Salbeiöles von Muir u. Sagiura[1]). Als Untersuchungen äth. Oele, bei welchen auch die begleitenden Fettsäuren berücksichtigt wurden, nenne ich diejenigen des Dillöles von Nietzky[2]) und diejenige des Baldrianöles von Bruylants (s. später), diejenige des Arnicaöles von Sigel[3]). Ester wurden u. A. von Renesse im Oel der Pastinaca sativa gefunden[4]), desgl. von Möslinger in den Früchten des Heracleum spondylium[5]). Aldehydische Bestandtheile berücksichtigt die Arbeit Bruylants über Rainfarnöl[6]).

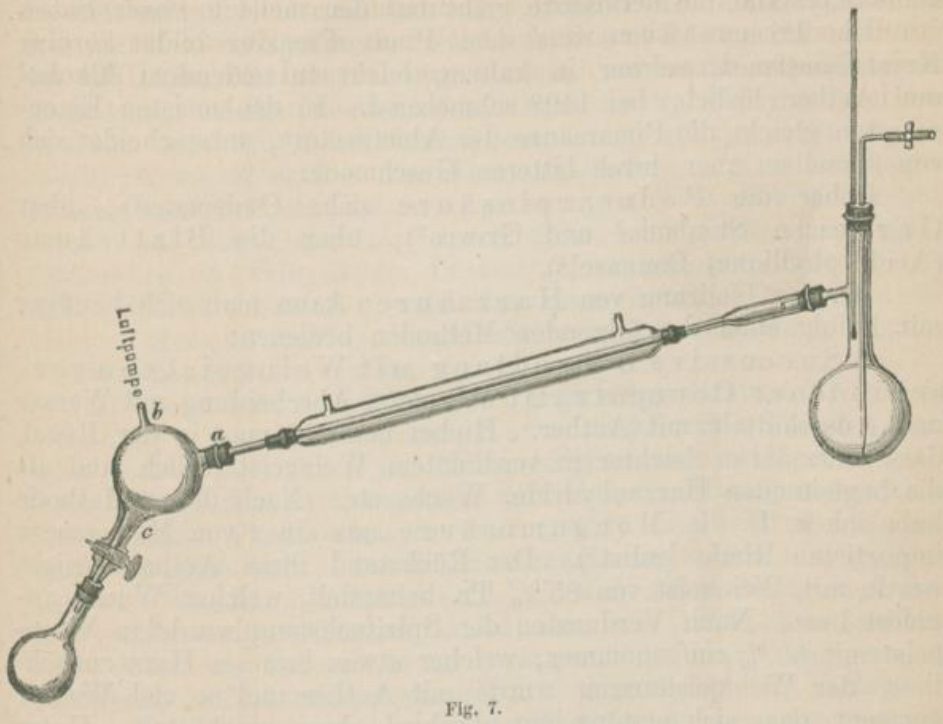


Fig. 7.

Harze, Antrachinonabkömmlinge, Bitterstoffe etc.

§ 145. Ueber die Harzsäuren des Fichtenharzes und einige Momente, welche bei ihrer Bestimmung verwerthbar 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 Abietinsäure[1]) 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 Oudemans[2]), über Gardenin Stenhouse und Groves[3]), über die Blattsäure (Acide phyllique) Bougarel[4]).

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. Hiebei 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 isolirt[5]). 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 Mongumosäure.

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 Päoniaharzsäure bewerkstelligt[1]). 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 § 45[2]). 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, wir 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 vor[1]). Der eigentliche Harzantheil dieser Drogue 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 gemacht[1]). 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 Gewichtsdifferenz der beiden Wägungen die eigentliche Oelmenge zu berechnen. Die Menge der in Petroläther übergehenden Harze[2]), 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 Bleiacetatlösung 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 Kaliumhypermanganat (§ 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 allmälig 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 Maranham.

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 Drogue mit kirschrother Farbe. Bromlösung färbt blau.

Guajacharz.

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

Caranna[1]).

(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. Terpentin.

Olibanum silvestre etc.

2) Ammoniakflüssigkeit giebt eine blaue Mischung.

Colophonium.

1) Chloralreagens färbt allmälig 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 allmälig missfarben blauviolett.

Caranna.

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

Caranna [1]).

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 allmälig indigoblau.

Harz von Eupatorium meliodoratum [2]).

B. Bleiacetat giebt eine Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet. Die Drogue ist flüssig.
a) Bromlösung färbt erst gelblich, rasch in Violett und Blau übergehend.
aa) Die Petroleumäthermischung, mit dem 3 fachen 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 Drogue 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 allmälig 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 Drogue 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 allmälig 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 allmälig grün.

Brasilianischer Copal vom Amazonenstrome.

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 allmälig 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.

Gaboon-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 allmälig 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 allmälig 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 Violett.

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 allmälig 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 blauviolett. 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 orangegelb.

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 allmälig 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 vorkommen [1]), welche letztere (Chrysophan, Frangulin, Ruberythrinsäure etc.) auch in Wasser löslich sind.

Zur Charakteristik der obenerwähnten Anthrachinonderivate will ich hier folgendes angeben:

Chrysophansäure, wie man dieselbe aus Rhabarber, Sennesblättern [2]) 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 Chysophansäure 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 Sennesblätter 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. Sennesblätter". 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 Chysophansäure 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 rothbraun [1]).

Das Chrysarobin des Goapulvers [2]) 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 Dichroïsmus. 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 Alkalilaugen 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 bemerkbar zwischen
Chrysophansäure	0—13°	13—34°	34 u. 48°	48° u. dem Ende
Frangulasäure	0—18°	18—38°	von 38° an allmälige Abschwächung bis zu völliger Dunkelkeit	

vergleiche Taf. 1, 1 und 2 [3]).

---

[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 Alizarinsolutionen 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 Alkohollösung 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 Luftsauerstoff 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 Hämatoxylins 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 Erythrosclerotin oder Sclererythrin, welches Podwissotzky und ich aus dem Mutterkorn isolirt haben[1]), identisch oder nahe verwandt mit dem Purpurin ist.

Von dem Alizarin nimmt man an, dass es in der Krapppflanze 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 Bleisalzlösungen 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 Biswanger [2]), Ortlieb, Liebermann und Hörmann [3]).

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), Sitz.-Ber. 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 milchsaftführenden 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 Pipitzahoïnsäure dürfte hierher gehören [7]).

§ 149. Will man sich bei den eben bezeichneten oder sonstigen mit den Harzen abgeschiedenen 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 Methylanthracen, 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. Methylanthracen allein oder in Gemenge mit gew. Anthracen würde die Vermuthung erwecken, dass ein Derivat eines methylirten Anthracens vorliege. Auch Methylanthracen zeigt starke Fluorescenz in Blau; es schmilzt bei 200°, giebt mit Pikrinsäure eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende Combination, mit Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Eisessig Anthrachinoncarbonsäure, welche in überschüssiger Kalilauge schwerlöslich sein und bei 278° schmelzen muss. Das Methylanthracen 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 kann[1]). 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.

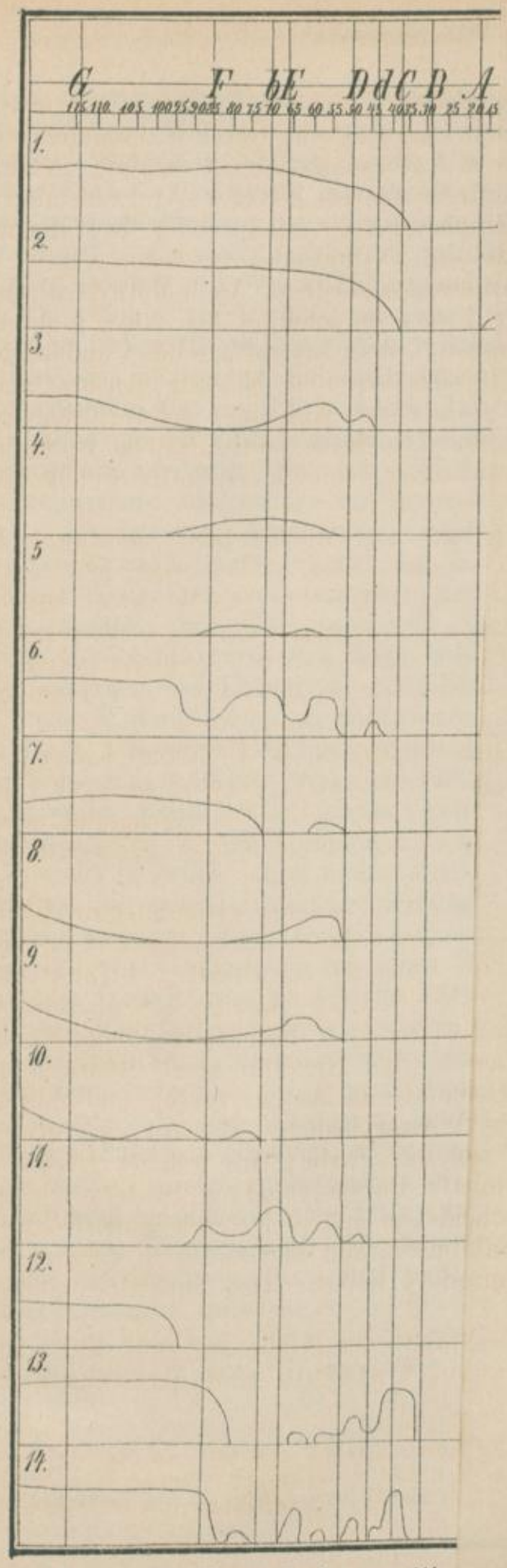
Das Santalin ist gleichfalls in Aether (gelb) und Alkohol (roth), nicht aber in reinem Wasser löslich. Es löst sich aber in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe, aus welcher Lösung es durch Chlorbaryum als violette Barytverbindung niedergeschlagen wird. Vom Alizarin unterscheidet es sich auch durch 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

---

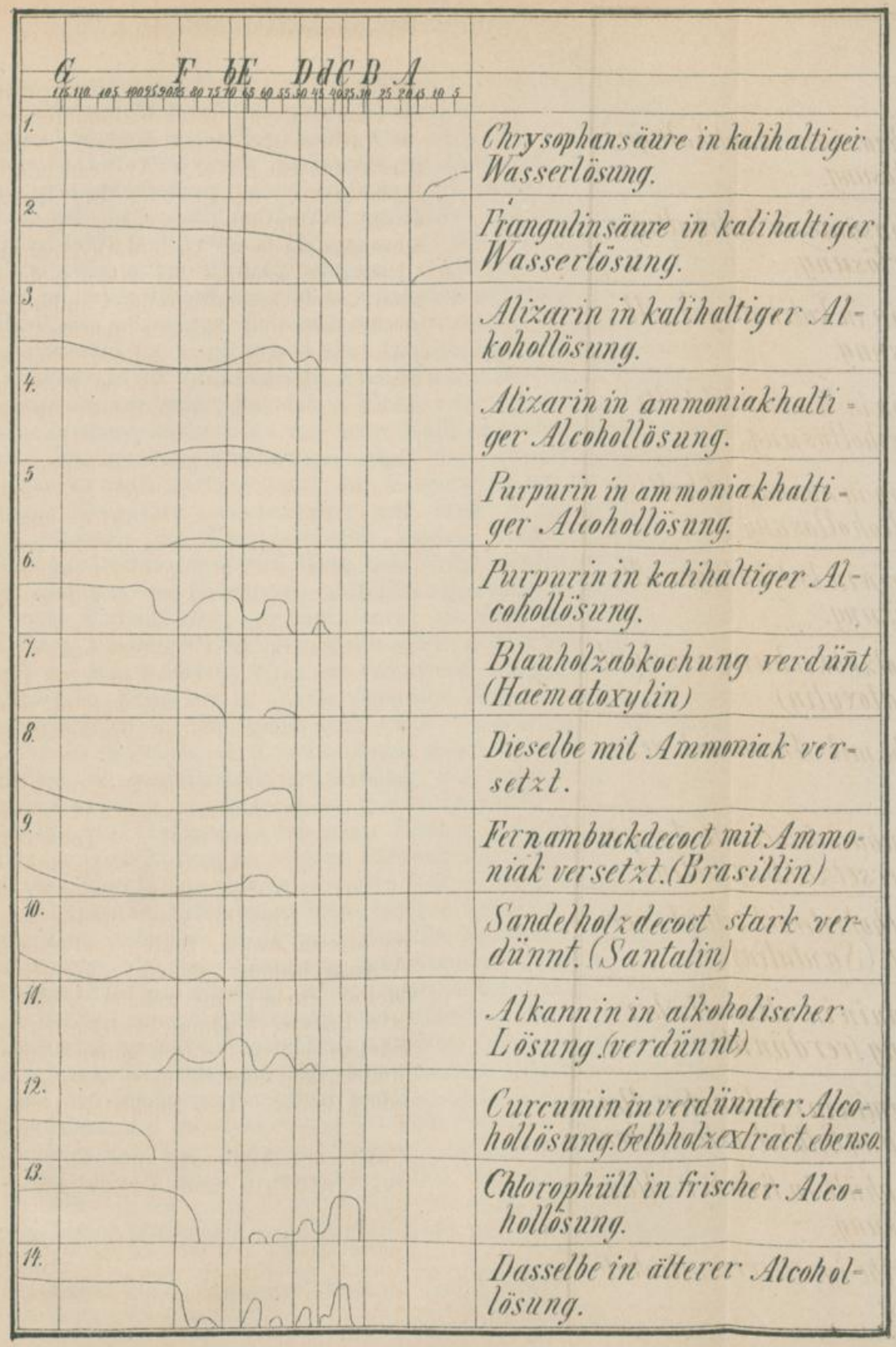
[1]) Dass es immer vollständig durch alkohol- und wasserfreien Aether aufgenommen wird, ist unwahrscheinlich; da es in diesem ziemlich schwerlöslich ist, wird wohl nicht selten ein Theil für das Alkoholextract zurückbleiben.

Tafel I.



Zu Dragendorffs Pflanzen-Analyse pag. 144.

Tafel I.



Zu Dragendorffs Pflanzen-Analyse pag. 144.

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 kohlensaurer Alkalien, so färbt sich die Solution allmälig unter Sauerstoffabsorption rosenroth, dann hoch-, zuletzt dunkelroth und schwarz. Mit reiner Eisenvitriollösung 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.

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 Titriren mit Kaliumhypermanganat 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 Eisenoxyduloxydsalze 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. orangeroth 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 Quercitrin[1]) 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 vorzukommen[2]). 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 95%, 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 Kawalier[2]), über Rutin (unlöslich in Aether) Zwenger und Dronke [3]), über Robinin dieselben [4]), über Luteolin Moldenhauer [5]), Schützenberger und Paraf sowie Rochleder [6]).

§ 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. zehnprocentiger 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 achtprocentiger Sodalösung ausgewaschen werden, zeigen sich dann Santoninkrystalle 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 auszuchütteln; 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. achtprocentiger 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 Alkalilaugen. 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 allmälig 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 kann [1]). 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 Schmiedeberg [2]) 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 kann[1]).

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

Digitaleïn, 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 Digitaleïn gefällt. Aus conc. Wasserlösung wird es durch Barytwasser, Gerbsäure, bas. Bleiacetat gefällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure allmälig granatroth gefärbt und zu Glycose, Digitoresin und Digitoneïn 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. Riban[2]).

Ueber Ericolin, welches unter Einfluss heisser verdünnter Schwefelsäure zu Glycose und dem höchst charakteristisch riechenden Ericinol zerlegt wird, siehe Rochleder und Schwarz[3]). 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 basirt[1]).

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 werden[2]), von dem aber noch hinzugefügt werden muss, dass es durch Petroläther aus seinen Aetherlösungen nicht gefällt wird. Es bildet blassgelbliche 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.

Peucedanin[3]) 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. Hlasiwetz 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

Athamanthin[1]) 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.

Laserpitin[2]), 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 aufgenommen[3]). (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 werden[4]).

Anacardsäure[5]) 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. Kalilage 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 Absinthiin[1]), welches sich in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe löst, die später in Violett übergeht, genannt werden. Siehe auch § 55. Desgl. erwähne ich das Adansonin[2]), Alchornin[3]), die Antheminsäure[4]), das Antirin[5]), Aristolochiagelb[6]), Arnicin[7]), Asclepiadin[8]), die Beberusäure[9]), das Cailcedrin[10]), Caryophyllin[11]) (wird durch conc. Schwefelsäure blutroth gefärbt. Vergl. auch § 55), Cascarillin[12]) (ebenso), Chimaphilin[13]), Chiratin und die Opheliasäure[14]), das Cicutin[15]), Columbin[16]). Cotoin[17]) 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. 582 (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. Wasserschierling. 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, Oxyleucotoin und Hydrocotoin beschrieben.

Elaterin[1]) ist übrigens schwerlöslich in Aether, färbt sich in conc. Schwefelsäure gelb, allmälig roth mit 1—2 Tropfen Carbolsäure, dann mit ebensoviel conc. Schwefelsäure gemengt, schön carminroth. (Siehe auch § 55.)

Ich nenne weiter das Erythrocentaurin[2]), Eupatorin[3]), Guacin[4]), Hopfenbitter[5]) (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 Hurin[6]), die Jervassäure[7]), das Juniperin[8]), Liriodendrin[9]), Lycopin[10]), Marrubin[11]), Mangostin[12]), Masopin[13]), Meconin[14]) [dasselbe wird auch von heissem Wasser gelöst und kann aus solcher (mit Schwefelsäure angesäuerter) 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 Jahresb. 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 schwerlöslich[1]). 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. Narthecin[3]). Nucin[4]) (wird durch alkalisch reagirende Substanzen schön purpurroth gefärbt). Plumbagin[5]) (wird ebenfalls durch geringe Mengen von Alkali kirschroth gefärbt). Polygonsäure[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]), Xylosteïn[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. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1878 p. 619.

[8]) Vergl. Anderson im Chem. Ctrbl. Jg. 1855 p. 372, desgl. Groves im Jahresb. 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. Polex im Arch. f. Pharm. B. 19 p. 50 (1840).

[13]) Vergl. Hübschmann in der Pharm. Vieteljschr. 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 bildet[1]).

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 zerlegt[2]),

Die Orsellinsäure, welche bei 176° und selbst schon beim Kochen mit Alkalilaugen eine ähnliche Zersetzung erfährt[3]). 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 roth[4]).

Parellsäure wird an der Luft nur langsam durch Ammoniak gefärbt[5]).

Ceratophyllin wird mit Eisenchlorid violett und mit Chlorkalk blutroth[6]).

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 gelb[8]).

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 Betaorcin[9]).

---

[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).

Carbusninsäure[1]) (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 Methylalkohol[2]). 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 Erythrit[3]), der Betaerythrinsäure[4]) = orsellinsaurem Betapikroerythrin.

Ueber Pikrolichenin vergl. Alms, Stenhouse und Groves[5]), über Variolinin Robiquet[6]), über Cetrar- und Lichenostearinsäure Schnedermann u. Knop[7]), über Stictinsäure dieselben[8]), über Lobarsäure Knop[9]), über Atranorsäure (Hydrocarbousninsäure?) siehe Paterno, desgl. über Zeorin und Sordidin[10]), über Calycin Hesse[11]).

§ 158. Das Orcin und Betaorcin, welch 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 Reymann[12]), eine Titrirung mit Bromwasser, welches anfangs Monobromorcin und später Tribromorcin liefert. Er versetzt die in einem Stöpselglase befindlichen Orcinlösungen mit soviel titrirten 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

$$C^7H^8O^2 + Br^2 = HBr + C^7H^7BrO^2$$

und

$$C^7H^7BrO^2 + 2\,Br^2 = 2\,HBr + C^7H^5Br^3O^2$$

berechnet.

Gerbsäuren.

§ 159. Der Fehler, welcher bei der Ermittelung 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 Ermittelung der aus gewissen Gerbsäuren abspaltbaren Glycosequantitäten oft zu sehr verschiedenen Resultaten gelangte.

§ 162. Die Leichtzersetzbarkeit 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 Secundärzersetzungen 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 Sumachgerbsäure[1]) und einige andere und Raabe die Ratanhiagerbsäure[2]) 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 Erlengerbstoff[3]), Hopfengerbstoff[4]) 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 Paeoniofluorescin[5]).

§ 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 Rindengerbstoff[6]) eine kleine Menge von Gallusgerbsäure, so in Myrobalanen und Dividivifrüchten neben Gallusgerbsäure der Ellagengerbstoff[7]). 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 geleugnet werden muss und die bei trockener Destillation (§ 43) hauptsächlich Brenzcatechin bilden. Zu ihnen gehört die

Catechugerbsäure, welche wahrscheinlich durch Wasseraustritt aus dem Catechin (Catechusäure) hervorgeht [1]). Will man sie z. B. bei Werthbestimmung des Catechuextractes 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 setzt [2]). 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 titrirenden 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 Controleversuche 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 auszuschütteln und dann erst die Titrirung 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]).

Moringerbsäure, 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.

Moringerbsäure 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 Moringerbsäure 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 allmälig 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 Kaliumsulfit aus Wasserlösung z. Th. niedergeschlagen. Er liefert beim Erwärmen seiner wässrigen oder alkoholischen Lösungen mit Salz- oder Schwefelsäure eine dunkelkirschrothe Flüssigkeit, aus welcher sich zinnoberrothe 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 Kaliumhypermanganat ziemlich genaue Resultate zu erlangen sind, ebenso auch gewichtsanalytische Ermittelungen durch Fällung als Zinnoxydul-, 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 Titrirungen 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 % Zinnoxydul, vorausgesetzt, dass man aus annähernd zweiprocentiger Lösung fällt. Im Bleiniederschlage (aus gleich starker Lösung) findet man 50 % Bleioxyd, im Kupferniederschlage 38,28 %.

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

Die Gerbstoffe des Sumach[1]), der Knoppern, Vallonen und Algarobilli[2]) 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 Droguen vorkommen.

In einigen dieser ist der Gallusgerbstoff durch sog. Ellagengerbsäure begleitet, welche auch in den Myrobalanen, der Dividivi und den Bablahfrüchten in namhafter Menge vorkommt[3]).

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 Knopperngerbsäure).

[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 ist[1]), 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. Boheasäure begleitet[2]), 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.

Kaffeegerbsäure[3]) 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 ist[4]). 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 Jahresb. 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 Böttinger 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 Ermittelung 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 Eisenoxyduloxydsalze 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 Fichten[1]), 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 Filixgerbsäure[1]) giebt neben Zucker beim Kochen mit Säuren ziegelrothe Flocken von Filexroth, welches dem Chinaroth sehr ähnlich ist. Dieses spaltet sich unter ähnlichen Verhältnissen aus der sehr leichtzersetzlichen

Chinagerbsäure[2]) ab, von welcher hier bemerkt werden mag, dass ihr Bleisalz sich ziemlich leicht in Essigsäure auflöst.

Die Chinovagerbsäure[3]) giebt unter ähnlichen Umständen nach Hlasiwetz neben Zucker das in Aether leichtlösliche Chinovaroth.

Ueber Ipecacuanhagerbsäure[4]) schrieb Willigh und Podwijssotzki, über

Leditannsäure gleichfalls Willigh[5]) und Rochleder und Schwarz[6]),

Ueber Nucitannsäure Phipson[7]), über den Gerbstoff der Maté Arata[8]), über Celastrusgerbsäure Dragendorff[9]).

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 Greenish[10]) im sog. Cap- oder Buschthee auffand. Dasselbe ist in Wasser leichtlöslich, durch Bleiacetat fällbar und wird auch durch Digestion mit Bleioxydhydrat aus dem Wasserauszuge absorbirt. 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 Drogue das Cyclopin durch das krystallinische, in Aether und Alkohol lösliche, in Wasser schwerlösliche Cyclopiafluorescin, 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 ist [1]). 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 voraufgehenden 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, Digitaleïn 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 bekannten 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 Laurocerasin[1]). 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 bitterlich schmeckenden, zweigliedrigen Krystallschuppen, Laurocerasin konnte bisher nur amorph erhalten werden. Beide sind linksdrehend. Von conc. Schwefelsäure werden sie mit blassröthlichviolletter 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 ergeben[2]).

Methoden zur quantitativen Bestimmung des Amygdalins wurden von Rieckher[3]) und Feldhaus[4]) 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 Kirschlorbeerblätter". 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 Ermittelung 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 amygdalinsaure 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 kalten Alkohol, ist aber sehr leicht zersetzlich). In Wasserlösung wird das myronsaure 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 Senfsammen 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. Myronsäure [1]).

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) sulfocyansaure 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 allmälig 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 allmälig Vanillegeruch an; rasch erfolgt dies beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure und etwas Kaliumbichromat, wobei in der That aus dem ursprünglich abgeschiedenen Methylaethyläther 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. Müller[2]) 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 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 (1858) 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.

Benzohelicin[1]), 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.

Philyrin[2]), 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 amaranthrother Farbe aufgenommen wird.

Phlorrhizin[3]) 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 Ammoniumsulfit 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 gefällt[1]).

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-, allmälig violettrother, durch conc. Salpetersäure mit tiefrother Farbe gelöst. Syringin kann durch Chloroform aus Wasserlösungen ausgeschüttelt werden[2]).

Ueber Globularin siehe Walz[3]). Ueber Coriamyrtin vergl. § 155. Ueber Pittosporin siehe v. Müller[4]). Ueber Samaderin de Vry[5]).

Colocynthin kann in gelblichen Krystallen erhalten werden, welche sich in conc. Schwefelsäure allmälig 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 machte[6]).

Ueber Ononin (wird mit conc. Schwefelsäure allmälig kirschroth) siehe Hlasiwetz[7]).

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 Alkalilaugen wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Ueber

Datiscin, welches sich gleichfalls mit Alkalien gelb färbt, mit Eisenchlorid grün, durch Bleiacetat gelb gefällt wird, beschrieben Braconnot[1]) und Stenhouse[2]). Ein dem Datiscin 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 Chautard[3]), 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 Geissler[4]).

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 braunroth[5]), mit conc. Schwefelsäure allmälig 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 Entwickelung safranartigen Geruches zu Glycose und dem in Wasser unlöslichen Crocetin zersetzt. Durch Bleiessig wird Crocin gefällt[6]).

Glycyrrhizin[7]) 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 wir es durch conc. Schwefelsäure, aus alkoholischer durch Bleiacetat und Chlorcalcium gefällt. Mit Hülfe des Schwefelsäureniederschlages hat früher Neese quantitative Bestimmungen von Glycyrrhizin im Lakritz etc. vorgenommen.

Ueber Panaquillon siehe Garriques[1]). Ueber Thevetin vergl. de Vry[2]), über Chamaelirin siehe Greene[3]), über Neriodorin und Neriodoreïn Greenish[4]).

Cyclamin (Primulin) ist krystallinisch, leichtlöslich in Wasser zu stark schäumender Solution, auch in verdünntem Weingeist leicht, in abs. schwerlöslich, unlöslich in Aether[5]). Es soll grosse Uebereinstimmung mit dem Saponin (vergl. §§ 77 ff. und 167) besitzen.

Gratiolin siehe Marchand[6]) und Walz[7]), über Paridin Walz[8]) und Delffs[9]), über

Convallarin und Convallamarin Walz[10]). 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 allmälig violett, in Salzsäure beim Erwärmen roth. Durch Chloroform kann Convallamarin ausgeschüttelt werden (§ 55).

Helleborin und Helleboreïn[11]). 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 Digitaleïn 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. 185 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 blauroth. Bas. Bleiacetat fällt Scillaïn nicht[1]).

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. Christophsohn[2]), 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 Droguen 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-Samen[3]) 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 Melanthigenin 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 Flückiger[1]) 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 Otten[2]) 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 Flückiger[3]) 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 allmälig 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 Indiglucin, 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 Carbolsäure 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.

Antiarin[1]), Aristolochiabitter[2]), Calendulin[3]) (bildet mit Wasser Gallerte), Californin[4]) (dasselbe scheint ein Gemenge von Alkaloiden gewesen zu sein, von denen das in saurer Lösung stark fluorescirende Loturin besonders interessant ist), Carapin[5]), Crataegin[6]), Cusparin[7]) (färbt sich mit Salpetersäure grün, mit Quecksilberoxydulnitrat roth), Chinovin[8]) (die durch Kochen mit Säuren aus dem Chinovin oder Chinovabitter hervorgehende Chinovasäure soll mit Zucker und Schwefelsäure ähnliche Reactionen wie die Cholsäure, d. h. allmälig Rothfärbung zeigen), Cnicin[9]) (soll sich in conc. Salzsäure grün, in Schwefelsäure roth lösen. Es lässt sich durch Benzin 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. Stoeder 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), Geraniin[1]), Lactucin und verwandte Stoffe[2]), Linin[3]), Lupinin[4]), Mudarin[5]), Olivil[6]), Quercin[7]) (ist in absol. Alkohol sehr schwerlöslich), Sparattospermin[8]).

§ 169. Noch auf eine andere Klasse nicht glycosidischer Bitterstoffe möchte ich hier die Aufmerksamkeit der Leser richten, es sind dies die unter dem Namen Aloïn 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 Aloïne namentlich in ihrem Verhalten gegen Wasser bedeutende Differenzen erkennen lassen. Am schwersten löslich in Wasser ist das Aloïn der Natal-Aloë, verhältnissmässig leichtlöslich das der Cap-Aloë, welches möglicherweise mit ersterem isomer ist[9]). Alle Aloïne 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 Aloïne allmälig diffundiren können, Krystalle abscheiden (am leichtesten geschieht es beim Natal-Aloïn). Alle Aloïne werden in Wasserlösung durch Eisenchlorid grünschwarz gefärbt (Natal-Aloïn sehr langsam), alle werden durch bas. Bleiacetat allmälig gefällt;

---

fremder Bitterstoffe im Bier im Arch. f. Pharm. B. 4 p. 293 (1874), desgl. Kubichi „Beitr. z. Ermittel. fremder Bitterstoffe im Biere" Diss. Dorp. 1874 und Jundzill „Ueber die Ermittel. 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 Aloïne auf gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen berechnen will, für die Krystallwasser haltenden Präparate folgende Formeln berechnen: Barbados-Aloïn $= C^{48} H^{58} O^{20} + 6 H^2 O$, Cap-Aloïn $= C^{46} H^{58} O^{20} + 6 H^2 O$, Sokotora-Aloïn $= C^{45} H^{52} O^{20} + 6 H^2 O$, Natal-Aloïn $= C^{45} H^{56} O^{20}$, Zanz-Aloïn $= C^{45} H^{50} O^{20} + 6-7 H^2 O$, Curaçao-Aloïn $= C^{44} H^{50} O^{20} + 6 H^2 O^2$. 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-Aloïn allmälig roth bis violett gefärbt, Sokotora- und Cap-Aloin grünbraun, Natal-Aloïn gelbbraun, mit Goldchlorid werden die Aloïne mehr oder minder schön himbeerroth, später meistens violett, mit starker Salzsäure nur Natal-Aloïn violett, mit Quecksilberoxydulnitrat nur Barbados- und Curaçao-Aloïn röthlich. Alle Aloïne können sich in Wasserlösung mit Brom verbinden, und es scheiden sich dann gelbe schwerlösliche bromirte Aloïne aus, die häufig, aber nicht immer, zwischen 40 und 44% Brom enthalten. Ich habe früher in meiner „Chemischen Werthbestimmung starkwirkender Droguen", auf Grundlage der von Kondracki ausgeführten Versuche[1]), die Vermuthung ausgesprochen, dass man diese Bromniederschläge bei der Prüfung der verschiedenen Aloësorten auf ihren Wirkungswerth werde benutzen können. Nachdem die auf meine Veranlassung von Treumann ausgeführten Versuche bewiesen haben, dass ein und dasselbe Aloïn 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 Aloïns, 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 Aloësorte, um so grösser der Verbrauch an Tannin beim Titriren war. Nachdem aber durch die neueren Versuche bewiesen, dass die Aloïne 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 Aloïn steht, klar zu legen, sehe ich mich veranlasst, vorläufig das in meiner „Werthbestimmung" pag. 117 ff. über diesen Gegenstand Gesagte zurückzunehmen.

Das Aloïn 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 Aloïn, desgl. in heissem Wasser und in Alkohol ist dieses „Aloëharz" löslich. Auch eine in kaltem Wasser leichtlösliche, wahrscheinlich nicht purgirende Substanz, vielleicht ein Oxyaloïn, kommt im ein-

[1]) „Beitr. z. Kenntniss der Aloë". Diss. Dorpat 1874.

getrockneten Aloësafte 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 Safflorblüthen 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 Natriummolybdat 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."