

Dritte Gruppe.

G l u c o s i d e.

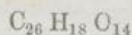
Allgemeiner Charakter. Glucoside nennt man eine Gruppe organischer Verbindungen, deren gemeinsames Band die Eigenschaft ist, durch die Einwirkung von Säuren, von Alkalien oder von Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in Zucker und andere Stoffe zu spalten. Der bei diesen Spaltungen auftretende Zucker ist häufig Traubenzucker, zuweilen aber zeigt er ein abweichendes Verhalten gegen polarisirtes Licht und besitzt auch ein vom Traubenzucker verschiedenes Reduktionsvermögen für alkalische Kupferoxydlösungen. Die bei der Spaltung der Glucoside neben Zucker sich bildenden Verbindungen sind sehr verschiedener Natur, zuweilen sind es Säuren, zuweilen indifferente krystallisirte oder harzartige Stoffe.

Die Glucoside sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kein einziges derselben ist bisher noch auf synthetischem Wege künstlich dargestellt worden. Die meisten der früher unter dem Namen Bitterstoffe zusammengefassten organischen Verbindungen scheinen hierher zu gehören.

Rationelle Formeln für die Glucoside sind vorläufig nicht aufzustellen, doch leiten sie sich jedenfalls vom Typus Wasser ab.

Die hierher gehörigen Stoffe sind sehr zahlreich und vermehren sich noch fortwährend, wir werden daher nur die wichtigeren derselben näher ins Auge fassen.

S a l i c i n.

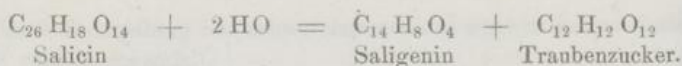


Das Salicin, welches sich in der Rinde und den Blättern der meisten Weiden (*Salix*-Arten), in einigen Pappelarten, in den Blütenknospen der *Spiraea ulmaria* und anderen Spiräen und vielleicht auch im Bibergeil (*Castoreum*) findet, stellt kleine farblose glänzende Prismen von intensiv bitterem Geschmacke dar, die bei 120° C. schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Auch in Alkohol ist das Salicin löslich, nicht aber in Aether. Seine wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

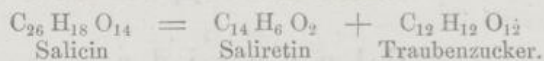
Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin mit charakteristisch purpurrother Farbe gelöst.

Unter der Einwirkung eines in den Mandeln enthaltenen Fermentes und des Speichelfermentes spaltet sich das Salicin in Saligenin und Traubenzucker:

Das Salicin spaltet sich durch Fermente in Saligenin und Traubenzucker.



Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, spaltet es sich in Saliretin und Zucker:



durch verdünnte Schwefelsäure in Saliretin und Zucker

und gibt mit verdünnter Salpetersäure Helicin.

Durch verdünnte Salpetersäure wird das Salicin in Helicin übergeführt. Mit Salpetersäure von verschiedener Stärke behandelt und gekocht, bilden sich Nitrosalicylsäure, die damit isomere Anilotsäure: $C_{14}H_5NO_{10}$, und endlich Trinitrophenylsäure.

Durch schmelzendes Kali wird das Salicin unter Wasserstoffentwicklung in oxalsaures und salicylsaures Kali verwandelt, bei der Destillation über gebrannten Kalk liefert es Phenylalkohol und salicylige Säure. chromsaures Kali und Schwefelsäure damit destillirt, geben salicylige Säure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Aus allen diesen Reactionen ergibt sich ein inniger Zusammenhang des Salicins mit den Salicyl- und Phenylverbindungen.

Darstellung.

Man erhält das Salicin aus den Weidenrinden, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die wässrige Lösung unter Zusatz von Bleioxydhydrat concentrirt, aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und zur Krystallisation verdunstet. Auch aus Populin kann es dargestellt werden.

Das Salicin wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, da es in der Medicin als fiebertreibendes Mittel, als Surrogat für Chinin angewendet wird.

Saligenin.

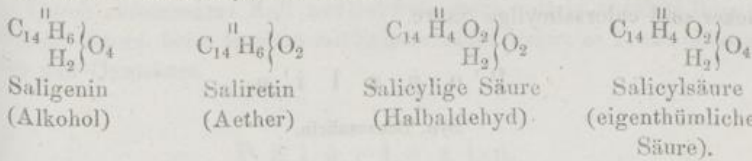
Saligenin: $C_{14}H_8O_4$. Dieser Körper ist eines der Spaltungsproducte des Salicins bei der Einwirkung von Fermenten. Man versetzt eine wässrige Salicinlösung mit etwas Emulsin, oder Mandelmilch, welche dieses Ferment enthält, oder auch wohl mit Speichel, und lässt bei 20—30° C. diese Fermente 10—12 Stunden lang einwirken. Man schüttelt hierauf die Flüssigkeit, die Saligenin und Zucker enthält, mit Aether, der das Saligenin aufnimmt und beim Verdunsten dasselbe in glänzenden rhombischen Krystallblättern zurücklässt.

Die Krystalle des Saligenins sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmelzbar. Die Lösung des Saligenins färbt sich mit Eisenchlorid tief blau.

Wird das Saligenin über 100° C. erhitzt, so wird es unter Bildung von salicyliger Säure und Saliretin zersetzt. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird es ebenfalls in Saliretin verwandelt. Durch Oxydationsmittel geht es in salicylige Säure und Salicylsäure über. Durch concentrirte Salpetersäure wird es in Trinitrophenylsäure übergeführt.

Seinem Verhalten nach könnte man das Saligenin als einen zweiatomigen Alkohol betrachten, dessen Aether oder Anhydrid das Saliretin

dessen Halbaldehyd die salicylige Säure, und dessen eigenthümliche Säure endlich die Salicylsäure wäre:



Das Saligenin kann als der Alkohol der Salicylsäure angesehen werden.

Für diese Stellung des Saligenins im System spricht sein Verhalten, allein es fehlen entscheidende Belege für die Uebertragbarkeit der Atomgruppe $C_{14} \overset{H}{H_6}$, mit anderen Worten für die Berechtigung der Annahme eines solchen Radicals.

Saliretin: $C_{14} H_6 O_2$. Dieser durch Wasserverlust aus dem Saligenin sich bildende Körper wird bei der Behandlung des Salicins mit Schwefelsäure als directes Spaltungsproduct desselben erhalten. Es ist eine amorphe harzartige leicht gelb werdende Masse, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol ist. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Trinitrophenylsäure, bei der trockenen Destillation liefert es unter anderen Producten Phenylalkohol.

Saliretin

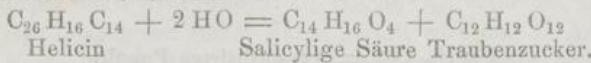
Helicin: $C_{26} H_{16} O_{14}$. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Salicin. Er krystallisirt in weissen Nadeln, schmeckt etwas bitter, ist in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, schmilzt bei $175^{\circ} C.$, und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Helicin

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid, und zwar das Glucosid der salicyligen Säure.

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid, es spaltet sich in salicylige Säure und Zucker.

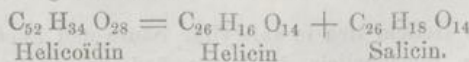
Durch Emulsin und durch verdünnte Säuren und Alkalien spaltet es sich nämlich in salicylige Säure und Traubenzucker:



Durch Bierhefe zerfällt das Helicin in salicylige Säure, Kohlensäure und Alkohol, welche letztere Producte natürlich aus dem Zucker stammen.

Helicoïdin: $C_{52} H_{34} O_{28} + 3aq$. Bei der Behandlung des Salicins mit sehr verdünnter Salpetersäure entsteht zuweilen statt des Helicins eine andere Verbindung, das Helicoïdin, farblose Krystallnadeln, die bei ihrer Spaltung durch Fermente und Säuren in Zucker, salicylige Säure und Saligenin oder Saliretin zerfallen. Man kann daher diesen Körper als eine Verbindung von Salicin mit Helicin betrachten:

Helicoïdin



Ist eine Verbindung von Salicin und Helicin.

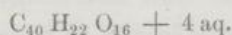
Salicin, Saligenin und Helicin liefern mit Chlor mehrere Substitutionsderivate, welche besonders dadurch interessant erscheinen, dass sie, insofern ihre Muttersubstanzen spaltungsfähig sind, durch Fermente oder

Substitutionsderivate des Salicins.

verdünnte Säuren in ganz analoger Weise gespalten werden. So liefert Chlorsalicin Zucker und Chlorsaligenin oder Chlorsaliretin, Chlorhelicin, Zucker und chlorsalicylige Säure.

P o p u l i n.

Syn. Benzosalicin.



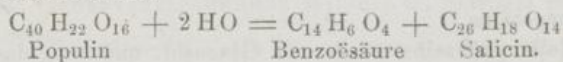
Populin

Das Populin findet sich in der Rinde und in den Blättern verschiedener Pappeln, namentlich in der Esche, *Populus tremula*, neben Salicin. Es bleibt bei der Darstellung des Letzteren in der Mutterlauge, und lässt sich daraus durch kohlen-saures Kali ausfällen. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

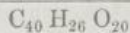
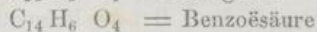
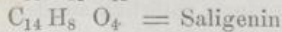
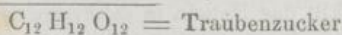
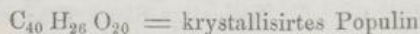
Es stellt ein zartes, weisses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver dar, welches einen kratzend süssen Geschmack besitzt, in Wasser schwer, aber in Alkohol und Säuren leicht löslich ist, und aus der Lösung in Säuren durch Alkalien gefällt wird. Bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei 180° C. und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich wie Salicin purpurroth.

Das Populin enthält die Elemente des Salicins und der Benzoësäure minus 2 Aeq. HO.

In der That verwandelt es sich mit Barytwasser gekocht in Salicin und Benzoësäure:

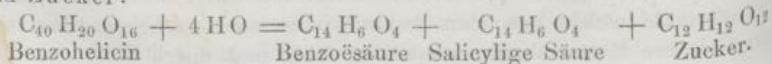


Mit verdünnten Säuren behandelt, zerlegt es sich in Benzoësäure, Saliretin und Traubenzucker. Man kann es daher im krystallisirten Zustande als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker betrachten:



Behandelt man das Populin mit Salpetersäure, so geht es in einem Helicin analoge Verbindung, das Benzohelicin: $C_{40}H_{20}O_{16}$, über, die sich auch dem Helicin ähnlich verhält und in kurzen Prismen krystallisirt.

So wie das Helicin sich in salicylige Säure und Zucker spaltet, so spaltet sich das Benzohelicin in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker:



kann als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker angesehen werden.

Benzohelicin

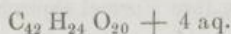
spaltet sich in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker.

Benzo
I
salicyl
säureI
andere
mit W
den KI
bittere
kochen
hitzen
Tempe
verbinE
ZuckeU
verwa
derart
rothe
amorp
Säuren
mit bl
färbt
Verbin
BildunP
stellt
schwer
W
so zer

Durch Kochen mit Bittererde geht das Benzohelicin in Helicin und Benzoësäure über.

Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure entsteht aus dem Populin salicylige Säure, beim Kochen mit Salpetersäure liefert es Trinitrophenylsäure und Oxalsäure.

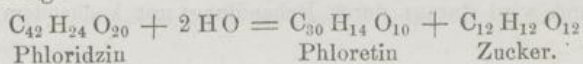
P h l o r i d z i n.



Dieses Glucosid kommt in der Wurzelrinde der Aepfel-, Kirsch- und anderer Obstbäume vor, und wird daraus durch Auskochen der Rinde mit Wasser und Umkrystallisiren und Entfärbung der sich ausscheidenden Krystalle mit Thierkohle gewonnen. Phloridzin

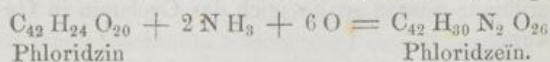
Das Phloridzin stellt weisse seidenglänzende Nadeln dar, die einen bitteren hinterher süßlichen Geschmack besitzen. Das Phloridzin ist in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd und Bleioxyd, verbindet es sich.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Phloretin und Zucker zerlegt:



zerfällt
mit Säuren
in Phloretin
und
Zucker.

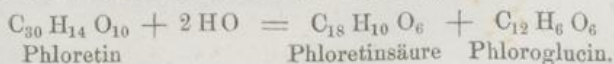
Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft verwandelt sich eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Phloridzin derart, dass die anfänglich farblose Lösung eine intensiv purpurothe Färbung annimmt. In der Lösung ist ein stickstoffhaltiger amorpher Körper das Phloridzeïn: $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$, enthalten, der durch Säuren aus der Lösung mit rother Farbe gefällt wird und in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist. Durch Reductionsmittel wird er entfärbt, färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth. Diese Verbindung verhält sich gewissen Chromogenen (s. d.) sehr ähnlich. Die Bildung des Phloridzeïns versinnlicht nachstehende Formelgleichung:



geht durch
Sauerstoff
bei Ge-
genwart
von Am-
moniak in
Phlorid-
zeïn über.

Phloretin: $C_{30}H_{14}O_{10}$. Dieses Spaltungsproduct des Phloridzins stellt weisse krystallinische Blättchen dar, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Phloretin

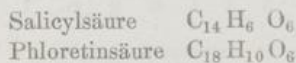
Wird es mit Barythydrat oder einer anderen starken Base gekocht, so zerfällt es in Phloretinsäure und Phloroglucin:



spaltet
sich durch
starke Al-
kalien un-
ter Was-
serauf-
nahme in
Phloretin-
säure und
Phloroglu-
cin.

Phloretin-
säure.

Phloretinsäure: $C_{18}H_8O_4$, 2HO. Die Phloretinsäure bildet lange farblose Krystallnadeln, in kochendem Wasser, Weingeist und Aether ist sie leicht löslich. Mit den Basen bildet sie lösliche, leicht krystallisirbare Salze. Die Phloretinsäure scheint der Salicylsäure wirklich homolog zu sein:

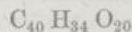


und in diesem Falle müsste ihre Formel typisch $C_{18}H_8O_2(O_2H_2)_4$ geschrieben werden.

Phloro-
glucin.

Phloroglucin: $C_{12}H_6O_6 + 4 \text{ aq.}$ Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen von stark süßem Geschmack. Beim Erwärmen verliert es sein Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ist in seinem sonstigen Verhalten dem Orcin (s. unten) sehr ähnlich.

Cyclamin.



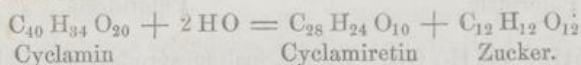
Cyclamin

Dieses Glucosid ist in den Wurzelknollen von *Cyclamen europaeum* enthalten und wird daraus durch Behandlung mit kochendem Alkohol ausgezogen.

Das Cyclamin stellt ein weisses amorphes, kratzend bitter schmeckendes Pulver dar, welches bei vorsichtigem Erwärmen in Wasser löslich ist. In Alkohol löst es sich in reichlicher Menge, in Aether dagegen ist es unlöslich. Die wässrige Lösung zeigt ziemlich starke Fluorescenz. Wird die wässrige Lösung bis nahe zum Kochen erhitzt, so coagulirt sie wie Albuminlösung, das ausgeschiedene Coagulum löst sich aber nach einiger Zeit wieder in der Flüssigkeit. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit schön violetter Farbe löslich. In das Blut von Thieren gebracht, wirkt es rasch und energisch giftig.

ist ein
heftiges
Gift,
spaltet
sich durch
verdünnte
Säuren in
Cyclamire-
tin und
Zucker.

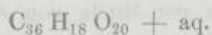
Durch verdünnte Säuren spaltet sich das Cyclamin in Cyclamiretin und Zucker:



Das Cyclamiretin ist ein in Alkohol löslicher, in Wasser und Aether unlöslicher, indifferenter, harzartiger Körper. Der Zucker scheint mit dem Traubenzucker nicht identisch zu sein. Er ist unkrystallisirbar.

Q u e r c i t r i n .

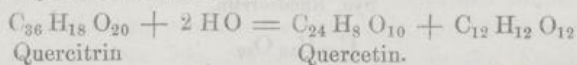
Syn. Rutinsäure.



Ein aus Quercitron, einem aus Nordamerika eingeführten gelben Quercitrin Farbstoff, dargestelltes Glucosid, welches ausser der Rinde von *Quercus tinctoria*, von der das Quercitron stammt, auch in den Blättern von *Ruta graveolens*, in den Blütenknospen von *Capparis spinosa*, und in den chinesischen Gelbbeeren enthalten ist.

Das Quercitrin stellt kleine gelbe Krystalle dar, die in Wasser und Aether wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Es schmilzt bei 180° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

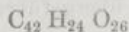
Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich unter Wasseraufnahme in Quercetin und Zucker: spaltet sich mit Säuren in Quercetin und Zucker.



Das Quercetin: $C_{24}H_8O_{10}$, stellt mikroskopische, in Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Quercetin.

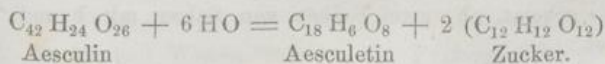
Der bei der Spaltung des Quercitrins gebildete Zucker ist von Traubenzucker verschieden. Er reducirt weniger Kupferoxyd und ist optisch unwirksam.

A e s c u l i n .



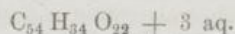
Das Aesculin findet sich in der Rinde der Rosskastanie: *Aesculus hippocastanum*.

Es bildet farblose Nadeln, die in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Die wässrige Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz in ausgezeichnetem Grade. Das Aesculin schmilzt bei 160° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Fermente (Emulsin) und durch verdünnte Säuren wird es in Aesculetin und Zucker zerlegt: Die wässrige Lösung fluorescirt stark, spaltet sich in Aesculetin und Zucker.



Das Aesculetin: $C_{18}H_6O_8$, stellt farblose, in kochendem Wasser und in Alkohol lösliche Krystallblättchen dar. Es reducirt Kupferoxydsalze und seine Lösungen fluoresciren.

Phillyrin.

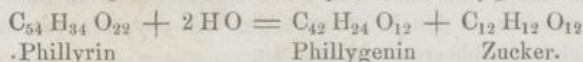


Phillyrin

Dieses Glucosid ist in der Rinde von *Phillyrea latifolia* enthalten und wird daraus durch Kochen mit Wasser ausgezogen.

In heissem Wasser und in Alkohol lösliche, geschmacklose Krystalle, welche ihr Krystallwasser bei 100° C. verlieren. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet sich das Phillyrin in Phillygenin und Zucker.

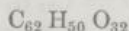
spaltet
sich in
Phillyge-
nin und
Zucker.



Das Phillygenin: $C_{42}H_{24}O_{12}$, stellt weisse perlgänzende Krystalle dar, die in Alkohol und Aether löslich sind.

Convulvin.

Syn. Rhodeoretin,



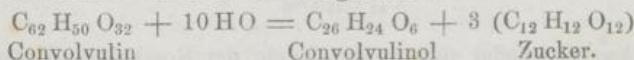
Convulvin

ist ein in der Jalappenwurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) als wirksamer Bestandtheil derselben enthaltenes Glucosid, welches man daraus durch Extraction mit Weingeist darstellen kann.

Das Convulvin ist ein gelbliches, wie Gummi aussehendes Harz, welches bei 150° C. schmilzt und sich bei wenig höherer Temperatur zersetzt. Es ist geruch- und geschmacklos, von schwach saurer Reaction, in Wasser nur wenig löslich, nicht in Aether, leicht dagegen in Alkohol.

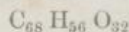
Durch Fermente und durch verdünnte Säuren wird das Convulvin in Convulvinol und Zucker übergeführt:

spaltet
sich durch
Fermente
und Sä-
uren in Con-
vulvulinol
und
Zucker.



Das Convulvinol: $C_{26}H_{24}O_6$, HO, geht mit Alkalien behandelt in die einbasische krystallisirbare Convulvinolsäure, die mit Salpetersäure behandelt, ebenso wie das Convulvin selbst, die mit der Sebacylsäure isomere, vielleicht damit identische Ipomsäure gibt. Durch Behandlung mit Alkalien wird das Convulvin in Convulvinsäure (Rhodeoretinsäure): $C_{62}H_{50}O_{32}$, 3HO verwandelt, eine stark saure gummiartige Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist und, wie es scheint, nur zwei Reihen von Salzen mit 1 und 2 Aequivalenten Metall bildet.

Jalappin.



Jalappin

Das Jalappin ist dem Convulvin homolog, und in dem Rhizom von

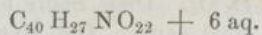
Convulvulus orizabensis, einer Jalappenart, enthalten, und wird auch wie Ersteres dargestellt.

Es stellt ein in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz dar, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren sich in Jalappinol und Zucker spaltet. Das Jalappinol aber wird durch starke Basen in Jalappinsäure übergeführt, wobei einfach Wasseraufnahme stattfindet. Die Formel der Jalappinsäure ist nämlich: $C_{68}H_{56}O_{32}, 3HO$.

spaltet sich in Jalappinsäure und Zucker.

Das Jalappinol: $C_{32}H_{30}O_6, HO$, geht bei der Behandlung mit Alkalien in Jalappinolsäure: $C_{32}H_{30}O_6$, über.

A m y g d a l i n.



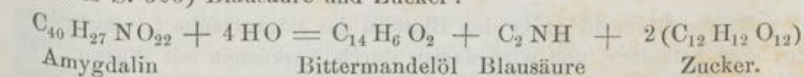
Dieses sehr interessante stickstoffhaltige Glucosid ist bis jetzt nur aus den bitteren Mandeln dargestellt, doch kommt es auch in den Blättern und Beeren von *Prunus Laurocerasus*, in den Blüten, der Rinde und den Fruchtkernen von *Prunus Padus*, in der Rinde und den jungen Trieben und Blättern von *Sorbus aucuparia*, in den Fruchtkernen der Kirschen, Aprikosen und Pfirsische und vielen anderen Pomaceen und Amygdaleen vor.

Amygdalin.

Durch Ausziehen der durch Pressen von fettem Oel befreiten bitteren Mandeln mit Alkohol gewonnen, stellt das Amygdalin kleine, farblose, perlmutterglänzende Krystallblättchen dar, die geruchlos sind, und schwach bitter schmecken. Das Amygdalin löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Aether auf, beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser, und zersetzt sich dann.

Seine merkwürdigste Eigenschaft ist sein Verhalten zu einem in den Mandeln überhaupt, den bitteren wie den süßen enthaltenen Fermente: dem Emulsin. In Berührung mit diesem, und bei Gegenwart jener Bedingungen, die für Gährungsvorgänge wesentlich erscheinen, zerfällt es nämlich unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl (s. dieses S. 305) Blausäure und Zucker:

Bittermandelöl-gäh- rung.



Es ist übrigens nicht gewiss, ob diese Spaltung der obenstehenden Formelgleichung genau entsprechend vor sich geht, da nach Einigen bei dieser Zersetzung auch Ameisensäure auftreten soll.

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung und hierin ist es begründet, dass man nur sehr wenig oder gar kein Bittermandelöl erhält, wenn man die zerstoßenen Mandeln sogleich mit Wasser zum Sieden erwärmt. Man muss sie, um eine gute Ausbeute zu erhalten, zuerst mit kaltem Wasser einige Zeit zusammenstellen, und dann erst destilliren.

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Amygdalin in analoger Weise.

Verwandelt sich mit Alkalien gekocht in Amygdalinsäure,

Wird das Amygdalin mit Alkalien gekocht, so entweicht sämtlicher Stickstoff in der Form von Ammoniak, und es bildet sich Amygdalinsäure, die mit der Basis verbunden bleibt.

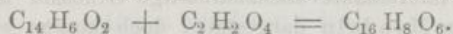
Die Amygdalinsäure: $C_{40}H_{26}O_{24}$, ist eine nichtkrystallisirbare, zerfliessliche, saure Masse, die Silberoxydsalze reducirt und mit Basen nichtkrystallisirbare Salze bildet.

durch Salzsäure in Mandelsäure,

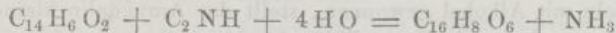
Kocht man das Amygdalin mit Salzsäure, so erhält man unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak und brauner Huminkörper, die durch Aether aus diesem Gemenge ausziehbar

die als eine Verbindung von Bittermandelöl mit Ameisensäure betrachtet werden kann.

Mandelsäure: $C_{16}H_8O_6$. Diese Säure bildet farblose Krystalle ist sehr leicht löslich und stark sauer. Die Mandelsäure kann als eine Verbindung von Bittermandelöl mit Ameisensäure betrachtet werden:



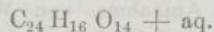
Dass diese Ansicht ihre Berechtigung hat, ergibt sich daraus, dass man sie auch aus einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure durch Kochen mit Salzsäure gewinnen kann, wobei die Blausäure unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird, welche Erstere mit dem Bittermandelöl sich zu Mandelsäure vereinigt, die ihrerseits an das Ammoniak tritt:



Bittermandelöl Blausäure Mandelsäure.

ferner auch aus der Thatsache, dass die Mandelsäure mit Oxydationsmitteln behandelt dieselben Producte liefert, welche Ameisensäure und Bittermandelöl für sich geben.

A r b u t i n.



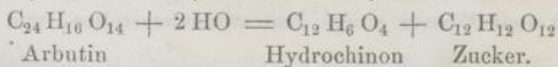
Arbutin

Dieses Glucosid ist in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*) enthalten, und wird daraus durch Auskochen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Bleiessig, und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung gewonnen.

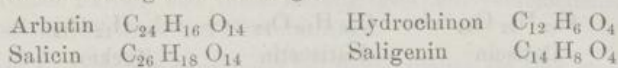
Es stellt weisse, seideglänzende, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar, die einen bitteren Geschmack besitzen. Ihre Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen nicht.

spaltet sich durch Fermente und Säuren in Hydrochinon und Zucker.

Sehr merkwürdig ist die Spaltung des Arbutins durch Emulsin und verdünnte Säuren. Unter der Einwirkung dieser Agentien zerfällt es nämlich in Hydrochinon (s. dieses S. 455) und Zucker:



Arbutin und Hydrochinon erscheinen ihrer Zusammensetzung nach dem Salicin und Saligenin homolog:



Doch sprechen trotz mannigfacher Uebereinstimmung der wechselseitigen Beziehungen gewichtige Umstände gegen eine wirkliche Homologie.

Weitere Glucoside sind nachstehende, die aber theilweise nur sehr unvollkommen studirt sind, weshalb wir sie nur kurz mit ihren Haupteigenschaften anführen: Weitere Glucoside.

Solanin. Richtige Formel noch nicht festgestellt. Dieser Körper wurde früher für ein Alkaloid und für stickstoffhaltig angesehen, neuere Untersuchungen aber haben gezeigt, dass der geringe Stickstoffgehalt eine Verunreinigung, und dass er ein Glucosid ist. Das Solanin findet sich in mehreren Solaneen, z. B. in den Beeren von *Solanum nigrum*, und in den Kartoffelkeimen. Aus Letzteren gewinnt man es, indem man dieselben mit verdünnter Salzsäure auszieht, und die eingeeengte Lösung mit Kalk fällt. Aus dem Kalkniederschlage zieht man das Solanin mit Alkohol aus. Solanin

Das Solanin stellt farblose, mikroskopische Krystalle dar, von bitterem, zugleich kratzendem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, und ist sehr giftig. Ist sehr giftig.

Durch verdünnte Säuren spaltet es sich in Solanidin und Zucker.

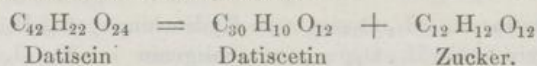
Ononin: $C_{60}H_{34}O_{26}$? Ein in der Wurzel von *Ononis spinosa* enthaltenes Glucosid, welches beim Kochen mit Säuren sich in einen Formononetin genannten Körper und Zucker spaltet. Durch Alkalien entsteht aus dem Ononin das Onospin: $C_{60}H_{34}O_{25}$?, welches ebenfalls ein Glucosid ist, und sich durch verdünnte Säuren in Ononetin und Zucker spaltet. Die Richtigkeit der Formeln aller dieser Verbindungen ist aber noch nicht genügend festgestellt.

Saponin. Senegin. Formel noch nicht festgestellt. Das Saponin ist eine weisse, geruchlose, amorphe Masse von süßlich kratzendem Geschmack, welche in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Chinovasäure und Zucker. Saponin.

Das Saponin ist in der Seifenwurzel, *Saponaria officinalis*, in der Wurzel von *Gypsophylla Struthium* und *Polygala Senega* und mehreren anderen Pflanzen enthalten.

Datiscin: $C_{42}H_{22}O_{24}$. Ein in der Wurzel von *Datisca cannabina*, einer in Ostindien zum Gelbfärben der Seide benutzten Drogue, enthaltenes Glucosid. Es krystallisirt in Blättchen, ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, schmeckt bitter und löst sich in Alkalien mit tiefgelber Datiscin.

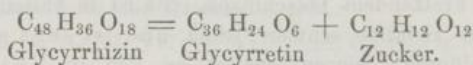
Farbe. In höherer Temperatur zersetzt es sich. Durch verdünnte Säuren zerfällt es in Datiscetin und Zucker:



Glycyrrhizin

Glycyrrhizin: $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$? Dieses Glucosid ist in der Süßholzwurzel: *Glycyrrhiza glabra*, enthalten, und wird daraus durch Fällen des wässerigen Auszuges mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Bleiessig und Zersetzung des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Das Glycyrrhizin ist eine amorphe, gelbe, gummiähnliche Masse, die sich zu einem blassgelben, feinen Pulver zerreiben lässt. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Die concentrirte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Das Glycyrrhizin schmeckt süß und hintennach kratzend. Beim Erhitzen schmilzt es und wird zersetzt. Es verhält sich wie eine schwache Säure. Die Lösungen reagiren sauer und mit Basen geht es wenig beständige Verbindungen ein. Es ist der geistigen Gährung nicht fähig, und seine Lösung ist ohne Wirkung auf polarisirtes Licht. Wird es aber mit verdünnten Säuren gekocht, so spaltet es sich in einen in Wasser unlöslichen harzartigen Körper: Glycyrretin, und in Zucker, der in Lösung bleibt. Die Spaltung erfolgt wahrscheinlich nach der Formelgleichung:

spaltet sich durch verdünnte Säuren in Glycyrretin und Zucker.



Der Zucker ist unkrystallisirbar.

Panaquilon.

Ein dem Glycyrrhizin sehr ähnlicher Körper ist das Panaquilon aus der amerikanischen Ginsengwurzel.

Caincasäure.

Caincasäure: $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_{14}$, ein in der Caincawurzel (*Chiococca anguifuga*) und *Chiococca racemosa* vorkommendes Glucosid von dem Charakter einer schwachen Säure, welches von verdünnten Säuren wahrscheinlich in Chinovasäure und Zucker zerlegt wird. Ist dem wirklich so, so enthalten Caincasäure und Saponin (s. d.) dieselben näheren Bestandtheile, aber wahrscheinlich in anderen Verhältnissen.

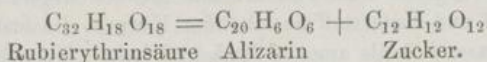
Die Chinovasäure: $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$, findet sich in mehreren Chinarrinden, namentlich auch in *China nova*, und ist wahrscheinlich ein Spaltungsproduct des Saponins und der Caincasäure. Sie stellt eine amorphe in Alkohol und Aether lösliche Masse dar, die sich mit Basen zu noch wenig studirten amorphen Salzen verbindet.

Rubierythrin-säure

Rubierythrin-säure: $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_{18}$. Dieses saure Glucosid ist in der Krappwurzel enthalten. Man stellt sie daraus dar, indem man den wässerigen Auszug der Krappwurzel mit Bleizucker fällt, das Filtrat mit basisch essigsauerm Bleioxyd versetzt, und das dadurch gefällte rubierythrin-säure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Rubierythrin-säure stellt gelbe seidglänzende Prismen dar, die in heissem Wasser,

Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe, und diese Lösung gibt mit verschiedenen Metalloxyden schön roth gefärbte Niederschläge.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet sie sich in Alizarin und Zucker.



spaltet
sich durch
Säuren,
Alkalien
und Fer-
mente in
Alizarin
und
Zucker.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Rubierythrin-säure auch beim Kochen mit Alkalien, und bei der Einwirkung eines im Krapp enthaltenen Ferments. Wir werden das Alizarin weiter unten näher besprechen.

Chitin: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_{12}$. Dieser merkwürdige Stoff bildet das Skelett und den Panzer der Gliederthiere (Articulaten). Er findet sich in den Flügeldecken der Käfer, in den Panzern der Crustaceen, in den Bedeckungen der Spinnen, bildet aber nicht bloss das äussere Gerüste, sondern dringt auch in die inneren Organe, in die Tracheen, in den Darmkanal, und daher geschieht es, dass durch die Reindarstellung dieses Stoffes nicht selten die Form der Thiere oder einzelne Organe derselben ganz gut erhalten bleiben.

Das Chitin ist ein weisser amorpher, zuweilen durchscheinender Körper, welcher in der Regel die Form des Gewebes zeigt, aus welchem er dargestellt wurde. Das Chitin ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Alkalien, in Aether, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren. Längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, liefert es Ammoniak und Traubenzucker; da es wahrscheinlich ist, dass das Ammoniak dabei nur als secundäres Zersetzungsproduct eines stickstoffhaltigen Körpers auftritt, so muss das Chitin zu den Glucosiden gezählt werden.

Am besten stellt man das Chitin aus den Flügeldecken der Mai-käfer dar, indem man dieselben successive mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge erschöpft.

Zu den Glucosiden zählen wir ausserdem die Gerbstoffe und die sogenannten Bitterstoffe. Obgleich von ersteren nur einige wenige als wirkliche Glucoside nachgewiesen sind, so lässt der übereinstimmende chemische Charakter aller hierher gehörigen Stoffe kaum daran zweifeln, dass auch die übrigen eine analoge Constitution besitzen. Was die Bitterstoffe anbelangt, so sind mehrere davon schon als Glucoside erkannt und aus der Reihe der Bitterstoffe verschwunden, um in die der Glucoside einzutreten, so dass man auch hier mit Wahrscheinlichkeit voraussagen kann, dass viele der übrigen bei näherer Untersuchung sich ebenfalls noch als Glucoside erweisen werden.

Gerbstoffe. (Gerbsäuren.)

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Unter der Bezeichnung Gerbstoffe oder Gerbsäuren begreift man eine Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper, die fest, und zwar theils krystallisirt und theils amorph sind, und keinen Geruch, aber einen eigenthümlich herben zusammenziehenden Geschmack besitzen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich, ebenso zuweilen in Aether; ihre Lösungen reagiren sauer, und geben mit den meisten Metalloxyden Niederschläge. Die Gerbsäuren zeigen demnach den Charakter schwächer Säuren. Leimlösung wird durch die Auflösungen der Gerbstoffe ebenfalls gefällt, und mit thierischer Haut (leimgebenden Geweben) gehen sie unlösliche Verbindungen ein, in welchen die Neigung der Häute zur Fäulniss vollständig aufgehoben ist (Lederfabrikation). Die Gerbstoffe sind nichtflüchtig, und geben beim Erhitzen, indem sie sich zersetzen, sogenannte Pyrosäuren, d. h. auf dem Wege der trockenen Destillation gewonnene einfachere Verbindungen von saurem Charakter. Eisenoxydsalze färben sie schwarz oder grün.

Die Gerbstoffe gehören zu den im Pflanzenreiche verbreitetsten Stoffen. Sie finden sich fast in allen Pflanzen und allen Organen derselben. Eine künstliche Darstellung derselben ist noch nicht bekannt. Wegen ihrer adstringirenden, die Contractilität der Gewebe erhöhenden, und daher die Se- und Excretionen mässigenden Wirkung finden sie als Arzneimittel mehrfache Anwendung. Ihre wichtigste Anwendung ist aber ihre technische zur Lederfabrikation (Gerberei), zum Schönen der Weine und zur Bereitung der Dinte.

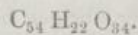
Die wichtigeren Gerbsäuren sind folgende:

Galläpfelgerbsäure,
Moringersäure,
Chinagerbsäure,
Kaffegerbsäure,
Catechugerbsäure,
Kinogerbsäure.

Nur die beiden Ersten sind genauer gekannt.

Galläpfelgerbsäure.

Syn. Tannin.



Eigenschaften.

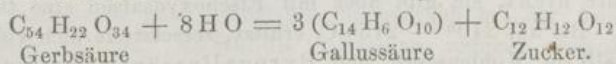
Die Galläpfelgerbsäure stellt eine farblose bis schwach gelbliche, zu einem feinen Pulver zerreibliche amorphe Masse dar, welche einen stark adstringirenden, aber nicht bitteren Geschmack besitzt. In Wasser,

Alkohol und Aether ist sie löslich, weniger in wasserhaltigem Aether. Auf Zusatz von Wasser theilt sich die ätherische Lösung in drei Schichten, die obere ist Aether, welche wenig Gerbsäure aufgelöst enthält, die mittlere eine Auflösung von Gerbsäure in Aether, und die untere eine syrupdicke wässrige Auflösung von Gerbsäure mit wenig Aether. Mit Eisenoxydsalzen gibt die Gerbsäure einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd, und auch bei sehr beträchtlicher Verdünnung der Eisenauflösung noch eine violette Färbung. Auf diesem Verhalten der Gerbsäure beruht einerseits die Bereitung der Dinte und andererseits eine empfindliche Reaction auf Eisenoxydsalze. Die Gerbsäure fällt ferner Brechweinstein, beinahe alle Alkaloïde, Albuminate und Leim.

Kochsalz, essigsäures Kali und andere Alkalisalze, so wie auch starke Säuren fällen die Gerbsäure aus ihren Auflösungen. Am vollständigsten wird sie übrigens daraus durch Hineinhängen eines Stückchens Haut oder Blase entfernt, die sich damit gerben, d. h. es aufnehmen.

Beim Erhitzen schmilzt die Gerbsäure und zersetzt sich bei 210° — 215°C. in Pyrogallussäure, Kohlensäure und Melangallussäure, welche Letztere in der Retorte zurückbleibt. Bei Luftabschluss hält sich eine wässrige Lösung der Gerbsäure unverändert, bei Luftzutritt dagegen schimmelt sie, nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, gibt Kohlensäure ab, und zerfällt in Gallussäure und Zucker. Diese Zerlegung erfolgt unter der Einwirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments, und wird daher durch Zusatz von Galläpfeln beschleunigt, aber auch Bierhefe, Emulsin, Albuminate bewirken sie, zerlegen aber gleichzeitig den gebildeten Zucker.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Gerbsäure unter Wasseraufnahme in Gallussäure und Zucker zerlegt:



Concentrirte Schwefelsäure löst die Gerbsäure unter Bräunung. Durch Chlor und activen Sauerstoff wird sie ebenfalls sehr rasch unter Bräunung zersetzt. Ihre Lösung in Alkalien absorbirt aus der Luft Sauerstoff begierig und zersetzt sich. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Gallussäure.

Die Gerbsäure ist dreibasisch. Ihre Salze sind meist schwer löslich, amorph, und verändern sich in Lösung und im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch.

Vorkommen. Die Galläpfelgerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln, und zwar in den gewöhnlichen und den chinesischen, — in allen Theilen von *Quercus infectoria*, im Sumach (*Rhus coriaria*) und wie es scheint auch im grünen Thee. Die Galläpfel sind bekanntlich pathologische Producte. Die besten: die asiatischen entstehen auf jungen Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich der Gallwespe, wobei diese die Rinde durchbohrt, und ihre Eier darunter

Gibt bei der trockenen Destillation Pyrogallussäure.

und zerfällt durch Fermente und verdünnte Säuren in Gallussäure und Zucker.

Vorkommen.

legt. Durch die Verwundung erfolgt Anschwellung, die sich allmählich zu den Galläpfeln ausbildet, in welchen sich die Eier der Wespe entwickeln, und zum Wurm ausgebildet, daraus hervorkriechen, um sich später zum Insecte zu metamorphosiren. Die chinesischen Galläpfel sollen durch den Stich einer Aphis auf eine Sumachart entstehen.

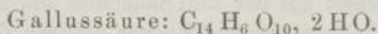
Fig. 17.



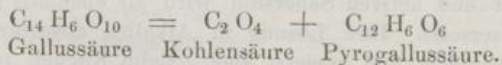
Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Gerbsäure aus den Galläpfeln, indem man dieselben gepulvert in einen sogenannten Verdrängungsapparat: ein schmales, an einem Ende verschließbares Gefäß, Fig. 17 bringt und gewöhnlichen wasserhaltigen Aether langsam durchfließen lässt. Mit dem überschüssigen Aether fließt eine dickliche gelbe Flüssigkeit ab, die eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in ätherhaltigen Wasser ist. Aus dieser Flüssigkeit wird die Säure durch Abdampfen gewonnen.

Zersetzungsproducte der Galläpfelgerbsäure.



Die Gallussäure bildet farblose seideglänzende Nadeln, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Sie ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, und löst sich in Alkohol und Aether ebenfalls leicht auf. Die Lösungen reagiren sauer, haben einen schwach sauren Geschmack, der zugleich zusammenziehend herbe ist. Leimlösung fällt Gallussäure nicht, sie gibt aber mit Eisenoxydsalzen eine tief blaue Färbung. Bis auf 210° — 215° C. erhitzt, zersetzt sie sich vollständig und zerfällt in Kohlensäure und Pyrogallussäure, welche letztere sublimirt:



Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Gallussäure gelöst, auf Zusatz von Wasser schlägt sich ein rothes körnig-krystallinisches Pulver nieder, Rothgallussäure: $C_{14}H_4O_8$.

Mit Basen bildet die Gallussäure wenig beständige Salze. Bei vorhandener überschüssiger Basis, namentlich überschüssigem Alkali, ziehen die gallussauren Salze rasch Sauerstoff aus der Luft an, und färben sich nacheinander gelb, grün, blau, roth und braun unter Bildung von Huminsäuren. Gold- und Silbersalze werden von Gallussäure reducirt. Hieran beruht die Anwendung der Gallussäure in der Photographie.

Die Gallussäure ist in geringer Menge in den Galläpfeln, ferner in

Gallussäure

zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Pyrogallussäure.

den Mangokörnern (*Mangifera indica*), in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*), in den Früchten der *Caesalpinia coriaria*, im Sumach, in einem Divi-Divi genannten Handelsgerbstoff und in mehreren anderen Pflanzen, der Rhabarberwurzel u. s. w. nachgewiesen. Die Gallussäure entsteht bei der Spaltung der Gerbsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, durch Kochen der durch Zutritt der Luft noch nicht veränderten Gerbsäurelösung mit caustischen Alkalien, endlich durch die Wirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Lässt man mit Wasser befeuchtete gepulverte Galläpfel bei einer Temperatur von 20° — 30° C. bei Zutritt von Luft stehen, so geht die Gerbsäure allmählich in Gallussäure über. Aus dem nach Abgiessen einer braunen Flüssigkeit bleibenden Rückstande erhält man die Gallussäure durch Anskochen mit Wasser.

Pyrogallussäure: $C_{12}H_6O_6$

Pyrogallussäure.

Diese Säure entsteht, unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser, beim Erhitzen der Gallussäure, aber auch neben anderen Producten bei der trockenen Destillation der Gerbsäure selbst.

Die Pyrogallussäure sublimirt in perlmutterglänzenden Krystallblättchen, schmeckt bitter und röthet Lackmus nicht. Bei 115° C. schmilzt sie und sublimirt bei ungefähr 210° C. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Alkalien zusammengebracht, absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft mit grösster Begierde, wobei die Lösung allmählich eine braune, beinahe schwarze Färbung annimmt. Wegen dieses beträchtlichen Absorptionsvermögens alkalischer Lösungen von Pyrogallussäure für freies Sauerstoffgas bedient man sich solcher Lösungen zur Absorption des Sauerstoffs bei Gasanalysen, namentlich bei der Analyse der atmosphärischen Luft. So wie die Gallussäure reducirt auch die Pyrogallussäure Gold- und Silbersalze, und findet daher in der Photographie Anwendung.

Anwendung derselben in der Endometrie und Photographie.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt sie eine schwarzbraune Färbung.

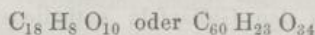
Ellagsäure: $C_{14}H_8O_8$.

Ellagsäure.

Diese Säure setzt sich zuweilen aus einem der Luft längere Zeit ausgesetzten Galläpfelauszug als gelbes Pulver ab, und scheint demnach unter nicht näher ermittelten Verhältnissen aus der Gerbsäure zu entstehen; sie ist auch stets der durch Gährung aus Galläpfeln entstandenen rohen Gallussäure beigemischt. Die Ellagsäure macht ferner den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart aus. Die Ellagsäure ist ein blassgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, ohne Geschmack, welches in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslich ist, sich aber in Alkalien mit intensiv gelber Farbe auflöst. Auch in Schwefelsäure ist die

Ellagsäure ohne Zersetzung löslich. Die krystallisirte Säure enthält 2 Aeq. Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf 100° C. verliert. Stärker erhitzt wird sie zersetzt. Alkalische Auflösungen der Ellagsäure färben sich unter Oxydation derselben allmählich blutroth. Eisenchlorid färbt die Ellagsäure dunkelblau.

Moringersäure.

Eigenschaf-
ten.

Die Moringersäure ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver von süßlich adstringirendem Geschmack, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt sie und gibt eine sublimirbare Säure, die Pyromorinsäure. Eisenoxydulsalze fällt sie schwarzblau.

Brenzmo-
rinsäure.

Die Pyromorinsäure, Brenzmorinsäure, Oxyphensäure $C_{12}H_6O_4$, bildet sich neben Phenylalkohol bei der trockenen Destillation der Moringersäure, aber auch anderer Gerbsäuren und des Peucedanins. Von ihrer Bildung aus der Catechugerbsäure erhielt sie früher den Namen Brenzcatechin. Sie ist in geringer Menge auch im rohen Holzessig enthalten. Die Oxyphensäure bildet farblose rhombische Krystalle, die bei 111° C. schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Sie hat einen schwachen aber angenehmen Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, und ihre Lösungen reduciren Gold- und Silbersalze und scheiden aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul aus. Alkalische Lösungen derselben färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption dunkel. Eisenoxydulsalze fällt die Oxyphensäure olivengrün. Ihre Nitroverbindung ist die aus verschiedenen Harzen und dem Gelbbolzextract durch Salpetersäure erzeugte Styphninsäure: $C_6H_3(NO_4)_3O_4$, die in ihren Eigenschaften sich der Trinitrophenylsäure ähnlich verhält.

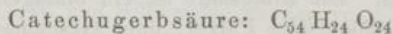
Vorkom-
men der
Moringersäure.

Die Moringersäure ist in dem sogenannten Gelbholze (von *Moringa tinctoria*) enthalten, und wird daraus durch Auskochen mit Wasser dargestellt.

Neben der Moringersäure aber ist im Gelbholz noch eine andere mit den Gerbstoffen in einer gewissen Beziehung stehende Säure enthalten: die Morinsäure.

Die Morinsäure: $C_{14}H_6O_8$, ist ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Auflösung dieser Säure fällt Eisenoxydulsalze olivengrün, reducirt die edlen Metalle aus ihren Salzen, und liefert bei der trockenen Destillation Pyromorinsäure. Die Morinsäure ist im Gelbholz als Kalksalz enthalten.

Weitere wenig studirte Gerbsäuren sind:

Catechu-
gerbsäure.

Im Catechu, einem aus Ostindien stammenden, aus *Mimosa Catechu* oder auch wohl aus *Nauclea Gambir* gewonnenen Extracte enthalten.

Die Eigenschaften der Catechugerbsäure sind denen der Gallusgerbsäure vielfach ähnlich, sie fällt aber Eisensalze schmutzig grün und gibt keine Gallussäure. Dagegen ist im Catechu die Catechusäure: $C_{14}H_6O_6$, H_2O , enthalten, die der Gallussäure zu entsprechen scheint.

Die Catechusäure, welche durch Extraction des Catechu's mit kochendem Wasser erhalten wird, bildet feine weisse Nadeln von schwach saurer Reaction. Die Catechusäure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, verliert beim Erhitzen ihr Krystallwasser, schmilzt hierauf und zersetzt sich unter Bildung mehrerer Producte, worunter Brenzmorinsäure.

Kinogerb- säure.

Ist der Hauptbestandtheil des Gummi Kino oder Kino schlechtweg, welches ein rothbraunes Extract darstellt, und in Westindien aus *Coccoloba uvifera*, in Afrika aus *Pterocarpus erinaceus* und *Drepanocarpus senegalensis* gewonnen wird.

Die Kinogerb-
säure färbt Eisensalze grün, und fällt Leimlösung.

Chinagerb- säure.

Ist in den Chinarinden in Verbindung mit organischen Basen enthalten, und wird bei der Gewinnung der Letzteren erhalten. Sie ist der Galläpfelgerbsäure sehr ähnlich, fällt aber Eisensalze grün, und gibt keine Gallussäure. Ein Zersetzungsproduct derselben ist das Chinarothe, ein rothbrauner Körper, der in den Chinarinden enthalten ist und durch Ammoniak ausgezogen werden kann.

Kaffeegerb- säure:

Ist in den Kaffeebohnen und im Paraguay-Thee (*Ilex paraguayensis*) enthalten. Man erhält sie durch Auskochen der Kaffeebohnen mit Weingeist, Fällung der Säure durch Bleizucker und Zerlegung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Die Kaffeegerbsäure ist gummiartig, leicht löslich, färbt die Eisensalze grün und wird auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft rasch grün, indem dabei eine eigenthümliche Säure entsteht, die auch schon in den Kaffeebohnen enthalten ist (Viridinsäure).

Zu den Gerbstoffen gehören ausserdem:

- | | |
|--------------------|--|
| Galitannsäure, | aus <i>Galium verum</i> und <i>aparine</i> . |
| Aspertannsäure, | aus <i>Asperula odorata</i> . |
| Callutannsäure, | aus <i>Calluna vulgaris</i> . |
| Rhodotannsäure, | aus <i>Rhododendron ferrugineum</i> . |
| Leditannsäure, | aus <i>Ledum palustre</i> . |
| Ipekakuanhasäure, | aus <i>Cephalis Ipecacuanha</i> . |
| Pinitannsäure, | } aus <i>Pinus sylvestris</i> . |
| Oxypinitannsäure, | |
| Cortepinitannsäure | |

Sonstige
wenig ge-
kannte
Gerbstoff-
säuren.

Praktische
Bemer-
kungen.

Praktische Bemerkungen zu den Gerbstoffen. Die Gerbstoffe finden eine höchst ausgedehnte technische Anwendung zu einem Zweck den ihr Name schon ausspricht: zum Gerben, oder was dasselbe ist zur Lederfabrikation. Die thierische Haut (die Lederhaut, *Corium*) besteht aus leimgebendem Gewebe, welches feucht sehr rasch fault und getrocknet hart und spröde wird. Die Lederfabrikation beruht nun auf einer solchen Behandlung der thierischen Haut, die die Neigung der Lederen zur Fäulniss aufhebt, und sie ausserdem geschmeidig lässt und sie Wasser schwerer durchdringlich macht. Eine so präparirte Haut heisst man Leder.

Gerberei.

Die Umwandlung der Häute in Leder ist nun die Aufgabe der Gerberei. Sie geschieht auf chemischem Wege (Loh- und Weissgerberei) oder auf mechanischem Wege: Sämisch-Gerberei. Bei der Lohgerberei wird der Zweck dadurch erreicht, dass man die Häute mit Gerbstoffen imprägnirt, wodurch sie eben in Leder verwandelt werden, indem sich die Gerbstoffe mit der Substanz der thierischen Häute zu Verbindungen von den Eigenschaften des Leders chemisch vereinigen. Eine weitere

Dinte.

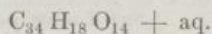
technische Anwendung finden die Gerbstoffe zur Bereitung der Dinte. Unsere gewöhnliche Schreibe-Dinte enthält als wesentlichen Bestandtheil gerbsaures und gallussaures Eisenoxyduloxyd als schwarzblauen in einer Gummilösung suspendirten Niederschlag. Die Alizarindinte ist eine Dinte, die mit Oxalsäure und Indigoschwefelsäure versetzt ist.

Wegen ihrer adstringirenden Eigenschaften finden endlich die Gerbstoffe innerlich und äusserlich Anwendung als Arzneimittel, äusserlich namentlich als *Styptica* (blutstillende Mittel) und zur Beschränkung profuser Schleimflüsse und Eiterungen.

Krystallisirbare Bitterstoffe.

Dieselben werden sich wahrscheinlich zum grössten Theil bei näherer Untersuchung unter die Glucoside einreihen, weshalb wir sie auch bei den Glucosiden abhandeln. Einige davon nähern sich in ihren Eigenschaften den Flechtenstoffen, andere sind giftig. Ausser der ternären Zusammensetzung und dem bitteren Geschmacke mangeln aber sonstig gemeinsame Charaktere. Wir handeln hier nachstehende ab:

A l o i n.



Aloin.

Ist der wirksame Bestandtheil der Aloë, des eingedickten und als Arzneimittel angewandten Saftes mehrerer Aloëarten (*Aloë spicata* u. *A. barbadensis*). Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *soccotrina*. Sie kommt in röthlich braunen glänzenden Stücken von eigenthümlichem

Geruch und widrig bitterem Geschmack in den Handel. Durch Extraction mit Wasser und Eindampfen im luftleeren Raum erhält man daraus das Aloin.

Das Aloin bildet farblose sternförmig gruppirte Nadeln, die in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind, anfangs süßlich, dann bitter schmecken, bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und bei höherer Temperatur zersetzt werden. Auch durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt sich das Aloin unter Bildung harzartiger Producte. Mit Brom verbindet es sich zu einem, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, dem Tribromaloïn: $C_{34}H_{15}.Br_3O_{14}$.

Mit Salpetersäure behandelt, geht es in

Chrysamminsäure: $C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$, über, die man am einfachsten durch längeres Kochen der Aloë mit Salpetersäure, Concentriren der Lösung und Neutralisation mit kohlenurem Kali erhält, wobei sich chrysamminsaures Kali abscheidet, welches in Wasser gelöst und durch Salpetersäure zerlegt wird.

Chrysamminsäure.

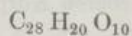
Die Chrysamminsäure, wie aus obiger Formel hervorgeht, eine Nitrosäure, stellt ein grünlich gelbes krystallinisches Pulver dar, welches an Wasser nur wenig abgibt, das sich aber dadurch purpurroth färbt, sich aber in Alkohol und Aether, so wie in starken Säuren leichter löst. Die Chrysamminsäure schmeckt sehr bitter und verpufft beim Erhitzen. Ihre Salze sind alle sehr schwer löslich und ausgezeichnet durch einen schönen goldähnlichen Metallglanz.

Das chrysamminsaure Kali stellt goldgrüne Blättchen oder bei raschem Erkalten der Lösung abgeschieden ein carminrothes krystallinisches Pulver dar; das Barytsalz ist zinnberroth und wird durch Reiben metallglänzend. Auch die chrysamminsauren Salze verpuffen beim Erhitzen. Bei der Behandlung mit kochendem Ammoniak geht die Chrysamminsäure in metallisch grün glänzende Nadeln von Chrysamminamid über, aus dessen Lösung durch Säuren die dunkelolivengrüne Krystalle bildende Amido-chrysamminsäure gefällt wird. Durch Salpetersäure geht Letztere wieder in Chrysamminsäure über. Die Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht festgestellt. Beim Kochen mit Schwefelkalium löst sich die Chrysamminsäure zu einer intensiv blauen Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten Hydrochrysamid: $C_{14}H_6N_2O_6$, in Krystallen ausscheidet, die in durchfallendem Lichte blau, in reflectirtem kupferroth erscheinen.

Chrysamminamid.

Amido-chrysamminsäure und Hydrochrysamid.

A n t h i a r i n .



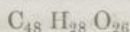
Ist der wirksame Bestandtheil des Upasgiftes (*Upas Antiar*), welches von den Javanesen aus *Anthiaris toxicaria* bereitet wird und zum Vergif-

Anthiarin.

ten ihrer Pfeilspitzen dient. Durch Auskochen mit Alkohol erhält man aus dem Upasgifte das Anthiarin, ein in farblosen Blättchen krystallisirender neutraler Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Wunden gebracht, wirkt es tödtlich.

Ist höchst giftig.

A p i i n.



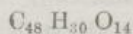
Apiin.

Findet sich in der Petersilie (*Apium petroselinum*) und wird daraus durch Extraction mit kochendem Wasser, Kochen der beim Erkalten sich abscheidenden grünen Gallerte mit Weingeist, und Reinigung des so gewonnenen Apiins durch Aether, welcher den grünen Farbstoff aufnimmt dargestellt.

Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, in kochendem Wasser und Weingeist löslich. Selbst verdünnte Auflösungen geben mit Eisenvitriolauflösung eine blutrothe Färbung. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich das Apiin als eine Pectin-ähnliche Gallerte ab. Bei längerem Kochen mit Wasser verliert es jedoch die Fähigkeit zu gelatiniren.

Das Apiin ist wahrscheinlich ein Glucosid.

A t h a m a n t h i n.

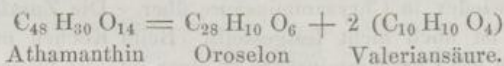


Athamanthin

Ist in der Wurzel und den Samen von *Athamanta Oreoselinum* enthalten und wird daraus durch Extraction mit Aether als ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Es bildet wawellitförmige Krystallgruppen, schmilzt bei 79° C. und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

geht beim Kochen mit Säuren in Oroselon und Valeriansäure über.

Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in Valeriansäure und Oroselon:



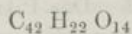
Dieselbe Zersetzung erleidet es durch Schwefelsäure.

Das Oroselon: $C_{28} H_{10} O_6$, ist eine in farblosen Krystallen sich abscheidende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Verbindung. Es ist nicht flüchtig, und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Oroselin: $C_{28} H_{12} O_6$ einen leicht löslichen krystallisirbaren Körper.

Mit Salpetersäure behandelt, gibt es eine Nitroverbindung:

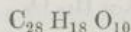


C o l u m b i n .



Neben Berberin und Colombosäure in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*) enthalten, und daraus durch Extraction mit Weingeist, Aufnehmen des Rückstandes der weingeistigen Lösung in Wasser, und Schütteln mit Aether, welcher aus der wässrigen Lösung das Columbin aufnimmt, dargestellt. Das Columbin stellt farblose, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Anwendung der Columbowurzel als Arzneimittel ist nicht in den Eigenschaften des Columbins, welches ganz unwirksam zu sein scheint, begründet, sondern in jenen der übrigen Bestandtheile der Wurzel.

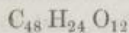
O l i v i l .



Das aus Olivenbäumen ausfließende Gummi gibt an kochenden Alkohol einen Stoff ab, der sich beim Erkalten in farblosen Nadeln abscheidet. Man hat ihn Olivil genannt. Sein Charakter ist der der Bitterstoffe, d. h. er schmeckt bitter, ist indifferent, zersetzt sich in höherer Temperatur, ist in Wasser und Aether wenig löslich, leicht in Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Olivil mit blutrother Farbe auf.

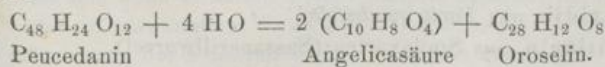
P e u c e d a n i n .

Syn. Imperatorin.



Wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium* durch Ausziehen mit Weingeist gewonnen.

Kleine farblose, bei 75° C. schmelzbare Prismen, von keinem ausgesprochen bitteren Geschmack. In Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es unter Wasseraufnahme in Angelicasäure und Oroselin:



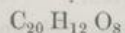
Peucedanin

Angelicasäure

Oroselin.

Peucedanin
zerfällt
beim Kochen mit Alkalien in Angelicasäure und Oroselin.

P i k r o t o x i n .



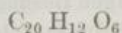
Dieser in den sogenannten Kockelskörnern: den Früchten von *Mespernum Cocculus*, vorkommende Bitterstoff, wird daraus durch kochenden Alkohol oder durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen.

Pikrotoxin

Es stellt das Pikrotoxin farblose glänzende Blättchen dar, die einem unerträglich bitteren Geschmack besitzen und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Das Pikrotoxin ist äusserst giftig und wirkt schon in kleiner Dose Schwindel erregend. Es ist der wirksamste Bestandtheil der Kokkelskörner.

ist sehr giftig.

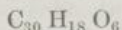
Q u a s s i n .



Quassin.

Wird der krystallisirbare Bitterstoff in dem Holze von *Quassia amara* und *excelsa* genannt. Farblose, bitter schmeckende Krystallblättchen, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

S a n t o n i n .



Santonin

ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens.

Ist im Wurmsamen: den Blumenköpfen von *Artemisia santonica*, dessen wirksamer Bestandtheil das Santonin ist, enthalten. Man gewinnt es daraus, indem man den Wurmsamen mit Kalkmilch auskocht und den Auszug durch Salzsäure fällt. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Prismen, die farb- und geruchlos sind und schwach bitter schmecken, und sich am Lichte rasch gelb färben, wobei sie nicht selten zerspringen. Die Krystalle erleiden dabei weder eine Gewichtsveränderung, noch eine Aenderung der Zusammensetzung. Das Santonin schmilzt bei 168° C. und erstarrt krystallinisch, wird es plötzlich abgekühlt, so erstarrt es amorph. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Santonin zeigt schwach saure Eigenschaften, und löst sich in Alkalien zu wenig beständigen salzartigen Verbindungen auf. Die Farbe einer alkoholischen Kalilösung ist vorübergehend carminroth.

Weitere Bitterstoffe, die wir nur namentlich anführen, sind:

Limonin, aus den Kernen der Citronen und Apfelsinen.

Physalin, aus *Physalis Alkekengi*.

Paridin, aus *Paris quadrifolia*.

Smilacin, aus Smilaxarten (Sassaparillwurzel).

Absynthiin, aus Absynthiumarten.

Cascarillin, aus *Croton Eleuteria*.

Bryonin, aus Bryoniaarten.

Colocynthin, aus *Cucumis Colocynthis*.

Cnicin, aus *Centaurea benedicta*.

Pinipikrin, aus den Fichtennadeln.

Scoparin, aus *Spartium scoparium*.

Cathartin, aus Cassiaarten (Sennesblätter).

Ergotin, der giftige Bestandtheil des Mutterkorns.

Es gehören dazu übrigens noch mehrere andere Stoffe, von denen man wenig mehr wie die Namen kennt.

Vierte Gruppe.

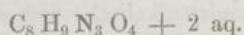
Amidartige stickstoffhaltige Verbindungen.

Unter dieser Bezeichnung fassen wir eine Gruppe stickstoffhaltiger, meist krystallisirbarer organischer Verbindungen zusammen, die bisher entweder nur im Thierorganismus aufgefunden wurden, und diesem eigenthümlich zu sein scheinen, oder die als Zersetzungsproducte gewisser, dem Thierorganismus eigenthümlicher Verbindungen auftreten. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Amide und der Amidosäuren. Sie verbinden sich nämlich meistens ebensowohl mit Säuren, wie mit Basen, und einige davon auch mit Salzen. Bei einigen ist der basische Charakter so ausgebildet, dass man sie zu den eigentlichen organischen Basen zählen könnte, bei anderen wieder ist dies nicht der Fall, und verhalten sich dieselben eher wie schwache Säuren.

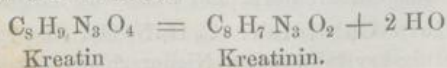
Diese Verbindungen sind sehr wahrscheinlich Amide oder Amidosäuren unbekannter Radicale.

Wir zählen hieher folgende Verbindungen:

Kreatin.



Wasserhelle, glänzende, vollkommen durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, die bei 100° C. undurchsichtig matt werden, und ihr Krystallwasser verlieren. Das Kreatin löst sich leicht in kochendem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, in Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in verdünntem Weingeist. Die wässrige Lösung bewirkt keine Veränderung der Pflanzenfarben, schmeckt etwas bitter, und zersetzt sich unter Schimmelbildung sehr leicht. In höherer Temperatur wird das Kreatin zersetzt. Beim Erhitzen mit starken Säuren zerfällt es in Kreatinin und Wasser:



Kreatin

Kreatinin.

Kreatin
wird durch
starke
Säuren in
Kreatinin
und Was-
ser.

durch
starke Ba-
sen in Sar-
kosin und
Harnstoff
zerlegt.

Wird es mit Barytwasser gekocht, so zerlegt es sich in Sarkosin und Harnstoff: