Wasser lösliche Amide und andere fremde in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanzen vermuthet, räth er, um die für diese abzuziehende Stickstoffmenge zu erfahren, zunächst eine summarische Stickstoffbestimmung vorzunehmen, dann eine gewogene Menge der Originalsubstanz mit Wasser eine Stunde zu kochen, dann mit Milchsäure deutlich sauer zu machen, mit Bleiacetat zu mengen, zu filtriren und den unlöslichen Antheil des Gemisches nach dem Trocknen auf seinen Stickstoffgehalt zu prüfen. Er setzt voraus, dass unter diesen Umständen aller nicht Eiweisssubstanzen angehörige Stickstoff in das wässrige Filtrat übergehe und dass die im unlöslichen Rückstande vorhandene Stickstoffmenge den löslichen und unlöslichen Albuminaten entspreche.

Auch einige der als Gruppenreagentien für Alkaloide benutzten Substanzen — Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid etc. — fällen die Albuminsubstanzen (§ 63) und Phosphorwolframsäure würde man, da sie Peptone nicht fällt, gebrauchen können, wo in Pflanzenauszügen diese Peptone nach Beseitigung der Eiweisssubstanzen aus der Stickstoffmenge berechnet werden sollen ²⁾.

Zur Bestimmung der im Wasserauszuge eines Pflanzentheiles neben Amidem etc. vorhandenen Eiweisssubstanzen empfahl ferner Church ³⁾ Fällung derselben durch Phenol und Berechnung aus der im Niederschlage vorhandenen Stickstoffmenge.

Nach den Erfolgen, welche ich bisher mit der Phenolfällung von Albumin etc. erhalten habe, muss ich, ebenso wie Sestini, bezweifeln, dass es immer gelingen wird, auf diesem Wege eine vollständige Abscheidung der Albuminsubstanzen zu erreichen.

§ 233. Ebenso wie durch Behandlung des mit Wasser erschöpften Antheiles der Pflanzensubstanz mit verd. Kali- oder Natronlauge häufig Albuminsubstanzen in Lösung gebracht werden können, gelingt dies, wenn man obigen Antheil mit verdünnter Salzsäure (im CC. 0,0212 g wasserfreie HCl) extrahirt (Glutenfibrin § 235, Gliadin und Mucedin). Die auf diese beiden Arten in Lösung gebrachten Eiweisssubstanzen scheinen aber nicht immer identisch zu sein, wenigstens fand Wagner, dass die Mengen der aus dem mit Wasser erschöpften Pflanzentheile durch Alkali und Säure extrahirten Eiweisssubstanzen einander nicht entsprechen (vergl. auch §§ 111 und 106). Immerhin kann es in manchen Fällen wünschenswerth sein, festzustellen, wieviel dem Eiweiss ver-

¹⁾ Landwirthsch. Versuchsst. B. 20 p. 305 (1878).

²⁾ Siehe Schulze u. Barbieri in den Landwirthsch. Versstat. B. 26 p. 213 (1881).

³⁾ ib. p. 193. Siehe auch Sestini a. a. O.

wandte Substanzen der Einwirkung des Wassers, verd. Natronlauge (conf. § 226) und verd. Salzsäure widerstehen.

Ebenso wird es zur Beurtheilung des Nährwerthes einzelner Pflanzentheile wünschenswerth werden, durch Stickstoffanalysen festzustellen, wieviel Proteïnsubstanzen nach Behandlung mit Wasser durch die combinirte Wirkung von Salzsäure und Pepsin in Lösung gelangen. Nach den mir bisher vorliegenden Erfahrungen scheinen manche Pflanzentheile an Wasser, Salzsäure und Pepsin mehr solcher Substanzen abzugeben, wie an die gleiche Menge von Wasser und Salzsäure allein¹⁾. Ich möchte rathen, zu diesen Versuchen auf je 2 g der zu untersuchenden feingepulverten Substanz 100 g Wasser, 1 g 33procentiger Salzsäure und 0,1 g Pepsin, von dessen Wirksamkeit man sich durch Vorversuche überzeugt hat, anzuwenden. Sollte das Object stärkemehereich sein, so wäre es rathsam, das Amylon zuvor in Maltose und Dextrin umzuwandeln. (Aufkochen mit dem Wasser, Abkühlen auf 40°, vierstündige Digestion bei dieser Temperatur nach Zusatz von 0,005 g wirksamer Diastase.)

§ 234. Von den in Wasser unlöslichen Eiweisssubstanzen nehmen einige unsere Aufmerksamkeit dadurch in Anspruch, dass sie sich als in Weingeist löslich erweisen²⁾. Es sind dies die als Glutenfibrin, Gliadin (oder Pflanzenleim, Glutin) und Mucedin benannten Körper. Alle drei sind mit Sicherheit bisher wohl nur in Samen aufgefunden. Bei der Extraction des Untersuchungsobjectes mit kaltem Wasser werden sie ungelöst bleiben, oder es wird doch höchstens das Mucedin theilweise in Solution gehen. Von verdünnten Alkalilösungen, wie man sie (§ 226) zur Extraction des Glutencaseïns anwendet, würden sie mit in Lösung gebracht. Aus letzterem Grunde ist es besser, wo diese drei Substanzen aufgesucht werden sollen, ihre Extraction mittelst Weingeist derjenigen des Glutencaseïns durch Alkali voraufgehen zu lassen, bei welcher aber ein Theil des Glutenfibrins und wenig Gliadin zurückbleibt, die man später in Gemeinschaft mit dem Caseïn (§ 226) findet. Der zur Extraction des Mucedins, Gliadins und eines Theiles des Glutenfibrins benutzte Weingeist wird am besten kalt angewandt und in einer Concentration zwischen 60 und 80 %. Die Einwirkung muss lange andauern und mehrfach mit neuen Mengen Weingeist wiederholt werden. Alle Weingeistauszüge werden vereinigt und destillirt, bis eine Flüssigkeit von der Concentration des 40–50procentigen Weingeistes zurückbleibt (nicht weiter). Beim Erkalten scheidet sich

¹⁾ Siehe Kessler, „Versuche über die Wirkung des Pepsins auf einige animal. u. vegetab. Nahrungsmittel“. Diss. Dorpat 1880.

²⁾ Im Folgenden gebe ich im Wesentlichen das wieder, was Ritthausen in seinen „Eiweisskörpern“ über sie mittheilt.

dann zunächst eine schleimige klare Masse, grossentheils Glutenfibrin, gemengt mit einigen Flocken von Glutencasein und eventuell Fett, das man aber besser vor der Einwirkung des Weingeistes durch Petroläther entfernt, ab. Destillirt man die von dieser abgegossene Flüssigkeit weiter, bis der grössere Theil des Alkohols verdunstet ist, so scheidet sich ein zweiter ähnlicher Niederschlag ab, welcher grösstentheils aus Gliadin und Mucedin besteht. Auch aus der über ihm stehenden Flüssigkeit kann man, falls man die stark saure Reaction derselben (saure Phosphate) durch etwas Kalilauge aufgehoben und noch etwas weiter eingedampft hat, beim Abkühlen noch eine dritte Fällung, gleichfalls vorzugsweise Gliadin und Mucedin, erhalten.

Alle diese Präcipitate werden mit abs. Alkohol so lange im Mörser durchgearbeitet, bis sie starr und fest geworden sind ¹⁾. Ist Fett zugegen, so wird dieses aus der in möglichst kleine Stücke zerrissenen Masse durch Aether extrahirt.

Eine Methode, um das Glutenfibrin aus dem betreffenden Niederschlage rein und vollständig, wie es die quantitative Analyse verlangt, abzuscheiden, fehlt bisher. Ebenso mangelt uns ein Verfahren, um Gliadin und Mucedin für quantitative Zwecke zu trennen. Wir müssen uns deshalb mit summarischen Bestimmungen und mit der Anstellung einiger qualitativer Reactionen begnügen, welche den Beweis liefern, dass einer oder mehrere der hier besprochenen Körper vorliegen.

§ 235. Das Glutenfibrin ist in Wasser und abs. Alkohol unlöslich, in warmem Weingeist von 30—70 % löst es sich leicht ²⁾, wird aber beim Abkühlen wieder theilweise abgeschieden. Auch kalter Alkohol von 80—90 % löst Glutenfibrin. Bei längerem Kochen mit Wasser wird er in eine gelatinöse Substanz umgewandelt, welche in Weingeist, Säuren und verd. Alkalilösungen nicht mehr löslich ist. In verd. (Essig-, Citronen-, Aepfel-, Wein-, Salz-) Säuren und Alkalilösungen geht Glutenfibrin schon in der Kälte leicht über. Mit Ammoniak, Kalk- und Barytwasser wird es gelatinös. Aus sauren Lösungen wird es durch Alkali, aus alkalischen beim Neutralisiren durch Säure abgeschieden, auch durch Kupferacetat wird es gefällt ³⁾.

¹⁾ Dabei geht etwas Glutenfibrin in den Alkohol, welches später wieder durch Aether abgeschieden werden kann.

²⁾ Werden solche Lösungen concentrirt, so scheidet sich Fibrin auf der Oberfläche als weiche Haut, die sich beim Umrühren löst, aber bald wieder erneuert, aus. Diese Eigenschaft kommt beim Gliadin und Mucedin nicht vor.

³⁾ In den meisten Eigenschaften stimmt mit dem Glutenfibrin das sog. Maisfibrin überein, dasselbe hat aber nur 15,5% N. (gegen 16,9) und ist in verd. Essig-, Wein-, Oxal-, Citronensäure nur theilweise oder nicht löslich. Ueber eine andere in Weingeist lösliche Eiweisssubstanz hat kürzlich Zander (Chemisches über die Samen des Xanthium Strumarium. Diss. Dorpat 1881) berichtet.

Gliadin ist durch seine zäh-schleimige Consistenz charakterisirt. Es ist in kaltem Wasser schwerlöslich, giebt beim Kochen mit demselben grössere Mengen in Solution, wird dabei aber theilweise, ähnlich wie das vorige, zerlegt. Auch Gl. ist in abs. Alkohol unlöslich, löst sich aber in Weingeist von 60—70 % sowohl in der Kälte wie namentlich leicht beim Erwärmen. Gegen verd. Säuren und Alkalilösungen verhält es sich im Ganzen ähnlich dem Glutencasein, es wird aber auch von Ammoniak, Kalk und Barytwasser gelöst. Mit conc. Salzsäure giebt es beim Kochen eine bläulich braune Lösung. Quecksilberchlorid fällt nicht; mit Kupferacetat kann Gliadin niedergeschlagen werden. Auf den hohen Stickstoffgehalt des Gliadins wurde schon in § 224 aufmerksam gemacht.

Mucedin ist weit weniger zäh und elastisch wie Gliadin, in Weingeist von 60—70 % leichter löslich als dieses. Aus kalter Lösung wird es durch Alkohol von 90—95 % in Flocken oder bröcklichen Massen abgeschieden (Gliadin wird milchig). Mit Wasser giebt es beim Aufrühren eine trübe schleimige Flüssigkeit, die sich beim Stehen wieder absetzt. Erwärmt, wird dann aber das Wasser trübe und erhält sich lange Zeit unverändert, bis sich zuletzt eine zäh-flockige Masse abscheidet, die nur theilweise in Weingeist und Essigsäure löslich ist. Im Uebrigen gleicht es ziemlich genau dem Gliadin. (Vergl. auch § 237.)

§ 236. Glutencasein, Glutenfibrin, Gliadin und Mucedin sind die Hauptbestandtheile des sogenannten Klebers, dessen Bedeutung als Nahrungsmittel etc. eine so bedeutende ist. Zu einer summarischen „Kleberbestimmung“ werden in der Regel ca. 10—20 g des feinen Mehles mit destillirtem Wasser zu einem Brei gemacht, dieser in feinem Beuteltuch eingeschlagen und in destillirtem oder Regenwasser so lange ausgewaschen, bis bei der letzten Portion des Waschwassers nach längerem Stehen nur noch Spuren von Stärkemehl abgesetzt werden. Darauf wird abgepresst, der Kleber sorgfältig vom Beuteltuch abgeschabt, auf Uhrgläsern, zuletzt bei 115—120° getrocknet und — eventuell nach dem Pulvern — nach Annahme constanten Gewichtes die Menge desselben festgestellt. Zweckmässig ist es¹⁾, bei dieser Kleberprobe eine gewogene Menge (1—2 g) ausgegohrener und gut gewaschener Kleie zuzusetzen, deren Gewicht natürlich später von dem des Klebers abzuziehen ist.

§ 237. Wenn man nach §§ 103 und 226 Metarabinsäure und in Wasser schwerlösliche Eiweisssubstanzen ermitteln will, wird man, wie schon früher angedeutet wurde, nicht selten beobachten, dass die Menge der aus der Alkalilösung durch Säure und Alkohol gefällten Substanzen kleiner ist, wie die Quantität der

¹⁾ Vergl. Arch. f. Pharm. B. 195 p. 47 (1871).

durch Alkali extrahirten. Es ist demnach ein Theil der letzteren im Filtrate zu suchen, welcher beim Eindampfen denn auch neben Natriumacetat Schleim- oder Eiweisssubstanzen etc. erhalten wird (§ 107). In den hier vorhandenen Eiweisskörpern können wir nach dem in §§ 234 und 235 Mitgetheilten namentlich die dort besprochenen Kleberbestandtheile (incl. Glutencasein), resp. deren nächste Umwandlungsproducte erwarten. Wir können sie, nachdem wir den grösseren Theil des Weingeistes abdestillirt haben, durch Kupferacetat ausfällen und nach § 231 ihre Menge berechnen.

Was durch dieses Reagens nicht niedergeschlagen wird, werden meistens wohl Verwandte resp. Abkömmlinge des Pflanzenschleimes sein, deren Summe man bestimmt, indem man das Filtrat zur Beseitigung des Kupferüberschusses mit Schwefelwasserstoff behandelt, eindampft, bis zu constantem Gewicht trocknet, wägt und vom Gewichte des Rückstandes das Natriumacetat abzieht.

In Bezug auf letzteres will ich weiter noch bemerken, dass man es nicht aus der Menge zugesetzter Natronlauge berechnen darf, sondern dass man es feststellen muss, indem man einen Theil des Trockenverlustes einäschert und die Menge des Natriumcarbonates in der Asche auf Acetat umrechnet. Bei manchen in meinem Laboratorium ausgeführten Analysen ergab sich die Natronmenge in der Flüssigkeit bedeutend kleiner, wie sie nach der Rechnung erwartet wurde. Es wurde demnach von Bestandtheilen des in der Flüssigkeit unlöslichen Rückstandes Natron zurückgehalten.

§ 238. So gut wie gar nichts wissen wir über die Stickstoffsubstanzen, welche von Wasser, Alkohol, verd. Natronlauge nicht aus Pflanzentheilen extrahirt werden. Dass sie mitunter z. Th. noch durch Salzsäure und Pepsin in Lösung gebracht werden, habe ich in § 234 gesagt, dass dem aber auch nicht so sein kann, beweisen die schon § 106 citirten Untersuchungen Treffner's über die chemische Zusammensetzung der Moose. Ich will hier nur darauf aufmerksam machen, dass es nicht zulässig ist, sie ohne Weiteres bei Beurtheilung des Nährwerthes eines Pflanzentheiles als Eiweisssubstanzen in Rechnung zu bringen.

Aminverbindungen.

§ 239. Um zu erkennen, ob eine Aminbase ein Monamin sei, kann man nach A. W. Hofmann die sog. Isonitrilprobe benutzen. Beim Erwärmen mit alkohol. Kalilauge und Chloroform geben nur die Monamine den charakteristischen Geruch des Isonitrils.

Eine andere Reaction für Monamine beruht darauf, dass dieselben, in Alkohollösung mit Schwefelkohlenstoff erwärmt, das sulfo-carbaminsäure Salz der Base liefern und dass diese beim Erwärmen

mit wässriger Quecksilberchloridlösung (Ueberschuss zu vermeiden) den Geruch des Senföles, welches dem in der Basis vorhandenen Radical entspricht, entwickelt¹⁾.

§ 240. Ueber Trennung des Aethylamin vom Di- und Triäthylamin mit Hilfe von wasserfreiem Aethyloxalat siehe A. W. Hofmann²⁾. Die Methode hat Verf. auch später zur Trennung der Methylbasen verworhet. Trennung der Aethylbasen durch Pikrinsäure empfiehlt Carey Lea³⁾.

Bei ersterer Methode wird das Aethylamin in Biäthyl-oxamid umgewandelt, welches krystallinisch ist, durch Wasser gelöst und aus demselben umkrystallisirt werden kann und welches bei Destillation mit Kali wieder Aethylamin bildet.

Diäthylamin liefert unter denselben Umständen öligen biäthyl-oxaminsauren Aether, welcher durch Destillation (Siedepunkt 260°) gereinigt und durch Kali in Diäthylamin zurückverwandelt wird.

Triäthylamin wird durch Aethyloxalat nicht verändert und lässt sich durch Destillation (Siedep. 91°) leicht von dem ersterwähnten Diäthyl-oxamid und biäthyl-oxaminsauren Aether trennen.

Ganz ähnlich ist es bei den drei entsprechenden Methylbasen, von denen Trimethylamin bei 4–5° siedet, also leicht durch Destillation von dem krystallinischen Methyläthyl-oxamid und dem flüssigen bei 240–250° siedenden dimethyl-oxaminsauren Aethyl befreit werden kann.

§ 241. Eine Methode zur approximativen quantitativen Bestimmung der Amide veröffentlichten Sachsse und Kornmann⁴⁾. Dieselbe basirt auf der Zersetzung der Amide durch salpetrige Säure, bei welcher bekanntlich Stickstoff frei wird. Letzterer wird gemessen und aus seiner Menge diejenige des Amides berechnet.

Der zur Zersetzung erforderliche Apparat ist in Fig. 10 dargestellt. Er besteht aus dem Entwicklungsgefäss *A*, welches ca. 50–60 CC. fasst und durch einen dreimal durchbohrten Kautschoukkork verschlossen wird. Durch letzteren geht ausser den beiden Trichterröhren *a* und *b* ein rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr *c*, welches nach Aussen einen längeren Kautschoukschlauch und an diesem ein hakenförmig gekrümmtes, in eine Spitze ausgehendes Glasrohr *d* trägt. In das Entwicklungsgefäss bringt man 6 CC. einer conc. wässrigen Lösung von Kaliumnitrit (dasselbe muss kohlenstofffrei sein) und soviel Wasser, dass die Flüssigkeit 10 bis

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. B. 3 p. 767 (1870).

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Jg. 83 p. 191 (1861) u. Compt. rend. T. 55 p. 749 (1862).

³⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1863 p. 76.

⁴⁾ Landwirthsch. Versstationen Jg. 17 p. 321 und Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 380 (1875).

12 CC. ausmacht. Man füllt ferner den unteren Theil der Trichterröhren soweit mit Wasser, dass bis über den Hahn hinaus, etwa bis *e* alle Luft verdrängt wird, und giebt dann in eine der Trichterröhren verd. Schwefelsäure, in die andere die abgewogene und in etwas Wasser gelöste amidische Substanz, wobei gleichfalls dafür zu sorgen ist, dass nicht an den Wandungen der Trichterröhren Luft adhäre.

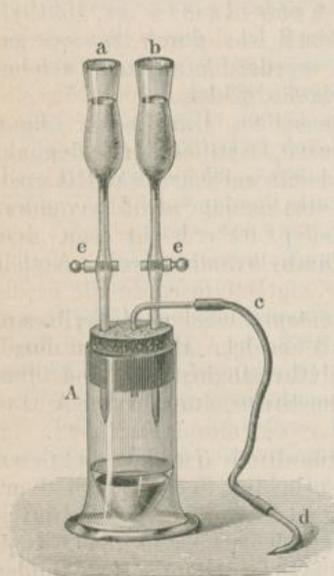


Fig. 10.

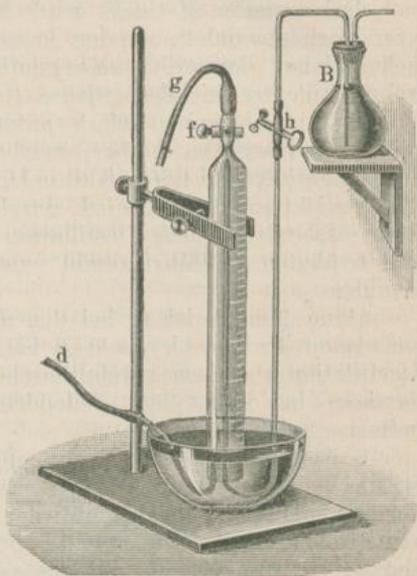


Fig. 11.

Aus dem so beschickten Apparate ist nun zunächst die atmosphärische Luft zu verdrängen, was man erreicht, indem man aus der einen Trichterröhre kleine Portionen Schwefelsäure eintreten lässt, die salpetrige Säure und durch weiteren Zerfall derselben Stickoxyd in Freiheit setzt. Um zu ermitteln, dass alle Luft durch letzteres deplacirt wurde, bringt man das Rohr *d* in eine pneumatische Wanne und lässt in der in Fig. 11 abgebildeten Messröhre, welche zuvor mit Eisenvitriollösung gefüllt war, ca. 5–10 CC. aus dem Entwicklungsgefäße aufsteigen. Man überzeugt sich, ob alles Gas durch die Eisenvitriollösung absorbirt wird, wobei man, falls nöthig, in der später zu beschreibenden Weise noch neue Eisenlösung aus dem Kolken *B* eintreten lassen kann. Erst wenn das Gas soweit absorbirt wird, dass nur etwa 0,1 CC. zurückbleiben, welche als unvermeidlicher Fehler anzusehen sind, kann der eigentliche Versuch beginnen.

Man füllt zunächst die durch einen Glashahn verschliessbare, ca. 50—60 CC. fassende und in $\frac{1}{5}$ CC. getheilte Messröhre, welche in einer pneumatischen Wanne steht, indem man den Quetschhahn *h* öffnet und aus dem Kolben *B*, welcher nach Art der Spritzflaschen eingerichtet ist, durch Blasen an den einmal gebogenen Glasrohr Eisenvitriollösung in die Wanne treibt, weiter aber an dem Kautschoukschlauch *g*, welcher am oberen Ende der Messröhre sich befindet, bei geöffnetem Hahn *f* saugt. Sobald die Messröhre mit der Eisenlösung gefüllt ist, schliesst man *f*.

Nachdem dann auch der Quetschhahn *h* wieder angelegt worden, schiebt man *d* unter die Messröhre, lässt aus der zweiten Trichter-röhre (Fig. 10) die Lösung des Amides in *A* abfliessen, spült dieselbe nochmals mit Wasser nach, welches nur bis *e* abfliessen darf, lässt, wenn die Gasentwicklung langsamer wird, von Zeit zu Zeit aus der ersten Trichterröhre kleine Mengen Schwefelsäure nachfliessen und sorgt dafür, dass im Messrohre stets genügende Mengen von conc. Eisenvitriollösung vorhanden sind. Letzteres erreicht man durch häufiges Oeffnen des Quetschhahnes *h*, wobei aus dem in die Messröhre geleiteten, nach oben verjüngten Glasrohre die Eisenlösung springbrunnenartig ausfliesst. Das Ende der Zersetzung erkennt man daran, dass die in *A* befindliche Flüssigkeit durch überschüssige salpetrige Säure dauernd blau gefärbt wird. Ist dies erreicht, so treibt man den Rest des Gases durch Wasser aus, welches man durch das zweite Trichterrohr einfliessen lässt, bis der ganze Apparat *A* gefüllt ist und bis durch *d* das Wasser auch in die Messröhre gelangt. Sodann wird *d* aus der Messröhre entfernt, man absorbiert durch neu zugelassene Eisenlösung den Rest des Stickoxydes, schliesst den Quetschhahn *h*, zieht auch das Rohr, durch welches die Eisenlösung austrat, aus dem Messcylinder, bringt diesen mit Hülfe eines kleinen Schälchens in einen tiefen Cylinder, entfernt aus letzterem soviel wie möglich die Eisenlösung, lässt in der Messröhre Natronlauge aufsteigen, um Kohlensäure zu absorbiren, und liest, nachdem dies geschehen und nachdem die Messröhre so tief in die Flüssigkeit des äusseren Cylinders getaucht worden, dass innen und aussen das Niveau der Flüssigkeit gleich hoch ist, die Stickstoffmenge ab. Das Volum der letzteren wird auf 0° reducirt und daraus die Menge des Amides berechnet, wobei man als unvermeidlichen Fehler 1 CC. Luft, welche dem Stickstoff beigemischt ist, in Ansatz bringt. 28 Gewth. Stickstoff werden 150 Gewth. krystallisirten Asparagins, 131 Gewth. Leucins, 181 Gewth. Tyrosins entsprechen (§ 191 und 192).

§ 242. Die in § 101 erwähnten amidischen Säuren sind in Wasser leichtlöslich, werden auch nicht durch Weingeist von 50 %_o, sondern erst durch grössere Mengen stärkeren Alkohols niedergeschlagen, so dass sie sich letzterem gegenüber etwa wie Dextrin, Levulin etc. verhalten. Sie werden dementsprechend, wo

sie vorhanden sind, mit oder anstatt dieser dextrinartigen Körper aus den Wasserauszügen niedergeschlagen, unterscheiden sich von denselben aber durch ihren Stickstoffgehalt. Man würde demnach bei der Untersuchung auf Dextrin etc. (vergl. §§ 76, 198 und 199) auf diesen Stickstoffgehalt zu achten und, wo derselbe bedeutender, weitere Versuche anzustellen haben, ob sich etwa eine der unten zu nennenden Substanzen findet. Die Menge derselben wird sich, wenn man vorher die Wasserlösung mit soviel Alkohol gemengt hatte, dass eine 50—60 procentige Weingeistmischung resultirte, dann filtrirte, das Filtrat zur Syrupdicke verdunstete und nun mit 5—6 Raumth. abs. Alkohols ausgefällt hatte, mitunter annähernd aus dem Stickstoffgehalt dieses letzten Niederschlages berechnen lassen.

Die Cathartinsäure¹⁾, wie dieselbe in den Sennesblättern, der Rhamnusrinde, wahrscheinlich auch im Rhabarber vorkommt, gehört zu den glycosidischen Substanzen. Bei ihrer Zersetzung mit Säuren erhielt Kubly 34,1% Glycose neben der in Wasser sehr schwerlöslichen Cathartogeninsäure. Ihr Stickstoffgehalt²⁾ macht nach Kubly 1,48—1,51% aus, derjenige der Cathartogeninsäure 2,46%. Letztere bildet sich leicht, wenn Cathartinsäure in Wasserlösung längere Zeit an der Luft erhitzt wird, wie denn überhaupt diese zu den leichtzersetzlichen Substanzen gehört, welche besonders bei Gegenwart von Basen und Luft schnell zerfallen. In der Senna und im Rheum kommt sie grossentheils in Salzverbindungen vor, die sich im Alkoholniederschlag finden (4—5% Asche), in der Frangularinde scheint sie z. Th. auch frei vorzuliegen. Cathartinsäure wirkt stark purgirend.

Wenn Husson empfohlen hat, den Werth einer Rhabarbersorte nach der Menge von Jod zu beurtheilen, welche ein Auszug des Rhabarbers absorbiren kann³⁾, so hat Greenish gezeigt, dass auf diesem Wege brauchbare Resultate nicht erhalten werden.

Die Sclerotinsäure⁴⁾ des Mutterkornes enthält gegen 4,2% Stickstoff, aber keinen Schwefel; sie ist nicht glycosidisch und verliert auch durch kurze Einwirkung mit Säuren etc. ihre Wirksamkeit nicht. Sie gleicht aber in ihren Löslichkeitsverhältnissen ziemlich der Cathartinsäure. Wir erhielten sie geschmack-

¹⁾ Vergl. Kubly „Ueber d. wirksame Princip und einige andere Bestandtheile der Sennesblätter“. Diss. Dorpat 1865, desgl. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 4 p. 429 u. p. 465, ferner über Rhamnus Frangula ib. Jg. 5 p. 160 (1866), über Rheum ib. Jg. 6 p. 603 (1867) und Jg. 17 p. 65 u. 97 (1878), Pharm. Journ. and Trans. Vol. 9 p. 813 u. p. 933 (1879).

²⁾ Wahrscheinlich enthält sie auch Schwefel als wesentlichen Bestandtheil. Die aus Frangularinde isolirte Cathartinsäure enthielt weniger Stickstoff.

³⁾ Union pharmaceut. Jg. 1875 p. 99.

⁴⁾ Vergl. Dragendorff u. Podwyssotzki im Arch. f. exper. Path. u. Pharmacol. B. 153 (1876), Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1877 p. 109 und p. 392.

los; sie wirkt auf Frösche und andere Thiere nach Subcutan-injection sehr giftig ¹⁾. Durch Tannin und bas. Bleiacetat wird sie gefällt, aus conc. Lösung auch durch Chlorwasser, desgl. durch Phenol. Die in § 92 angegebenen Reactionen der Eiweisssubstanzen theilt sie nicht.

Bei längerem Aufbewahren des Mutterkornes scheint ein Theil der Sclerotinsäure in eine andere verwandte Substanz überzugehen, welche 6,6% Stickstoff enthält und welche wir Scleromucin genannt haben. Dieses kann durch warmes Wasser gleichfalls aus Mutterkorn extrahirt werden, es wird aber schon durch weniger Weingeist gefällt. Noch feucht vertheilt es sich in Wasser zu schleimiger Flüssigkeit, einmal getrocknet, wird es von kaltem Wasser nicht, von warmem nicht leicht aufgenommen. In den übrigen Eigenschaften, auch in der Wirkung, stimmen Scleromucin und Sclerotinsäure mit einander überein.

Stärkemehl, Lichenin, Holzgummi etc.

§ 243. Dass das Stärkemehl nichts Homogenes darstellt, ist bekannt. Trotzdem ist es Usus und praktisch auch vollkommen gerechtfertigt, dass wir nach den in §§ 113—115 angegebenen Methoden die Gesammtmenge der dasselbe ausmachenden Kohlehydrate bestimmen. In der Regel unterschied man früher im Wesentlichen drei Arten von Bestandtheilen des Stärkemehles, deren einer bei längerem Zerreiben desselben mit Glaspulver und kaltem Wasser von letzterem zu jodbläuender Solution aufgenommen wurde — lösliche Stärke, Amidulin und ϵ Amylon (Bechamp) —, deren zweiter — Granulose (Amylin, Amylogen, α Amylon Bechamp) — den Hauptbestandtheil aller Stärkemehlarten ausmacht und sich durch Unlöslichkeit in kaltem Wasser, Löslichkeit in Speichel und nicht zu concentrirter kalter Mineralsäure, in 1—2-procentiger Natronlauge, conc. Jodkaliumlösung und gleichfalls durch die Fähigkeit Jod zu bläuen auszeichnet, während der dritte — Cellulose — in Form von Membranen vorkommt, welche die Gestalt der Stärkekörner bedingen, durch Jod zunächst nur gelb, erst nach dem Kochen mit Wasser violett gefärbt werden und sich auch durch Einwirkung von Chlorzink in Jod blaufärbende Substanz umsetzen.

¹⁾ 0,03—0,04 g bewirken bei Fröschen Anschwellung der Haut, fast vollständige Lähmung, welche mit den hinteren Extremitäten beginnt. Das Thier reagirt nicht auf Reize, zeigt überhaupt kein anderes Lebenszeichen, als nur seltene und schwache Contractions des Herzens. Tritt nach 5—7 Tagen allmählig eine scheinbare Besserung ein, so ist diese nicht immer von Bestand, sondern das Thier erliegt mitunter noch einem Rückfall.

Vor einigen Jahren hat nun Nägeli¹⁾ die Ansicht entwickelt, dass es zwei verschiedene Modificationen des Amylons gebe, deren eine, die jodbläuernde, er die blaue, deren zweite, Jod gelbfärbende, er die gelbe nennt. Beide sollen durch Uebergänge mit einander verbunden sein, welche sich mit Jod resp. violett, roth, rothgelb, färben und deren Verschiedenheiten möglicherweise auf ungleiche Dichtigkeitsverhältnisse zurückzuführen sind, die dementsprechend gegen lösende und chemisch verändernde Agentien ungleiche Resistenz zeigen. Die blaue Modification als die leichtest angreifbare dürfte demnach als die wenigst dichte aufzufassen sein. Es folgt die violette, dann die rothe und so weiter bis zur gelben, deren dichteste Formen die grösste Aehnlichkeit mit dem Zellstoff besitzen. Beim Kochen von Stärkemehl mit Wasser geht die blaue Modification in Lösung und durch ihre Vermittelung wird auch die gelbe von der Flüssigkeit aufgenommen. Wird erstere durch Fäulniss etc. zerstört, so scheidet sich die gelbe wieder aus. Aus der durch längeres Kochen mit Wasser hergestellten Solution letzterer (siehe oben) gewinnt man beim Eindampfen Krystalle, welche sich mit Jod höchstens gelb färben — Amylodextrin.

In den verschiedenen Stärkemehlsorten kommen die eben erwähnten Körper in ungleicher Menge vor und es kann dies vielleicht zur Charakteristik derselben verwerthet werden. Es könnte durch vergleichende Versuche z. B. festgestellt werden, wie lange eine Säure von bestimmter Concentration einzuwirken habe, bis die Blaufärbung oder Rothfärbung mit Jod aufhört.

Um die gelbe Modification, die frühere Cellulose, γ Amylon (Bechamp), zu isoliren, habe ich²⁾ Digestion mit 40 Th. gesättigter Chlornatriumlösung, welche mit 1% Chlorwasserstoff versetzt ist, bei höchstens 60° und späteres Auswaschen mit Wasser und verdünntem Alkohol empfohlen. Ich habe auf diesem Wege aus Arrow-Root 3,4%, Weizenstärke 2,3%, Kartoffelstärke 5,7% erhalten.

§ 244. In manchen Pflanzentheilen bemerkt man, falls Schnitte derselben mit Jodwasser betupft werden, eine Blaufärbung der Zellwände, ähnlich wie sie beim Stärkemehl vorkommt. Diese Reaction hat wohl zu der Hypothese Anlass gegeben, dass auch die Cellulose in einer jodlösenden Modification vorkommen könne.

Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Anschauung bisher nicht überzeugen können, bin vielmehr der Ueberzeugung, dass in solchen Fällen in der betr. Zellwand neben Cellulose, welche als

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. B. 173 p. 218 (1874). Siehe auch Musculus in den Annal. de Chim. et de Phys. T. 2 p. 385 (1874), Musculus u. Gruber im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 28 p. 308 (1878), Bondonneau Repert. de Pharm. T. 3 p. 231 (1875) u. Journ. de Pharm. et de Chim. T. 23 p. 34 (1875), Bechamp ib. p. 141.

²⁾ Landw. Zeitschr. Jg. 1862 Mai—Septbr., Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1 p. 410 u. p. 437.

solche sich durch Resistenz gegen ein Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure erkennen lässt, andere Kohlehydrate (Amyloid) vorliegen, wahrscheinlich z. Th. von der Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11}$, die ja auch der Arabinsäure, dem Pararabin etc. zukommt. Zu untersuchen wäre wohl, ob es sich hier nicht z. Th. um Hydrocellulosen handelt, wie sie unter Einfluss von conc. Schwefelsäure, Chlorzink etc. aus Zellstoff hervorgehen können. Durch genügend lange Behandlung der Zellmasse mit obigem oxydirenden Gemisch etc. nach § 119 gehen wohl immer die blaufärbenden Substanzen verloren, die sich übrigens z. Th. auch schon beim Kochen mit Wasser lösen. Auf letzterem Wege lässt sich z. B. eine derselben aus einigen Flechten (*Cetraria* etc.), die in ihren Asken und in einem Theile ihrer vegetativen Zellen sie führen, in Gemeinschaft mit Lichenin extrahiren und in diesem Falle hat sie zu der irrigen Ansicht geführt, dass das Lichenin sich mit Jod blau färbe¹⁾.

Durch die Untersuchungen Berg's hat sich beweisen lassen, dass, wenn man die Abkochungen der betreffenden Flechte durch Abkühlen zum Gelatiniren bringt und die zerkleinerte Gallerte mehrfach mit dest. Wasser auszieht, dann alle jodbläuende Substanz in Lösung geht. Durch Alkohol lässt sie sich — allerdings nicht ganz rein und nie frei von Aschensubstanz — aus diesen Auszügen fällen. Nach dem Trocknen bildet sie eine in kaltem Wasser grösstentheils unlösliche Masse, welche durch längeres Kochen mit Wasser nicht, wohl aber bei 2 stündiger Einwirkung verdünnter Salzsäure (2 CC. der Säure von 1,12 auf 50 CC. Wasser) bei Siedetemperatur saccharificirt wird. Die entstehende Glycose ist rechtsdrehend; da die Umwandlung ziemlich glatt vor sich geht, so lässt sich mit ihrer Hülfe die Menge der jodbläuenden Substanz, der man den Namen Flechtenstärke vorläufig geben kann, ermitteln. Letztere löst sich in Ammoniakflüssigkeit von 0,96 % ziemlich leicht und wird durch Alkohol aus dieser Solution wieder gefällt; in verdünnten Alkalilösungen scheint sie schwerlöslich zu sein, durch Diastase und Speichel wird sie nicht saccharificirt.

§ 245. Das Lichenin ist durch seine gallertbildende Eigenschaft charakterisirt, die es bei einer Verdünnung 1:60 noch deutlich zeigt. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, wird es von siedendem Wasser, Schweizer's Reagens, concentrirter Kalilauge (20—30 % Alkali) leicht gelöst. Aus letzterer Lösung wird es durch Alkohol in Form einer Kaliverbindung (bis zu 10 % Alkali) gefällt. In conc. Salzsäure löst es sich ebenfalls, wird

¹⁾ Vergl. Berg „Zur Kenntniss des in *Cetraria islandica* vorkommenden Lichenins und jodbläuenden Stoffes“ Diss. Dorpat 1872. Die Zusammensetzung der Flechtenstärke scheint übrigens nach den Versuchen Berg's besser auf die Formel $C^6H^{10}O^5$ wie auf $C^{12}H^{22}O^{11}$ zu passen; ebenso diejenige des Lichenins.

dabei aber theilweise zersetzt, von verdünnter Salzsäure wird es noch leichter wie Flechtenstärke saccharificirt und in rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker umgewandelt, so dass auch das Lichenin auf diesem Wege zur quantitativen Bestimmung gelangen kann. Ammoniakflüssigkeit löst schwer, alkoholische Kalilauge (§ 115) verändert beim Erwärmen im Autoclaven wenig. Auch das Lichenin wird durch Diastase und Speichel wenig verändert.

In den meisten Eigenschaften stimmt mit dem Lichenin die Gelose überein, d. h. der gallertbildende Bestandtheil mancher Algen¹⁾. Diese wird durch Schweizer's Reagens nicht gelöst, schwerer durch Säuren saccharificirt und giebt dabei Arabinose (Lactose), welche nicht gährungsfähig ist. Ein in verdünnter Salzsäure lösliches Kohlehydrat²⁾, welches diese gallertbildende Substanz der Algen häufig zu begleiten scheint, unterscheidet sich vom Pararabin (§ 112) durch seine Neigung, mit Säuren Glycose zu bilden.

§ 246. Behandelt man die mit Wasser, Weingeist, sehr verdünnter Natronlauge erschöpften Rückstände von Pflanzentheilen — Thomson³⁾ hat zunächst verholzte angewandt — mit Natronlauge von 1,1 spec. Gew., so geht eine Substanz in Lösung, deren Zusammensetzung Thomson zu $C^6H^{10}O^5$ ermittelte und welche er Holzgummi nannte. Aus der Natronlösung wird sie (aschenhaltig) durch Säure, am besten unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Alkohol gefällt. Getrocknet und dann mit kaltem Wasser in Berührung gebracht, löst sie sich nicht, wohl aber dann beim Kochen mit Wasser. In Natronlösung ist die Substanz linksdrehend, durch bas. Bleiacetat wird sie gefällt, durch Kochen mit verdünnter Säure in Glycose umgewandelt, durch Jod nicht gebläut. Von dem Lichenin unterscheidet sich das Holzgummi dadurch, dass ihm die Fähigkeit zu gelatiniren fehlt, von der Metarabinsäure dadurch, dass es (nach dem Trocknen) durch die 1 promille-Natronlösung nicht in Solution gebracht wird.

Aus einem parenchymatischen Gewebe (Aepfeln) hat Pfeil⁴⁾ in analoger Weise eine dem Holzgummi ähnliche Masse isolirt, deren Analyse aber besser auf die Formel einer Hydrocellulose = $C^{12}H^{22}O^{11}$ passt, aus Moosen isolirte Treffner und aus Algen Greenish einen dem Holzgummi entsprechenden Körper.

Zellstoffe, Lignin und verwandte Körper.

§ 247. Fremy und Terreil¹⁾ nahmen an, dass das Holzgewebe im Wesentlichen aus 3 verschiedenen Substanzen bestehe, welche

¹⁾ Vergl. Morin u. Porumbaru in Compt. rend. T. 90 p. 924 u. p. 1141 (1880).

²⁾ Vergl. Greenish in den Sitz.-Ber. der Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1881 p. 39.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. B. 19 p. 146 (1879).

⁴⁾ a. a. O.

⁵⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 7 p. 241 (1868).

sie als Cellulose, incrustirende Substanz und Cuticularsubstanz bezeichnen. Erstere allein soll der Einwirkung des Chlorwassers widerstehen und in der in § 116 beschriebenen Weise isolirt werden. Dass dabei immer noch einige Procent einer wahrscheinlich dem Zellstoff isomeren Substanz (Mittellamelle?) bleiben, welche erst durch Salpetersäure und Kaliumchlorat zerstört wird, übersahen die beiden Autoren.

Die Cuticularsubstanz soll allein einer Mischung von 1 Aeq. Schwefelsäure mit 4 Aeq. Wasser widerstehen und durch Einwirkung dieser, sowie durch späteres Auswaschen mit reinem und schwach alkalischem Wasser isolirt werden.

Die incrustirenden Substanzen berechnen die Verfasser aus der Differenz nach Ausführung der beiden oben erwähnten Bestimmungen.

In einer neueren Abhandlung bemerken die Verfasser, dass sie im Zellgewebe nach Erschöpfung mit neutralen Lösungsmitteln folgende wesentliche Substanzen erwarten:

Cellulose, löslich in Schweitzer'schem Reagens.

Paracellulose, löslich in demselben aber erst nach Einwirkung von Säuren.

Metacellulose (Fungin) unlöslich in dem bezeichneten Reagens.

Alle diese 3 Celluloseformen sollen in Schwefelsäurebihydrat löslich sein. (Vergl. auch § 248).

Vasculose, unlöslich in Schwefelsäurebihydrat und im Schweitzer'schen Reagens; in Alkalilaugen nur bei Anwendung erhöhten Druckes löslich. Zerstörbar durch Behandlung mit Chlorwasser und folgendes Auswaschen mit verdünnten Alkalilaugen.

Cutose, unlöslich in Schwefelsäurebihydrat und Schweitzer's Reagens, aber löslich in Alkalilaugen bei gewöhnlichem Druck.

Pectose, durch verdünnte Säuren in lösliches Pectin umwandelbar¹⁾.

Ich will hierzu bemerken, dass die zuletzt als Vasculose, früher als incrustirend benannte Substanz im Wesentlichen mit derjenigen übereinstimmen wird, welche ich in § 116 als Lignin bezeichnet habe. Leider kann dieselbe vom Zellstoff nicht getrennt werden, ohne dass sie eine Zersetzung erfährt und es ist deshalb nicht möglich den directen Beweis dafür beizubringen, dass sie nicht noch ein Gemenge verschiedener chemischer Individuen repräsentirt. Dass bei einzelnen Pflanzenanalysen unter den obwaltenden Verhältnissen der Zellstoff nur noch von einem einheitlichen Körper „Lignin“ begleitet ist, halte ich trotzdem für wahrscheinlich. Bei Versuchen, welche Stackmann²⁾ unternommen und bei welchen er

¹⁾ Compt. rend. T. 83 p. 1136 — 1878.

²⁾ „Studien über die Zusammensetzung des Holzes“ Diss. Dorpat 1878.

ligninreiche Pflanzentheile, nachdem sie durch die im Text erwähnten indifferenten Lösungsmittel, auch mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Säure behandelt waren, prüfte, wurde vor und nach der Chloreinwirkung die Zusammensetzung, aus der Differenz aber die ohngefähre Zusammensetzung des Lignins ermittelt. Es fand sich bei mehreren Hölzern verschiedener Abstammung die für Lignin berechnete Zusammensetzung ziemlich gleich. Nachdem schon früher Fr. Schulze¹⁾ für das Lignin die procentische Zusammensetzung $C = 55,5$; $H = 5,8$ und $O = 38,6$ berechnet, erhielt Stackmann für das Lignin der Dicotylen Zahlen, welche zwischen $53,1\%$ und $59,6\%$ C, $4,4\%$ und $6,3\%$ H, $34,1\%$ und $38,9\%$ O fallen. Die Mehrzahl seiner Zahlen (Eichen, Erlen, amerikanisches Nussholz, Pappel) stimmen recht gut mit den Schulze'schen überein, nur das deutsche Nuss- und das Mahagoniholz weichen mehr von denselben ab, wahrscheinlich weil hier noch mehrere fremde Beimengungen vorhanden waren. Eine Beimengung wird in allen von Schulze und Stackmann untersuchten Dycotylen-Hölzern in namhafter Menge gewesen sein, das ist das Holzgummi, auf welches man erst nach Beendigung von Stackmanns Arbeit aufmerksam wurde. Würde dieses abgerechnet (§ 246), so würde der Kohlenstoffgehalt des Lignins noch bedeutend höher ausfallen. Bedeutende Unterschiede zeigte die Rechnung Stackmann's für die Coniferenhölzer (Tanne und Föhre); die Differenz zwischen den betreffenden Elementaranalysen führte hier zu $65,6-67,8\%$ C des ligninartigen Stoffes, wahrscheinlich weil den Coniferenhölzern das Holzgummi fehlt. Dementsprechend zeigten in Bezug auf die Mengen, in denen die durch Chlorwasser zerstörbare Substanz vorlag, die Coniferen Differenzen von den Dicotylen. Bei ersteren nahm die Chlorwasserbehandlung zwischen $16,1\%$ und $17,7\%$ der Holzmasse fort, bei letzteren in der Regel zwischen $20,6\%$ und $23,1\%$; nur beim Mahagoniholze $27,5\%$.

Aehnliche Erfahrungen hat dann Koroll²⁾ mit sclerenchymatischem Zellgewebe gemacht (Haselnuss, Wallnuss). Er berechnet die Zusammensetzung der „incrustirenden Substanz“ zu $51,5-54,2\%$ C; $4,8-5,5\%$ H und $40,1-44,7\%$ O und findet die Menge derselben zwischen $14,3\%$ und $15,7\%$ der Gesamtsubstanz. Für Bastzellen (Linde, Ulme) ergab sich ihm die Zusammensetzung der „incrustirenden Substanz“ zu $53,6-54,9\%$ C; $4,9-6,0\%$ H; $40,1-40,4\%$ O und die Menge wieder zu $14,5-15,8\%$.

Dagegen hatte dann in der an Cuticularsubstanz reichen äusseren Birkenrinde die durch Chlorwasser beseitigte Substanz

¹⁾ „Beitr. z. Kenntniss d. Lignins“ Rostock 1856.

²⁾ Quant. chem. Unters. über d. Zusammensetz. des Kork-, Bast-, Sclerenchym- und Markgewebes Diss. Dorpat 1880.

(11 %) eine ganz andere Zusammensetzung = 72,7 % C; 7,8 % H und 19,4 % O. (Vergl. § 250.)

Aus dem grösstentheils parenchymatischen Gewebe der Rübe und Cichorienwurzel, desgl. im Hollundermark wurde durch Chlorwasser so gut wie nichts fortgenommen und auch für die Substanz der Aepfel kam Pfeil zu ähnlichem Resultat¹⁾.

Mit den eben erwähnten Cuticularsubstanzen fällt nun wohl theilweise diejenige zusammen, welche man früher Suberin genannt hat, wobei allerdings nicht unerwähnt bleiben darf, dass wenigstens die älteren Autoren mit diesem Namen ein Gemenge bezeichneten, in welchem Fett- und Wachssubstanzen, Gerbsäuren etc. vorhanden waren²⁾. Leider ist von Siewert bisher nur eine genaue Untersuchung der begleitenden Stoffe, nicht des Suberins selbst veröffentlicht worden und es sind über dasselbe unsere Kenntnisse noch sehr lückenhaft. Ich kann von ihm nur angeben, dass es in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, dass es zwar leichter als Lignin von einzelnen oxydirenden Agentien angegriffen wird, durch Chlorwasser aber wohl nicht so leicht vollständig fortgeschafft werden kann. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. wirkt äusserst heftig ein und solche von 1,4 kann eine Entzündung veranlassen. Gegen Chromsäure ist Suberin aber weit resistenter als Lignin. Ob das Suberin wirklich die Cerin- und Korksäure liefert, welche man aus den Zersetzungsproducten des Korkes isolirt hat, ist wohl noch weiter zu untersuchen.

Wenn Siewert die Menge des Suberins in der Substanz des Korkes zu 90 % annimmt, so halte ich dies für zu hoch. Ich bin der Ueberzeugung, dass der von ihm als Suberin besprochene Rückstand noch grössere Mengen wahren Zellstoffs enthalten musste. (In den äusseren Theilen der Birkenrinde fand Koroll ca. 50 % Cellulose.)

Ich halte es für möglich, dass die erhärtende Substanz mancher holzigen Pilze mit dem Suberin identisch ist³⁾.

Ueber das mikrochemische Verhalten des Cutins, Lignins etc. siehe auch Vogl⁴⁾ und Poulsen⁵⁾. (Siehe auch § 249.)

Bei der merkwürdigen Constanz, welche bei vielen Hölzern zwischen der Menge des Zellstoffs und des Lignins etc. herrscht, kann man wohl fragen, ob hier diese beiden Substanzen neben einander oder mit einander verbunden vorkommen. In der That

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Vergl. Siewert in der Zeitschr. f. d. ges. Naturw. B. 30 p. 129 u. Journ. f. prakt. Chem. B. 104 p. 118 (1868). Siehe weiter Höhnel in den Sitz.-Ber. d. phys. math. K. d. Akad. d. W. in Wien Jg. 1877 Bot. Ztg. p. 783.

³⁾ Vergl. meine Chemischen Unters. eines an *Betula alba* vorkommenden Pilzes⁴⁾. Diss. Petersb. 1864.

⁴⁾ Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1867 p. 16, p. 34 u. p. 60.

⁵⁾ „Botanisk Mikrokemi“ Kobenhavn 1880.

ist ja mehrfach der Versuch gemacht worden, die Zellwandssubstanz verholzter Zellen als eine besondere chemische Verbindung (Glycolignose, Glycodrupose Erdmann's) zu deuten. Von dieser nimmt Erdmann an, dass sie unter Einfluss von Salzsäure zu Glycose und Lignose oder Drupose zerfalle, während sie durch Salpetersäure unter Abspaltung von Cellulose und tiefer gehender Zersetzung des Lignose- oder Druposecomplexes zerlegt werde. Bente ¹⁾, der an der Existenz der Glycodrupose zweifelt, zeigt, dass Holzzellen (Lignin?) beim Schmelzen mit Kalihydrat Brenzcatechin liefern.

§ 248. Der aus verschiedenen Pflanzen nach der angegebenen Methode abgeschiedene Zellstoff scheint nicht immer genau der Zusammensetzung $C^6 H^{10} O^5$ zu entsprechen. Aus den meisten Coniferenholzern erhielt Stackmann ihn in einer Zusammensetzung, welche auf die Formel $5 (C^6 H^{10} O^5) + H^2 O$ passen würde. In gleicher Zusammensetzung erhielt ihn Koroll aus einigen sclerenchymatischen und Bastgeweben. Aus parenchymatischen Geweben dargestellt, entsprach er bei den Untersuchungen Koroll's ungefähr der Formel $5 (C^6 H^{10} O^5) + 2 H^2 O$, während die meisten Dicotylenholzern ihn bei den Untersuchungen Stackmann's von der Zusammensetzung $5 (C^6 H^{10} O^5) + 3 H^2 O$ ergaben. Bei diesen Versuchen ging der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure diejenige mit Chlorwasser, ferner eine Extraction mit Wasser, Alkohol, schwacher Natronlauge, einprocentiger Salzsäure und einer Mischung von 1 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser voraus. Es ist möglich, dass unter Einfluss der Schwefelsäuremischung, die ich nicht weiter zu verwenden rathe, eine Hydratisation des Zellstoffs vor sich ging und dass dies die Differenz in der Zusammensetzung bedingte. Da aber auch in Fällen, wo diese Behandlung unterblieb, solche Differenzen von der Formel $C^6 H^{10} O^5$ wahrgenommen wurden, (vergl. z. B. die Dissertation Pfeil's), so bin ich doch zunächst noch geneigt, eine Abweichung mancher Zellstoffformen von letzterer Formel zu erwarten.

Pilzcellulose (vergl. § 249) zeigt häufig recht genau eine Zusammensetzung = $C^6 H^{10} O^5$.

§ 249. Theilweise den eben erwähnten Zusammensetzungs-differenzen, theilweise aber auch wohl Unterschieden in der Dichtigkeit ist es zuzuschreiben, dass man aus verschiedenen Pflanzen den Zellstoff nicht immer mit gleichen Eigenschaften abschied. Während z. B. der Zellstoff der meisten Phanerogamen

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 138 p. 1 (1866) u. Jahresber. f. Pharm. Jg. 1867 p. 9. Vergl. auch Bente in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 8 p. 476 (1875) u. Journ. f. Landwirthsch. Jg. 1876 p. 166. Vergl. auch Bevan u. Cross über Chemie der Bastfasern in den Chem. News T. 42 p. 77 u. p. 91 (1880).

sich in Schweitzer's Reagens¹⁾ auflöst und sich aus solcher Lösung wieder durch verdünnte Säure amorph fällen lässt, wird derjenige mancher Pilze etc. nicht oder nur äusserst schwierig und unvollständig von dem Reagens aufgenommen. Während weiter conc. Schwefelsäure und syrupöse Chlorzinklösung den Zellstoff in eine Substanz umwandelt, welche durch Jod blaugefärbt wird²⁾, beobachtet man auch hier wieder in einzelnen Fällen Zellstoffformen, bei denen diese Versuche nicht gelingen³⁾. Es lässt sich demnach das Schulze'sche Cellulosereagens, welches im Uebrigen für die mikrochemische Analyse nicht unwichtig ist, hier nicht zum Färben verwerthen. Auch die Umwandlung der verschiedenen Formen des Zellstoffs in Glycose unter Einfluss verdünnter Säure erfolgt mit ungleicher Schnelligkeit, und hier bemerkte Masing, dass Pilzcellulose schneller als die der Leinenfaser saccharificirt wurde⁴⁾.

§ 250. Aus dem, was über die Isolirung des Zellstoffs gesagt wurde, geht schon hervor, dass er nicht als völlig identisch mit dem, was Physiologen und Agriculturchemiker Rohfaser nennen, sein kann. Diese wird in der Regel derart bestimmt, dass man mit Wasser, welchem 1 % Schwefelsäure zugesetzt wurde, eine halbe Stunde auskocht, darauf ebenso mit 1 procentiger Kalilauge behandelt, endlich mit reinem Wasser, mit Alkohol und Aether erschöpft und das in allen diesen Flüssigkeiten Unlösliche trocknet und wägt. In dieser Rohfaser werden wir u. A. voraussichtlich noch einen Rest des Holzgummis, Lignins und Suberins, auch einen Theil der in §§ 117 und 244 erwähnten Hydrocellulosen annehmen dürfen.

Einen Apparat, welcher zweckmässig bei der Untersuchung der Rohfaser in Anwendung kommen kann, hat Holdeffleiss⁵⁾ beschrieben.

¹⁾ Ich bereite dasselbe, indem ich Kupferoxydhydrat aus verd. Kupfervitriollösung durch Natronlauge fälle, schnell abfiltrire und abpresse, dann sogleich im Mörser mit der erforderlichen Menge 20 procentiger Ammoniakflüssigkeit aufnehme.

²⁾ Ein gutes Schulze'sches Cellulosereagens erhält man durch Lösen von 25 Th. trocknen Chlorzinks und 8 Th. Jodkaliums in 8½ Th. Wasser u. Zusatz von soviel Jod wie bei kurzem Erwärmen sich lösen kann.

³⁾ Ueber Pilzcellulose siehe Masing in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 9 p. 385 (1870). Richter hat neuerdings versucht — Ch. Centrbl. Jg. 1881 p. 483 — die Existenz eines besonderen Pilzzellstoffs zu läugnen, da letzterer nach längerer Einwirkung von Laugen die Eigenschaften der gewöhnlichen Cellulose erlange. Sollte dabei aber nicht gerade eine chemische Veränderung erfolgen?

⁴⁾ Ueber Zellstoff siehe Payen in den Annal. d. scienc. nat. T. 11 p. 21, T. 14 p. 88, Fromberg in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 52 p. 113, Heldt u. Rochleder ib. B. 48 p. 8, Schlossberger u. Döpping ib. B. 52 p. 106, Schlossberger ib. B. 107 p. 24 (1858), Peligot in den Compt. rend. T. 63 p. 209 (1861), Knop u. Schmiedemann Journ. f. prakt. Chem. B. 39 p. 363 u. B. 40 p. 389, Henneberg in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 146 p. 130 (1869), König in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 13 p. 242 (1874).

⁵⁾ Vergl. Holdeffleiss in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 16 p. 498 (1877) u. Landwirthsch. Jahrb. Suppl. 6 p. 101.