

Zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole rathen V. Meyer und Locher in Jodür umzuwandeln, dieses mit doppeltem Gewicht Silbernitrit und etwas Sand zu mengen, zu destilliren, das Destillat mit starker Kalilauge und Kaliumnitrit zu schütteln und dann mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern. War ein primärer Alkohol vorhanden, so wird die Mischung roth, bei einem secundären blau (beim Schütteln mit Chloroform nimmt dieses das blaue Product auf). Tertiäre Alkohole geben ungefärbte Zersetzungsproducte. In der secundären Reihe gelingt die Reaction bis zum Amylalkohol, in der primären bis zum Octylalkohol (Gutknecht).

Für die Untersuchung der aus Estern abgeschiedenen Säuren, welche sich aus dem Alkali- oder Barytsalze wieder durch Schwefel- oder Phosphorsäure isoliren lassen, können die in §§ 25, 34 und 130 angegebenen Gesichtspunkte Verwendung finden.

III.

Untersuchung der in Aether löslichen Substanzen, Harze und verwandter Stoffe.

§ 36. Nachdem man die in Petroläther übergehenden Antheile der Pflanze soweit möglich untersucht hat, wird der Rückstand (conf. § 9), welcher bei Einwirkung und längerem Nachwaschen mit ersterer Flüssigkeit nicht in Lösung gegangen ist, vom Filter genommen und das Filter aufbewahrt. Der Rückstand wird bei Zimmertemperatur getrocknet und darauf 7—8 Tage mit reinem Aether macerirt. Ich rathe dasselbe Gefäß, welches schon bei der Extraction mit Petroläther benutzt worden ist, wieder anzuwenden. Hat man dasselbe nur gut ausgewaschen und wieder getrocknet, so braucht man nicht so ängstlich darauf Bedacht zu nehmen, dass aller Rückstand auf das Filter kam. Auf für die in § 47 zu besprechenden Alkoholextractionen sollte man womöglich dasselbe Gefäß und bei den folgenden Filtrationen das Filter, durch welches schon der Petroläther und Aetherauszug ging, verwenden. Den zu diesem Zwecke nöthigen Aether lasse ich mehrere Wochen über krümligem Chlorcalcium stehen und rectificire ihn so, dass von dem Chlorcalcium nichts in das Destillationsgefäß kommt. Um constante Resultate bei der Analyse zu erhalten, ist es wichtig, dass man den Aether möglichst frei von Wasser und Alkohol anwendet. Gewöhnlicher käuflicher Aether würde z. B. aus manchen Gerbsäure haltenden Pflanzentheilen einen Theil letzterer — bald mehr, bald weniger — in Solution bringen, in obiger Weise rectificirter Aether thut das meistens nicht. Da es nicht gut möglich ist, durch käuflichen Aether alle Gerbsäure aus einem Pflanzentheile fortzunehmen, so verzichte ich lieber ganz

darauf, durch Aether erstere zu lösen, und lasse die Gerbsäure erst später durch Alkohol aufnehmen, der mir sie meistens vollständig liefert. Um diesen Zweck zu erreichen, vermeide ich auch die Anwendung höherer Temperatur bei der Aetherextraction, wie ich überhaupt der Ansicht bin, dass man bei diesem Gang der Pflanzenanalysen in den meisten Fällen besser thut, die Lösungsmittel bei Zimmertemperatur wirken zu lassen, sich vorbehaltend, bei einzelnen Specialbestimmungen besondere Portionen des Objectes in der Wärme zu extrahiren.

Auch hier wird es, nachdem der Aether ca. 8 Tage eingewirkt hat, sich zunächst um eine summarische Bestimmung der in ihm löslichen Substanzen handeln, die man auch hier wieder entweder derart ausführt, dass man einen aliquoten Theil des Auszuges in parallelwandigen Glasschalen verdunstet, oder dass man den ganzen Aetherauszug nebst Waschäther dazu verwendet. Ich bringe in der Regel auch hier ein bestimmtes Quantum — etwa auf je 1 g des Pflanzentheiles 5—10 CC. — Aether in Anwendung, ersetze nach dem Maceriren in gut geschlossener Flasche, falls etwas an Aether verloren ging, den Verlust und nehme, nachdem ich gut durchgeschüttelt habe, eine bestimmte Anzahl von CC. der klar abgestandenen oder filtrirten (conf. § 9) Flüssigkeit zur Verdunstung. Der hier bleibende Rückstand muss bei 100—110° bis zu constantem Gewicht getrocknet und dann gewogen werden. Man achte bei diesem Rückstande namentlich darauf, ob nicht noch etwas Fett, welches der Extraction durch Petroläther entgangen ist, beigemischt ist und suche, im Falle dem so wäre, dieses durch Abspülen mit Petroläther zu beseitigen, resp. seine Menge, welche dem in § 9 ermittelten Werthe zuzurechnen und vom Gewichte des Aetherextractes abzuziehen ist, zu ermitteln. Uebrigens ist auch daran zu denken, dass nicht durchaus alle Fette in Petroläther löslich sein müssen. Vom Ricinusöl wissen wir z. B., dass es nur in gewissen Verhältnissen, aber nicht in allen, vom Petroläther aufgenommen wird ¹⁾).

Später filtrire ich den Rest des Aetherauszuges vom Pulverrückstande ab, wasche vollständig mit Aether nach und lasse sich Auszug und Waschäther bei Zimmertemperatur verflüchtigen, während der Pulverrückstand so schnell wie möglich bei gleicher Temperatur von anhängendem Aether befreit wird.

§ 37. Auch hier kann man den Aetherauszug, bevor er verdunstet wird, nach Anleitung von §§ 20 und 132 ff. auf Chlorophyll untersuchen, von welchem ich schon angegeben habe, dass es bei weitem leichter und vollständiger durch Aether wie durch Petroläther aufgenommen wird.

§ 38. Den Theil des Rückstandes der Aetherextraction, welcher

¹⁾ Jahresber. f. Pharm. 1876, p. 369.

bei Zimmertemperatur verdunstet ist, kann man, wenn möglich, pulvern oder durch Zerreiben mit ausgewaschenem Sand oder reinem Kieselguhr in möglichst feine Vertheilung bringen. Er wird sodann zunächst mit kaltem Wasser behandelt und es wird in dem so herzustellenden Extracte auf etwa vorhandene wasserlösliche Substanzen wie Hämatoxylin, Gallussäure, Catechin, Brenzcatechin, Salicylsäure, Benzoëssäure, Salicin, andere Glycoside, Alkaloide (die übrigens in der Regel besser mit etwas essig- oder schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst werden) untersucht. Ein bestimmter Theil des Wasserausuges kann verdunstet und sein Rückstand gewogen werden. Ueber die Erkennung des Hämatoxylin und verwandter Stoffe siehe § 150, über Gallussäure etc. § 151, über Salicyl- und Benzoëssäure siehe §§ 26 und 34, über Glycoside §§ 54 ff. und 165 ff. über Alkaloide namentlich §§ 63 ff. und 171 ff.

§ 39. Den in Wasser unlöslichen Antheil trocknet man wieder, um ihn dann in ähnlicher Weise mit abs. Alkohol zu extrahiren. Bei harzreichen Pflanzen wird man nicht selten einen Theil der Harzbestandtheile etc. auch in Alkohol sich lösen sehen, während nicht selten ein anderer Theil in diesem unlöslich ist. Es wird demnach zunächst auch die Menge der sowohl in Alkohol wie in Aether löslichen Substanzen zu ermitteln sein, indem man diesen letzterwähnten Alkoholauszug gleichfalls verdunstet und seinen Rückstand wägt.

Wir haben dann ermittelt a. die Summe der in Aether löslichen Subst., b. eventuell die Reste vorhandenen Fettes, c. die Menge der zugleich in Aether und Wasser löslichen und d. diejenige der in Wasser unlöslichen, in Aether und zugleich in Alkohol löslichen Bestandtheile, e. die Menge der in Wasser und Alkohol unlöslichen Antheile des Aetherextractes.

§ 40. Die nächste Aufgabe wird nun sein, sich einen genaueren Einblick in die Natur der in Aether allein, resp. in Aether und zugleich in Alkohol löslichen harzigen Substanzen etc. zu verschaffen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung findet man die Harze theilweise in der Zellwand, gewissermassen diese durchtränkend, theilweise als Ausscheidungen in oder auf den Zellen. Auf die Unlöslichkeit in Wasser, die Löslichkeit in Alkohol oder Aether ist hier besonders zu achten, auch darauf, dass die Harze nach Müller durch alkoholische Alkannatinctur roth, durch Anilin violett, nach Hanstein blau gefärbt werden. Auch ein Theil der in § 146 angegebenen Reactionen der Harze liesse sich wohl bei der mikrochemischen Analyse verwerthen.

Makrochemisch ist zunächst zu untersuchen, ob die Harzsubstanz etwa durch Anwendung anderer Lösungsmittel, wie Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigäther oder siedenden

abs. Alkohol, oder endlich durch Fällung aus conc. Aetherlösung mit Alkohol oder Petroläther resp. einer anderen geeigneten Flüssigkeit noch in verschiedene Bestandtheile zerlegt werden könne. Desgleichen ist, falls eine in Aether lösliche Substanz nicht von vorne herein schon krystallinisch erlangt war, zu versuchen, ob man sie nicht durch langsame Verflüchtigung einer der (eventuell heissbereiteten) Lösungen in den letztbezeichneten Flüssigkeiten krystallisiren, oder in einen krystallinischen und einen amorphen Antheil zerlegen kann.

Tritt eine dieser Eventualitäten ein, so ist, wo möglich, die Krystallform des gewonnenen Bestandtheiles zu bestimmen, auch dabei zu beachten, ob nicht unter dem Mikroskope verschiedene Krystallisationen erkannt werden, welche es wahrscheinlich machen, dass auch hier noch ein Gemenge vorliege¹⁾.

§ 41. Von besonderem Interesse wird es weiter sein, zu erfahren, ob die in Aether lösliche, in Alkohol und Wasser unlösliche Substanz sich in alkoholischer oder wässriger Lösung von Kalihydrat löse, ob man dementsprechend Ursache habe, an die Gegenwart einer Harzsäure (siehe § 145) zu denken, resp. falls man in diesen Flüssigkeiten nicht lösen konnte, ob die Gegenwart eines indifferenten Harzes oder eines schwer zersetzbaren Harzanhydrides anzunehmen sei. Man führt diese und die folgenden Versuche mit einer grösseren Menge der in Aether löslichen Bestandtheile, die man sich zu diesem Zwecke besonders dargestellt hat, aus.

Wäre indifferentes Harz oder ein schwerzersetzbares Harzanhydrid vorhanden, so könnte man, nachdem es durch Umkrystallisiren, eventuell Fällen etc. nach Möglichkeit gereinigt wurde, mit der Substanz eine Elementaranalyse unternehmen, auch feststellen, ob dieselbe durch conc. Schwefelsäure, resp. Schwefelsäure und Zucker, gefärbt wird, ob sie bei Einwirkung ätherischer Bromlösung ein Substitutionsproduct liefert und wie die Zusammensetzung desselben ist. Desgleichen hat man zu prüfen, ob das Harzanhydrid leicht oder schwer durch Salpetersäure gelöst und oxydirt wird, ob nach Einwirkung derselben durch Wasser wieder die unveränderte Substanz, oder ein Nitroproduct gefällt wird, oder ob Oxydationsproducte und welche, ob etwa Pikrinsäure²⁾ Oxalsäure (§§ 81 und 219), Bernsteinsäure (§ 220) entstanden sind.

§ 42. Wichtig ist es ferner, die Producte kennen zu lernen, welche unter Einfluss schmelzenden Kali- oder

¹⁾ Ueber eine derartige Trennung des Harzgemenges aus Lärchenschwamm arbeitete Masing, Pharm. Ztschr. f. Russland. Jg. 9, p. 394 (1870).

²⁾ Bitterschmeckende gelbe zwei und zweigliedrige Krystalle, schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, Haut, sowie Wolle etc. gelbfärbend, in Kalilösung beim Erwärmen mit Cyankalium, Schwefelkalium oder Traubenzucker blutroth werdend.

Natronhydrates gebildet werden¹⁾. Man mengt die möglichst feingepulverte Harzsubstanz, nicht viel mehr als ca. 10 g auf einmal, mit ca. 6—8 Th. des Alkalihydrates und trägt das Gemenge portionsweise in einem nicht zu kleinen zuvor erhitzten Silbertiegel ein, in welchem man solange unter zeitweisem Umrühren mit einem Silberspatel erhitzt, bis die Masse gleichmässig fliesst. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt in Wasser gelöst und die Lösung durch zugesetzte Schwefel- oder Salzsäure etwas übersättigt. Als Zersetzungsproducte sind hier besonders zu berücksichtigen: Fettsäuren, namentlich Butter- und Baldriansäure (vergl. §§ 25, 34 und 139), Pyrogallol, Phloroglucin und Resorcin, Benzoë- (§ 26), Paraoxybenzoë- und Protocatechusäure. Die Mehrzahl dieser Substanzen lässt sich nach dem Ansäuern durch Aether ausschütteln, die flüchtigen Fettsäuren würden auch schon vorher durch Petroläther fortgenommen werden können.

Hat man letzteres bewerkstelligt, so würde Resorcin durch Aetherausschüttelung, eventuell nachfolgender Destillation als eine krystallinische, süsslich schmeckende Substanz erhalten werden, welche mit Eisenchlorid dunkelviolet, mit Chlorkalklösung violett und mit Ammoniak rosenroth wird. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und schmilzt bei 99°. Phloroglucin ist gleichfalls sehr süssschmeckend und theilt die meisten Reactionen des vorigen, färbt sich aber mit Eisenchlorid violettroth und mit Chlorkalksolution nur vorübergehend rothgelb. Es schmilzt bei ca. 220°.

Pyrogallol schmeckt bitter, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 115°, reducirt Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, färbt sich mit letzteren blauschwarz, scheidet aus Silber-, Gold-, Platin- und Quecksilbersalzen Metall ab und giebt mit Alkalien an der Luft rasch rothe, dann braune Lösungen, (mit Kalkwasser vorübergehend violette und purpurrothe).

Protocatechusäure reagirt sauer, löst sich in Wasser schwer, färbt reine Eisenoxydulsalze nicht, reine Eisenoxydsalze dunkelgrün, Gemenge beider violett. Die grüne Eisenchloridmischung wird durch Kali roth, dann durch Salzsäure violett gefärbt; sie reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung Silber, unterscheidet sich aber von den 3 voraufgehenden Substanzen dadurch, dass sie alkalische Lösung von Kupfertartrat nicht reducirt. Durch Bleiacetat wird sie gefällt und der Niederschlag ist in Essigsäure löslich.

Paraoxybenzoësäure schmilzt bei 210°, ist in kaltem Wasser schwerlöslich, giebt mit Eisenchlorid gelben Niederschlag, welcher sich im Ueberschusse desselben leicht löst.

Ueber Orcin und Betaorcin siehe § 158²⁾.

¹⁾ Vergl. Hlasiwetz & Barth in den Annalen der Chem. u. Pharm. B. 130 p. 354 (1864).

²⁾ Ueber die Ferulasäure vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1866 p. 95.

§ 43. Dass es von Nutzen sein kann, mit einem Theile des Harzes auch eine trockene Destillation vorzunehmen, ist bereits in § 27 angegeben. Ausser dem dort erwähnten fluorescirenden, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslichen, bei 240° schmelzenden Umbelliferon wären dabei auch Brenzcatechin (§ 151), welches sich mit Eisenoxyduloxysalzen grün färbt, Pyrogallol etc. zu berücksichtigen.

§ 44. Auch die übrigen Theile des durch Aether isolirten Harzgemenges, d. h. etwa durch Alkohol extrahirte Antheile desselben, können nach Anleitung der §§ 40—43 geprüft werden. Häufiger noch als in den in Alkohol unlöslichen Harzen wird man hier Harzsäuren constatiren. Sollte ein Theil oder alles in Alkohol lösliche Harz auch von wässriger Alkalilauge aufgenommen worden sein, so könnte man zunächst die filtrirte Lösung ohne anzusäuern mit Aether schütteln und untersuchen, ob nicht dieser direct Substanzen aufnimmt. In solcher Weise habe ich z. B. aus dem Pöniasamen des Pöniofluorescin isolirt (§ 147). Man achte weiter auf Chrysophansäure und verwandte Substanzen (§§ 148 und 149) auch Quercitrin und Quercetin (§ 152), überhaupt die in §§ 150—158 besprochenen Körper.

§ 45. Man berücksichtige ferner, dass durch Einwirkung von Alkalihydrat auf gewisse den Harzen nahestehende Anhydride z. B. Santonin Alkalisalze entstehen können, welche auf Zusatz überschüssiger Salz- oder Essigsäure nicht sofort wieder zu unlöslichem Anhydrid, Wasser etc. zerlegt zu werden brauchen. Beim Santonin entsteht nach Sättigung der wässrigen alkalischen Lösung zunächst die in Wasser lösliche Santonsäure. Ist eine gewöhnliche Harzsäure mit ihm gemengt, so kann diese aus der alkalischen Solution durch Salz- oder Essigsäure niedergeschlagen und dann gleich abfiltrirt werden. Das Filtrat giebt erst nach mehrtägigem Stehen oder beim Ausschütteln mit Chloroform das Santonin wieder ab. Ich habe auf diese Erfahrung hin eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Santonins in Vorschlag gebracht, welche in § 154 beschrieben werden soll.

§ 46. Einen Theil des gepulverten Objectes kann man auch direct mit Aether extrahiren und die so in Lösung gebrachte Substanz wägen. In den meisten Fällen wird das Gewicht derselben gleich sein der Summe der nach § 9 durch Petroläther und der nach § 36 durch Aether ausgezogenen Substanzen. Sollten sich Differenzen zu Ungunsten dieser directen Aetherextraction ergeben, so muss der wieder getrocknete Rückstand der zu untersuchenden Substanz auch noch mit Petroläther ausgezogen werden und man wird dann wohl noch auf einen Bestandtheil des Objectes aufmerksam gemacht werden, welcher nicht in die Gruppe der ätherischen oder fetten Oele gehört. Den mit Aether, resp. auch dann noch mit Petroläther erschöpften Rückstand kann man, nachdem er ge-

trocknet worden, mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auskochen und controliren, ob durch diese noch etwa Substanzen, z. B. Kautschouk oder dergl. in Lösung gebracht werden (§ 127).

IV.

Untersuchung der in absolutem Alkohol löslichen Substanzen:

Harze, Gerbsäuren, Bitterstoffe, Alkaloide, Glycosen etc.

§ 47. Der Rückstand des Untersuchungsobjectes, welcher bereits mit Petroläther und Aether erschöpft wurde (conf. § 36), wird wieder vom Filter genommen, bei Zimmertemperatur getrocknet und nun mit soviel absolutem Alkohol übergossen, dass auf je 1 g des ursprünglich benutzten Objectes 10 CC. des Alkohols kommen. Wiederum wird ca. 5—7 Tage hindurch macerirt, dann der etwa verdunstete Alkohol ersetzt, nochmals gut durchgemischt und durch das bei den früheren Filtrationen benutzte Filter gegossen, wobei nach Möglichkeit eine Verdunstung vermieden werden muss. Von dem Filtrate wird eine gemessene Menge, etwa 10 CC, in tarirter Platinschale verdunstet, bei 110° getrocknet, bis constantes Gewicht eingetreten ist, und gewogen. Nach dem Wägen wird der Rückstand verbrannt, um vorhandene Aschensubstanzen von dem Resultate der ersten Wägung in Abzug bringen zu können. Nachdem solchergestalt eine summarische Bestimmung der in Petroläther und Aether unlöslichen, in Alkohol löslichen Bestandtheile des Objectes vorgenommen worden, kann auch hier der Filtrerrückstand durch abs. Alkohol ausgewaschen und der Waschalkohol mit dem Reste des früher erhaltenen Filtrates concentrirt werden, was man zweckmässig in einer Kochflasche durch Destillation bei Luftverdünnung vornimmt. Den letzten Rest der Flüssigkeit bringt man in eine Glasschale und lässt über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur austrocknen.

§ 48. Den so erhaltenen Trockenrückstand behandelt man zunächst mit einer gemessenen Wasserquantität. Um die Menge des Antheiles, welcher sowohl in dieser Flüssigkeit wie in Alkohol löslich ist, zu erfahren, verdunstet man einen gleichfalls genau abgemessenen Theil des Wasserauszeuges und wägt den bei 110° bis zu constantem Gewicht getrockneten Rückstand.

Der Rest des Wasserauszeuges wird zu den in §§ 49, 50 und 70 beschriebenen Versuchen verwendet; was sich in Wasser nicht löst, wird einigemal mit ammoniakhaltigem Wasser (1:50) behandelt so lange, als dieses etwas aufnimmt. Den Ammoniakauszug kann man unter Zusatz von etwas überschüssiger Essigsäure eindampfen, den Rückstand mit wenig Wasser auf ein tarirtes Filter bringen, auswaschen, trocknen und wägen. Die bräunlichen Massen, welche hier erhalten werden, sind in der Regel als Phlobaphene (§ 108,