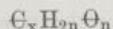


## Organische Verbindungen unbekannter Constitution.

### Erste Gruppe.

### K o h l e h y d r a t e.

Allgemeiner Charakter. Man versteht unter der Bezeichnung Kohlehydrate eine Reihe aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Verbindungen, welche allen Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss von  $H_2O$  enthalten, und deren allgemeine Formel daher



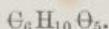
ist. Sie sind alle indifferent, d. h. besitzen weder den ausgesprochenen Charakter von Säuren, noch den von Basen, sie sind nichtflüchtig, fest und zwar theils krystallisirt, theils histologisch organisirt, theils endlich amorph. Bei der trocknen Destillation geben sie saure Producte und als Endproduct der Zersetzung durch oxydirende Agentien Oxalsäure. Salpetersäure führt sie in Zucker- oder auch wohl Schleimsäure, schliesslich aber in Oxalsäure über und giebt als Monohydrat angewandt Nitroverbindungen. Verdünnte Säuren führen die meisten in Traubenzucker über.

Die Kohlehydrate sind in den pflanzlichen Organismen sehr verbreitet, einige kommen aber auch im Thierorganismus vor. Nur wenige sind künstlich darstellbar. Ihre chemische Constitution ist noch nicht genügend erforscht, um sie in das System einreihen zu können; ihre Radicale sind unbekannt. Jedenfalls gehören sie in die Classe höherer Alkohole, Aether und Aldehyde.

Die bis nun bekannten Kohlehydrate sind folgende:

## C e l l u l o s e .

Syn. Pflanzenzellstoff.

Eigen-  
schaften.

Die reine Cellulose besitzt je nach dem Material, aus dem sie dargestellt wurde, ein abweichendes äusseres Aussehen und zeigt häufig noch die Form des pflanzlichen Gewebes, welches zu ihrer Bereitung diente.

Wird durch  
Kochen  
mit ver-  
dünnter  
Schwefel-  
säure in  
Trauben-  
zucker  
verwandelt.

Im Allgemeinen ist sie weiss, geschmack- und geruchlos, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Dagegen löst sie sich in Kupferoxyd-Ammoniak zu einer klaren, blauen, etwas klebrigen Flüssigkeit auf. Salzsäure aber fällt sie wieder aus dieser Lösung. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich aber dann vollständig und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken aus, die ähnlich wie Stärkemehl durch Jod blau gefärbt werden. Es beruht auf diesem Verhalten eine Reaction auf Cellulose: befeuchtet man nämlich Cellulose haltende Gewebe mit Jodlösung und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sich die aus Cellulose bestehenden Theile derselben blau. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Cellulose in Traubenzucker verwandelt, durch schmelzendes Kalihydrat und längeres Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure. Durch Salpetersäuremonohydrat, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure geht sie in eine Nitroverbindung: Pyroxylin (Schiessbaumwolle) über. Bei der trocknen Destillation giebt sie saure Producte, worunter Essigsäure und empyreumatische Oele (Kreosot u. a.).

Vorkom-  
men.

Vorkommen. Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil und vielleicht auch der einzige der Zellmembran der Pflanzen, daher im Pflanzenreiche allgemein und zwar bis zu den niedersten Gliedern herab verbreitet. Die Baumwolle ist fast reine Cellulose. Im Thierreiche findet sich die Cellulose als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten (*Ascidiae* und *Thaliadae*). In den Pflanzen kommt übrigens die Cellulose häufig, so namentlich im Holz mit anderen Stoffen: den sogenannten incrustirenden Materien, verbunden vor, die theils in den Zellen abgelagert sind, theils die Wände derselben durchdringen und die Cohäsionsverhältnisse der Cellulose in den verschiedenen Pflanzen bedingen.

Darstellung.

Darstellung. Die einfachste Methode, Cellulose rein darzustellen, besteht darin, dass man Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark durch Behandlung mit den verschiedenen Auflösungsmitteln von allen löslichen Stoffen befreit. Man erreicht dies am besten, indem man die Substanz zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge auskocht, hierauf zur Zerstörung der färbenden Stoffe mit Chlorwasser behandelt und nun noch so lange mit verdünnter Essig-

säure, A  
etwas

Fein

Pra

theil de

Baumwo

darauf s

zu erhal

stört.

ziemlich

kommen

Das

rien, e

Harzen

beim V

Auc

nen Na

einer A

Operati

P

M

durch

von Sa

Säure

delt si

trachte

nach w

erläute

D

aus nie

Grade

sie nã

Aus d

Schies

pulsivi

gen d

Felsen

mentli

sauren

benutz

Lösun

I

Kohler

säure, Alkohol, Aether und Wasser auszieht, als diese Lösungsmittel noch etwas aufnehmen.

Feines Filtrirpapier ist übrigens fast reine Cellulose.

Praktische Bemerkungen. Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil der aus pflanzlichen Stoffen gewebten Zeuge, des Hanfs, Flachses, der Baumwolle, ferner des Papiers. Bei der Verfertigung der Zeuge kommt es darauf an, die Cohäsion und faserige Beschaffenheit der Materialien möglichst zu erhalten, während die Papierfabrikation dieselbe möglichst vollständig zerstört. Die Papierbereitung beruht im Uebrigen auf der Darstellung einer ziemlich reinen Cellulose, insofern dabei chemische Verhältnisse in Betracht kommen.

Praktische Bemerkungen.

Das Holz besteht aus Cellulose und sogenannten incrustirenden Materialien, enthält aber überdies noch geringere oder grössere Mengen von Gummi, Harzen, Albuminaten u. dgl. m. nebst Wasser und anorganischen Salzen, die beim Verbrennen des Holzes als Asche zurückbleiben.

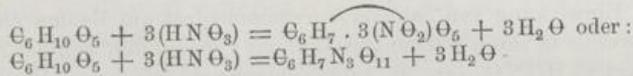
Holz.

Auch die sogenannte Waldwolle, die aus den grünen völlig ausgewachsenen Nadeln von *Pinus sylvestris* bereitet wird, indem man dieselben in Wasser einer Art Gährung unterwirft und hierauf damit eine Reihe mechanischer Operationen vornimmt, besteht im Wesentlichen aus Cellulose.

#### Pyroxylin. Schiessbaumwolle: $C_6H_7(N\Theta_2)_3\Theta_5$ .

Man erhält diese Nitroverbindung, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Einwirkung von Salpetersäure-Monohydrat, oder eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle. Ohne sich in der Säure zu lösen, oder ihr äusseres Ansehen irgendwie zu ändern, verwandelt sich die Baumwolle in eine Nitroverbindung, die als Cellulose betrachtet werden kann, in der 3 At. H durch 3 N $\Theta_2$  ersetzt sind. Demnach wird ihre Bildung durch die Formelgleichungen:

Schiessbaumwolle.



erläutert.

Die Schiessbaumwolle unterscheidet sich durch ihr Aussehen durchaus nicht von gewöhnlicher Baumwolle, dagegen ist sie aber in hohem Grade explosiv. Durch Schlag, oder in höherer Temperatur verbrennt sie nämlich unter Verpuffung sehr rasch und ohne Kohle zu hinterlassen. Aus diesem Grunde hat man die Schiessbaumwolle als Ersatzmittel des Schiesspulvers empfohlen. In der That hat sie eine weit grössere Propulsivkraft als das Schiesspulver, allein dieser Vorzug wird aufgewogen durch gewisse Nachtheile. Man wendet sie aber mit Vortheil zum Felsensprengen an. Da sie von den stärksten chemischen Agentien: namentlich von Säuren und Alkalien, von Chromsäure und übermangansaurem Kali u. s. w. nicht angegriffen wird, kann man sie auch mit Vortheil benutzen, um starke Säuren, Laugen, leicht zersetzbare Lösungen, wie Lösungen von Chromsäure, übermangansaurem Kali u. dergl. zu filtriren.

Die beim Verbrennen der Schiessbaumwolle auftretenden Gase sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Stickoxyd und wahrscheinlich noch

andere. In feuchtem Zustande zersetzt sie sich allmählich. Durch reducirende Agentien: durch Essigsäure und metallisches Eisen, wird sie wieder in gewöhnliche Wolle verwandelt.

Die Auflösung der Schiesswolle in einem Gemisch von Alkohol und Aether führt den Namen Collodium.

Die Schiessbaumwolle ist in Wasser und Weingeist unlöslich, auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether löst sie sich nicht immer auf. Nach einer gewissen Methode aber dargestellt, löst sie sich in einem Gemisch von Alkohol und Aether zu einer klebrigen, etwas opalisirenden dicken Flüssigkeit auf, die das sogenannte Collodium darstellt. Dieses auf eine Fläche aufgestrichen, lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feine aber feste, vollkommen durchsichtige und für Wasser vollkommen undurchdringliche Haut zurück.

Hierauf beruht die Anwendung des Collodiums in der Chirurgie als Verband- und Klebmittel und in der Photographie, in der es sehr wichtig geworden ist. Auch zur Darstellung des elektrischen Papiers wird es benutzt.

Darstellung.

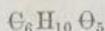
Darstellung. Es sind viele Vorschriften zur Bereitung der Schiessbaumwolle angegeben. Die gewöhnlichsten Methoden sind folgende: Man taucht gereinigte, mit kohlensaurer Natronlösung gewaschene Baumwolle in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure ein, lässt sie einige Minuten lang darin, wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie vollständig aus und trocknet sie bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur. Oder man bringt 1 Thl. gereinigte Baumwolle in ein noch warmes Gemisch von 20 Thln. Salpeter und 31 Thln. concentrirter Schwefelsäure, lässt mindestens 24 Stunden einwirken und behandelt dann die Wolle wie oben. Die so dargestellte Schiesswolle ist zur Collodiumbereitung geeignet.

Unter gewissen, nicht näher gekannten Verhältnissen scheint sich durch Einwirkung von Salpetersäuremonohydrat auf Baumwolle eine, der Schiesswolle in ihren Wirkungen ähnliche Verbindung, von der Zusammensetzung:  $C_6H_8(N\Theta_2)_2\Theta_5$  zu bilden, demnach Dinitrocellulose, während die Schiesswolle Trinitrocellulose ist.

Auch aus anderen Arten von Cellulose erhält man der Schiesswolle ähnliche explodirende Verbindungen.

### A m y l u m.

Syn. Stärke, Stärkemehl.



Amylum.

Dieses der Cellulose isomere, histologisch organisirte Kohlehydrat stellt ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches unter dem Mikroskop untersucht, aus 0,185 bis 0,082 Mm. im Durchmesser haltenden ovalen, runden, länglichen, farblosen Körnchen besteht, die sich durch concentrisch geschichteten Bau und starkes Lichtbrechungsvermögen charakterisiren. Die concentrischen Schichten derselben werden

besonders deutlich, wenn man die Stärke bis auf 200° C. erwärmt und hierauf mit Wasser befeuchtet.

Das Amylum ist in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich. Wird es mit Wasser von 72° C. behandelt, so quillt es auf und verwandelt sich in jene klebrige Masse, die man Kleister nennt. Diese Veränderung: die Kleisterbildung, ist aber keine eigentliche Lösung, sondern nur ein sehr bedeutendes Aufquellen. Denn lässt man das Wasser gefrieren, so scheidet sich die Stärke wieder in feinen Häutchen ab. Verdünnte Säuren führen in der Kälte die Stärke noch rascher in Kleister über. In der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, geht das Amylum zuerst in Dextrin und dann in Traubenzucker über.

Diese Umwandlung benutzt man zur Darstellung des Traubenzuckers im Grossen. Salpetersäure löst in der Kälte das Amylum auf, aus dieser Lösung wird durch Wasser eine explosive Nitroverbindung: das Xyloidin, gefällt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt ferner die Stärke gegen Jod und Brom. Durch Jod wird sie nämlich schön dunkelblau gefärbt und man kann durch dieses Verhalten mittelst Stärkekleister noch sehr geringe Mengen von freiem Jod nachweisen. Die blaue Färbung, welche die Amylumkörnchen durch Jod annehmen, scheint übrigens nicht von einer chemischen Verbindung herzurühren; beim Kochen verschwindet die blaue Färbung, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Brom färbt die Stärke schön orangegelb, was ebenfalls als Reagens auf Brom benutzt wird.

Bis auf 160 bis 200° C. vorsichtig erhitzt, verwandelt sich das Amylum in Dextrin, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt und liefert bei der trocknen Destillation dieselben Producte wie der Zucker. Erhitzt man es mit gespanntem Wasserdämpfen, so geht es ebenfalls in Dextrin und dann in Traubenzucker über. Ein Zusatz von einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure befördert diese Umwandlung

Von grosser Wichtigkeit ist das Verhalten der Stärke gegen gewisse Fermente. Bei dem Keimen der Gerste und anderer Cerealien entwickelt sich ein stickstoffhaltiger, jedoch noch nicht rein dargestellter Körper: Diastas, welcher die Fähigkeit besitzt, unter den für Gährungsvorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen grosse Quantitäten Stärke in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln, welcher sonach ein Ferment für Stärke darstellt. Aehnlich wie Diastas wirkt aber auf Stärke der Speichel, ausserdem noch andere thierische Stoffe: Bauchspeichel, Blutserum, Galle u. a. m. Concentrirte Schwefelsäure bildet beim Zusammenreiben mit Stärke eine eigenthümliche, noch nicht näher studirte Säure.

Bei der Behandlung mit Chlor oder Braunstein und Salzsäure liefert das Amylum Chloral.

Der Stärkekleister wird an der Luft allmählich sauer unter Bildung von Milchsäure.

In Kupferoxyd-Ammoniak löst sich das Amylum nicht.

Amylum geht durch verdünnte Schwefelsäure in Dextrin und Traubenzucker über,

und färbt sich durch Jod blau, durch Brom orange.

Beim Erhitzen auf 160° C. bildet sich aus der Stärke Dextrin.

Durch gewisse Fermente: Diastas, Speichel u. a. wird die Stärke ebenfalls in Zucker verwandelt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Amylum gehört zu den verbreitetsten Stoffen des Pflanzenreichs. Es ist stets in den Pflanzenzellen eingelagert, kommt in allen Pflanzen vor und findet sich besonders reichlich im Mark der Bäume, im Perispermum und den Cotyledonen der Cerealien, den Leguminosen, den Kastanien, Eicheln, vielen Wurzeln, Zwiebeln und Knollen. Das Stärkemehl ist daher auch ein Bestandtheil des Mehles, der Kartoffeln und vieler anderer pflanzlicher Nahrungsstoffe.

Die Grösse der Amylumkörnchen in den verschiedenen Pflanzen ist verschieden. Der Durchmesser der Kartoffelstärkekörnchen beträgt 0,185 Mm., jener der Amylumkörnchen von *Chenopodium Quinoa* 0,002 Mm.

Arrow-root.

Arrow-root. Unter diesem Namen kommt ein Stärkemehl in den Handel und wird als Arznei- und Nahrungsmittel angewendet, welches aus der westindischen Pfeilwurzel: *Maranta arundinacea*, der Wurzel von *Curcuma angustifolia* und dem Wurzelstock der *Tacca pinnatifida* dargestellt wird.

Sago.

Das Sago genannte, Stärkemehl wird aus dem Marke des Stammes gewisser Palmen und einiger Cycadeen, — Tapioca, im Wesentlichen ebenfalls Stärkemehl, aus der Wurzel von *Jatropha Manihot* gewonnen.

Tapioca.

Darstellung.

Darstellung. Die Gewinnung der Stärke besteht häufig nur in einer mechanischen Abscheidung derselben. So gewinnt man die Kartoffelstärke, indem man die Kartoffeln, um die Pflanzenzellen, in denen die Stärke eingeschlossen ist, zu zerstören, auf einem Siebe zerreibt und sie hierauf so lange durch fliessendes Wasser auswäscht, als dieses noch milchig abfließt. Aus dieser milchigen Flüssigkeit setzt sich bald die Stärke zu Boden und kann dann durch wiederholtes Abschlämmen von mechanischen Beimengungen befreit werden. Die Weizenstärke gewinnt man aus Weizenmehl auf ähnliche Weise, oder dadurch, dass man Weizenkörner in Wasser aufquellen lässt, sie hierauf zerdrückt und die Masse durch Sauerteig in Gährung versetzt, wodurch unter Bildung von Milchsäure und Essigsäure der Kleber zerstört wird, während das Stärkemehl unangegriffen bleibt und durch Schlämmen rein erhalten werden kann.

Das gewöhnliche, in den Handel kommende Stärkemehl ist Kartoffel- oder Weizenstärkemehl.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Das Stärkemehl ist der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Weingeistes und gewöhnlichen Branntweins, für die Fabrikation des Bieres und für die Darstellung von Dextrin und künstlichem Traubenzucker.

Ueberführung der Stärke in Zucker durch den Maischprocess bei der Branntwein- und Bierfabrikation.

Den gewöhnlichen Weingeist und Branntwein gewinnt man bekanntlich aus Kartoffeln und gewissen Cerealien. Diese aber enthalten nur Spuren von Zucker, wohl aber viel Stärke. Alkohol aber kann sich nur durch die Gährung des Zuckers bilden, denn die Stärke ist nicht der geistigen Gährung fähig. Aus diesem Grunde besteht die erste Hauptoperation bei der Branntweinfabrikation darin, die Stärke der Kartoffeln oder Cerealien in Traubenzucker zu verwandeln. Dies geschieht durch den sogenannten Maischprocess. Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich beim Keimen der Samen der Cerealien ein Ferment entwickelt, welches grosse Mengen von Stärke in Zucker verwandeln kann. Dieses Ferment ist namentlich in gekeimter Gerste und allen jenen Cerealien enthalten, die zur Fabrikation des Weingeistes Anwendung finden. Bei der Fabrikation des Getreidebranntweins lässt man die

Körner  
die sich  
process  
durch es  
anderseit  
passend  
durch di  
keit wir  
toffeln b  
branntwe  
Bei  
so geleit  
verwande  
auf etwa  
Zuckerbi  
in Lösun  
und unvo  
Lösung  
gewissen  
hefe bei  
S. 145).

In p  
ein Besta  
Broses,  
mehl die  
hirt wer  
verwande  
Wirkung  
die Einw  
In d  
die Stärk  
und zur

Xy  
ter Salpe  
in Wass  
bei 180  
in Stärk  
Den  
damit is

In u  
vieler Pf  
thus tub  
Wurzelk  
Stärke s  
Kleisterl  
Lösung  
Eigensch  
In

Körner, nachdem sie in Wasser eingeweicht sind (Einquellen), keimen, bis die sich bildenden Keime eine gewisse Länge erreicht haben. Der Keimprocess wird hierauf unterbrochen und das gekeimte Getreide getrocknet, wodurch es in Malz verwandelt wird. Dieses, welches einerseits Stärkemehl und andererseits das Ferment *Diastas* enthält, wird nun gemaischt, d. h. vorher passend zerkleinert (geschrotet), mit Wasser von 60 bis 70° C. behandelt, wodurch die Stärke in Zucker übergeführt wird. Die nun zuckerhaltige Flüssigkeit wird hierauf durch Bierhefe in geistige Gährung versetzt. Da die Kartoffeln beim Keimen keine Diastase entwickeln, so werden sie zur Kartoffelbranntweinfabrikation mit der nöthigen Menge Gerstenmalz eingemaischt.

Bei der Bierfabrikation ist das Material Gerstenmalz. Das Maischen wird so geleitet, dass ein Theil der Stärke nur in Dextrin und der andere in Zucker verwandelt wird, was dadurch geschieht, dass ein Theil der Maische nur bis auf etwa 70° C. erwärmt, ein anderer aber gekocht wird, wodurch man die Zuckerbildung hemmt. Bei diesem Verfahren kommen Dextrin und Zucker in Lösung, während gewisse andere Stoffe: Cellulose, Kleber, Pflanzenalbumin und unverändertes Stärkemehl, als sogenannter Malzteig sich abcheiden. Die Lösung (Bierwürze) wird hierauf unter Zusatz von Hopfen bis zu einem gewissen Grade eingekocht, abkühlen gelassen, geklärt und dann durch Bierhefe bei möglichst niederer Temperatur in geistige Gährung versetzt (vergl. S. 145).

In physiologischer Beziehung ist das Stärkemehl dadurch wichtig, dass es ein Bestandtheil vieler vegetabilischer Nahrungsmittel, so namentlich des Brodes, der Mehlspeisen, der Kartoffeln und vieler Gemüse ist. Das Stärkemehl dieser Nahrungsstoffe kann, da es unlöslich ist, als solches nicht resorbiert werden, es wird aber im Organismus grösstentheils in Dextrin und Zucker verwandelt; diese Umwandlung beginnt schon in der Mundhöhle durch die Wirkung des Speichels, geht aber besonders energisch im Darmcanal durch die Einwirkung des pancreatischen und Darmsaftes vor sich.

In der Technik findet, abgesehen von der Bier- und Branntweinfabrikation, die Stärke auch noch zum Verdicken der Farben und Appreturen der Zeuge und zur Darstellung von Dextrin und Traubenzucker Anwendung.

Xyloidin:  $C_6H_9(N\Theta_2)\Theta_5$ . Dieser durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Stärke sich bildende Nitrokörper ist weiss, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, explodirt durch Schlag und verbrennt bei 180° C. mit Heftigkeit. Durch reducirende Agentien geht er wieder in Stärke über. Nach obiger Formel wäre er Nitramylon.

Dem Amylum sich in ihren Eigenschaften am meisten nähernde und damit isomere Kohlehydrate sind:

Inulin. Diese stärkemehlähnliche Substanz ist in den Wurzeln vieler Pflanzen der Ordnung *Compositae*, u. a. in *Inula Helenicum*, *Helianthus tuberosus*, in den Cichorienwurzeln, besonders reichlich aber in den Wurzelknollen der Dahlien (Georginen) enthalten. Das Inulin ist ein der Stärke sehr ähnliches weisses Pulver, welches in kochendem Wasser ohne Kleisterbildung löslich ist und durch Jod nicht blau gefärbt wird. Die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Seine übrigen Eigenschaften kommen aber mit denen des Amylums überein.

In Kupferoxyd-Ammoniak ist es löslich.

Physiologische Verhältnisse des Amylums als Nahrungsmittel.

Weitere technische Anwendungen der Stärke.

Xyloidin.

Inulin.

Lichenin.

Lichenin. Moosstärke. Dieser Körper ist in einigen Flechten, namentlich *Cetraria islandica*, enthalten. Bildet in den Pflanzenzellen eine homogene aufgequollene Masse und wird aus isländischem Moose gewonnen, indem man dasselbe mit kaltem Wasser, das etwas kohlen-saures Natron enthält, erschöpft und hierauf mit Wasser auskocht, welches das Lichenin löst und beim Erkalten als eine farblose Gallerte abscheidet. Beim Trocknen verwandelt es sich in eine harte, halb-durchsichtige Masse, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kochendem Wasser dagegen löslich ist und darin beim Erkalten zu einer Gallerte aufquillt. Durch Jod wird es bald blau, bald grünlich gefärbt. Sein übriges Verhalten ist das des Amylums.

Paramylon.

Paramylon ist in Gestalt weisser kleiner Körner in einer Infusorienspecies: *Euglena viridis* enthalten und kann daraus auf mechanischem Wege ausgeschlämmt werden. Es ist ein weisses, in Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak unlösliches Pulver, welches sich in Kali löst, daraus aber durch Salzsäure als opalisirende Gallerte abgeschieden wird. Diastas führt das Paramylon nicht in Zucker über, wohl aber rauchende Salzsäure. Jod ruft keine bestimmte Färbung hervor.

Glycogen.

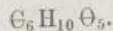
Glycogen. Zuckerbildende Substanz der Leber. Diese in der Leber der Säugethiere und des Menschen, neben einem nach dem Tode selbe in Zucker umwandelnden Ferment, enthaltene Substanz wird aus Menschenlebern einfach dadurch gewonnen, dass man die Leber mit Wasser so lange ausspritzt, als das Wasser noch milchig abläuft, aus der Flüssigkeit das Albumin durch Kochen coagulirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt, wodurch das Glycogen gefällt wird. Man löst dasselbe in Wasser auf, kocht die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure, wobei gewöhnlich noch ein Rest von Albuminaten sich abscheidet und fällt wieder mit Alkohol. Durch Aether wird es von Fett befreit.

Das gereinigte Glycogen stellt ein schneeweisses, mehlartiges Pulver dar, welches unter dem Mikroskop keinerlei Organisation zeigt; es ist geschmack- und geruchlos, quillt in Wasser kleisterartig auf und löst sich beim Erwärmen rasch zu einer opalisirenden Flüssigkeit. Jod bewirkt maronenbraune bis dunkelrothe Färbung. Speichel, Pancreassaft, Lebersaft, Blut, Diastas und verdünnte Säuren verwandeln es sehr rasch in Traubenzucker; Salpetersäure giebt in der Kälte Xyloidin, beim Kochen Oxalsäure. Zuweilen wird es in Gestalt einer gelblichweissen, gummiähnlichen Masse erhalten, deren übrige Eigenschaften sonst keine Verschiedenheiten darbieten.

Es scheint verschiedene Wassermengen chemisch binden zu können, denn die Analysen verschieden dargestellter Präparate gaben die Formeln:  $C_6H_{10}O_5$ ,  $C_6H_{12}O_6$  und  $C_6H_{14}O_7$ .

Von Kupferoxyd-Ammoniak wird das Glycogen gelöst und durch Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt.

## G u m m i.



Unter der allgemeinen Bezeichnung Gummi begreift man eine gewisse Anzahl mit der Cellulose und mit Amylum isomerer Kohlehydrate, die sich in Wasser zu klaren, stark klebrigen und klebenden Flüssigkeiten lösen, oder damit aufquellen, aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol niedergeschlagen werden, geschmack- und geruchlos sind und durch verdünnte Säuren in Traubenzucker übergehen. Man theilt sie zweckmässig ein in

A. In Wasser wirklich lösliche Gummiarten (Arabin, Dextrin).

B. Mit Wasser schleimig aufquellende Gummiarten (Bassorin, Cerasin, Pflanzenschleim).

## A. In Wasser lösliche Gummiarten.

## 1. Arabisches Gummi, Arabin, Arabinsäure.

Farblose oder gelbliche Massen von glasähnlichem Glanz, mehr oder minder vollkommener Durchsichtigkeit und muschligem Bruch. In kaltem Wasser vollständig zu einer sauer reagirenden klebrigen Flüssigkeit löslich, die einen faden Geschmack besitzt, den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt und beim Eindampfen zu einer gesprungenen durchsichtigen Masse eintrocknet. Das Gummi verbindet sich mit Basen (daher und wegen der sauren Reaction der Name Arabinsäure) zu wenig beständigen Verbindungen. Seine Lösungen werden durch basisch-essigsäures Bleioxyd und kieselsaures Kali gefällt, in Alkohol ist das arabische Gummi wie alle Gummiarten vollständig unlöslich, es wird daher aus seinen wässerigen Lösungen auch durch Alkohol vollständig ausgefällt.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Traubenzucker verwandelt, Salpetersäure führt es in Oxalsäure und Schleimsäure über. Diastas ist ohne Einwirkung darauf. Bei der trocknen Destillation verhält es sich wie die übrigen Kohlehydrate.

Vorkommen. Das arabische Gummi ist ein Bestandtheil des Saftes vieler Pflanzen, in gewissen Pflanzenfamilien, so den Mimosen und Cicadeen, besonders reichlich enthalten. Zuweilen fliesst es freiwillig aus. Dies ist besonders der Fall bei mehreren in Arabien, Aegypten und am Senegal vorkommenden Acaciaarten, welche das arabische Gummi des Handels liefern. Dieses enthält noch einige durch Alkohol ausziehbare Beimengungen und hinterlässt beim Verbrennen 2 bis 3 Procent Asche.

Das arabische Gummi hält wegen der klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung in Wasser fein vertheilte Körper suspendirt. Hierauf beruht seine An-

Anwendun-  
gen des  
Gummis.  
Dinte.  
Emulsio  
gummosa  
und oleosa.

wendung zur Bereitung der Dinte und gewisser Arzneiformen, der *Emulsio gummosa* und *oleosa*. Die *Emulsio gummosa* ist eine Auflösung von arabischem Gummi in Mandelmilch, die *Emulsio oleosa* eine mit Mandelöl versetzte Auflösung von arabischem Gummi. Die gewöhnliche Dinte ist eine Flüssigkeit, in der durch einen Gehalt an arabischem Gummi das Färbende: gerbsaures und gallussaures Eisenoxyduloxyd: ein schwarzblauer Niederschlag, fein vertheilt, schwebend (suspendirt) erhalten wird.

Das Gummi findet ausserdem in der Färberei und als Klebemittel eine vielfache Anwendung.

## 2. Dextrin, Stärkegummi.

Dextrin.

Dieses Gummi wurde im Blute der Herbivoren und in grosser Menge im Pferdefleische nachgewiesen; es bildet sich aus *Amylum* bei Einwirkung höherer Temperatur, durch Diastas, durch Kochen mit verdünnten Säuren; auch bei der Behandlung des arabischen Gummis mit verdünnter Schwefelsäure entsteht es als Zwischenproduct.

Das Dextrin kommt in seinem äusseren Ansehen und in den meisten Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Gummi überein; wie dieses ist es namentlich auch in Wasser vollkommen löslich. Von der Verschiedenheit des Ursprungs abgesehen, unterscheidet es sich vom arabischen Gummi dadurch, dass seine Lösung die Polarisationssebene des Lichtes stark nach rechts dreht (daher der Name Dextrin), dass es bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure giebt, dass es endlich von Bleiessig nicht gefällt wird. Durch Diastas und verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker verwandelt.

Gewinnung.

Gewinnung. Da das Dextrin die natürlichen Gummiarten in ihren meisten Anwendungen vollkommen ersetzt und billiger zu stehen kommt, wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die gewöhnlichste Methode ist folgende: Man befeuchtet Stärkemehl mit Wasser, welchem etwa 2 Proc. Salpetersäure zugesetzt werden, lässt an der Luft trocknen und erhitzt dann auf 110° C.

Eine ältere Methode besteht darin, das Stärkemehl für sich auf 210° C. zu erhitzen. Dieses pulverförmige und gelbliche Dextrin wurde als sogenanntes *Leiocome* in den Handel gebracht. Auch durch Einwirkung von Malz (Diastas) auf Stärke wird es erzeugt. Es ist daher im Biere enthalten. Wenn durch die Einwirkung des Diastas sich die Stärke aufgelöst hat und man erhitzt rasch zum Kochen, so wird die weitere Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker verhindert, kocht man aber nicht, so verwandelt sich das Dextrin allmählich vollständig in Zucker.

Die Anwendungen des Dextrins sind die des Gummis.

## B. Mit Wasser nur aufquellende Gummiarten.

### Bassorin

Bassorin.

ist der wesentliche Bestandtheil des Traganthgummis, *Gummi Tragacanthae*, welches in weissen, bis gelblich-weissen durchscheinenden Körnern,

oder bandförmig gewundenen Stücken in den Handel kömmt und aus gewissen im Orient vorkommenden Astragalusarten (*Astragalus verus* und *A. creticus*) ausfliesst, — ferner des Bassoragummi, eines von einigen Acaciaarten abstammenden Gummi. Diese beiden Gummiarten, sowie das Kirschgummi enthalten neben Arabin einen Stoff, welcher im Wasser nicht eigentlich löslich ist, damit aber zu einer durchsichtigen, dicken schleimigen Flüssigkeit aufquillt. Dieser Stoff ist Bassorin genannt worden. In Alkalien löst er sich leicht auf. Derselbe ist übrigens noch sehr unvollkommen studirt.

## Pflanzenschleim.

Man versteht darunter einen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten und mit dem Bassorin wahrscheinlich identischen Stoff, der, seiner Zusammensetzung nach mit dem Gummi übereinstimmend, so wie das Bassorin mit Wasser nur aufquillt und namentlich mit kochendem Wasser dickliche schleimige Flüssigkeiten bildet, die thierischem Schleim in ihren physikalischen Charakteren sehr ähnlich sind. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Pflanzenschleim in Traubenzucker verwandelt, durch Salpetersäure in Schleimsäure und Oxalsäure.

Besonders reich an Pflanzenschleim sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln. So die Samen von *Plantago Psyllium* (Flohsamen), von *Linum usitatissimum* (Leinsamen), die Quittenkerne, die Wurzeln von *Althaea officinalis* (Althäaschleim), die Knollen mehrerer einheimischer Orchideen (Salepschleim), gewisse Seealgen (Knorpeltangschleim) u. a. m.

Man benutzt sie vorzugsweise in der Medicin zur Bereitung schleimiger Decocte, die ihre Eigenschaft, einhüllend und suspendirend zu wirken, ihrem Gehalte an Pflanzenschleim verdanken.

## Z u c k e r.

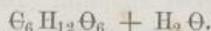
Unter diesem generellen Namen begreift man eine Anzahl, zunächst durch den Lebensprocess von Pflanzen und Thieren erzeugter, grösstentheils krystallisationsfähiger, indifferenten Kohlehydrate, die einen mehr oder minder süßen Geschmack besitzen. Nach ihrem Verhalten gegen bestimmte Fermente müssen sie in zwei Gruppen gebracht werden. Die eine Gruppe:

- A. Die gährungsfähigen Zuckerarten umfassend, begreift solche Stoffe in sich, die unter der Einwirkung der Bierhefe sich direct oder indirect in Alkohol und Kohlensäure spalten, d. h. mit anderen Worten: der geistigen Gährung fähig sind. Die zweite Gruppe:
- B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten, umfasst eine Reihe süß schmeckender Kohlehydrate, die der geistigen Gährung nicht fähig sind.

## A. Gährungsfähige Zuckerarten.

## Traubenzucker.

Syn. Stärkezucker, Krümelzucker, Harnzucker, Glucose.

Trauben-  
zucker.

Diese Zuckerart krystallisirt selten in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, sondern meist in warzigen, krümligen Massen, die sich unter dem Mikroskop aus kleinen rhombischen Tafeln bestehend erweisen. Der Traubenzucker schmeckt süß, jedoch weniger süß, wie der gewöhnliche Zucker (Rohrzucker), ist in Wasser und in Weingeist löslich und bewirkt in seinen Lösungen eine Ablenkung der Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Aus Alkohol krystallisirt, enthält er kein Krystallwasser und schmilzt erst bei 146° C., während der krystallwasserhaltende schon bei 86° C. schmilzt, wobei er sein Krystallwasser vollständig verliert. In höherer Temperatur wird er unter Bräunung und Wasserverlust in einen Körper verwandelt, der nicht mehr süß schmeckt, nicht mehr gährungsfähig ist und die Formel:  $C_{12}H_{18}O_9$  haben soll. Man nennt diesen Körper Caramel. Es ist eine braune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche und grosse Mengen Wasser oder Weingeist braun färbende Substanz, die als Surrogat für Kaffee und zur Bereitung künstlichen Rums Anwendung findet. In noch höherer Temperatur zersetzt sich der Traubenzucker vollständig, unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas und Bildung von Essigsäure, Aceton, Aldehyd, Furfurol und anderen Producten, worunter ein bitter schmeckender Stoff: Assamar.

Caramel.

Assamar.

Mit Basen geht der Traubenzucker einige wenig beständige Verbindungen ein; so mit Baryt und mit Bleioxyd. Man nennt solche Verbindungen Saccharate.

Saccharate.

Trauben-  
zucker-  
Kochsalz.

Mit Chlornatrium verbindet sich der Traubenzucker ebenfalls zu einer in sehr schönen Krystallen anschliessenden Verbindung, die man erhält, wenn man zuckerhaltigen Harn (den Harn von Harnruhrkranken) mit Kochsalzlösung versetzt, krystallisiren lässt. Ihre Formel ist:  $2(C_6H_{12}O_6)2NaCl + H_2O$ . Eine zweite Verbindung, die sich zuweilen neben der ersten bildet, und sehr grosse Krystalle darstellt, ist nach der Formel:  $2(C_6H_{12}O_6), NaCl$  zusammengesetzt. Mit Bromnatrium giebt er ebenfalls eine schön krystallisirte Doppelverbindung:  $2(C_6H_{12}O_6), NaBr$ .

Auch mit organischen Säuren verbindet sich der Traubenzucker zu wenig stabilen Verbindungen, deren Charakter jener der weiter unten zu beschreibenden Glucoside ist. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind aber noch nicht genauer studirt.

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich. So oxydirt er sich bei Gegenwart starker Basen sehr leicht. Erhitzt man

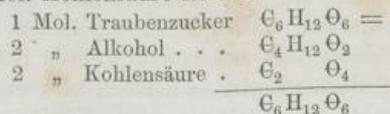
eine Traubenzuckerlösung mit Aetzkali, so nimmt sie alsbald eine dunkelbraune Färbung an; setzt man hierauf Salpetersäure zu, so entwickelt sich ein stechender Geruch nach gebranntem Zucker und Ameisensäure (Moore's Zuckerprobe). Aus Kupferoxydlösungen scheidet der Traubenzucker bei Gegenwart freier Alkalien schon in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen rothes Kupferoxydul, oder gelbes Kupferoxydulhydrat ab; diese Reduction des Kupferoxyds findet auch dann noch statt, wenn die Lösung nur 0,0001 Zucker enthält. Es beruht hierauf eine Methode zur Ausmittelung des Traubenzuckers (Trommer's Zuckerprobe) und ein Verfahren, den Zuckergehalt einer Lösung auf volumetrischem Wege quantitativ zu bestimmen (Fehling's Methode), auf die wir weiter unten zurückkommen werden.

Bei der Reduction des Kupferoxyds durch Traubenzucker in alkalischer Lösung entsteht eine krystallisirbare, als Oxymalonsäure bezeichnete und mit der Tartronsäure vielleicht identische Säure von der Formel  $C_3H_4O_5$ , ausserdem wahrscheinlich Ameisensäure, Oxalsäure und ein gummähnliches, indifferentes Kohlehydrat, welches durch Schwefelsäure wieder in Zucker verwandelt wird.

Auch aus Wismuth-, Silber-, Gold-, Platin- und Quecksilberlösungen scheidet der Zucker beim Kochen die Metalle aus, aus Sublimatlösung Calomel. (Versilberungsflüssigkeit für Glas enthält Zucker.) Mit concentrirter Schwefelsäure bildet der Traubenzucker eine gepaarte Schwefelsäure: die Zuckerschwefelsäure, Salpetersäure führt ihn in Zuckersäure und Oxalsäure über. Starke Basen erzeugen daraus Glucinsäure:  $C_4H_6O_3$ , eine unkrystallisirbare, gelbliche Masse; bei der Destillation liefert er unter anderen Producten Aceton und Metaceton, mit concentrirten Säuren abgedampft, wird er in schwarze humusähnliche Massen verwandelt, ebenso durch Zinnchlorid; durch Oxydationsmittel wie Mangansuperoxyd, oder chromsaures Kali und Schwefelsäure wird aus dem Traubenzucker Ameisensäure erzeugt, durch Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure, Propionsäure und als Endproduct Kohlensäure und Oxalsäure.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten des Traubenzuckers gegen gewisse Fermente.

Wird eine Traubenzuckerlösung bei mittlerer Temperatur mit Hefe: eine mikroskopische Pflanze auf der niedersten Stufe der Organisation, (*Torula Cerevisiae*), unter den für Gährungsvorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen zusammengebracht, so verwandelt er sich in Alkohol und Kohlensäure und zwar derart, dass 1 Mol. Traubenzucker 2 Mol. Alkohol und 2 Mol. Kohlensäure liefert:



Alkohol und Kohlensäure sind aber nicht die einzigen dabei entste-

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich und reducirt namentlich schon in der Kälte Kupferoxydsalze in alkalischer Lösung zu Oxydul,

ebenso Silber-, Gold-, Quecksilberoxydul- und Wismuthsalze. Zuckerschwefelsäure. Glucinsäure.

Verhalten des Traubenzuckers gegen Fermente, gegen Hefe.

Geistige Gährung.

henden Producte, denn in der vergohrenen Flüssigkeit finden sich häufig auch geringe Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure, unter Umständen auch höhere Alkohole, wie Amylalkohol und fette Säuren.

Hefe, Bildung und Eigenschaften derselben.

Die Hefe entwickelt sich in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, die zugleich stickstoffhaltige eiweissartige Stoffe und phosphorsaure Salze enthalten, wie im Traubensaft, der Bierwürze, wenn diese Flüssigkeiten mit der Luft in Berührung sind oder waren. Die klaren Flüssigkeiten trüben sich allmählich, gerathen in Gährung und es scheiden sich die trübenden Substanzen in Gestalt einer grauen, schäumenden, breiartigen Masse von bitterem Geschmack und saurer Reaction ab. Dies ist die Hefe. Unter dem Mikroskop untersucht, zeigt sie sich aus kleinen ovalen, nicht selten perlschnurartig aneinandergereihten einfachen Zellen oder Bläschen (Hefekügelchen) bestehend. Dieselben haben eine Zellenmembran und einen flüssigen Inhalt. Erstere ist Cellulose, letzterer ein stickstoffhaltiger eiweissartiger Körper. Ausserdem enthalten sie Aschenbestandtheile, namentlich phosphorsaure Salze. Man unterscheidet Oberhefe, die sich bildet, wenn die zuckerhaltigen Säfte oder Würzen bei einer Temperatur von  $18^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$  C. gähren und Unterhefe, die vorzugsweise dann gebildet wird, wenn die Gährung bei niedriger Temperatur von  $0^{\circ}$  bis  $+7^{\circ}$  C. vor sich geht. Beide sind Zellenpflanzen, die Oberhefe aber pflanzt sich durch Knospenbildung fort, während die Unterhefe sich wahrscheinlich in der Art vermehrt, dass die einzelnen Zellen platzen und aus jedem Körnchen des Inhalts sich eine neue Zelle bildet. In ihrer Wirkung auf Zuckerlösungen unterscheiden sich Oberhefe und Unterhefe dadurch, dass Erstere eine stürmische Gährung, Letztere aber eine langsame und regelmässige hervorruft.

Ober- und Unterhefe.

Die Wirkung der Hefe auf Zuckerlösungen findet nur dann statt, wenn die Hefekügelchen mit der Zuckerlösung in unmittelbare Berührung kommen. Bringt man in ein mit Zuckerwasser gefülltes Glas *A*, Fig. 17,

Fig. 17.



Unwirksamwerden der Hefe.

Die Hefe wird durch alle jene Momente unwirksam, die wir S. 70 als die Fermente unwirksam machend hervorgehoben haben, so durch Austrocknen, durch Erhitzen bis auf  $100^{\circ}$  C., durch Behandlung mit Alkohol, Säuren und Alkalien. Es ist schliesslich hervorzuheben, dass zum Eintritt der geistigen Gährung eine gewisse Verdünnung der Zuckerlösung nothwendig ist (concentrirte Zuckerlösungen gähren nicht) und

dass  
sehr  
und s  
zucke  
zöger

D  
abges  
gewie  
sche  
dass f  
dung  
im Al  
dürfe,  
bei Al  
als ein  
Eine  
zwischen  
tenden  
nicht

A  
mente  
stickst  
Temp  
dann  
versin

U  
benzu  
des Z  
lose ä  
Manni  
tigen  
einen  
wie f  
ist G  
in Ma

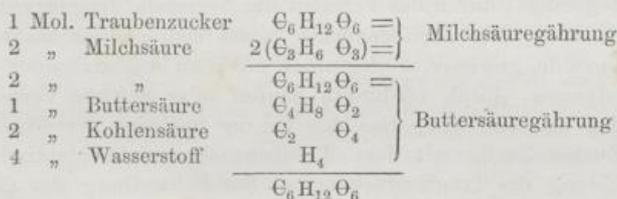
V  
der T  
zenfr  
Feiger

dass die Gegenwart einer gewissen Menge freier Säure und im Falle nur sehr wenig Hefe zugesetzt wurde, die Anwesenheit phosphorsaurer Salze und stickstoffhaltiger Körper sie begünstigt, alkalische Beschaffenheit der zuckerhaltigen Flüssigkeit, oder zu grosse Menge freier Säure sie verzögert.

Durch neuere sehr ausgedehnte, aber allerdings noch keineswegs völlig abgeschlossene Untersuchungen über die geistige Gährung scheint soviel nachgewiesen, dass die Wirkung der Hefe bei der Gährung auf einer chemischen Wechselwirkung zwischen ihr und dem vorhandenen Zucker beruhe; dass ferner die während der Gährung stattfindende Vermehrung und Neubildung der Hefe auf Kosten der Elemente des Zuckers erfolge (vergl. Gährung im Allgemeinen), dass endlich die Hefe zu ihrer Entwicklung Sauerstoff bedürfe, welchen sie der Luft entnehme, wenn diese den Zutritt hat, aber bei Abschluss derselben dem Zucker selbst. Die Gährung erschiene demnach als ein chemisch-physiologischer Vorgang und die Hefe als wahre Pflanze. Eine Gleichung aber, welche ausdrückt, warum bei dieser Wechselwirkung zwischen Zucker und Hefe, als die einzigen in erheblicher Menge auftretenden Endproducte nur Alkohol und Kohlensäure erscheinen, ist vorläufig nicht möglich.

Anders verhält sich der Traubenzucker gegen gewisse andere Fermente, namentlich gegen faulende thierische Membranen und faulende stickstoffhaltige Stoffe überhaupt. Mit diesen Fermenten bei mittlerer Temperatur zusammengebracht, verwandelt er sich zuerst in Milchsäure, dann in Buttersäure. Diese Umsetzung lässt sich in nachstehender Weise versinnlichen:

Verhalten des Traubenzuckers gegen faulende thierische Stoffe, Milchsäure- und Buttersäuregährung.



Unter gewissen, nicht genauer gekannten Umständen erleiden Traubenzuckerlösungen eine Veränderung, die man die schleimige Gährung des Zuckers nennt. Der Zucker wird dabei in eine schleimige, der Cellulose ähnliche Substanz verwandelt, während gleichzeitig Milchsäure und Mannit auftritt. Diese Art von Gährung findet zuweilen in geringhaltigen weissen Weinen statt. Der Mannit entsteht hier offenbar durch einen Reductionsprocess, indem aus einer Wasserzersetzung, oder sonst wie frei werdender Wasserstoff sich auf den Zucker überträgt. Mannit ist  $C_6H_{14}O_6$ . Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$ . Die Umwandlung des Zuckers in Mannit erfolgt demnach, indem Ersterer 2 At. H aufnimmt.

Schleimige Gährung.

Vorkommen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Saftes der Trauben, Pflaumen, Kirschen, Feigen und vieler anderer süsßer Pflanzenfrüchte, er ist krystallisirt abgelagert auf den Rosinen, trocknen Feigen und anderem getrockneten Obste zu beobachten. Er ist ausserdem

Vorkommen.

im Honig enthalten. Im Thierreiche findet er sich theils normal, theils pathologisch in verschiedenen Flüssigkeiten und Geweben. Normal findet er sich im Dünndarminhalte und Chylus, nach dem Genusse stärkemehl- und zuckerhaltiger Nahrungsmittel, im Lebervenenblute und spurenweise auch im Blute anderer Gefässe, in der Leber der Säugethiere und des Menschen, im bebrüteten und unbebrüteten Hühnerei, im Harn des Fötus der Kuh und des Schafes, im Harn schwangerer Frauen, in der Amnion- und Allantoisflüssigkeit der Rinder, Schafe und Schweine. Pathologisch ist er oft in sehr bedeutenden Mengen im Harn der Menschen enthalten, die an *Diabetes mellitus* (zuckerige Harnruhr), leiden, er findet sich im Harn überhaupt alsbald nach Reizung oder Verletzung der *medulla oblongata*. Bei *Diabetes mellitus* ist er übrigens auch in den meisten übrigen Se- und Excreten nachweisbar.

## Bildung.

Bildung. Der Traubenzucker ist das einzige Kohlehydrat, welches mit allen seinen ihm zukommenden Eigenschaften künstlich dargestellt werden kann. Man kann den Traubenzucker aus allen übrigen Kohlehydraten gewinnen. Aus Cellulose und Gummi durch Behandlung mit verdünnten Säuren, aus Amylum und Dextrin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, durch Diastas, aus den meisten anderen Zuckerarten durch die Einwirkung von verdünnten Säuren und gewissen Salzen; in der Leber erzeugt er sich aus dem darin vorkommenden Glycogen durch die Einwirkung des Leberferments, im übrigen thierischen Organismus aus Stärke, die von aussen mit den Nahrungsmitteln in den Körper gelangt, durch das Ferment des Speichels, Bauchspeichels, Darmsaftes u. s. w. Der Traubenzucker bildet sich endlich bei der Spaltung der Glucoside, gewisser, weiter unten näher zu beschreibender organischer Verbindungen, durch verdünnte Säuren oder gewisse Fermente, doch ist dabei zu bemerken, dass der bei der Spaltung der Glucoside erhaltene Zucker häufig mit dem Traubenzucker nicht identisch ist. Aus der Bildung des Traubenzuckers bei der Behandlung der Cellulose mit verdünnten Säuren folgt von selbst, dass man Traubenzucker aus Holz, aus Papier und Leinwand gewinnen könne, wie es in der That der Fall ist.

## Darstellung.

Darstellung. Die einfachste Methode, Traubenzucker darzustellen, besteht darin, Honig mit kaltem Weingeist zu behandeln, welcher den unkrySTALLISIRBAREN Zucker auszieht und die wässrige Lösung des Rückstandes nach vorgängiger Entfärbung mit Thierkohle zur Krystallisation zu bringen. Aus diabetischem Harn gewinnt man ihn, indem man den Harn im Wasserbade zur Syrupeconsistenz abdampft und hierauf längere Zeit an einen kühlen Ort stellt, wobei der Traubenzucker auskrystallisirt. Man reinigt ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren.

Wegen seiner vielfachen technischen Anwendungen stellt man den Traubenzucker fabrikmässig dar und zwar aus Stärke, indem man dieselbe längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht, die Schwefelsäure durch Kreide abscheidet, das Filtrat über Knochenkohle filtrirt und zur Consistenz eines steifen Syrups concentrirt. Dieser wird als solcher unter dem Namen Stärke-

syru  
stehe  
Hande  
zucker

F  
theil  
Quant  
Qualit  
tig, d  
cinisch  
Harn  
Zunah

D  
Lösung  
zucker  
zusamm  
theilen  
chem  
analyt  
kunge

D  
Gewic  
sem Z

D  
sungen  
dersel  
Drehu  
vorgen  
Pola  
in der  
Drehu  
wo es  
leicht

V  
erläut  
oxydl  
trirter  
Kupfe  
der Z  
lösung  
berec  
lösung  
selber  
Kupfe  
setzt  
Meth  
A  
Gehal  
Fehle

syrup in den Handel gebracht, oder man lässt ihn bis zur Krystallisation stehen und bringt den Zucker unter der Bezeichnung Stärkezucker in den Handel. Auch durch die Einwirkung von Malzauszug auf Stärke wird Stärkezucker dargestellt.

**Praktische Bemerkungen.** Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Traubensaftes, der Bierwürze, der Branntweinwürze; von der Quantität, in welcher er darin enthalten ist, hängt ganz wesentlich die Qualität der daraus zu bereitlebenden Getränke ab. Es ist daher wichtig, den Gehalt obiger Lösungen an Zucker zu kennen. Auch in medicinischer Beziehung kann eine Gewichtsbestimmung des in diabetischem Harn enthaltenen Zuckers von Werth erscheinen, um seine Ab- oder Zunahme und damit auch Ab- oder Zunahme des Leidens zu constatiren.

Praktische Bemerkungen.

Die Methoden, deren man sich zur Ermittlung des Zuckergehaltes von Lösungen bedient, gleichviel, ob es sich dabei um Traubenzucker oder Rohrzucker handelt, fasst man unter der allgemeinen Bezeichnung Saccharimetrie zusammen. Die üblichen Bestimmungsmethoden lassen sich in drei Classen theilen: 1) Die aräometrische Probe; 2) die optische Probe; 3) das chemische Verfahren. Ihr näheres Detail gehört in technologische und analytische Handbücher, wir beschränken uns daher hier auf folgende Bemerkungen.

Saccharimetrie.

Die aräometrische Probe besteht in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Zuckerlösungen von unbekanntem Gehalt durch eigens zu diesem Zwecke construirte Aräometer: sogenannte Saccharimeter.

Aräometrische Probe.

Die optische Probe basirt auf der Erfahrung, dass der Zucker in Lösungen den polarisirten Lichtstrahl ablenkt, sowie dass das Drehungsvermögen derselben ihrem Zuckergehalte proportional ist. Kennt man daher den Drehungswinkel, der durch eine Zuckerlösung in dem Polarisationsapparate hervorgerufen wird, so kennt man damit den Zuckergehalt der Lösung. Es sind Polarisationsapparate construiert, welche den procentischen Zuckergehalt in den Apparate eingeschalteter Zuckerlösungen durch einfache Messung des Drehungswinkels angeben, und die sich daher für die Technik und Physiologie, wo es sich um eine schnell, sicher und auch in den Händen weniger Geübter leicht ausführbare Methode handelt, besonders eignen.

Optische Probe.

Polarisationsapparat.

Von den chemischen Proben soll die Fehling'sche etwas näher erläutert werden. Sie beruht darauf, dass Traubenzucker aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ausscheidet. Kennt man nun den Gehalt einer titrirten, aus Kupfervitriol, weinsaurem Kali-Natron und Natronlauge bereiteten Kupferoxydlösung an Kupfer, so kann man, wenn man ermittelt, wie viel von der Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt erforderlich ist, um aus der Kupferlösung genau alles Kupfer als Oxydul zu fällen, daraus die Menge des Zuckers berechnen. Diese Methode eignet sich nur für Traubenzucker. Die Kupferlösung (Fehling'sche Flüssigkeit) ist gewöhnlich so titirt, dass 10 CC. derselben 0,05 Grm. Traubenzucker entsprechen, d. h. es muss zu 10 CC. der Kupferlösung zur vollständigen Reduction derselben so viel Zuckerlösung zugesetzt werden, dass darin gerade 0,05 Grm. Traubenzucker enthalten sind. Diese Methode eignet sich besonders für die Ermittlung des Zuckergehaltes des Harns.

Chemische Proben. Fehling's Methode.

Auch aus der bei der Gährung entwickelten Kohlensäure kann man den Gehalt einer Zuckerlösung berechnen, doch leidet diese Methode an einigen Fehlerquellen, deren Eliminirung ihre Einfachheit sehr beeinträchtigt.

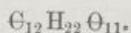
Gallisiren  
des Weins.

Der in den Handel gebrachte Stärkezucker wird zur Bereitung von Wein-geist und zum Gallisiren des Weines angewendet. Das Gallisiren des Weins ist ein Verfahren, um in schlechten Jahren, wo in Folge mangelhaften Reifens der Trauben der Saft viel freie Säure und wenig Zucker enthält, noch einen trinkbaren Wein zu erzeugen. Dies geschieht gewöhnlich dadurch, dass man den Traubensaft um so viel mit Wasser verdünnt, dass der Säuregehalt desselben der eines normalen Traubensaftes wird und hierauf so viel Traubenzucker zusetzt, dass der Zuckergehalt ebenfalls dem eines normalen Traubensaftes gleichkommt. Man leitet hierauf die Gährung in gewöhnlicher Weise ein. Schlecht bereitete gallisirte Weine enthalten auch nach der Gährung noch einen bedeutenden Ueberschuss von unvergohrenem Zucker. Auch bei der gewöhnlichen Bereitung des Champagners (vergl. S. 147) ist der Zuckerzusatz ein wesentliches Moment.

Frucht-  
zucker.

Fruchtzucker. Unter diesem Namen versteht man einen unkrystallisirbaren, mit dem Traubenzucker aber in den meisten übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung übereinstimmenden Zucker, der sich neben dem Traubenzucker im Honig und sauren Früchten findet und auch bei der Behandlung des Rohrzuckers und anderer Kohlehydrate mit verdünnten Säuren, vor dem Traubenzucker sich zu bilden scheint. Vom Traubenzucker unterscheidet er sich namentlich durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren und dadurch, dass er die Polarisationsebene nach links dreht. Aus dem Rohrzucker und zuweilen auch aus anderen Kohlehydraten erhält man endlich zuweilen einen Zucker: Invertzucker, der ein Gemenge von gleichen Theilen Trauben- und Fruchtzucker ist. Es ist möglich, dass man unter der Bezeichnung Fruchtzucker verschiedene unkrystallisirbare Zuckerarten zusammenwirft.

## R o h r z u c k e r .

Rohr-  
zucker.

Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen, wohlausgebildeten schiefen Säulen des monoklinoëdrischen Systems. Er schmeckt stärker und reiner süß als der Traubenzucker, ist leichter löslich in Wasser als dieser, dagegen weniger löslich in Weingeist. Wird er bis auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen glasigen Masse erstarrt (Gerstenzucker). Beim längeren Liegen wird der Gerstenzucker wieder krystallinisch und dadurch undurchsichtig. Bei noch stärkerem Erhitzen geht er in Caramel über und liefert bei der trocknen Destillation dieselben Producte wie der Traubenzucker.

Gersten-  
zucker.

Die Krystalle des Rohrzuckers sind luftbeständig, zerreibt man sie im Dunkeln, so leuchten sie. Ihre wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird die Lösung aber längere Zeit gekocht, so verwandelt er sich in linksdrehenden unkrystallisirbaren Zucker; dieselbe Veränderung erleidet der Rohrzucker beim Kochen mit

verdünnt  
Chlorz  
zucker  
unwirk  
De  
nimmt  
und ver

Ge  
dations  
wie der  
dieselbe  
Metallo  
Eisenox  
lösunge  
der Kä  
wird vo

Mi  
trium e  
Zuc  
concentr  
Zuc  
log. Di  
lange ge  
Auc

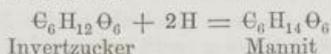
De  
er aber  
zucker  
und Bu  
vorher

Vo  
rohrs  
der Ru  
Mohrr  
zucker  
und der  
rika, au  
Europa.

Gew  
stellung  
der Mo  
zucker  
den über  
ren Det  
ren, bes

verdünnten Säuren und gewissen Salzen, wie Salmiak, Chlorcalcium, Chlorzink u. a.; ebenso wirkt Hefe (Invertzucker). Wird der Rohrzucker mit wenig Wasser etwas über 160° C. erhitzt, so wird er optisch unwirksam.

Der durch verdünnte Säuren modificirte Rohrzucker (Invertzucker) nimmt bei der Behandlung mit Natriumamalgam direct 2 At. H auf und verwandelt sich in Mannit:



Gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure, gegen Oxydationsmittel und schmelzendes Kalihydrat verhält sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker, ebenso giebt er mit gebranntem Kalk destillirt dieselben Producte wie der Traubenzucker. Der Rohrzucker löst mehrere Metalloxyde auf, die in reinem Wasser nicht löslich sind, so Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali; er reducirt ferner Silber- und Goldlösungen, dagegen scheidet er aus alkalischen Kupferoxydlösungen in der Kälte kein Kupferoxydul ab, wohl aber beim Erwärmen. Indigblau wird von alkalischen Zuckerlösungen entfärbt.

Der Rohrzucker scheidet in der Kälte aus alkalischen Kupferoxydlösungen kein Kupferoxydul ab.

Mit Basen bildet der Rohrzucker ebenfalls Saccharate, mit Chlornatrium eine schön krystallisirende Doppelverbindung.

Zucker-Kali,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{K}_2\text{O}$ , ist ein syrupähnlicher Niederschlag, den concentrirte Kalilauge in einer alkoholischen Zuckerlösung hervorbringt.

Zuckeralkali:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{CaO}$ , verhält sich dem Traubenzuckeralkali analog. Diese Verbindung ist in Wasser löslich und kann ohne Veränderung lange gekocht werden.

Auch ein Bleisaccharat ist dargestellt, ebenso ein Barytsaccharat.

Der Rohrzucker scheint nicht direct gährungsfähig zu sein; wird er aber mit Hefe versetzt, so verwandelt er sich allmählich in Traubenzucker und zerfällt dann in Alkohol und Kohlensäure. Auch die Milch- und Buttersäuregährung geht er ein, wobei er sich übrigens ebenfalls vorher erst in Traubenzucker verwandelt.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig.

Vorkommen. Der Rohrzucker ist vor Allem im Saft des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum*), dann im Saft gewisser Ahornarten, der Runkelrübe, in den Blütenkolben der Cocospalme und in der Mohrrübe enthalten. Aus dem Zuckerrohr gewinnt man den Rohrzucker besonders in Ostindien (Manilla, Java, Benares), Westindien und der Havanna, in Südamerika, aus den Ahornarten in Nordamerika, aus den Palmen auf einigen Südseeinseln, aus der Runkelrübe in Europa.

Vorkommen.

Gewinnung. Der Rohrzucker wird im Grossen gewonnen, seine Darstellung zerfällt in zwei Momente: 1) in die Gewinnung des Rohzuckers oder der Moscovade; 2) in das Raffiniren des Rohzuckers. Bei dem Colonialzucker geschieht Ersteres an Ort und Stelle, während das Raffiniren in den überall verbreiteten Zuckerraffinerien vorgenommen wird. Da die näheren Details dieser Verfahrungsweisen in das Gebiet der Technologie gehören, beschränken wir uns darauf, nur die allgemeinen Grundzüge derselben

Gewinnung.

des Rohzuckers.

mitzutheilen. Der aus dem Zuckerrohr oder aus den Runkelrüben ausgepresste, oder aus den Ahornbäumen ausgeflossene Saft wird sogleich mit Kalkhydrat gekocht, wobei die vorhandenen freien Säuren gebunden werden, hierauf geklärt und zur Syrupsdicke eingekocht. Beim Erkalten und Umrühren erstarrt er zu einer körnigen gelben oder gelbbraunen Masse, welche den Rohzucker oder die Moscovade darstellt, von welcher der flüssig bleibende Theil, ein schwarzbrauner Syrup, abgelassen wird. Er führt den Namen Melasse und dient zur Rumbereitung (vergl. S. 145).

Raffiniren desselben.

Das Raffiniren des Rohzuckers geschieht in den Zuckerraffinerien. Der in den Handel kommende Rohzucker wird in wenig Wasser gelöst, die Auflösung durch Knochenkohle entfärbt, mit Ochsenblut (durch dessen gerinnendes Eiweiss) geklärt, die filtrirte klare Auflösung bei möglichst niedriger Temperatur, auch wohl in luftverdünntem Raume (Howard's Apparät) bis zum Krystallisationspunkte eingedampft und hierauf, wenn er als sogenannter Hut-zucker erhalten werden soll, in thönerne Formen geschöpft. Man verhindert die regelmässige Krystallisation durch wiederholtes Umrühren und erhält dann eine gestörte Krystallisation, in Gestalt einer körnig krystallinischen Masse. Der noch darin gebliebene, unkrystallisirbare Zucker wird durch Auflegen von nassem Thon auf die Basis der Hüte, von dem aus dem Thon allmählich ausfliessendes Wasser verdrängt und läuft aus der Oeffnung in der Spitze der Hutformen ab. Man nennt dies das Decken des Zuckers. Will man den Zucker in regelmässigen Krystallen haben (Kandiszucker), so werden in die bis zum Krystallisationspunkte eingedampfte Zuckerlösung Bindfaden oder Holzstäbchen gehängt, an welche sich dann regelmässige Krystalle ansetzen.

Kandiszucker.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Der Rohrzucker dient, wie bekannt, zum Versüssen unserer Speisen und Getränke, ausserdem wird er in der Pharmacie vielfach als Geschmackscorrigens, zur Bereitung des Syrups, der *Elaeosacchara* und anderer Arzneipräparate angewendet.

Nach dem Grade ihrer Reinheit heissen die raffinirten Zucker: Bastern-, Lumpenzucker, Melis, Raffinade, wovon die letzte Sorte die feinste ist. Durch Abdampfen des beim Raffiniren des Lumpen- und Meliszuckers erhaltenen Syrups erhält man ein gröbliches gelbes Pulver, welches als Farinzucker in den Handel gebracht wird. Auch der Rohrzucker wird als Thomaszucker zuweilen im Kleinhandel verkauft. Unter der Bezeichnung Syrup versteht man in der Pharmacie bis zu einem gewissen Consistenzgrade abgedampfte Zuckerlösungen. Man giebt ihnen häufig gewisse heilkräftige Zusätze.

Die saccharimetrischen Methoden, deren man sich zur Bestimmung des Gehaltes von Rohrzuckerlösungen bedient, stimmen im Wesentlichen mit jenen überein, die zur Werthbestimmung des Traubenzuckers Anwendung finden.

Dem Rohrzucker sehr nahe stehen einige seltenere Zuckerarten, die aber ungeachtet der Uebereinstimmung ihrer Zusammensetzung und vieler ihrer Eigenschaften, doch nicht damit zusammengeworfen werden dürfen. Es sind dies folgende:

Trehalose.

Trehalose:  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ . Unter diesem Namen versteht man eine aus der Trehala, einem im Orient vielfach als Nahrungsmittel gebrauchten Stoffe, dargestellte Zuckerart. Die Trehala ist das Product eines Insektes aus der Classe der Coleopteren: *Larinus nidificans*. Die Trehalose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch ihre Krystall-

form  
mal g  
noch d  
ändert  
sirbare  
langsam  
hala m  
M  
stellte  
schwäc  
M  
nannte  
Lerche  
tose un  
schmac  
Einwir  
Rohrz  
M  
lyptusc  
filzte M  
Wasser  
nach r  
100° C  
setzung  
D  
erhält  
Menge  
Körper  
Polaris  
lösung  
kung v  
  
D  
die ha  
lich sc  
abgeha  
sung),  
hol un  
begrün  
v. G

form, den Krystallwassergehalt, Löslichkeit in Alkohol, ein nahezu dreimal grösseres Rotationsvermögen als das des Rohrzuckers, ausserdem noch dadurch, dass sie durch Erwärmen bis auf 180° C. noch nicht verändert und durch verdünnte Säuren nur sehr langsam in nichtkrystallisirbaren Zucker verwandelt wird. Mit Hefe gährt diese Zuckerart sehr langsam und unvollständig. Man erhält sie durch Auskochen der Trehala mit Alkohol.

Mycose:  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ . Diese aus dem Mutterkorn dargestellte Zuckerart unterscheidet sich von der vorigen nur durch ein schwächeres Rotationsvermögen, wie das der Trehalose. Mycose.

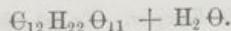
Melezitose:  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Diese Zuckerart wurde aus der sogenannten Manna von Briançon, die sich auf den jungen Trieben des Lerchenbaums (*mélèze*, *Larix Europaea*) findet, dargestellt. Die Melezitose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch einen weniger süssen Geschmack und durch ein um  $\frac{1}{4}$  stärkeres Rotationsvermögen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure nimmt letzteres langsamer ab, als das des Rohrzuckers und geht nicht in die entgegengesetzte Richtung über. Melezitose.

Melitose:  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ . Die australische Manna (von *Eucalyptusarten*) besteht im Wesentlichen aus Melitose. Sie stellt feine verfilzte Nadeln dar, die einen schwach süssen Geschmack besitzen und in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung dreht die Polarisationssebene nach rechts und reducirt nicht alkalische Kupferoxydlösungen. Bei 100° C. verliert sie Krystallwasser. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt. Melitose.

Durch Hefe wird die Melitose zwar in Gährung versetzt, allein man erhält nur halb so viel Alkohol und Kohlensäure, als aus einer gleichen Menge Traubenzucker. Gleichzeitig entsteht ein nicht gährungsfähiger Körper, das Eucalyn:  $C_6H_{12}O_6$ . Dasselbe ist syrupartig und lenkt die Polarisationssebene nach rechts ab. Er reducirt alkalische Kupferoxydlösungen zu Oxydul, ist aber nicht gährungsfähig. Auch durch Einwirkung von Säuren auf Melitose scheint sich dieser Stoff zu bilden. Eucalyn.

### Milchzucker.

Syn. *Saccharum lactis*.



Der Milchzucker krystallisirt in milchweissen vierseitigen Prismen, die hart sind und zwischen den Zähnen knirschen. Er schmeckt ziemlich schwach süss, ist in kaltem Wasser schwerer löslich, als die bisher abgehandelten Zuckerarten (er bedarf 6 Thle. kaltes Wasser zur Lösung), löst sich leicht in kochendem Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. In seiner geringeren Löslichkeit in Wasser ist es begründet, dass er nie als Syrup erscheint, auch an der Luft nicht Eigenschaften.

feucht wird. Seine wässrige Lösung dreht die Polarisationssebene nach rechts. Bis auf 130° C. erhitzt, verliert er sein Krystallwasser, stärker erhitzt geht er in eine braune unkrystallisirbare Masse, Lactocaramel:  $C_6H_{10}O_5$ , über. Die Producte der trocknen Destillation des Milchzuckers sind die der übrigen Zuckerarten.

Mit Basen bildet der Milchzucker wie die übrigen Zuckerarten Saccharate. Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet er schon in der Kälte Kupferoxydul aus; allein während 180 Gewichtstheile Traubenzucker 397 Gewichtstheile Kupferoxyd reduciren, reduciren ebenso viele Gewichtstheile Milchzucker nur 298 Kupferoxyd. Die durch Reduction der Kupferoxydsalze aus dem Milchzucker sich bildenden Oxydationsproducte sind saurer Natur (Gallactinsäure und Pectolactinsäure).

Verdünnte Säuren verwandeln den Milchzucker in eine direct gährungsfähige Zuckerart, die dem Traubenzucker zwar sehr ähnlich ist, sich davon aber durch eine abweichende Krystallform, durch ein stärkeres Rotationsvermögen und durch die Unfähigkeit, sich mit Kochsalz zu verbinden, unterscheidet. Man hat diese Zuckerart Lactose genannt.

Durch Salpetersäure wird der Milchzucker in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelt. Neben der Schleimsäure wird aber auch active Weinsäure gebildet. Behandelt man ihn in der Wärme mit Brom und Wasser und kocht mit Silberoxyd oder einer anderen Base, so entsteht eine krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure von der empirischen Formel:  $C_6H_{10}O_6$ , welche mit der Diglycoläthylensäure isomer ist und daher den Namen Isodiglycoläthylensäure erhalten hat. Sie liefert krystallisirbare Salze. Auch aus arabischem Gummi hat man sie erhalten.

Versetzt man eine mässig verdünnte Milchzuckerlösung, die freie Säure enthält, mit Hefe, so geht sie allmählich, wobei sich der Milchzucker vorher in Lactose verwandelt, in geistige Gährung über und liefert Alkohol und Kohlensäure. Durch faulende Stoffe aber, namentlich durch sich zersetzendes Casein erleidet er die Milch- und Buttersäuregährung. Hierauf beruht das Sauerwerden der Milch (s. unten).

In den übrigen Eigenschaften stimmt der Milchzucker mit den übrigen Zuckerarten überein.

Vorkommen. Der Milchzucker ist bis nun ein dem Thierreich ausschliesslich zukommender Körper. Er ist nämlich bisher in der Milch aller Säugethiere, in der er einen der wesentlichen Bestandtheile ausmacht, ferner in der Amniosflüssigkeit der Kuh, pathologisch im milchähnlichen Inhalt gewisser Pseudoorganisationen (Lactocoele) und als pathologisches sehr seltenes Secret der männlichen Brustdrüse, — im Pflanzenreiche aber noch nirgends aufgefunden.

Darstellung. Man gewinnt den Milchzucker im Grossen in den Käseereien, indem man die Molken: die nach der Abscheidung des Käsestoffes aus der Milch erhaltene Flüssigkeit, zur Krystallisation abdampft. Im Kleinen

Lactose.

Isodiglycol-  
äthyl-  
säure.Vorkom-  
men.

Darstellung.

erhält  
gebram  
den Rü  
tem W  
durchPr  
nellen  
pulvern  
Zweck  
dem R  
Au  
der Bez  
welche  
standth  
geringe  
Weinsä  
Die Mo  
Letzter  
theile a  
säure  
bereitet  
Milch e  
Dieser  
durch  
Da abe  
mit den  
d. h. d  
ronnen  
Es  
Stutenn  
Tsch  
geistige

W

M  
schiess  
schen  
stallwa  
löslich  
Bei 10  
zen sie

erhält man ihn aus der Milch, indem man Kuhmilch mit fein gepulvertem gebrannten Gyps bis zum Kochen erhitzt, hierauf zur Trockne abdampft und den Rückstand zuerst mit Aether, der das Fett auszieht, hierauf mit verdünntem Weingeist auskocht. Aus der weingeistigen Lösung wird der Milchzucker durch Krystallisation erhalten.

Praktische Bemerkungen. Der Milchzucker findet unter der officinellen Bezeichnung: *Saccharum lactis*, in der Pharmacie als Zusatz zu Arzneimitteln eine ziemlich ausgedehnte Anwendung. Er empfiehlt sich für diesen Zweck durch den Umstand, dass er an der Luft nicht feucht wird, was bei dem Rohrzucker, wenn er fein gepulvert ist, gern eintritt.

Praktische Bemerkungen.

Auch in den Molken ist er ein sehr wesentlicher Bestandtheil. Unter der Bezeichnung Molken versteht man nämlich die opalisirende Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man aus der Milch den Käsestoff, einen ihrer Bestandtheile, durch Lab, durch welchen er gerinnt, oder durch Zusatz einer geringen Menge einer organischen Säure, wie Milchsäure, Essigsäure oder Weinsäure, ausscheidet. Erstere heissen süsse, Letztere saure Molken. Die Molken sind Milch minus Käsestoff, bis auf einen geringen Bruchtheil des Letzteren, der in den Molken aufgelöst und suspendirt bleibt. Ihre Bestandtheile ausser Wasser sind Milchzucker, Fette, geringe Mengen von Milchsäure und anorganische Salze. Sie finden, namentlich aus Ziegenmilch bereitet, arzneiliche Anwendung in den Molkenkuren. Bekanntlich wird die Milch einige Zeit sich selbst überlassen sauer, zugleich gerinnt sie, wird dick. Dieser Vorgang beruht auf der Zerlegung des Milchzuckers in Milchsäure durch den als Ferment wirkenden, allmählich sich zersetzenden Käsestoff. Da aber die Milchsäure fallend auf den aufgelösten Käsestoff wirkt, so tritt mit der Bildung der Milchsäure beinahe gleichzeitig die Gerinnung der Milch, d. h. die Fällung des Käsestoffs, ein. Wenn man aus saurer Milch den geronnenen Käsestoff durch Coliren entfernt, so hat man ebenfalls Molken.

Molken.

Sauerwerden der Milch.

Es verdient hier noch Erwähnung, dass die Kalmücken und Tartaren aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk bereiten, welches *Arsa*, *Kumis*, *Tschigam* genannt wird. Seitdem man weiss, dass der Milchzucker der geistigen Gährung fähig ist, hat diese Thatsache nichts Auffallendes mehr.

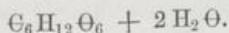
Kumis der Tartaren.

## B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten.

Wir zählen zu diesen:

### Inosit.

Syn. Phaseomannit.



Meist blumenkohlartig gruppirte, zuweilen aber auch einzeln anschliessende und dann 3 bis 4<sup>m</sup> lange Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Sie verwittern an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers, schmecken deutlich süss, sind in Wasser ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 100° C. verlieren sie sämmtliches Krystallwasser, bei 210° C. schmelzen sie zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse.

Inosit.

Bei noch höherer Hitze wird der Inosit zersetzt. Weder durch Kochen mit Salzsäure, noch mit verdünnter Schwefelsäure wird der Inosit verändert, auch kaustische Alkalien verändern ihn beim Kochen nicht. Aus Kupferoxydlösungen, bei Gegenwart von freiem Alkali reducirt er kein Kupferoxydul und seine wässerigen Lösungen sind optisch völlig unwirksam.

Der Inosit ist unter keinen Bedingungen der geistigen Gährung fähig; durch faulenden Käse bei Gegenwart von Kreide geht er aber in Milchsäure und Buttersäure über. Salpetersäure liefert Oxalsäure. Dampft man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne ab, setzt dann Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdunstet abermals, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche für den Inosit charakteristisch ist.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Inosit ist bisher im Herzmuskel, in dem Gewebe der Lunge, Milz, Leber, der Nieren, im Gehirn und in den unreifen Früchten von *Phaseolus communis* (den Bohnen) nachgewiesen und scheint auch in anderen Pflanzen vorzukommen. Auf künstlichem Wege ist er noch nicht dargestellt.

Darstellung.

Darstellung. Die Gewinnung des Inosits aus unreifen Bohnen ist noch die vortheilhafteste. Man erhält ihn daraus, indem man die unreifen Früchte mit Wasser erschöpft, hierauf den wässerigen Auszug im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eindampft und so lange mit Weingeist von 90 Proc. versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd getrübt wird. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Flüssigkeit die Krystalle des Inosits aus.

Die physiologische Bedeutung des Inosits und die Stelle, die er im Stoffwechsel einnimmt, sind noch gänzlich unbekannt. Möglicherweise entsteht er durch eine Spaltung der Albuminate.

Seyllit.

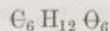
Seyllit. In den Organen mehrerer Plagiostomen, am reichlichsten in den Nieren des Rochen und Haifisches, aber auch in der Leber und Milz dieser Fische ist ein Stoff aufgefunden, der mit dem Inosit grosse Uebereinstimmung zeigt, sich aber davon in folgenden Punkten unterscheidet:

Er ist schwerer löslich in Wasser, krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, hat kein Krystallwasser und giebt mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium nicht die Inositreaction. Auch ist er in Salpetersäure ohne Zersetzung löslich.

Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

### S o r b i t.

Syn. Sorbin,



Sorbit.

nennt man eine nicht gährungsfähige Zuckerart, die farblose, durchsichtige Rhombenocäeder darstellt. Der Sorbit knirscht zwischen den Zähnen und schmeckt süß wie Rohrzucker. In Wasser ist er leicht, in Alkohol nur schwierig löslich. Er reducirt aus Kupferoxydlösungen Kupferoxydul, wird aber durch Hefe nicht in Gährung versetzt und lie-

fert beim Kochen mit verdünnten Säuren keinen Traubenzucker. Seine Lösung dreht die Polarisationssebene stark nach links. Beim Erhitzen verwandelt er sich in eine braune, sauer reagirende Masse.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er neben etwas Traubensäure und Weinsäure eine neue Säure: die Aposorbinsäure  $C_5H_8O_7$ . Sie ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und schmilzt bei  $110^\circ C$ . Sie scheint zweibasisch zu sein und liefert krystallisirbare Salze. Aposorbinsäure.

Man hat den Sorbit aus dem Saft der Vogelbeeren erhalten (*Sorbus Aucuparia*).

Aus dem Vogelbeersafte lässt sich nach dem theilweisen Neutralisiren mit Kalkmilch, durch Destillation mit Schwefelsäure ein ölartiger Körper von schwach sauren Eigenschaften gewinnen, der bei der Behandlung mit Aetzkali oder auch wohl durch Kochen mit Salzsäure, ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine wohlcharakterisirte Säure übergeht, die

Sorbinsäure:  $C_6H_8O_2$ . Diese Säure stellt weisse Krystallnadeln dar, die bei  $134,5^\circ C$ . schmelzen und sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich dagegen in heissem, in Alkohol und in Aether. Die Sorbinsäure ist eine starke Säure und zersetzt die kohlen-sauren Salze. Ihre Salze krystallisiren. Sie ist einbasisch. Sorbinsäure.

#### Anhang zu den Kohlehydraten.

#### Pectinstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man im Pflanzenreiche sehr verbreitete, besonders reichlich aber im Mark fleischiger Früchte und Wurzeln vorkommende Stoffe, über deren Zusammensetzung und Eigenschaften es zwar nicht an Angaben fehlt, die aber demungeachtet nur sehr unvollkommen und unbefriedigend gekannt sind. Pectinstoffe.

In den Pflanzen soll ein für sich in Wasser unlöslicher Stoff vorkommen, die Pectose, der durch ein in denselben Pflanzen befindliches Ferment in Lösung übergeht und nun so die sogenannten Pectinstoffe erzeugt, farblose, unkrystallisirbare, in Wasser unlösliche Materien, die mit Wasser Gallerten bilden. Sie können nicht in Zucker übergeführt werden und sind optisch unwirksam.

Die Pectinstoffe sollen Ursache sein, dass gewisse Pflanzensäfte nach dem Einkochen mit Zucker ein Gelée bilden.

Aus dem Saft reifer Birnen gewinnt man das Pectin, indem man solchen zur Abscheidung des Kalks mit Oxalsäure, hierauf zur Fällung der Albuminate mit Gerbsäure behandelt und aus dem Filtrat das Pectin durch Alkohol niederschlägt. Aus concentrirten Lösungen fällt es in Gestalt langer Fäden, aus verdünnten in Form einer Gallerte nieder. Getrocknet ist es weiss, in Wasser löslich, geschmacklos und wird in Lösung durch Bleiessig gefällt.

Pectin-  
säure.

Mit Alkalien behandelt geht das Pectin in Pectinsäure über, die durch Säuren als Gallerte ausgefällt wird und nach dem Trocknen eine farblose, holzige, in Wasser unlösliche Masse darstellt.

Wird das Pectin längere Zeit mit Säuren oder Alkalien gekocht, so geht es in die in Wasser lösliche Metapectinsäure,  $C_8H_{10}O_7$ , über, die sauer schmeckt und aus alkalischen Kupferoxydaufösungen Kupferoxydul reducirt. Durch fortgesetzte Behandlung mit ätzenden Alkalien zerfällt sie in Ameisensäure und Protocatechusäure:  $C_8H_{10}O_7 = C H_2 O_2 + C_7 H_6 O_4 + H_2 O$ .

Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure hat man verschiedene Modificationen der oben namentlich aufgeführten Stoffe genannt, sie sind aber sehr unvollkommen charakterisirt.

Die Zusammensetzung aller Pectinstoffe ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, oder besser, es ist wahrscheinlich, dass die analysirten Stoffe Gemenge verschiedener Verbindungen waren.

## Zweite Gruppe.

### G l u c o s i d e.

Allgemeiner  
Charakter.

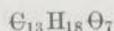
Allgemeiner Charakter. Glucoside nennt man eine Gruppe organischer, im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Verbindungen, deren gemeinsames Band die Eigenschaft ist, durch die Einwirkung von Säuren, von Alkalien, oder von Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in Zucker und andere Stoffe zu 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 indifferenten, krystallisirten, oder harzartige Stoffe, meist aber gehören sie zu den aromatischen Verbindungen, zu welchen demnach die Glucoside in sehr naher Beziehung stehen.

Die Glucoside sind zum Theil stickstofffreie, zum Theil stickstoffhaltige Verbindungen, deren Constitution noch nicht genügend erforscht ist, um sie ins System einreihen zu können; rationelle Formeln fehlen daher durchaus. Einige davon sind jedenfalls zusammengesetzte Aetherarten unbekannter mehratomiger Alkohole und analog den Verbindungen, welche man durch Behandlung von Mannit, Erythrit und gewissen

Zuckerarten mit organischen Säuren in höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren auf synthetischem Wege dargestellt hat. Von den eigentlichen in der Natur vorkommenden Glucosiden ist aber bisher noch kein einziges künstlich dargestellt.

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

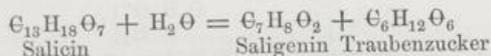
## S a l i c i n.



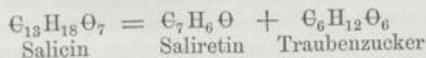
Das Salicin, welches sich in der Rinde und den Blättern der meisten Weiden (*Salix*-Arten), in einigen Pappelarten, in den Blütenknospen der *Spiraea ulmaria* und anderen Spiräen und vielleicht auch im Bibergeil (*Castoreum*) findet, stellt kleine, farblose, glänzende Prismen von intensiv bitterem Geschmacke 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 Polarisationssebene nach links ab.

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

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



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



Durch verdünnte Salpetersäure wird das Salicin in Helicin (vgl. w. u.) übergeführt. Mit Salpetersäure von verschiedener Stärke behandelt und gekocht, bilden sich Nitrosalicylsäure, die damit isomere Anilotsäure:  $C_7H_5NO_5$ , endlich Trinitrophenol.

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

Aus allen diesen Reactionen ergiebt sich ein inniger Zusammenhang des Salicins mit den aromatischen Verbindungen.

Darstellung. Man erhält das Salicin aus den Weidenrinden, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die wässrige Lösung unter Zusatz von

Salicin.

Das Salicin spaltet sich durch Fermente in Saligenin und Traubenzucker

durch verdünnte Schwefelsäure in Saliretin und Zucker

und giebt mit verdünnter Salpetersäure Helicin.

Darstellung.

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.

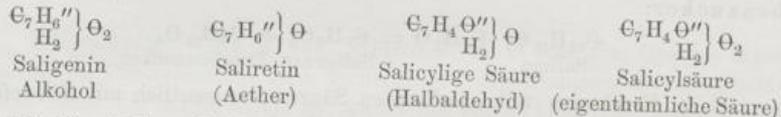
Saligenin:  $C_7H_8O_2$ . Dieser Körper ist eines der Spaltungsproducte des Salicins bei der Einwirkung von Fermenten. Man versetzt eine wässrige Salicinlösung mit etwas Emulsin, oder Mandelmilch, welche dieses Ferment enthält, oder auch wohl mit Speichel und lässt bei 20 bis 30° C. diese Fermente 10 bis 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, namentlich durch Chromsäure und Platinmohr geht es in salicylige Säure und Salicylsäure über. Durch concentrirte Salpetersäure wird es in Trinitrophenol übergeführt.

Das Saligenin kann als der Alkohol der Salicylsäure angesehen werden.

Seinem Verhalten nach könnte man das Saligenin als einen zweiatomigen Alkohol betrachten, dessen Aether oder Anhydrid das Saliretin, dessen Halbaldehyd die salicylige Säure, dessen eigenthümliche Säure endlich die Salicylsäure wäre:



Für diese Stellung des Saligenins im System spricht sein Verhalten, namentlich auch, dass es durch Oxydationsmittel in salicylige Säure und Salicylsäure übergeht, während die Salicylsäure in salicylige Säure und diese durch Wasserstoff *in statu nascendi* (Behandlung mit Natriumamalgam) in Saligenin zurückverwandelt werden kann, allein es fehlen entscheidende Belege für die Uebertragbarkeit der Atomgruppe  $C_7H_6''$ , mit anderen Worten für die Berechtigung der Annahme eines solchen Radicals.

Saliretin.

Saliretin:  $C_7H_6O$ . 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 Trinitrophenol, bei der trocknen Destillation liefert es unter anderen Producten Phenol.

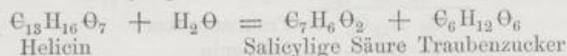
Helicin.

Helicin:  $C_{13}H_{16}O_7$ . 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° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

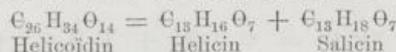
Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid und zwar das Glucosid der salicyligen Säure.

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:  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{14}$ . 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:



Salicin, Saligenin und Helicin liefern mit Chlor mehrere Substitutionsderivate, welche besonders dadurch interessant erscheinen, dass sie, insofern ihre Muttersubstanzen spaltungsfähig sind, durch Fermente oder verdünnte Säuren in ganz analoger Weise gespalten werden. So liefert Chlorsalicin Zucker und Chlorsaligenin oder Chlorsaliretin, Chlorhelicin, Zucker und chlor-salicylige Säure.

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid,

es spaltet sich in salicylige Säure und Zucker.

Helicoïdin

ist eine Verbindung von Salicin und Helicin.

Substitutionsderivate des Salicins.

## P o p u l i n.

Syn. Benzosalicin.



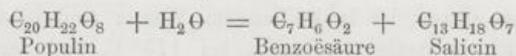
Das Populin findet sich in der Rinde und in den Blättern der Espe, *Populus tremula*, neben Salicin. Es bleibt bei der Darstellung des Letzteren in der Mutterlauge und lässt sich daraus durch kohlensaures Kali ausfällen. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

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 und ist 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.

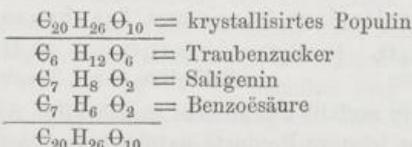
Das Populin enthält die Elemente des Salicins und der Benzoësäure minus 1 Mol. Wasser.

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

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



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:

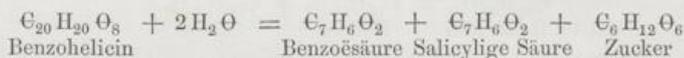


Benzohelicin

Behandelt man das Populin mit Salpetersäure, so geht es in eine dem Helicin analoge Verbindung, das Benzohelicin:  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$ , über, die sich auch dem Helicin ähnlich verhält und in kurzen Prismen krystallisirt.

spaltet sich in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker.

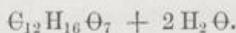
So wie das Helicin sich in salicylige Säure und Zucker spaltet, so spaltet sich das Benzohelicin in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker:



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 Trinitrophenol und Oxalsäure.

#### A r b u t i n.



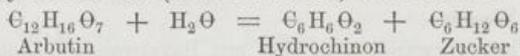
Arbutin

Dieses Glucosid ist in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) und im Kraute des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*) enthalten und wird aus ersteren 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. Sie enthalten  $\frac{1}{2}$  oder 2 Mol. Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$ . verlieren. Ihre Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen nicht.

spaltet sich durch Fermente und Säuren in Hydrochinon und Zucker.

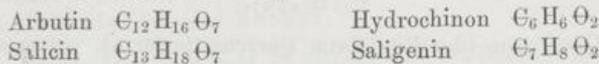
Sehr merkwürdig ist die Spaltung des Arbutins durch Emulsin und verdünnte Säuren. Unter der Einwirkung dieser Agentien zerfällt es nämlich in Hydrochinon (s. dieses S. 452) und Zucker:



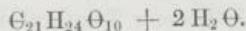
Durch Behandlung des Arbutins mit starker Salpetersäure und Alko-

hol erhält man Dinitroarbutin:  $C_{12}H_{14}(N\Theta_2)_2\Theta_7$ , welches bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Dinitrohydrochinon:  $C_6H_4(N\Theta_2)_2\Theta_2$  und Zucker sich spaltet.

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



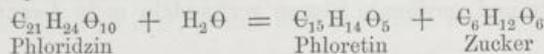
Phloridzin.



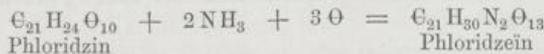
Dieses Glucosid kommt in der Wurzelrinde der Aepfel-, Kirsch- und anderer Obstbäume vor und wird daraus durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Umkrystallisiren und Entfärbung der sich ausscheidenden Krystalle mit Thierkohle gewonnen.

Das Phloridzin stellt weisse, seidenglänzende Nadeln dar, die einen bitteren, hinterher süsslichen Geschmack besitzen. Es 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:

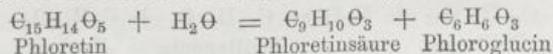


Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft verwandelt sich eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Phloridzin derart, dass die anfänglich farblose Lösung eine intensiv purpurrothe Färbung annimmt. In der Lösung ist ein stickstoffhaltiger amorpher Körper, das Phloridzeïn:  $C_{21}H_{30}N_2\Theta_{13}$ , 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 sehr ähnlich. Die Bildung des Phloridzeïns versinnlicht nachstehende Formelgleichung:



Phloretin:  $C_{15}H_{14}\Theta_6$ . Dieses Spaltungsproduct des Phloridzins stellt weisse krystallinische Blättchen dar, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich sind.

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



Phloridzin

zerfällt mit Säuren in Phloretin u. Zucker,

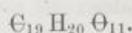
geht durch Sauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak in Phloridzeïn über.

Phloretin

spaltet sich durch starke Alkalien unter Wasseraufnahme in Phloretinsäure und Phloroglucin.

Brom giebt damit gebromte Substitutionsderivate: Tri- und Tetra-bromphloretin.

### Quercitrin.



Quercitrin Aus Quercitron (der Rinde von *Quercus tinctoria*), einem aus Nordamerika eingeführten gelben Färbestoff, dargestelltes Glucosid.

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.

spaltet sich  
mit Säuren  
in Quercetin  
und  
Zucker.

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



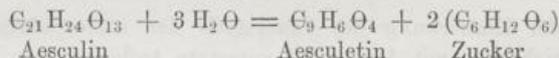
Das Quercetin:  $C_{13}H_{10}O_6$ , stellt mikroskopische, in Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Behandelt man es mit schmelzendem Aetzkali, so liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Von weiteren stickstofffreien Glucosiden erwähnen wir nachstehende:

Aesculin.

Aesculin:  $C_{21}H_{24}O_{13}$ , in der Rinde der Rosskastanie enthalten, stellt farblose, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Wässrige Lösungen zeigen die Erscheinung der Fluorescenz in ausgezeichnetem Grade.

Fermente und verdünnte Säuren verwandeln es in Aesculetin und Zucker:

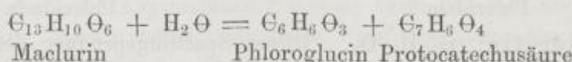


Aesculetin.

Das Aesculetin:  $C_9H_6O_4$ , stellt weisse, in den Lösungsverhältnissen dem Aesculin gleichende Krystallblättchen dar. Seine Lösungen fluoresciren und reduciren Kupferoxydsalze.

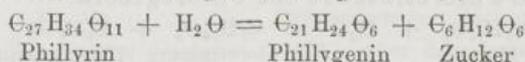
Maclurin.

Maclurin:  $C_{13}H_{10}O_6$ , ist in dem sogenannten Gelbholze (von *Maclura tinctoria*) enthalten und stellt ein gelbliches, krystallinisches, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver dar. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzcatechin. Eisenoxydsalze färbt es schwarzblau. Beim Schmelzen mit Aetzkali spaltet es sich in Phloroglucin und Protocatechusäure:

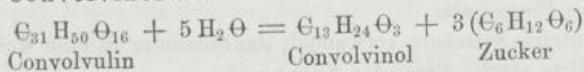


Phillyrin.

Phillyrin:  $C_{27}H_{34}O_{11}$ . Findet sich in der Rinde von *Phillyria latifolia*. In heissem Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet es sich in Phillygenin und Zucker:



**Convolvulin:**  $C_{31}H_{50}O_{16}$ , ein in der Jalappenwurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) enthaltenes Glucosid, durch Weingeist daraus extrahirbar, stellt ein gelbliches, bei  $150^{\circ}$  schmelzendes, bei höherer Temperatur sich zersetzendes, in Wasser und Aether wenig lösliches, in Alkohol leicht lösliches Harz dar. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet es sich in Convolvulinol und Zucker:



Convolvulinol giebt mit Alkalien behandelt, die einbasische krystallisirbare Convolvulinolsäure, welche mit Salpetersäure oxydirt, die mit Sebacinsäure isomere, vielleicht damit identische Ipomsäure liefert (vgl. S. 349). Ein dem Convolvulin homologes Glucosid ist das

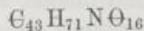
**Jalappin:**  $C_{34}H_{56}O_{16}$ , im Rhizom von *Convolvulus Orizabensis* enthalten und sich beim Kochen mit Säuren in Jalappinol und Zucker spaltend.

Zu den stickstofffreien Glucosiden zählen endlich:

Cyclamin, aus *Cyclamen europaeum*,  $C_{20}H_{34}O_{20}$ , Daphnin,  $C_{31}H_{54}O_{19}$ , aus *Daphne Mezereum* und *D. alpina*; Ononin, in der Wurzel von *Ononis spinosa*, Glycyrrhizin in dem Süßholz; Saponin in der Seifenwurzel; Helleborin und Helleborein, in der schwarzen und grünen Niesswurzel und Digitalin, der wirksame Bestandtheil von *Digitalis purpurea*, ein heftiges Gift. Digitalin nach verschiedenen Methoden bereitet, zeigt abweichende Eigenschaften, scheint völlig rein überhaupt noch nicht erhalten zu sein, gehört aber jedenfalls zu den Glucosiden.

## Stickstoffhaltige Glucoside.

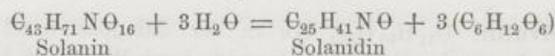
### Solanin.



Ist ein in vielen Solanumarten, z. B. den Beeren von *Solanum nigrum* und *Dulcamara*, sowie in den Keimen der Kartoffeln enthaltenes, wie obige Formel lehrt, stickstoffhaltiges Glucosid. Man erhält es am Einfachsten aus den Kartoffelkeimen, indem man dieselben mit verdünnter Salzsäure auszieht, das Solanin aus der Lösung durch Ammoniak fällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Farblose, mikroskopische Krystallnadeln von bitterem und zugleich kratzendem Geschmack, bei  $235^{\circ}C$ . erst schmelzend. Das Solanin ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, es ist giftig.

Das Solanin zerlegt sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Solanidin und Zucker nach der Gleichung:



Solanidin.

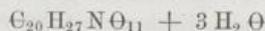
Das Solanidin stellt in heissem Alkohol lösliche, farblose Krystalle dar, die sich im Kohlensäurestrom verflüchtigen. Es reagirt stark alkalisch und verhält sich in der That wie eine organische Base. Es vereinigt sich mit Säuren zu Salzen; die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Solanicin.

Concentrirte Salzsäure verwandelt das Solanidin in eine weitere nicht genau studirte starke Base: das Solanicin.

Auch das Solanin selbst hat basische Eigenschaften und giebt mit 1 Mol. Säure leicht lösliche Salze.

## A m y g d a l i n.



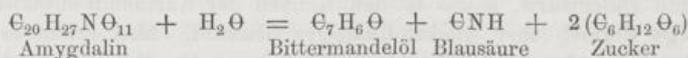
Amygdalin.

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 Lauro-cerasus*, in den Blüthen, 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 Pfirsiche und vielen anderen Pomaceen und Amygdaleen vor.

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.

Bittermandelöl-gähr-  
ung.

Seine merkwürdigste Eigenschaft ist sein Verhalten zu einem in den Mandeln überhaupt, den bitteren wie den süssen, enthaltenen Fermente: dem Emulsin. In Berührung mit diesen, sowie bei Gegenwart jener Bedingungen, die für Gährvorgänge wesentlich erscheinen, zerfällt es nämlich unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl (s. dieses S. 499), Blausäure und Zucker:



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.

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

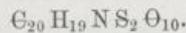
Verwandelt sich mit Alkalien gekocht in Amygdalinsäure,

Die Amygdalinsäure:  $C_{20}H_{26}O_{12}$ , ist eine nicht krystallisirbare, zerfliessliche, saure Masse, die Silberoxydsalze reducirt und mit Basen nicht krystallisirbare 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 ausziehbare Mandelsäure (Phenylglycolsäure):  $C_8H_8O_3$  (vgl. S. 531).

### Myronsäure.

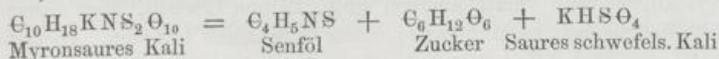


Dieses merkwürdige Glucosid ist in den schwarzen Senfsamen enthalten und zwar an Kali gebunden. Man erhält es daraus, indem man dieselben mit Weingeist zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser extrahirt, den Auszug unter Zusatz von kohlensaurem Baryt eindampft und den Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt; die weingeistige Lösung zur Krystallisation gebracht, liefert das myronsaure Kali:  $C_{10}H_{18}KN S_2O_{10}$ , in kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser sehr leicht, schwierig in Alkohol und gar nicht in Aether löslich sind.

Myronsäure.

Aus dem Kalisalz durch Weinsäure abgeschieden, zersetzt sich die Myronsäure sehr leicht, sie ist im freien Zustande wenig gekannt.

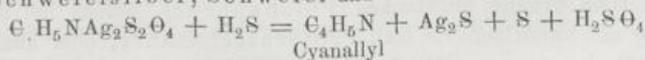
Die wässrige Lösung des myronsauren Kalis mit Myrosin oder einem wässrigen Auszug der weissen Senfsamen zusammengebracht, entwickelt sofort ätherisches Senföl. Das myronsaure Kali spaltet sich daher in Senföl, Traubenzucker und saures schwefelsaures Kali:



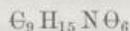
Es sind demnach in dem myronsauren Kali diese drei Atomgruppen ihren Elementen nach enthalten und in der That lassen sie sich, entweder wie bei der Gährung alle drei von einander trennen, oder es bleiben noch zwei vereinigt.

Barytwasser z. B. fällt aus dem myronsauren Kali einen Theil der Schwefelsäure, ohne dass Senföl entsteht; dieses bleibt mit dem Zucker verbunden in Lösung. Versetzt man dagegen eine Auflösung von myronsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen Niederschlag:  $C_4H_5N Ag_2S_2O_4 = C_4H_5NS + Ag_2S_2O_4$ , welcher demnach Senföl und schwefelsaures Silber enthält, während Zucker in Lösung bleibt. Dieser Niederschlag entwickelt in der That schon bei geringem Erwärmen Senföl.

Behandelt man ihn mit Schwefelwasserstoff, so zerfällt er in Allylcyanür, Schwefelsilber, Schwefel und freie Schwefelsäure:



## Chitin.



Chitin.

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 Darmcanal 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 Maikäfer dar, indem man dieselben successive mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge erschöpft.

## Gerbstoffe. (Gerbsäuren.)

Allgemeiner  
Charakter.

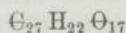
Allgemeiner Charakter. Unter der Bezeichnung Gerbstoffe oder Gerbsäuren begreift man eine Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper, die fest und zwar theils krystallisirt und theils amorph sind, keinen Geruch, aber einen eigenthümlich herben zusammenziehenden 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 schwacher Säuren. Leimlösung wird durch die Auflösungen der Gerbstoffe ebenfalls gefällt, 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 trocknen Destillation gewonnene einfachere Verbindungen von saurem Charakter. Eisenoxydsalze färben sie schwarz oder grün. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien liefern viele davon Zucker, daneben aber entweder Säuren, oder amorphe braune Substanzen (Phlobaphene), welche bei der Behandlung mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, oder auch wohl Portocatechusäure und Phloroglucin geben.

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 mässigen 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 wichtigste Gerbsäure ist die

### Galläpfelgerbsäure.

Syn. Tannin.



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, welcher wenig Gerbsäure aufgelöst enthält, die mittlere eine Auflösung von Gerbsäure in Aether, die untere eine syrupdicke wässrige Auflösung von Gerbsäure mit wenig Aether. Mit Eisenoxydsalzen giebt die Gerbsäure einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd, auch bei sehr beträchtlicher Verdünnung der Eisenauflösung noch eine violette Färbung. Auf diesem Verhalten der Gerbsäure beruht einerseits die Bereitung der Dinte, andererseits eine empfindliche Reaction auf Eisenoxydsalze. Die Gerbsäure fällt ferner Brechweinstein, beinahe alle Alkaloide, Albuminate und Leim.

Kochsalz, essigsäures Kali und andere Alkalisalze, sowie 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° bis 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, giebt 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.

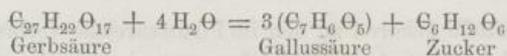
Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Gerbsäure unter Wasseraufnahme in Gallussäure und Zucker zerlegt:

v. Gorup-Besanez, Organische Chemie.

Eigen-  
schaften.

Giebt bei der  
trocknen  
Destillation  
Pyrogallus-  
säure,

und zer-  
fällt durch  
Fermente  
und ver-  
dünnte  
Säuren in  
Gallussäure  
und Zucker.



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 scheint dreibasisch zu sein. 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

Fig. 17.



Darstellung.

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

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 dicken gelbe Flüssigkeit ab, die eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in ätherhaltigem Wasser ist. Aus dieser Flüssigkeit wird die Säure durch Abdampfen gewonnen.

Weitere wenig studirte Gerbsäuren sind:



Catechugerbsäure.

Im Catechu, einem aus Ostindien stammenden, aus *Mimosa Catechu* gewonnenen Extracte enthalten.

Die Eigenschaften der Catechugerbsäure sind denen der Gallusgerbsäure vielfach ähnlich, sie fällt aber Eisensalze schmutzig grün und giebt keine Gallussäure.

Catechusäuren.

Catechusäuren. Die verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten von Catechu enthalten ausser Catechugerbsäure noch eine nicht zu den Gerbsäuren gehörige Säure, die

Catechusäure.

Catechusäure (Catechin):  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Kleine, seideglänzende Nadeln, löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, bei  $217^{\circ}\text{C}$ . schmelzend und stärker erhitzt sich unter Bildung von Brenzcatechin und anderen Producten zersetzend. Die wässerigen Lösungen der Catechusäure nehmen

beim Kochen  
Lösungen  
edle Metalle  
lösungen  
säure u.  
lange erhitzen  
Man  
die Gerbsäure

Ist die  
braunes  
aus Drey  
Die

Ist die  
und wir  
gerbsäure  
Ein Zers  
der in d  
den kan  
und Ch  
säure u

Ist die  
halten.  
Fällen d  
felwasser  
Eisensal  
grün, in  
Kaffeebo  
Bei  
Zucker  
Aetzkali

Chi  
handlung  
mit Aet

Rat  
verdünn  
Aetzkali

Fil  
mit ver  
catech

Gr  
halten,  
und Ell

beim Kochen Sauerstoff auf und färben sich braun. Auch ihre alkalischen Lösungen färben sich an der Luft. Eisenchlorid färbt sie grün. Sie reducirt edle Metalle aus ihren Lösungen und scheidet aus alkalischen Kupferoxydlösungen Oxydul ab. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie Protocatechusäure und Phloroglucin. Auch schon durch blosses Kochen mit Kalilauge erhält man daraus Phloroglucin.

Man erhält diese Säure durch Auskochen des mit kaltem Wasser, welches die Gerbsäure aufnimmt, erschöpften Catechus.

#### Kinogerbsäure.

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

Die Kinogerbsäure färbt Eisensalze grün und fällt Leimlösung.

#### Chinagerbsäure.

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 giebt keine Gallussäure. Ein Zersetzungsproduct derselben ist das Chinarothe, ein rothbrauner Körper, der in den Chinarinden enthalten ist und durch Ammoniak ausgezogen werden kann. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie Zucker und Chinarothe; letzteres mit Aetzkali verschmolzen: Protocatechusäure und Essigsäure.

#### Kaffeegerbsäure.

Ist in den Kaffeebohnen und im Paraguay-Thee (*Ilex Paraguayensis*) enthalten. Man erhält sie durch Auskochen der Kaffeebohnen mit Weingeist, Fällen 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).

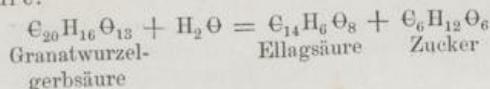
Bei der Behandlung mit kochender verdünnter Schwefelsäure giebt sie Zucker und Kaffeensäure, letztere verwandelt sich beim Schmelzen mit Aetzkali in Protocatechusäure und Essigsäure.

Chinovagerbsäure, in der *China nova* enthalten, liefert bei der Behandlung mit verdünnten Säuren Zucker und Chinovarothe, letzteres giebt mit Aetzkali verschmolzen Protocatechusäure und Essigsäure.

Ratanhiagerbsäure, in der Ratanhiawurzel, liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Ratanhiarothe und letzteres mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

Filixgerbsäure aus der Farnwurzel (Rad. *Filix mar.*) erhalten, giebt mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Filixrothe, mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

Granatwurzelgerbsäure:  $C_{20}H_{16}O_{13}$ , in der Granatwurzelrinde enthalten, spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Ellagsäure:



Die Ellagsäure liefert aber beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

So unvollkommen auch alle diese Gerbsäuren bekannt sind, so lassen doch diese Umsetzungen über die nahen Beziehungen der Gerbsäuren zu den Glucosiden und den aromatischen Verbindungen keinen Zweifel. Ob sie aber zu den eigentlichen Glucosiden zählen, ist fraglich, insofern nämlich der Zucker aus anderen darin präformirten Kohlehydraten erst gebildet werden könnte.

Diejenigen, welche bei der Spaltung Phloroglucin liefern, werden auch wohl als Phloroglucide bezeichnet.

Praktische  
Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen zu den Gerbstoffen. Die Gerbstoffe finden eine höchst ausgedehnte technische Anwendung zu einem Zwecke, 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 Letzteren zur Fäulniss aufhebt, sie aber ausserdem geschmeidig lässt und für 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 technische Anwendung finden die Gerbstoffe zur Bereitung der Dinte. Unsere gewöhnliche Schreibdinte 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.

Dinte.

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.

Kry  
Te  
bestehen  
weise v  
ist unb  
stoffen,  
als Glu  
A  
Aloë, d  
Aloëart  
die Alo  
Stücker  
den Ha  
Raum  
D  
chende  
schme  
bei hö  
ren un  
ducte.  
sirende  
M  
C  
länger  
Neutra  
absche  
D  
stellt d  
wenig  
Aether  
sehr b  
lich u  
D  
Erkalt  
dar; d  
Auch

## Dritte Gruppe.

## Krystallisirbare Bitterstoffe und ähnliche indifferente Verbindungen.

Ternär zusammengesetzte, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende, krystallisirbare indifferente organische Verbindungen, theilweise von bitterem Geschmack und giftig. Ihre eigentliche Constitution ist unbekannt. Einige davon schliessen sich den sogenannten Flechtenstoffen, andere den Harzen an. Manche davon mögen vielleicht noch als Glucoside erkannt werden.

Allgemeiner Charakter.

**Aloïn:**  $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ist der wirksame Bestandtheil der Aloë, des eingedickten und als Arzneimittel angewandten Saftes mehrerer Aloëarten (*Aloë spicata* u. *Aloë Barbadosensis*). Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *Capensis*. 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 Aloïn.

Aloïn.

Das Aloïn 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 Aloïn unter Bildung harzartiger Producte. Mit Brom verbindet es sich zu einem, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, dem Tribromaloïn:  $C_{17}H_{15}Br_3O_7$ .

Mit Salpetersäure behandelt, geht das Aloïn in

**Chrysamminsäure:**  $C_7H_2(NO_2)_2O_2$ , über, die man am einfachsten durch längeres Kochen der Aloë mit Salpetersäure, Concentriren der Lösung und Neutralisation mit kohlensaurem 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, sich aber dabei purpurroth färbt und sich in Alkohol und Aether sowie in starken Säuren leicht 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 zinnoberroth und wird durch Reiben metallglänzend. Auch die chrysamminsauren Salze verpuffen beim Erhitzen. Bei der Behand-

Chrysamminamid.

Amido-chrysamminsäure und Hydrochrysamid.

lung 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:  $C_7H_6N_2O_3$ , in Krystallen ausscheidet, die in durchfallendem Lichte blau, in reflectirtem kupferroth erscheinen.

Antiarin.

**Antiarin:**  $C_{14}H_{20}O_5$ . Ist der wirksame Bestandtheil des Upasgiftes (*Upas Antiar*), welches von den Javanesen aus *Antiaris toxicaria* bereitet wird und zum Vergiften ihrer Pfeilspitzen dient. Durch Auskochen mit Alkohol erhält man aus dem Upasgift das Antiarin, ein in farblosen Blättchen krystallisirender neutraler Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. In Wunden gebracht, wirkt es tödtlich.

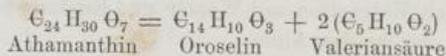
Ist höchst giftig.

Athamanthin

**Athamanthin:**  $C_{24}H_{30}O_7$ . 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 wavelitförmige Krystallgruppen, schmilzt bei  $79^{\circ}C$ . und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

geht beim Kochen mit Säuren in Oroselin und Valeriansäure über.

Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in Valeriansäure und Oroselin:



Dieselbe Zersetzung erleidet es durch Schwefelsäure.

Oroselin.

**Oroselin:**  $C_{14}H_{10}O_3$ , ist eine in farblosen Krystallen sich ausscheidende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Verbindung. Es ist nicht-flüchtig, und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Oroselin:  $C_{14}H_{12}O_4$ , einen leicht löslichen, krystallisirbaren Körper.

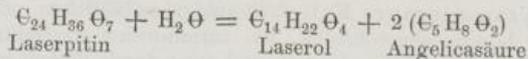
Mit Salpetersäure behandelt, giebt Athamanthin eine Nitroverbindung:  $C_{24}H_{27}(N\Theta_2)_3O_7$ .

Laserpitin.

**Laserpitin:**  $C_{24}H_{36}O_7$ . Ist in der Wurzel von *Laserpitium latifolium* enthalten und wird daraus durch Weingeist ausgezogen.

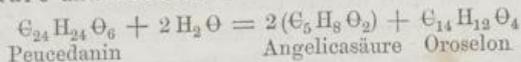
Farblose, geruch- und geschmacklose rhombische Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, sowie in Chloroform. Sie schmelzen bei  $114^{\circ}$  und sublimiren, stärker erhitzt, unzersetzt.

Bei der Behandlung mit Kalihydrat zerfällt es in Angelicasäure und einen harzartigen Körper von pfefferartigem Geruch (Laserol) nach der Gleichung:



**Peucedanin.** Imperatorin:  $C_{21}H_{24}O_6$ . Wird aus der Wurzel **Peucedanin** von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria Ostruthium* durch Ausziehen mit Weingeist gewonnen.

Kleine, farblose, bei 75° C. schmelzbare Prismen, in Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es unter Wasseraufnahme in Angelicasäure und Oroselon:



zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Angelicasäure und Oroselon.

**Pikrotoxin:**  $C_{10}H_{12}O_4$ . Dieser in den sogenannten Kokkelkörnern: den Früchten von *Menispermum Cocculus*, vorkommende Bitterstoff wird daraus durch kochenden Alkohol, oder durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Es stellt das Pikrotoxin farblose, glänzende Blättchen dar, die einen unerträglich bitteren Geschmack besitzen und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Das Pikrotoxin ist äusserst giftig und wirkt schon in kleiner Dosis Schwindel erregend. Es ist der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner.

Pikrotoxin

ist sehr giftig.

**Santonin:**  $C_{15}H_{18}O_3$ . Ist im Wurmamen: den Blumenköpfen von *Artemisia santonica* s. *Vahlana*, dessen wirksamer Bestandtheil das Santonin ist, enthalten. Man gewinnt es daraus, indem man den Wurmamen 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, es löst sich in Alkalien zu wenig beständigen salzartigen Verbindungen auf. Die Farbe einer alkoholischen Kalilösung ist vorübergehend carminroth.

Santonin

ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens.

**Cantharidin:**  $C_8H_6O_2$ ? Das Cantharidin findet sich in verschiedenen Insecten der Gattung *Lytta*, insbesondere aber in den spanischen Fliegen oder *Canthariden* (*Meloe vesicarius*), deren wirksamen, blasenziehenden Bestandtheil es darstellt.

Cantharidin

Aus den Canthariden durch Weingeist oder Aether ausgezogen, krystallisirt das Cantharidin nach dem Verdunsten der Lösung in farb- und geruchlosen kleinen Tafeln, die bei 210° C. schmelzen und in Nadeln sublimiren. In Wasser und kaltem Weingeist löst sich das Cantharidin nicht, wohl aber in kochendem Alkohol und in Aether. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. In Alkalien löst es sich ebenfalls auf. Innerlich wirkt es als heftiges Gift, bewirkt Magenentzündung.

ist der  
wirksame  
Bestandtheil  
der Cantha-  
riden.

und wirkt ausserdem sehr reizend auf das Harn- und Geschlechts-  
system; äusserlich, auf die Haut gebracht, zieht es Blasen. (Daher die  
Anwendung der Canthariden als *Emplastrum*, *Tinctura Cantharidum* etc.  
als *Vesicans*).

Larixin.

**Larixin:**  $C_{10}H_{10}O_5$ . Ist in der Rinde des Lerchenbaumes (*Pinus  
Larix*) enthalten und wird daraus durch Destillation des wässerigen, bis  
zur Syrupconsistenz verdunsteten Extracts gewonnen und durch Subli-  
mation gereinigt. Grosse farblose, der Benzoësäure ähnliche Krystalle,  
schon bei  $93^{\circ}C$ . sublimirend und bei  $153^{\circ}C$ . schmelzend, von schwach  
bitterem adstringirendem Geschmack. Leicht löslich in kochendem Was-  
ser und in Alkohol, schwieriger in Aether. Eisenoxydsalze färben die  
Lösung schön purpurroth. Bei der Oxydation des Larixins durch Sal-  
petersäure entsteht Oxalsäure.

Umbelli-  
feron.

**Umbelliferon:**  $C_6H_4O_2$ . Dieser dem Chinon isomere Körper ent-  
steht bei der trocknen Destillation zahlreicher Harze aus der Familie der  
Umbelliferen, namentlich auch des Galbanums, sowie bei der trocknen  
Destillation des eingedampften alkoholischen Extracts der Seidelbastrinde.  
Grosse, farblose, rhombische Prismen, leicht löslich in kochendem Wasser,  
in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zeigt ähnlich dem Aescu-  
lin in ausgezeichnetem Grade die Erscheinung der Fluorescenz. Das  
Umbelliferon ist geschmacklos, schmilzt erst bei  $240^{\circ}C$ ., sublimirt aber  
schon vor dem Schmelzen. Es reducirt die Oxyde edler Metalle, nicht  
aber Kupferoxyd. Mit Aetzkali geschmolzen liefert es Resorcin, mit  
Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt Umbellsäure. Es  
steht jedenfalls zu den aromatischen Verbindungen in nächster Beziehung.

#### Vierte Gruppe.

#### Chromogene und Farbstoffe.

Allgemeiner  
Charakter.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir eine Reihe organischer Ver-  
bindungen ab, welche nur durch ein sehr äusserliches und loses Band  
zusammgehalten werden. Sie sind nämlich entweder durch eine be-  
stimmte Farbe ausgezeichnet, die auch gewöhnlich ihren Verbindungen  
zukommt (Pigmente), oder es sind ungefärbte Stoffe, die aber unter  
gewissen Einflüssen in gefärbte übergehen (Chromogene). In ihrer  
Zusammensetzung und in ihrem chemischen Charakter zeigen sie nur  
sehr geringe Uebereinstimmung. Einige sind ternär zusammengesetzt,

und bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, andere dagegen sind stickstoffhaltig. Einige sind indifferent, andere von basischer Natur (z. B. Berberin), im Allgemeinen aber zeigen die meisten den Charakter schwacher Säuren und verbinden sich mit vielen Metalloxyden. Besonders gross ist ihre Verwandtschaft zu Bleioxyd, Zinnoxid und Thonerde, womit sie unlösliche Verbindungen bilden, die von ausgezeichneter Farbe sind und unter dem Namen Lacke oder Lackfarben in der Malerei angewendet werden. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen ferner die Farbstoffe zur pflanzlichen und thierischen Faser, sie fixiren sich nämlich darauf, d. h. färben sie, direct und dauernd: substantive Farben, oder sie bedürfen, um sich darauf fixiren zu können, ein Bindemittel, welches selbst ebensowohl mit der Faser, wie mit dem Pigmente sich verbinden kann. Derartige Pigmente heissen adjective Farben und die sie auf Geweben fixirenden Bindemittel Beizen oder Mordants. Die gewöhnlichsten Beizen sind Alaun, dem man Bleizucker oder Weinstein zusetzt, ausserdem essigsäure Thonerde, Zinnsalz, Eisensalze u. dgl. m.

Lackfarben.

Substantive  
Farben.

Adjective  
Farben.

Die Chromogene und Pigmente sind durch den Lebensprocess erzeugte Materien und die Ursache der charakteristischen Färbung pflanzlicher und thierischer Organe und Gewebe. Dass in den meisten Fällen ihre Färbung von ihrer Zusammensetzung abhängig ist, ergiebt sich daraus, dass die geringste chemische Veränderung, die sie erleiden, auch ihre Farbe verändert, oder aufhebt und dass umgekehrt die Chromogene in vielen Fällen nachweisbar durch chemische Vorgänge, durch Gährung, durch Sauerstoffaufnahme, durch Ammoniak, in Farbstoff, d. h. gefärbte Materien übergehen. Die meisten Pigmente und Chromogene sind pflanzlichen Ursprungs, verhältnissmässig wenige kommen im Thierkörper vor. Die charakteristischen Färbungen der Blumen, Blätter und anderer Pflanzenorgane rühren von ihnen her. Viele Pflanzen enthalten aber nur Chromogene, die erst künstlich in Farbstoffe übergeführt werden können, oder die sich in bestimmten Phasen der Entwicklung der Pflanze in Pigmente verwandeln. Ob wirklich jedem Pigmente ein Chromogen entspricht, ist nicht mit Sicherheit ermittelt, aber gewiss ist es, dass gewisse Pigmente in ihre Chromogene zurückverwandelt werden können.

Obgleich einige Farbstoffe sehr eingehenden chemischen Untersuchungen unterworfen und daraus zahlreiche interessante chemische Verbindungen isolirt sind, so ist doch ihre chemische Constitution noch wenig aufgeklärt und schon aus diesem Grunde scheint es geboten, sie unter einem mehr praktischen Gesichtspunkte zusammenzufassen. Ihre Bedeutung ist in der That eine vorwiegend technische und physiologische. Viele davon stehen übrigens in der nächsten Beziehung zu den aromatischen Verbindungen.

So wie die Farbstoffe, die technische Anwendung als Färbematerial finden, in den Handel kommen und angewendet werden, sind sie keine

chemische Individuen, sondern Gemenge mehrerer Verbindungen, die daraus isolirt werden können. Sie enthalten daher häufig verschiedene und nicht selten verschieden gefärbte Pigmente und für ihre Färbung unwesentliche Stoffe. Meist sind sie fest, geruch- und geschmacklos, zum Theil sublimirbar, selten krystallisirt, viele lösen sich in Wasser, einige aber auch in Alkohol, in Aether und fetten oder ätherischen Oelen.

Die Farbstoffe werden gebleicht:

durch Licht, Wärme, Sauerstoff, Chlor und schweflige Säure.

Veränderungen der Farbstoffe. Die Farbstoffe werden gebleicht, d. h. in ihrer chemischen Zusammensetzung geändert und dadurch zu farblosen Materien:

a. Durch Licht, unter Mitwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft. Es beruht hierauf die Rasenbleiche und das sogenannte Verschiessen der Farben.

b. Durch Wärme. Viele Farbstoffe erleiden, meist bei Gegenwart von Luft, durch eine geringe aber andauernde Erwärmung, namentlich wenn zugleich Feuchtigkeit vorhanden, Veränderungen in der Farbenstärke, bisweilen bis zur völligen Entfärbung sich steigend.

c. Durch Sauerstoff. Durch die Einwirkung des Sauerstoffs gehen viele Chromogene in Pigmente über, andererseits aber trägt der Sauerstoff am meisten zu ihrer Vernichtung bei. Namentlich durch Sauerstoff *in statu nascendi*, durch activen Sauerstoff: Ozon, werden alle Pigmente sehr rasch zerstört, indem sich ungefärbte Oxydationsproducte bilden.

d. Dass freies Chlor auf gefärbte organische Materien bleichend wirkt, wurde bereits im I. Bande dieses Werkes erörtert. Die bleichende Wirkung des Chlors ist eine Folge seiner energischen Verwandtschaft zum Wasserstoff. Indem es den Farbstoffen Wasserstoff entzieht, bewirkt es eine chemische Veränderung derselben. Bei Gegenwart von Wasser wirkt es aber zugleich oxydirend und es scheinen bei der Chlorbleiche in der That beide Momente zur Wirkung zu concurriren. Durch Chlor gebleichte Farbstoffe können nicht mehr restituirt werden.

e. Auch schweflige Säure wirkt bleichend auf viele organische Farbstoffe. In einigen Fällen scheint die bleichende Wirkung darauf zu beruhen, dass sich die schweflige Säure mit den Farbstoffen zu farblosen Verbindungen vereinigt. In diesen Verbindungen ist der Farbstoff noch unzerstört enthalten, denn behandelt man die so gebleichten Materien mit verdünnter Schwefelsäure, so kommt die Farbe wieder zum Vorschein. In dieser Weise verhalten sich namentlich die rothen und blauen Farbstoffe der Blumen. Andere Farbstoffe dagegen werden durch schweflige Säure in der Art gebleicht, dass die ursprüngliche Farbe nicht mehr restituirt werden kann. Die Wirkung der schwefligen Säure beruht in solchen Fällen darin, dass selbe dem Farbstoffe Sauerstoff entzieht und sich in Schwefelsäure verwandelt. Dies geschieht namentlich unter Mitwirkung des Lichts. Schüttelt man schweflige Säure mit Farbstoffen und Luft, so wird zugleich mit der schwefligen Säure auch

der  
der I

(z. B.  
häng

run  
werd  
blau.  
Roth

Auff  
häuf  
vers  
Geb

sch  
kes,  
dur  
Ent  
der  
laug  
vern  
Auc  
wen  
Kry

Anv

zier  
ver  
tun  
als  
der  
lich

der Farbstoff oxydirt. Zu derartigen Farbstoffen gehört unter anderen der Indigo.

Farbenveränderungen erleiden die Pigmente:

a. Durch Säuren. Durch Säuren werden manche blaue Farbstoffe (z. B. Lackmus) roth, rothe gelb gefärbt. Ihre Wirkung im Allgemeinen hängt aber von ihrem Concentrationsgrade und anderen Verhältnissen ab.

Farbenveränderungen der Farbstoffe.

b. Durch Alkalien. Die durch Säuren hervorgerufenen Veränderungen der Farbstoffe werden durch Alkalien wieder aufgehoben. So werden durch Säuren geröthete blaue Pigmente durch Alkalien wieder blau. Sie verwandeln ferner mehrere gelbe Farbstoffe in Braun oder Roth, einige blaue und rothe in Grün u. s. w.

c. Durch andere Metalloxyde. Die durch Metalloxyde in den Auflösungen der Pigmente erzeugten Niederschläge: die Lacke, zeigen häufig nicht die Farbe des ursprünglichen Pigments, sondern davon verschiedene. Die Färberei macht von dieser Thatsache vielfachen Gebrauch.

Noch muss endlich des Verhaltens der Farbstoffe gegen thierische Kohle Erwähnung geschehen. Wie bereits im I. Bande dieses Werkes, 3 Aufl. S. 315, erörtert wurde, besitzt die Thierkohle, d. h. die durch Verkohlen thierischer Substanzen erhaltene Kohle, ein eminentes Entfärbungsvermögen für organische Farbstoffe, wobei der Farbstoff in der Kohle unverändert fixirt bleibt; denn zieht man die Kohle mit Kalilauge aus, so löst diese den Farbstoff wieder auf. Von dem Entfärbungsvermögen der Thierkohle macht man vielfache technische Anwendungen. Auch im Kleinen wird die Thierkohle in den Laboratorien angewendet, wenn es sich darum handelt, gefärbte Lösungen zu entfärben, gefärbte Krystalle farblos zu erhalten u. s. w.

Verhalten der Farbstoffe gegen thierische Kohle.

Wir wollen nun die wichtigeren Farbstoffe, so wie sie praktische Anwendung finden und ihre näheren wichtigeren Bestandtheile abhandeln.

### a. Pflanzliche Farbstoffe.

#### Farbstoffe und Chromogene der Flechten.

In der Familie der Flechten (*Lichenes*) sind gewisse Verbindungen ziemlich allgemein verbreitet, die entweder Chromogene sind, oder durch verschiedene Einwirkungen sich in der Art spalten, dass eines der Spaltungsproducte ein Chromogen ist. Viele derartige Verbindungen können als gepaarte Verbindungen eines und desselben Chromogens mit verschiedenen anderen Materien (meist Säuren) angesehen werden. Häufig endlich ist das durch Spaltung entstandene Chromogen selbst wieder eine

Allgemeiner Charakter.

gepaarte spaltungsfähige Verbindung, die in ein einfacheres Chromogen und eine Säure gespalten werden kann.

Die sogenannten Flechtensäuren, jedenfalls aromatische Säuren von complexer Structur und unter dieser Rubrik bereits S. 547 u. ff. beschrieben, sind solche gepaarte Chromogene; bei der Behandlung mit Alkalien, ja wohl auch schon durch blosses Kochen mit Alkohol und Wasser, zerfallen sie in eine einfachere Säure und in einen zweiten Körper, der selbst wieder eine Säure, oder aber ein indifferenten Körper ist. Einer der gewöhnlichsten, durch solche Spaltungen entstehenden Stoffe ist die Orsellinsäure, die aber selbst wieder leicht in Orcin und Kohlensäure zerfällt. Orcin aber ist ein Chromogen, welches durch Ammoniak und Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit in ein rothes Pigment übergeht, vgl. S. 547 u. ff., und wahrscheinlich in allen als Färbematerial dienenden Flechten in mehr oder weniger complicirter Paarung enthalten ist.

Orseille. Cudbear. Persio. Die unter den vorstehenden Namen in den Handel kommenden Flechten- und Flechtenfarbstoffe stammen von *Roccella*- und *Variolaria*-Arten. Die Flechten werden mit Kalkmilch, oder Ammoniak ausgezogen, die die Flechtensäuren enthaltenden Extracte mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und wenn die Lösung das Maximum der Färbung erreicht hat, sofort zum Färben benutzt, oder eingedampft und als Orseilleextract (Orseille-Carmin) in den Handel gebracht. Das Färbende in der Orseille ist das Orcein, welches einen Hauptbestandtheil der Orseille des Handels ausmacht; seine Bildung und Abstammung haben wir bereits erörtert.

#### Farbstoff des Lackmus.

Lackmus.

Der Lackmus wird aus mehreren Flechten, namentlich aber aus *Lecanora tartarea*, in ganz ähnlicher Weise wie die Orseille bereitet. Die Flechte wird gemahlen und mit ammoniakalischen Flüssigkeiten, Harn z. B., der Verwesung überlassen. Man setzt hierauf Alaun, Pottasche und Kalk zu und überlässt die Mischung sich selbst so lange, bis das Maximum an Farbstoff erreicht ist. Man formt dann die Masse unter Zusatz von Sand und Kreide zu Würfeln und bringt sie so in den Handel. Die Theorie des Vorgangs ist unaufgeklärt, doch weiss man, dass der eigentliche Farbstoff des Lackmus im freien Zustande roth und dem Orcein sehr ähnlich ist, so wie dass auch er aus Orcin entsteht. Durch die blaue Färbung, welche der Lackmusfarbstoff durch Alkalien annimmt, erweist sich derselbe von dem der Orseille wesentlich verschieden.

Kann direct aus Orcin erhalten werden.

Er kann übrigens direct aus Orcin erhalten werden, indem man dasselbe mit 1 Thl. Ammoniak, 25 Thln. krystallisirter Soda und 5 Thln. Wasser 4 bis 5 Tage unter öfterem Umschütteln in einem unvollständig verschlossenen Gefässe auf 60° bis 80° C. erwärmt und hierauf durch

Salzsäure den Farbstoff fällt. So dargestellt zeigt er metallischen Reflex, löst sich in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether.

Der blaue wässrige Auszug des Lackmus: die Lackmustinctur, findet in der analytischen Chemie die bekannte Anwendung, die sich aus den oben angeführten Eigenschaften desselben erklärt.

Farbstoffe des Krapps.

Der sogenannte Krapp ist die Wurzel der Färberröthe: *Rubia* Krapp. *tinctorum*, deren Cultur in manchen Gegenden einen sehr wichtigen Zweig der Landwirthschaft ausmacht, da der Krapp unter allen ächten rothen Farben die wohlfeilste ist. Vorzugsweise wird er in der Levante, in Frankreich und in Holland cultivirt. Das Färben mit Krapp ist einer der wichtigeren Zweige der Färbekunst.

Die frische Krappwurzel enthält keine Farbstoffe, wohl aber ein Chromogen, welches unter gewissen Einwirkungen in Pigmente übergeht. Bei dem Aufbewahren des Krapps findet bereits ein derartiger Uebergang des Chromogens in Farbstoff statt und man wendet daher in der Färberei niemals frische Krappwurzel an, sondern lässt sie erst zwei bis drei Jahre lang liegen, wobei unter Mitwirkung eines nicht näher gekannten Fermentes der Uebergang des Chromogens in Farbstoff erfolgt.

Das in den frischen Krappwurzeln enthaltene Chromogen ist die

Rubierythrin säure:  $C_{16}H_{18}O_9$ , ein in leicht löslichen, gelben, seidenglänzenden Prismen krystallisirendes Glucosid, welches sich in Alkalien mit blutrother Farbe löst.

Das im Krapp enthaltene Chromogen ist die Rubierythrin säure.

Diese Säure spaltet sich nämlich durch ein im Krapp enthaltenes Ferment, ebenso aber auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und Alkalien in Alizarin, Zucker und wahrscheinlich noch andere Producte.

Das Alizarin aber und das Purpurin, ein im alten Krapp ebenfalls vorkommender Körper, sind die Pigmente des Krapps.

Alizarin:  $C_{14}H_8O_4$ .

Das Alizarin stellt, aus Alkohol krystallisirt, morgenrothe Prismen Alizarin. dar, die beim Erwärmen auf  $100^{\circ}C$ . Krystallwasser verlieren, dabei rein roth werden, bei höherer Temperatur aber in langen orangerothern Prismen sublimiren. Das Alizarin ist in kaltem Wasser kaum löslich, wohl aber in kochendem, in Alkohol und Aether. In Alkalien ist es mit Purpurfarbe löslich und Alaunlösung erzeugt in den alkalischen Auflösungen einen schön rothen Niederschlag, den Krapplack. Kalk und Baryt geben blaue Lacke. Die alkalischen Auflösungen erscheinen in durchfallendem Lichte purpurroth, in reflectirtem violett. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin mit blutrother Farbe ohne Veränderung auf. Mit Thonerde gebeizte Zeuge werden durch Alizarin tiefroth, mit Eisen-

oxyd gebeizte violett gefärbt. Mit Zinkstaub behandelt, liefert es Anthracen:  $C_{14}H_{10}$ .

Purpurin:  $C_{14}H_8O_5$ .

Purpurin.

In alter Krappwurzel ist neben Alizarin auch Purpurin enthalten; man erhält diesen Körper auch durch eine Gährung des Krapps, die durch Hefe eingeleitet, alles Alizarin in Purpurin verwandelt. Das Purpurin bildet rothgelbe Prismen, verliert bei  $100^{\circ}C$ . sein Krystallwasser und wird ähnlich wie das Alizarin roth, ist leicht schmelz- und sublimirbar, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. In Alkalien löst es sich mit johannisbeerrother Farbe auf, mit Kalk und Baryt giebt es purpurrothe Lacke und färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Alizarin. Mit Salpetersäure behandelt liefert es, wie auch das Alizarin, Oxalsäure und Phtalsäure.

Anwendung des Krapps.

Anwendung des Krapps. Der Krapp findet eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Das Wirksame beim Färben mit Krapp ist stets das Alizarin, doch hat an der Wirkung auch das Purpurin einen Antheil. Es ist daher die Aufgabe gegeben, die Rubierythrinsäure möglichst vollständig in Alizarin zu verwandeln. Dies ist bei dem Ablagern der Krappwurzel der Fall und geschieht auch wohl durch Behandlung des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch alles Chromogen in Alizarin verwandelt wird. Mit Schwefelsäure behandelter Krapp führt im Handel den Namen Garancine.

Garancine.

Bei dem gewöhnlichen Krappfärben wird das gebeizte Zeug mit Wasser, in welchem Krappwurzel (getrocknet und gemahlen) fein vertheilt ist, allmählich bis zum Sieden erhitzt, wobei das Alizarin, zum Theil erst während des Erhitzens aus der Rubierythrinsäure gebildet, sich im kochenden Wasser löst und von der Faser aufgenommen wird. Bei der Türkischroth-Färberei wird ebenfalls der Krapp als Färbemittel angewendet und das Alizarin auf der mit Oel und Alaun (auch wohl Pottasche, Schafmiste) gebeizten Baumwolle fixirt.

Türkischroth-Färberei.

Verarbeitung der Waschwässer vom Krapp auf Alkohol. Beziehung der Färberröthe zu den Knochen.

Die Waschwässer von der Krappfärberei enthalten, da die Rubierythrinsäure sich in Alizarin und Zucker spaltet und nur ersteres von der Faser aufgenommen wird, viel Zucker. Man hat in neuerer Zeit angefangen, sie durch Hefe in geistige Gährung zu versetzen, und daraus Alkohol zu gewinnen. Eine eigenthümliche Beziehung zeigt die Färberröthe zu den Knochen. Bei der Fütterung von Thieren mit Färberröthe nehmen die Knochen derselben eine röthliche Färbung an.

#### Farbstoffe des Campechenholzes.

Das Blauholz

Im Campechenholze: *Haematoxylon Campechianum* (Blauholz), von einem Baume Mexicos stammend und als Färbematerial von ausgedehnter Anwendung ist das

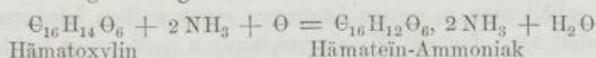
Haematoxilin:  $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ ,

enthält das Chromogen Hämatoxilin.

enthalten, ein Chromogen, welches durchsichtige, glänzende, strohgelbe Säulen bildet. Es schmeckt süß, ist in Wasser in der Kälte wenig lös-

lich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether.

Die wässrige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert, aber bei der Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak wird sie roth, indem das Hämatoxylin dabei in die Ammoniakverbindung des Hämateins übergeht. Das Hämatein-Ammoniak stellt violettgefärbte mikroskopische Krystalle dar, die sich in Wasser mit purpurrother Farbe lösen. Die Lösung giebt mit Metalloxyden blaue und violette Lacke. Den Uebergang des Hämatoxylins in Hämatein-Ammoniak erläutert nachstehende Formelgleichung:



Dieses geht an ammoniakhaltiger Luft in den Farbstoff Hämatein über.

Dieses Verhaltens halber dient das Hämatoxylin als sehr empfindliches Reagens auf freies Ammoniak.

Hämatein:  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

Hämatein.

Aus dem Hämatein-Ammoniak, der Verbindung, die sich bei Einwirkung ammoniakhaltiger Luft auf Hämatoxylin bildet, erhält man das Hämatein durch Kochen der Lösung mit Essigsäure, wobei sich das Hämatein als braunrother voluminöser Niederschlag ausscheidet, der beim Trocknen eine grüne Farbe mit metallischem Reflex annimmt, aber zerrieben ein rothes Pulver giebt. Das Hämatein ist in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich.

Aehnlich wie die Farbstoffe des Blauholzes verhalten sich jene des Fernambukholzes, von *Caesalpinia Brasiliensis*, welches als rothes Färbematerial vielfach angewendet wird, unter anderem zur Bereitung der rothen Dinte. Der in dem Fernambuk- und Brasilienholz enthaltene und dem Hämatein vielfach ähnliche Farbstoff wurde Brasilin genannt.

Aehnlich verhalten sich die Farbstoffe des Fernambuk- und Brasilienholzes.

### Farbstoffe des Sandelholzes.

In dem Sandelholze (*Pterocarpus santalinus*), welches zum Färben und als Zahnpulver häufig gebraucht wird, ist ein rother Farbstoff enthalten, das

Das Sandelholz enthält

Santalin:  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Man erhält dasselbe durch Extraction des Holzes mit Weingeist, Füllen des Auszuges mit Bleizucker und Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelsäure und Alkohol.

Santalin.

Das Santalin stellt schön rothe mikroskopische Krystalle dar, die in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure sind. Die alkalischen Lösungen haben eine violette Farbe und geben mit Chlorcalcium einen violetten Lack. Auch mit Bleioxyd ist das Santalin verbindbar.

## Farbstoffe des Safflors.

Der Safflor Die Blüthen des Safflors (*Carthamus tinctorius*) enthalten einen rothen und einen gelben Farbstoff. Letzterer lässt sich aus den Blüthen durch Wasser ausziehen und führt den Namen

enthält Safflorgelb. Safflorgelb. Das Safflorgelb gehört zu den schönsten gelben organischen Farbstoffen, seine Lösung färbt stark, reagirt sauer, zersetzt sich aber an der Luft sehr bald unter Bräunung. Durch Bleizucker und Ammoniak erhält man in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag.

Behandelt man den mit Wasser erschöpften Safflor mit kohlen-saurem Natron so zieht dieses das

und Carthamin.

Carthamin:  $C_{14}H_{16}O_2$ , oder Safflorroth aus, welches, wenn man in die Lösung etwas Baumwolle und Citronensäure bringt, sich auf die Baumwolle niederschlägt. Man löst es abermals in Sodalösung auf und fällt es aus der Lösung durch Essigsäure oder Citronensäure.

Nach dem Trocknen stellt das Carthamin ein metallisch glänzendes, in dünnen Schichten purpurrothes krystallinisches Pulver dar, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, aber leicht in Alkalien löslich ist. Seine Lösungen sind schön roth gefärbt, gehen aber bald in Gelb über.

Ist in der flüssigen Schminke und in den rothen Schminkeblättern enthalten.

Man bedient sich des Carthamins zum Rosenrothfärben von Seide und Baumwolle. Die flüssige Schminke (*rouge vert*), und die rothen Schminkeblätter (*rouge en feuille*) enthalten hauptsächlich Carthamin.

Als weitere rothe pflanzliche Farbstoffe erwähnen wir:

Drachenblut.

Drachenblut. Dunkelrothes Harz aus *Calamus Draco*, *Dracaena Draco* und *Pterocarpus Draconis*. Der Farbstoff wurde Draconin genannt.

Alkanna.

Alkanna. Die Wurzelrinde der *Anchusa tinctoria* oder *Orcanette*. Aether zieht daraus einen schönen rothen Farbstoff aus, das Anchusin, welcher sehr wenig beständig ist. Man benutzt die Alkanna in der Pharmacie zum Färben von Tincturen, Oelen, Zahnpulver u. dgl.

Rottlerafarbstoff.

Rottlerafarbstoff. Aus *Rottlera tinctoria*, einem Baume Ostindiens, wird ein Farbmaterial gewonnen, welches in Gestalt eines ziegelrothen sandigen Pulvers in den Handel kommt. Alkalien lösen dasselbe mit rother Farbe. Aether zieht daraus das Chromogen Rottlerin:  $C_{11}H_{11}O_3$ , aus, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkalien mit tiefrother Farbe löslich sind. Der Rottlerafarbstoff wird zum Färben von Seide verwendet.

Chica.

Chicaroth, Carajura. Aus den Blättern der *Bignonia Chica* am Orinoco und Rio Meta durch eine Art Gährung gewonnen, und in dunkelrothen Kuchen in den Handel kommend. Der Farbstoff ist nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; er wird von den Indianern zum Bemalen des Gesichts, in Nordamerika und Brasilien zum Färben benutzt. Mit Salpetersäure behandelt, liefert er Pikrinsäure, Oxalsäure, Blausäure und Anissäure.

## P u r r é e.

Unter diesem Namen kommt aus Indien und China ein gelber Farbstoff in den Handel, dessen Abstammung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Der färbende Bestandtheil ist eine Verbindung von schwach saurem Charakter: das Euxanthin (Euxanthinsäure), seideglänzende gelbliche in Wasser, Alkohol und Aether in der Wärme leichtlösliche Nadeln. Mit Alkalien vereinigt es sich zu leichtlöslichen gelben Verbindungen, die mit den übrigen Metalloxydsalzen gelbe Lacke geben. Bei der trockenen Destillation liefert es ein krystallinisches Sublimat: Euxanthon. Mit Salpetersäure liefert es mehrere Nitrokörper, wovon unter die

Purée

enthält  
Euxanthin.

Styphninsäure oder Oxypikrinsäure:  $C_6H_3(NO_2)_3O_2$ .

Diese Säure entsteht ausserdem bei der Behandlung zahlreicher anderer Stoffe, namentlich von Harzen und Farbstoffen, mit Salpetersäure. Sie ist als die Nitroverbindung des Brenzcatechins anzusehen, aus welchem sie allerdings noch nicht direct dargestellt wurde. In ihren Eigenschaften zeigt sie grosse Aehnlichkeit mit der Pikrinsäure (vergl. S. 459). Sie krystallisirt in blassgelben, sechsseitigen Säulen, die beim Erhitzen wie Schiesspulver abbrennen. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von der Pikrinsäure unterscheidet sie sich namentlich dadurch, dass sie mit Eisenvitriol und Baryt grün wird, während die Pikrinsäure dadurch eine blutrothe Farbe annimmt.

Styphninsäure.

Die Styphninsäure ist zweibasisch, und bildet meist gelbgefärbte, beim Erhitzen verpuffende Salze.

## Farbstoffe der Curcuma.

Die Wurzel von *Curcuma longa* und *Curcuma rotunda* giebt an Aether einen harzigen gelbrothen Farbstoff: das Curcumin ab. Durch kaustische Alkalien, durch Kohlensäure und phosphorsaure Alkalien, durch einige Alkaloide und durch Borsäure geht die Farbe des Curcumins in Braunroth über. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung der Curcuma zu Reagenspapieren (Curcumapapier), die man durch Eintauchen ungeleimten Papiers in einen weingeistigen Auszug der Curcuma und Trocknen erhält und zur Constatirung alkalischer Reaction in bekannter Weise anwendet. Zum Färben von Seide und Wolle wird namentlich die *Curcuma rotunda* angewendet; die Farbe ist aber wenig haltbar.

Curcuma

dient zur  
Bereitung  
des Curcumapapiers.

Weitere pflanzliche gelbe Farbstoffe sind:

Farbstoff des Quercitron, aus der Rinde von *Quercus tinctoria*. Sie enthält das Glucosid Quercitrin, vergl. S. 588 als färbenden Bestandtheil.

Quercitron.

Der Wau. Die Blüten von *Reseda luteola* enthalten ein gelbes schönes Pigment, das Luteolin, welches krystallisirbar und ohne Zersetzung sublimirbar ist. In Wasser wenig, leichter in Alkohol und Aether löslich.

610 Organische Verbindungen unbekannter Constitution.

**Mangostin.** Der gelbe Farbstoff des Mangostabaumes. Die Fruchtschalen enthalten das Mangostin, goldgelbe glänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Blättchen.

**Gummi-Gutt.** Der gelbe Farbstoff des Gummi-Gutts, ein von *Hebradendron Cambogioides* stammendes Harz, als Malerfarbe viel angewendet, ist giftig. In Ammoniak löst es sich mit tiefrother Farbe.

**Orlean.** Orlean, ein gelber Farbstoff, den man aus dem Fruchtfleische der Samen von *Bixa orellana*, eines südamerikanischen Baumes, erhält. Er kommt in getrockneten Kuchen in den Handel und enthält ein gelbes und ein rothes Pigment.

Der Orlean wird in der Färberei angewendet.

Gelbe Pigmente enthalten ferner:

**Weitere gelbe Pigmente.** *Rhamnus tinctoria* und *cathartica* (Xanthorhamnin, Chrysorhamnin und Rhamnoxanthin); — *Gentiana lutea* (Gentianin); — *Morinda citrifolia* (Morindin); — *Spartium Scoparium* (Scoparin); — *Radix Pipitzahoa* (Pipitzahoiensäure); — *Genista tinctoria*, *Serratula tinctoria*, *Datisca cannabina* und andere Pflanzen mehr.

I n d i g o.

**Indigo.** Das unter dem Namen Indigo bekannte wichtige Farbmateriale des Handels ist Kunstproduct und ein Gemenge verschiedener Stoffe, die wir zum Theil bereits unter den aromatischen Verbindungen Seite 553 abgehandelt haben.

Man erhält es aus verschiedenen Pflanzen, die das Chromogen des blauen Pigmentes des Indigos enthalten, durch eine eigenthümliche Behandlung dieser Pflanzen, die wir weiter unten näher schildern werden.

Die Pflanzen, aus denen der Indigo gewonnen wird, sind sehr verschiedenartig. Vorzugsweise gehören dazu mehrere Species der Gattung *Indigofera*, der *Waid*: *Isatis tinctoria*, dann *Polygonum tinctorium*, *Gallega tinctoria*, *Wrightia tinctoria*.

**Bestandtheile des rohen Indigos.** Der daraus gewonnene käufliche Indigo enthält ausser seinem wesentlichen Bestandtheile: dem blauen Farbstoff (Indigblau) noch Indigleim, Indigbraun und Indigroth.

**Indigleim.** Wird der rohe Indigo mit verdünnter Essigsäure behandelt, so löst diese den Indigleim auf. Der Indigleim hat viele Aehnlichkeit mit dem in Alkohol löslichen Theil des Klebers (s. diesen) und ist jedenfalls eine zu den Albuminaten gehörende Verbindung.

**Indigbraun.** Der mit Essigsäure erschöpfte Indigo, mit Kali behandelt, giebt an dieses Indigbraun ab, welches aus der kalischen Lösung durch Säuren als eine braune, amorphe, flockige Masse gefällt wird.

Behandelt man endlich den von Indigleim und Indigbraun befreiten Indigo mit Alkohol, so zieht dieser in der Kochhitze

**Indigroth.** Indigroth aus, ein rothes Pigment, nach Einigen in den Indigo liefernden Pflanzen bereits fertig gebildet enthalten, welches nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszugs, als ein rothbraunes in Aether und Alkohol lösliches Pulver zurückbleibt.

Praktische Bemerkungen. Der Indigo ist eines der technisch wichtigsten Färbematerialien und zwar ist er eine sogenannte substantive Farbe, d. h. eine solche, die sich auf organische Gewebe ohne Anwendung eines Beizmittels dauernd fixirt.

Praktische Bemerkungen.

Man färbt mit Indigo auf zweierlei Weise: mittelst einer Auflösung des Indigos in Schwefelsäure, die vorher hinreichend mit Wasser verdünnt sein muss (Sächsisch-Blaufärberei), oder mittelst sogenannter Indigküpen, worunter man Flüssigkeiten versteht, die das Chromogen des Indigos gelöst enthalten. Man gewinnt derartige Flüssigkeiten, wenn man Indigo durch Eisenvitriol und Kalk bei Gegenwart von Wasser, auch wohl durch faulenden Harn, Auripigment (dreifach Schwefelarsen), nicht selten unter Zusatz von Waid zu Indigweiss reducirt und dann die zu färbenden Zeuge mit der Lösung desselben tränkt. Bei Zutritt der Luft werden sie dann dauernd blau gefärbt.

Indigo-färberei.

### Chlorophyll. Blattgrün.

Unter dieser Benennung versteht man den verbreitetsten Farbstoff des Pflanzenreichs, den grünen Farbstoff der Blätter und aller grünen Pflanzentheile überhaupt. Im Allgemeinen beobachtet man eine grüne Färbung nur an solchen Theilen der Pflanze, die dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt sind. Es findet sich ferner das Chlorophyll immer innerhalb der Zellen, in Gestalt der sogenannten Chlorophyllkörner, welche aber keineswegs aus reinem Farbstoff bestehen, sondern ein Gemenge verschiedener Stoffe darstellen. Ueberhaupt ist die Menge des Farbstoffs auch in den gesättigt grünen Theilen der Pflanzen ausserordentlich gering, so dass es schwer hält, eine nur einigermaassen erhebliche Menge desselben zu gewinnen. Dies ist auch der Grund, warum unsere Kenntnisse über diesen Farbstoff nur sehr unvollständig sind. Aether zieht aus den grünen Pflanzentheilen das Chlorophyll aus, allein gleichzeitig auch noch andere Stoffe. Zur weiteren Reinigung behandelt man den Rückstand der ätherischen Lösung mit Alkohol, worin sich das Chlorophyll mit grüner Farbe löst, während Wachs und andere Stoffe ungelöst bleiben, dampft wieder ab, löst in Salzsäure, fällt aus der salzsauren Lösung den Farbstoff durch Wasser, löst in Kalilauge und fällt durch Essigsäure.

Chlorophyll.

So dargestellt ist das Chlorophyll eine dunkelbaue, erdige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien bei reflectirtem Lichte mit grüner, bei durchfallendem mit blutrother Färbung lösliche Masse, die sich erst über 200° C. erhitzt, zersetzt.

Durch das Sonnenlicht werden seine Lösungen gelb gefärbt, ebenso wird seine salzsaure Lösung durch metallisches Zink verändert, nimmt man jedoch das metallische Zink heraus und dampft die Lösung ab, so färbt sie sich wieder grün. Durch Salpetersäure wird das Chlorophyll ebenfalls entfärbt. Das Chlorophyll ist demnach eine sehr unbeständige Farbe. Seine Zusammensetzung ist noch nicht genau bekannt, doch soll es Eisen enthalten.

Behandelt man es mit concentrirter Salzsäure und Aether, so löst sich in letzterem ein gelber Farbstoff (Phylloxanthin), in der Salzsäure ein blauer (Phyllocyanin). Werden beide Farbstoffe wieder zusammen in Alkohol gelöst, so erhält man wieder eine grüne Lösung. Die herbstlichen Blätter enthalten nur Phylloxanthin.

### b. Thierische Farbstoffe.

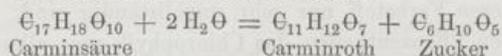
Von diesen reihen sich unmittelbar an die pflanzlichen Farbstoffe an und werden auch technisch angewendet die folgenden:

#### Farbstoff der Cochenille.

Coccusroth, Carmin.

**Cochenille.** Dieser Farbstoff findet sich in der Cochenille: den Weibchen des auf verschiedenen Cactusarten nistenden Insects *Coccus Cacti*, aus der Familie der Aphidien, welches ursprünglich in Mexico auf Cactus gezogen wird und der Malerei und Färberei den ausgezeichneten Scharlach und Carmin liefert.

**Carminsäure.** Das gewöhnliche Coccusroth ist ein Gemenge mehrerer Körper, unter welchen die Carminsäure:  $C_{17}H_{18}O_{10}$ , hervorzuheben ist. Dieselbe stellt eine purpurfarbene zerreibliche Masse dar, die ein sehr schön rothes Pulver giebt. Sie löst sich in Wasser und Alkohol, dagegen nur wenig in Aether; auch in Salz- und Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Carminroth:  $C_{11}H_{12}O_7$ , und einen Zucker:



Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gewisse Metalloxydlösungen erzeugen in den Auflösungen der Carminsäure schön purpurrothe Niederschläge, namentlich giebt Alaun auf Zusatz von Ammoniak einen prachtvoll carminrothen Lack.

Salpetersäure erzeugt eine krystallisirbare Nitroverbindung: Nitrococcussäure:  $C_8H_{10}(NO_2)_4O_3$ .

**Carminroth.** Carminroth:  $C_{11}H_{12}O_7$ . Dunkelpurpurrothe glänzende Masse mit grünem Reflex, in Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe löslich, in Aether aber unlöslich. Schmilzt man es mit Aetzkali, so erhält man einen in gelben rhombischen Tafelchen krystallisirenden Körper, der in Alkohol löslich, in Wasser und Aether dagegen wenig löslich ist; seine alkalischen Lösungen werden an der Luft zuerst grün, dann violett und prächtig purpurroth. Man hat diesen Körper Coccinin genannt.

Die Carminsäure erhält man, indem man ein wässriges Cochenilledecoct mit Bleizucker ausfällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Cochenille dient zum Färben von Seide und Wolle in Scharlach und Ponceauroth, zur Bereitung des Carmins und Carminlacks, feiner Malerfarben und zur Bereitung von Schminke. In Ammoniak gelöst giebt sie eine schön rothe Dinte.

Die rothe Dinte ist eine Auflösung von Carmin in Ammoniak.

Auch als Heilmittel und zwar als harntreibendes, ist sie angewendet. Bei innerlichem Gebrauche scheint die Carminsäure unzersetzt in den Harn überzugehen.

Aehnliche thierische Farbstoffe sind:

**Kermes.** Die Weibchen von *Coccus Ilicis* und *Coccus Polonicus*, welche in Südeuropa auf gewissen Bäumen gesammelt werden, enthalten einen ähnlichen Farbstoff wie die Cochenille, der auch in gleicher Weise angewendet werden kann. In älterer Zeit hielt man diese Thierchen für pflanzliche Samen und nannte sie *grana Kermes*. Möglicherweise ist der Farbstoff identisch mit dem der Cochenille.

Kermes.

**Lack-Lack und Lack-dye.** Es sind dies in den Handel kommende Farbstoffe, die den obigen ähnlich sind und ebenfalls von Coccusarten abstammen. Lack-Lack von *Coccus Lacca*: der Lackschildlaus, die auch den Schellack, ein unten näher zu beschreibendes Harz liefert. Die Abstammung des Lack-dye ist ungewiss. Es wird mit Zinnsalz als Beize in der Scharlachfärberei angewandt.

Lack-Lack und Lack-dye.

### Fünfte Gruppe.

## A e t h e r i s c h e O e l e .

Der Begriff der ätherischen Oele ist kein rein chemischer, sondern ein mehr pharmaceutischer und technischer, indem unter der Bezeichnung ätherische Oele chemisch differente organische Verbindungen zusammengefasst werden, deren gemeinsames Band nur gewisse mehr äusserliche und zunächst physikalische Charaktere sind. Diese allgemeinen Charaktere der ätherischen Oele sind folgende:

Die ätherischen Oele sind theils flüssig, theils fest, die letzteren leicht schmelzbar, alle aber flüchtig, d. h. ohne Zersetzung destillirbar. Ihre Siedepunkte liegen im Allgemeinen ziemlich hoch und weit über jenem des Wassers; demungeachtet aber gehen sie, wenn sie mit Wasser erhitzt werden, mit den Wasserdämpfen über. Auf dieser Eigenschaft beruht eine Methode ihrer Gewinnung. Alle ätherischen Oele besitzen einen durchdringenden lange haftenden Geruch, der mehr oder weniger angenehm ist. Die Gerüche unserer Parfüms und Gewürze und wohl auch der Blumen sind von ihrer Gegenwart abhängig. Sie haben einen

Allgemeine Charaktere.

brennenden Geschmack, ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen und machen, wenn sie flüssig sind, Papier und Zeuge vorübergehend durchscheinend. Von dieser Eigenschaft, von ihrer häufig öligen Consistenz, sowie von ihrer Flüchtigkeit leitet sich der Name flüchtige Oele ab (zum Unterschied von den fetten Oelen, mit denen sie aber sonst gar nichts gemein haben). Die meisten sind leichter als Wasser, darin gar nicht, oder nur sehr wenig löslich, ertheilen aber selbem ihren Geruch und Geschmack; in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen sind sie leicht löslich; sie sind ferner ein gutes Lösungsmittel für viele pflanzliche Stoffe.

Alle ätherischen Oele sind brennbar und brennen, meist schon ohne Docht, mit leuchtender russender Flamme. Frisch dargestellt, sind viele farblos, werden aber bald gelb, einige sind aber auch schon durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und verdicken sich dabei, indem sie in Harze übergehen (verharzen), oder sie verwandeln sich durch Oxydation in krystallisirbare Säuren. Viele endlich sind ganz eminente Ozonträger.

Chemische  
Zusammen-  
setzung.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach unterscheidet man zwischen sauerstofffreien: Kohlenwasserstoffen, zwischen sauerstoffhaltigen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden und zwischen schwefelhaltigen ätherischen Oelen. Viele davon sind ihrer chemischen Constitution nach noch ganz unbekannt, für andere dagegen sind Radicale nachgewiesen. Letztere lassen sich daher in das chemische System einreihen, sie gehören aber verschiedenen Classen chemischer Verbindungen an. So sind einzelne ätherische Oele, deren Radicale bekannt sind, Aldehyde (Bittermandelöl, Zimmtöl, Cuminol), andere Halbaldehyde (Spiräoöl), wieder andere zusammengesetzte Aether (Gaultheriaöl), Hydrüre (Cymol), oder auch wohl Sulfüre oder ähnliche Verbindungen (Knoblauchöl, Senföl). Es ist überdies wahrscheinlich, dass einzelne der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele in die Classe der Alkohole gehören. Diejenigen ätherischen Oele, deren Radicale bekannt sind, haben wir bereits bei diesen und im Systeme abgehandelt, wir haben es daher nur mehr mit jenen zu thun, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten nicht gewonnen sind.

Die natür-  
lich vor-  
kommenden  
ätherischen  
Oele sind  
meist  
Gemenge.

So wie die ätherischen Oele in der Natur vorkommen, sind sie übrigens keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge solcher und zwar gewöhnlich eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles. Zuweilen lassen sich diese Gemengtheile durch fractionirte Destillation trennen. Setzt man die ätherischen Oele einer niederen Temperatur aus, so scheidet sich oft ein fester krystallinischer Stoff aus. Man nennt die aus den Oelen durch Abkühlung sich ausscheidenden festen Gemengtheile Stearoptene, die flüssig bleibenden Eläoptene. Zuweilen haben die Stearoptene dieselbe Zusammensetzung wie die Eläoptene, in anderen Fällen aber zeigen sie verschiedene Zusammensetzung. Auch pflegt man wohl alle festen ätherischen Oele überhaupt Stearoptene zu nennen.

Stearoptene  
und  
Eläoptene.

die m  
Pflanzen  
derselb  
Reicht  
Umbell  
ätheris  
so reich  
Stand  
lich (A  
sogar,  
E  
überha  
Einzel  
nämlic  
ment  
organ  
lich is  
rische  
darste  
G  
Gewin  
tischer  
(um d  
Wasse  
Weise  
opalis  
Oels.  
still  
Laur  
E  
Pflanzen  
A  
gewin  
theile  
der  
Heiln  
siren  
Unter  
riebe  
theile  
und  
Anw  
sehr  
und  
nich

Vorkommen und Bildung. Eine grosse Anzahl, ja bei Weitem die meisten ätherischen Oele sind Producte des Lebensprocesses der Pflanzen und finden sich in den verschiedensten Familien und Organen derselben. Doch sind gewisse Pflanzenfamilien durch einen besonderen Reichthum an ätherischen Oelen ausgezeichnet, so namentlich die *Labiaten*, *Umbelliferen* und *Cruciferen*, welche Letztere vorzugsweise schwefelhaltige ätherische Oele liefern. Die aromatischen Pflanzen sind gewöhnlich um so reicher an ätherischem Oel, je heisser das Klima und je sonniger der Standort. Im Thierreich finden sich die ätherischen Oele nur sehr spärlich (Ameisenöl, Ambraöl und andere wenige), einzelne aber entstammen sogar, wie das Steinöl, dem Mineralreiche.

Vorkommen und Bildung.

Eine gewisse Anzahl ätherischer Oele aber findet sich in der Natur überhaupt nicht fertig gebildet, sondern ist gewissermassen Kunstproduct. Einzelne ätherische Oele, wie das Bittermandelöl und Senföl, entstehen nämlich durch Gährungsprocesse; solche ätherische Oele hat man Fermentole genannt, während andere, Producte der trockenen Destillation organischer Körper, oder anderer chemischer Einwirkungen sind. Endlich ist noch hervorzuheben, dass einige in der Natur vorkommende ätherische Oele, wie das Zimmtöl, Spiräaöl, Gaultheriaöl u. a., auch künstlich darstellbar sind.

Fermentole.

Gewinnung der ätherischen Oele. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele des Pflanzenreiches besteht darin, die aromatischen Pflanzentheile mit Wasser aus Destillirblasen mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu verhindern) der Destillation zu unterwerfen. Mit den Wasserdämpfen gehen die ätherischen Oele über und werden auf mechanische Weise von dem Wasser getrennt. Das mit übergehende Wasser ist etwas opalisirend und zeigt Geruch und Geschmack des betreffenden ätherischen Oels. Diese Wässer finden unter der verwirrenden Bezeichnung „*Aquae destillatae*“, z. B. *Aq. destill. Valerianae*, in der Pharmacie Anwendung (*Aqua Laurocerasi*, *Amygdalar. amarar.*).

Gewinnung der ätherischen Oele.

Aquae destillatae.

Einige ätherische Oele werden durch blosses Auspressen der betreffenden Pflanzentheile gewonnen, so z. B. das *Ol. Cortic. Aurantior.*, *Citri* u. a. m.

Ätherische Oele, die mit Harz und anderen Stoffen vermischt vorkommen, gewinnt man wohl auch auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol oder Aether auszieht und die Auszüge dann destillirt.

Anwendung der ätherischen Oele. Die ätherischen Oele finden in der Pharmacie und Technik eine ausgedehnte Anwendung. Sie dienen als Heilmittel, als Geruchs- und Geschmackscorrigentia um Arzneien zu aromatisiren, namentlich in Form der sogenannten Oelzucker oder *Elaeosacchara*. Unter dieser Bezeichnung versteht man in der Pharmacie mit Zucker abgeriebene ätherische Oele. Die ätherischen Oele sind ferner die Hauptbestandtheile unserer Parfüms, sie dienen zur Bereitung der Liqueure, Esprits und anderer aromatischer Getränke. Auch als Lösungsmittel finden einige Anwendung. Wegen des hohen Preises derselben sind sie Verfälschungen sehr ausgesetzt. Die gewöhnlichsten sind die mit fetten Oelen, mit Alkohol und mit anderen billigeren ätherischen Oelen.

Elaeosacchara.

Bei der ausserordentlich grossen Zahl der ätherischen Oele ist es nicht wohl möglich, sie alle einzeln abzuhandeln, was überdies kaum

mehr als eine Wiederholung des bereits im Allgemeinen über die ganze Gruppe Gesagten wäre. Wir bringen sie daher in Hauptabtheilungen und handeln nur die wichtigsten Glieder derselben besonders ab. Diese Hauptabtheilungen sind folgende:

Eintheilung  
der ätheri-  
schen Oele.

- I. Sauerstofffreie ätherische Oele.
- II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.
- III. Schwefelhaltige ätherische Oele.
- IV. Aetherische Oele, welche durch trockene Destillation, andere chemische Einwirkungen und Gährungsprocesse erzeugt werden.

### I. Sauerstofffreie ätherische Oele.

Die sauerstofffreien ätherischen Oele sind grösstentheils flüssig und haben meist ein geringeres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt und ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen, wie die sauerstoffhaltigen. In Wasser sind sie im Allgemeinen noch weniger löslich als die sauerstoffhaltigen. An der Luft absorbiren sie meistens Sauerstoff und gehen dadurch in sauerstoffhaltige Oele und Harze über. Durch Behandlung mit Salpetersäure liefern sie theils eigenthümliche Säuren, theils Glieder der homologen Säurereihe:  $C_n H_{2n} O_2$ , theils Harze. Mit Jod zusammengebracht, liefern sie unter einer Art Verpuffung vielfach Substitutionsproducte.

Von den sauerstoffhaltigen Oelen, mit denen sie gewöhnlich gemengt vorkommen, trennt man sie zuweilen durch fractionirte Destillation, sicherer aber dadurch, dass man das Gemenge über Kali destillirt, wodurch das sauerstoffhaltige Oel in eine Säure übergeht, die von Kali zurückgehalten wird, während das sauerstofffreie Oel unzersetzt überdestillirt.

#### 1. Camphene. Terbene.

Camphene.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe sauerstofffreier ätherischer Oele, deren Zusammensetzung in der Formel:  $C_5 H_8$  ihren einfachsten Ausdruck findet. Die hierher gehörigen Kohlenwasserstoffe sind entweder isomer oder polymer. Einige davon bilden mit Wasser krystallisirbare Hydrate, mit Chlorwasserstoffsäure theils feste und theils flüssige Verbindungen.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae*:  $C_{10} H_{16}$ .

Terpentinöl.

Man gewinnt dieses Oel durch Destillation des Terpentin (s. d. bei den Harzen) mit Wasser und Rectification des mit den Wasserdämpfen übergehenden Oels über Kalk und Chlorcalcium.

Das Terpentinöl ist ein farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes Oel von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch und brennendem

Geschmack. Sein spezifisches Gewicht ist 0,864 und sein Siedepunkt liegt bei 160° C. In Wasser löst es sich kaum auf, doch nimmt dieses seinen Geruch an, auch in wässrigem Alkohol ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, in Aether, in fetten Oelen und in concentrirter Essigsäure. Das Terpentinöl ist ferner ein gutes Lösungsmittel für viele theils organische, theils anorganische Stoffe, so namentlich auch für Schwefel und Phosphor. Es ist ferner ein ausgezeichneter Ozonträger und enthält, wenn es alt ist, so viel Ozon, dass alle für Letzteres charakteristischen Reactionen damit angestellt werden können. Wenn man es bei Winterkälte längere Zeit unter öfterem Umschütteln der Sonne aussetzt, nimmt es ebenfalls reichlich Ozon auf. Dass Korke, mittelst welchen Flaschen, die Terpentinöl enthalten, verstopft werden, an der Innenseite gebleicht erscheinen, rührt von dem Ozon her. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verharzt es und enthält dann zugleich Ameisensäure.

Das Oel aus verschiedenen Terpentinsorten gewonnen, zeigt eine gewisse Abweichung seiner Eigenschaften. So dreht das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*) die Polarisationssebene des Lichtes nach links, während das englische (von *Pinus Australis*) dextrogyr ist.

Das Terpentinöl verbindet sich mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu den sogenannten Terpentinölhydraten. Hydrate  
des Ter-  
pentinöls.

Die wichtigeren sind:

Terpin, Terpentincamphor:  $C_{10}H_{16}, 3H_2O = C_{10}H_{20}O_2$ , Terpin.  
 $H_2O$ , bildet sich bei längerer Einwirkung von Wasser auf Terpentinöl, reichlicher und sicherer aber, wenn man 8 Thle. Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure und 1 Thl. Alkohol mischt und in flachen Gefässen an der Luft stehen lässt. Das Terpin stellt grosse, farblose, rhombische Krystalle dar, die in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich sind. Die Krystalle enthalten noch 1 Mol. Krystallwasser, welches sie schon unter 100° C., indem sie schmelzen, verlieren. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure liefern krystallisirbare Verbindungen von der allgemeinen Formel:  $C_{10}H_{18}Cl_2$ . Essigsäure liefert unter günstigen Bedingungen einfach essigsauren Terpinäther:  $C_{10}H_{18}O$ ,  $C_2H_4O_2$ .

Flüssiges Terpentinölhydrat:  $C_{10}H_{16}, H_2O = C_{10}H_{18}O$ . Bildet sich unter nicht näher präcisirten Verhältnissen auf ähnlichem Wege wie das Terpin, als ölige die Polarisationssebene nach links ableitende Flüssigkeit. Flüssiges  
Terpentinöl-  
hydrat.

Leitet man in Terpentinöl salzsaures Gas, so wird eine bedeutende Menge davon absorbirt. Es scheiden sich Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Nadeln von der Formel:  $C_{10}H_{16}, HCl$  bilden und salzsaures Terpentinöl, oder auch wohl künstlicher Camphor genannt wurden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und liefern, mit Kalk der Destillation un- Salzsaures  
Terpentinöl.

terworfen, ein Oel, welches fast in allen Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem Terpentinöl vollständig übereinstimmt, aber auf polarisirtes Licht ohne Einwirkung ist, während das Terpentinöl den polarisirten Lichtstrahl (je nach seiner Abstammung, bald nach rechts und bald nach links) ablenkt. Man hat dieses Oel Camphilen genannt. Das bei dem Einleiten des Chlorwasserstoffgases in Terpentinöl flüssig Bleibende enthält eine mit dem salzsauren Terpentinöl isomere flüssige Verbindung, welche mit Kalk destillirt, ebenfalls ein dem Terpentinöl isomeres Oel, das Terebilen, liefert.

Camphilen.

Terebilen.

Wenn Salzsäuregas endlich in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl geleitet wird, so bildet sich eine Verbindung von der Formel:  $C_{10}H_{16}, 2 HCl$ .

Aus zahlreichen Thatsachen ergibt sich, dass der im Terpentinöl enthaltene Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{16}$ , schon in den verschiedenen Sorten des Oeles verschieden, bei chemischen Einwirkungen durch moleculare Umlagerung in isomere, oder vielleicht polymere Camphene übergeht, die zum Theil durch chemische, namentlich aber durch physikalisch-optische Eigenschaften sich unterscheiden. Sie sind unter den Namen Terecamphen, Austracamphen, Tereben, Colophen, Polytereben, Terebilen, Camphilen beschrieben.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl erhält man, je nach der Modalität der Einwirkung und je nach der Stärke der Säure verschiedene Producte, nämlich:

Terebinsäure.

Terebinsäure:  $C_7H_{10}O_4$ , in Alkohol und Aether lösliche, mit Basen krystallisirbare Salze gebende Säure. Nebenbei entstehen Oxalsäure und Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen liefert die Terebinsäure die der Buttersäure sehr ähnliche, bei  $210^{\circ}C$ . siedende Pyroterebinsäure:  $C_6H_{10}O_2$ . (Vergl. S. 267.)

Terebentilsäure.

Terebentilsäure:  $C_8H_{10}O_2$ , talgartige Masse von schwachem Bocksgeruch, bei  $90^{\circ}C$ . schmelzend und bei  $250^{\circ}C$ . destillirend; die Säure stellt sich in ihren Eigenschaften zwischen die Caprylsäure und die Toluylsäure, sie bildet zum Theil krystallisirbare Salze.

Weitere, durch Salpetersäure aus dem Terpentinöl entstehende Säuren sind: Terephtalsäure (vgl. S. 540), Insolinsäure (vergl. S. 541) und Camphresinsäure.

Camphresinsäure.

Camphresinsäure:  $C_{10}H_{14}O_7$ , ist eine dem venetianischen Terpent in gleichende fadenziehende Masse, die allmählich fest, weiss und körnig wird. Sie reagirt und schmeckt stark sauer und ist in Wasser, Weingeist und Aether in jeder Menge löslich. Bis auf  $100^{\circ}C$ . erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Pyro- und Metacamphresinsäure, Camphorsäureanhydrid, Aceton, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser.

Ihre Salze krystallisiren nicht. Sie enthalten 3 At. Metall. Die Camphresinsäure ist ein sehr allgemeines Product der Behandlung ätherischer Oele und Harze mit Salpetersäure.

Wird Terpentinöl in rauchende Salpetersäure, oder ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure gegossen, so findet augenblickliche Entzündung statt.

Durch die geregelte Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl entstehen chlorhaltige Substitutionsproducte, die zähe, camphorartig riechende Flüssigkeiten darstellen.

Unterchlorige Säure addirt sich zu Terpentinöl und giebt die Verbindung:  $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$ , welche als Dichlorhydrin des vieratomigen Terpenalkohols:  $C_{10}H_{20}O_4$ , angesehen werden kann.

Es ist eine durchsichtige, terpentinähnliche, nichtflüchtige, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol lösliche Masse.

Durch Schwefelsäure erleidet das Terpentinöl mehrere isomere Umwandlungen. Unter Anderem entsteht dabei das Colophen, welches auch bei der Destillation des Colophoniums erhalten wird.

Das Terpentinöl wird als Heilmittel innerlich und in der Form seiner Dämpfe inhalirt angewendet. Innerlich wirkt es als Reizmittel besonders auf das Harnsystem und ertheilt dem Harn einen veilchenartigen Geruch. Ausgedehnter sind seine Anwendungen in der Technik. Es dient zur Bereitung der Harzfirnisse, als Verdünnungsmittel für Oelfarben und für andere Zwecke mehr. Ueber Kalk rectificirt und mit Weingeist vermischt, stellt es das sogenannte Camphin oder Camphen dar, welches in Lampen gebrannt wird.

Anwen-  
dungen  
des Ter-  
pentinöls.

Camphin.

Zu den Camphenen gehören ausserdem noch folgende ätherische Oele:

Citronenöl, *Ol. Cort. Citri*. Durch Auspressen der Citronenschalen gewonnen, von dem lieblichen Geruch der Citronen. Citronenöl.

Bergamottöl, *Ol. Bergamottae*. Durch Auspressen der Schalen der Bergamotteitrone (*Citrus media bergamotta*) gewonnen. Von lieblichem Geruch. Findet in der Parfümerie und Pharmacie vielfache Anwendung. Bergamottöl.

Pomeranzenöl, *Ol. Cort. Aurantiorum*. Durch Auspressen der Orangenschalen dargestellt. Findet in der Pharmacie u. s. w. Anwendung. Pomeranzenöl.

Wachholderöl, *Ol. Juniperi*. Durch Destillation der grünen Beeren mit Salzwasser erhalten. Wachholderöl.

Templinöl, *Ol. templinum*. Aus den Zapfen der Weisstanne durch Destillation mit Wasser gewonnen und dem Terpentinöl sehr ähnlich. Templinöl.

Damit sehr nahe verwandt, wo nicht identisch ist das aus der Krummföhre (*Pinus Pumilio*) gewonnene ätherische Oel, so wie das aus *Pinus Abies* gewonnene.

Camphoröl, *Ol. Camphorae*. Der flüssige Theil des aus *Dryobalanops Camphora* ausfliessenden zähen Saftes. Camphoröl.

Copaivaöl, *Ol. Copaivae*. Durch Destillation des Copaivabalsams mit Wasser dargestellt. Copaivaöl.

Galbanumöl, *Ol. Galbani*. Durch Destillation des Galbanums, eines Schleimharzes (s. unten), mit Wasser gewonnen. Galbanumöl.

Camphene sind ferner neben sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten in den ätherischen Oelen des Kümmels, der Petersilie, Fenchelsamen, Cubeben, Meisterwurzel, Baldrianwurzel, Gewürznelken, des schwarzen Pfeffers, Hopfens u. a. m.

## 2. Weitere sauerstofffreie ätherische Oele.

Rosenöl. *Rosenöl, Oleum Rosarum.* Wird im Orient aus mehreren stark riechenden Rosen durch Destillation mit Wasser gewonnen. Es enthält einen sauerstofffreien Bestandtheil: das Rosenölstearopten, der sich in der Kälte und beim Vermischen mit Weingeist in Krystallen ausscheidet, bei 35° C. schmilzt und bei 300° C. siedet, von der Formel  $C_8H_{16}$ , und einen sauerstoffhaltigen, in der Kälte flüssigbleibenden (Eläopten), von dem der Geruch des Rosenöls herrührt.

Steinöl. *Steinöl, Oleum Petrae, Petroleum.* Diese Oele sind Beispiele im Mineralreiche vorkommender ätherischer Oele. Sie quellen nämlich an mehreren Orten, am Caspischen Meere bei Baku, in China, Italien, am Tegernsee in Baiern gleichzeitig mit warmem oder kaltem Wasser aus der Erde hervor und werden gegenwärtig in grossartigem Maassstabe aus Bohrlöchern in Pennsylvanien und Canada (auch in Galizien) gewonnen. Sie sind ein Product der trockenen Destillation analoger, allmählicher Zersetzungen untergegangener pflanzlicher Organismen, wofür zunächst der Umstand spricht, dass sich da, wo sie der Erde entquellen, gewöhnlich Steinkohlenlager nachweisen lassen, oder bituminöse Schiefer vorfinden.

Bergnaphta. Die reinste Sorte des Steinöls ist die persische (Bergnaphta). Es ist dünnflüssig, von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser, darin unlöslich und ein Gemenge zahlreicher, durch ihre Siedepunkte sich unterscheidender Stoffe, worunter Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_nH_{2n}$ . Das durch Rectification über Chlorcalcium von Wasser befreite Steinöl wendet man in den Laboratorien zum Aufbewahren des Kaliums, Natriums, Lithiums und ähnlicher Metalle an. Bei der Destillation des amerikanischen Petroleums, steigt der Siedepunkt allmählich bis über 300° C. Es enthält in seinen flüchtigeren Parthien Hydrüre der Alkoholradicale  $C_nH_{2n+1}$  und Verbindungen der aromatischen Reihe angehörig. Das von den flüchtigeren Producten durch Rectification befreite Petroleum wird gegenwärtig in ausgedehnter Weise zum Brennen in Lampen benutzt. Durch Destillation mancher Steinkohlensorten und bituminöser Schiefer kann man ähnliche Oele gewinnen.

## II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele unterscheiden sich im Allgemeinen von den sauerstofffreien durch ein höheres specifisches Gewicht, durch einen höheren Siedepunkt und, wenn sie flüssig sind, durch ein schwächeres Lichtbrechungsvermögen. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest. Die festen werden auch wohl Camphorarten genannt. Aus den flüssigen scheidet sich aber in der Kälte meist

auch ein Stearopten ab. In Wasser und verdünntem Weingeist sind die sauerstoffhaltigen Oele etwas löslicher als die sauerstofffreien. Durch Einwirkung schmelzender Alkalien werden sie häufig unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwicklung von Wasserstoff in Säuren verwandelt.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Dieselben sind, so wie sie gewonnen werden, meist Gemenge eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles; bei der Destillation über Kali geht Ersteres gewöhnlich unverändert über, während Letzteres dadurch in eine Säure verwandelt, oder sonst verändert wird. Wir zählen diejenigen hierher gehörigen Oele auf, die in der Pharmacie, oder in der Technik Anwendung finden.

Zimmtöl, *Ol. Cinnamomi aeth.* Durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* und *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen. Hellgelb, von starkem Zimmtgeruch, schwerer als Wasser. Ausgezeichneter Ozonträger. Sein Hauptbestandtheil ist der Aldehyd der Zimmtsäure. (Vergl. S. 516.) Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff. Aus dem Cassiaöl scheidet sich zuweilen eine krystallinische Substanz ab. Zimmtöl.

Anisöl, *Ol. Anisi.* Durch Destillation der Anissamen mit Wasser gewonnen. In niederer Temperatur scheidet sich daraus das Anisstearopten:  $C_{10}H_{12}O$ , aus, perlmutterglänzende, bei  $18^{\circ}C.$  schmelzende Blättchen, die bei  $220^{\circ}C.$  sieden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es in anisylige und Anisylsäure über. (Vergl. S. 528 und 530.) Anisöl.

Fenchelöl, *Ol. Foeniculi* und Esdragonöl, *Ol. Artemisiae Dracunculæ*, durch Destillation des Fenchelsamens und der Blätter des Esdragons mit Wasser gewonnen, verhalten sich dem Anisöl analog und enthalten dasselbe Stearopten wie Letzteres. Fenchelöl,  
Esdragonöl.

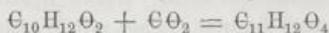
Römisch-Kümmelöl, *Ol. Cumini Cymini.* Durch Destillation des Römisch-Kümmelsamens mit Wasser dargestellt. Seine Bestandtheile sind Cymol (vgl. S. 479), und Cuminol, der Aldehyd der Cuminsäure (S. 512). Römisch-Kümmelöl.

Römisch-Kamillenöl, *Ol. Anthemidis nobilis.* Aus den römischen Kamillen dargestellt. Dieses Oel besteht aus einem Gemenge eines sauerstoffhaltigen und eines sauerstofffreien ätherischen Oeles. Wird es mit Kalihydrat erhitzt, so verwandelt sich das sauerstoffhaltige Oel in Angelikasäure (vgl. S. 266), während der Kohlenwasserstoff:  $C_{10}H_{16}$ , unverändert überdestillirt. Römisch-Kamillenöl.

Mit weingeistiger Kalilösung destillirt, liefert der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Kamillenöls Angelikasäure und Angelika-

alkohol. Das Oel ist daher wahrscheinlich eine zusammengesetzte Aetherart.

- Nelkenöl. Nelkenöl, *Ol. Caryophyllorum*. Dieses Oel ist in den Gewürznelken, den unentwickelten Blüten von *Caryophyllus aromaticus* enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Das Oel ist ein Gemenge eines Camphens und eines sauerstoffhaltigen Oeles von schwach sauren Eigenschaften:  $C_{10}H_{12}O_2$ , welches daher auch Nelkensäure (Eugensäure) genannt wird. Die Nelkensäure ist ein farbloses, stark nach Gewürznelken riechendes Oel von 1,079 specif. Gewicht, welches bei  $243^{\circ}C$ . siedet und zum Theil krystallisirbare Salze liefert. Man trennt sie von dem Camphen durch Destillation des Nelkenöls über Kali und Zersetzung des rückständigen Kalisalzes durch eine Mineralsäure. Die Nelkensäure ist auch in den Früchten von *Myrtus Pimenta* und in der Rinde von *Canella alba* enthalten. Leitet man in Eugensäure, während sich Natrium darin auflöst, Kohlensäure, so bildet sich Eugetinsäure:  $C_{11}H_{12}O_4$ , nach der Formelgleichung:



Die Eugetinsäure krystallisirt in farblosen dünnen Prismen, schmilzt bei  $124^{\circ}C$ . und hat im Uebrigen viele Aehnlichkeit mit der Salicylsäure. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen prächtig blau. Vgl. S. 544.

- Thymianöl enthält das dem Phenol homologe Thymol. Thymianöl, *Ol. Thymi vulgar*. Das Thymianöl scheidet in der Kälte ein Stearopten von der Formel:  $C_{16}H_{14}O$  ab, Thymol, welches wir bereits S. 480 kennen gelernt haben. Neben dem Thymol ist im Thymianöl ein Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Thymen, enthalten. Das Stearopten des Monardaöls scheint mit dem Thymol identisch zu sein.
- Pfeffermünzöl. Pfeffermünzöl, *Ol. Menthae piperit*. Dieses Oel scheidet in der Kälte ein Stearopten ab, den sogenannten Menthencamphor (s. w. unten).
- Rautenöl. Rautenöl, *Ol. Ruta*. Dieses Oel enthält Caprinyl-Methylür (vergl. S. 243).
- Spiräaöl. Spiräaöl, *Oleum Spiraeae*. Durch Destillation der Blüten der *Spiraea ulmaria* gewonnen, ist es ein Gemenge von salicyliger Säure (vergl. S. 522) und einem indifferenten Oel.
- Gaultheriaöl. Gaultheriaöl oder Wintergreenöl, *Oleum Gaultheriae*. Der Hauptbestandtheil dieses aus *Gaultheria procumbens* gewonnenen wohlriechenden Oeles ist Salicylsäuremethyläther (vergl. S. 521). Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Gaultherilen:  $C_{10}H_{16}$ .
- Noch wenig studirt sind die nachstehenden sauerstoffhaltigen Oele:
- Kümmelöl. Kümmelöl, *Oleum Carvi*. Aus den Samen von *Carum Carvi*. Enthält neben einem sauerstofffreien Oele ein sauerstoffhaltiges: das Car-

vol,  $C_{10}H_{14}O$ , dem Thymol isomer. — Kamillenöl, *Oleum Chamomillae*. Aus den Blumen von *Matricaria Chamomilla* dargestelltes Oel von blauer Farbe. Wird bei  $0^{\circ}C$ . dickflüssig. — Pomeranzenblüthöl, *Oleum Flor. Aurantiorum*. Aus den Blüthen von *Citrus Aurantium*. — Sadebaumöl, *Oleum Sabinæ*. Aus den Sadebaumspitzen (*Juniperus Sabina*). — Majoranöl, *Ol. Majorane*. Aus *Origanum Majorana*. — Lavendelöl, *Ol. Lavandulae*. Aus den Blüthen von *Lavandula angustifolia*. — Rosmarinöl, *Ol. Rosmarini*. Aus dem Kraut von *Rosmarinus officinalis*. — Salbeiöl, *Ol. Salviae*. Aus dem Kraut von *Salvia officinalis*. Krausemünzöl, *Ol. Menthae crispae*. Aus dem Kraut von *Mentha crispata*. — Kalmusöl, *Ol. Calami*. Aus der Wurzel von *Acorus Calamus*. — Kajepütöl, *Ol. Cajeputi*. Aus den Blättern verschiedener Melaleucaarten. — Wermuthöl, *Ol. Absinthii*. Aus dem Kraut von *Artemisia Absinthium*. — Wurmsamenöl, *Ol. Cynae*. Aus dem Wurmsamen, *Semen Cynae*, den verkümmerten Blüthen von *Artemisia santonica*. — Sassafrasöl, *Ol. Sassafras*. Aus der Wurzel von *Laurus Sassafras*. — Cascarillaöl, *Ol. Cascarillae*. Aus der Rinde von *Croton Eleuteria*. — Macisöl, *Ol. Macidis*. Aus den Muskatblüthen, dem Samenmantel von *Myristica moschata*. — Asarumöl, *Ol. Asari*. Aus der Wurzel von *Asarum europaeum*. Enthält ein flüssig bleibendes Oel und ein Stearopten, das Asaron. Baldrianöl, *Ol. Valerianae*. Aus der Wurzel von *Valeriana officinalis* und noch viele andere, deren Namen aufzuzählen, da sie keine praktische Anwendung finden, überflüssig erscheint.

Kamillenöl.  
Pomeranzenblüthöl.  
Sadebaumöl.  
Majoranöl.  
Lavendelöl.  
Rosmarinöl.  
Salbeiöl.  
Krausemünzöl.  
Kalmusöl.  
Kajepütöl.  
Wermuthöl.  
Wurmsamenöl.  
Sassafrasöl.  
Cascarillaöl.  
Macisöl.

Asarumöl.  
Baldrianöl.

## 2. Camphorarten.

Gewöhnlicher Camphor, Laurineencamphor, Japan-camphor:  $C_{10}H_{16}O$ .

Dieses bei gewöhnlicher Temperatur feste ätherische Oel, oder Stearopten ist in allen Theilen von *Laurus Camphora*, einem in China und Japan wachsenden Baume, namentlich reichlich aber in dessen Holze enthalten und wird dort daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. In Europa wird es durch abermalige Sublimation gereinigt.

Der Camphor bildet farblose, durchscheinende, zähe Massen von durchdringendem und lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack, doch kann er auch in wohlausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, geräth, auf Wasser geworfen, in rotirende Bewegung und löst sich leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Auch in concentrirter Essigsäure löst er sich auf. Der Camphor schmilzt erst bei  $175^{\circ}C$ . und siedet bei  $205^{\circ}C$ .; er verdunstet aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sein specifisches Gewicht

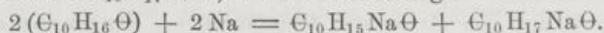
Gewöhnlicher Camphor.

wurde = 0,985 gefunden. Bei der Sublimation ebensowohl, wie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösungen scheidet er sich in wohlausgebildeten, stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen aus. Wegen seiner Zähigkeit lässt sich der Camphor nur schwierig pulvern, leichter gelingt dies, wenn er mit etwas Alkohol abgerieben wird. Von pharmaceutischem Interesse ist es, dass die Löslichkeit des Quecksilbersublimats in Alkohol durch einen Zusatz von Camphor erhöht wird. Der Camphor ist sehr brennbar.

Eine alkoholische Auflösung des Camphors lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Um-  
setzungs-  
producte  
des Cam-  
phors.

Behandelt man in Toluol oder Steinöl gelösten Camphor mit Natrium bei 90°, so erhält man Natriumcamphor:  $C_{10}H_{15}Na\Theta$  und Natriumborneol:  $C_{10}H_{17}Na\Theta$ , nach der Gleichung:



Bei länger fortgesetzter Einwirkung des Natriums bildet sich Campholsäure:  $C_{10}H_{18}O_2$ . Natriumcamphor mit Jodäthyl und Jodamyl behandelt, giebt Aethylcamphor:  $C_{10}H_{15}(C_2H_5)\Theta$  und  $C_{10}H_{15}(C_5H_{11})\Theta$ , d. h. Amylcamphor.

Aethyl- und  
Amylcam-  
phor.

Aethylcamphor ist eine bei 226° siedende, schwach camphorähnlich riechende und bei - 20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, die ein starkes Rotationsvermögen besitzt.

Amylcamphor ist ebenfalls flüssig und siedet bei 277,5°.

Bei der Behandlung des rohen Natriumcamphors mit Jodmethyl bildet sich auch Borneol-Methyläther:  $C_{10}H_{17}(CH_3)\Theta$ , während Essigsäureanhydrid Essigsäure-Borneoläther liefert.

Brom liefert Bromcamphor:  $C_{10}H_{15}Br\Theta$  und Dibromcamphor:  $C_{10}H_{14}Br_2\Theta$ . Unterchlorige Säure liefert Chlorcamphor nach der Gleichung:  $C_{10}H_{16}\Theta + ClH\Theta = C_{10}H_{15}Cl\Theta + H_2\Theta$ .

Behandelt man Chlorcamphor mit alkoholischer Kalilauge, so verwandelt er sich in Oxycamphor:  $C_{10}H_{16}O_2$ , nach der Gleichung:  $C_{10}H_{15}Cl\Theta + KH\Theta = C_{10}H_{16}O_2 + KCl$ .

Oxycam-  
phor.

Der mit Camphinsäure isomere Oxycamphor stellt in Alkohol lösliche kleine weisse Krystallnadeln dar, die bei 137° schmelzen, in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren und sich schon beim Kochen mit Wasser partiell verflüchtigen. Er besitzt einen camphorähnlichen Geruch.

Erhitzt man den Camphor mit alkoholischer Kalilösung, so geht er in Borneocamphor (Borneol) über.

Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Röhren mit Kalihydrat, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser in eine einbasische krystallisirbare Säure, die

Camphol-  
säure.

Campholsäure:  $C_{10}H_{18}O_2$ . Dieselbe stellt weisse, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, welche bei 80° C. schmelzen und bei 250° C. sublimiren. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt liefert sie Campholen:  $C_9H_{16}$ .

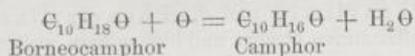
Erhitzt man den Camphor mit schmelzendem Chlorzink, so liefert er Toluol, Xylol, Pseudocumol, Cymol und Laurol:  $C_{11}H_{16}$ . Mit Phosphorchlorid, oder Phosphorsäureanhydrid behandelt, giebt er ebenfalls Cymol.

Behandelt man ihn mit Salpetersäure, so verwandelt er sich in Camphorsäure; bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure liefert er ausserdem Camphresinsäure (vgl. S. 618).

Leitet man in seine Auflösung in Phosphorchlorür Chlorgas, so erhält man ein chlorhaltiges Substitutionsproduct:  $C_{10}H_{10}Cl_6O$ .

Man kann den Camphor auch künstlich darstellen.

Behandelt man nämlich Borneocamphor:  $C_{10}H_{18}O$ , mit Salpetersäure, so geht er unter Verlust von 2 H in gewöhnlichen Camphor über:



Künstliche  
Darstellung des  
Camphors.

Diese Zersetzung ist dem Uebergange der Alkohole in Aldehyde durch Oxydationsmittel analog.

**Optisch differente Modificationen des Camphors.** Das ätherische Oel der *Matricaria Parthenium* liefert bei der Destillation zwischen 200° bis 220° C. dem Camphor sehr ähnliche Krystalle, deren Lösung aber den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt.

Optisch  
differente  
Modifica-  
tionen des  
Camphors.

Auch im Rosmarin, Lavendel und anderen Labiaten, hat man Camphor gefunden, der aber optisch unwirksam ist. Gewisse ätherische Oele, wie *Oleum Salviae*, *Valerianae* und andere liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls Camphor.

Der Camphor ist ein vielfach angewandtes Heilmittel und Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate, wie des *Spiritus camphoratus*, *Oleum camphoratum*, *Acetum camphoratum*. Auch zur Abhaltung von Motten, Milben u. dergl. aus Pelzwerk und Kleidern findet er Anwendung.

Anwen-  
dung des  
Camphors.

**Camphorsäure:**  $C_{10}H_{16}O_4$ . Farblose, durchsichtige, kleine rhombische Säulen, ohne Geruch und von schwach saurem Geschmack, bei 62,5° C. schmelzend, in höherer Temperatur in Wasser und Camphorsäureanhydrid zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol und Aether.

Camphor-  
säure.

Die Camphorsäure ist eine zweibasische Säure und bildet mit 2 At. Metall neutrale, mit 1 At. Metall saure Salze. Die neutralen Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich. Die meisten Salze sind krystallisirbar.

Die Camphorsäure dreht in alkoholischer Lösung die Polarisations-ebene nach rechts.

Man erhält die Camphorsäure durch Behandlung von Laurineencampher mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme.

**Linkscamphorsäure.** Bei der Oxydation des linksdrehenden *Matricariacamphors* mit Salpetersäure erhält man eine Camphorsäure,

welche die Polarisationssebene ebenso stark nach links ablenkt, wie die gewöhnliche Camphorsäure nach rechts. In ihren sonstigen Eigenschaften kommt sie mit letzterer überein. Verdunstet man gleiche Gewichtsmengen rechts- und linksdrehender Camphorsäure, so erhält man die optisch inactive Paracamphorsäure. Dieselbe ist schwieriger löslich wie die beiden anderen, schwieriger in Krystallen zu erhalten und ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Auch durch Oxydation des optisch unwirksamen Lavendelcamphors mit Salpetersäure erhält man optisch unwirksame Paracamphorsäure.

Von sonstigen Derivaten der Camphorsäure sind dargestellt:

Die Methyl- und Aethylcamphorsäure, der Camphorsäureäthyläther, das Camphorsäureanhydrid, das Amid, das Imid, die Aminsäure, endlich das Phenylimid und die Phenylaminsäure. Sie sind übrigens nur sehr unvollkommen studirt und bieten kein weiteres Interesse dar.

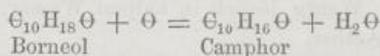
Borneocamphor, Borneol, Camphylalkohol, Camphor:  $C_{10}H_{18}O$ .

Borneo-  
camphor.

Diese Camphorart wird aus *Dryobalanops Camphora*, einem Baume Sumatras und Borneos gewonnen, in dessen Stammholze sie sich in Krystallen abgelagert findet. Sie lässt sich aber auch aus gewöhnlichem Camphor (s. oben), sowie aus Camphor- und Baldrianöl künstlich darstellen. In *Dryobalanops Camphora* ist der Borneocamphor von Camphoröl begleitet, welches in jungen Bäumen in grosser Menge enthalten zu sein scheint.

In seinem Ausseren ist der Borneocamphor dem gewöhnlichen sehr ähnlich; wie dieser kommt er in farblosen, durchscheinenden, krystallinischen Massen in den Handel, die einen camphorartigen, durchdringenden, nur etwas pfefferartigen Geruch besitzen. Der Borneocamphor ist spröder als der gewöhnliche, schmilzt bei  $198^{\circ}$  und siedet bei  $212^{\circ}C$ . In Alkohol und Aether ist er leicht löslich und lenkt in seinen Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Durch Behandlung mit Salpetersäure geht er in gewöhnlichen Camphor über:



Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert er Borneol:  $C_{10}H_{16}$ . Lange andauerndes Kochen mit Salpetersäure verwandelt ihn in Camphorsäure und Camphresinsäure.

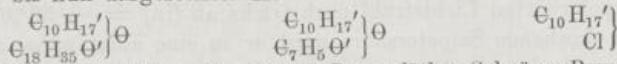
Man hat Verbindungen des Borneocamphors mit Säuren: Salzsäure, Benzoësäure, Stearinsäure u. s. w. dargestellt, die den Charakter zusammengesetzter Aether zeigen und sich unter Elimination der Elemente des Wassers bilden. Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen von Borneol mit den betreffenden Säuren auf  $100^{\circ}$  bis  $200^{\circ}C$ . in zuge-schmolzenen Glasröhren. Ihre Bildung erfolgt durch Vereinigung eines Molecüls Borneol mit einem Molecül Säure unter Elimination von 1 Mol.

Wasser:  $C_{10}H_{18}O + \text{Säure} - H_2O$ , oder durch directe Addition des Säurehydrats zum Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ .

Die Aether des Borneols sind vollkommen neutral, farblos, leichter schmelzbar als das Borneol, zum Theil flüssig, zum Theil krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Alkalien werden sie unter Regeneration der Säure und des Borneols zersetzt.

Aether des Borneols.

Die bis nun dargestellten Aether des Borneols sind:



Stearinsäure-Borneoläther    Benzoësäure-Borneoläther    Salzsäure-Borneoläther

Der Borneocamphor kann auch künstlich dargestellt werden und zwar durch Behandlung von gewöhnlichem Camphor mit alkoholischer Kalilösung, sohin in ganz analoger Weise, wie man aus Benzoylhydrür Benzalkohol gewinnt (vergl. Seite 483). Nebenbei soll sich eine Säure: Camphinsäure, bilden, deren Existenz aber zweifelhaft ist. Auch bei der Behandlung des gewöhnlichen in Toluol gelösten Camphors mit Natrium wird Borneol gebildet. Vergl. S. 623.

Der künstlich dargestellte Borneocamphor unterscheidet sich von dem natürlichen durch ein im Verhältniss von 4 : 3 stärkeres Rotationsvermögen. (Natürlicher (a) = + 33°, künstlicher (a) = + 44°,9.)

Das ganze Verhalten des Borneols erinnert an das eines einatomigen Alkohols. Es geht unter Verlust von 2 H in Camphor über, welcher demnach gewissermaassen als sein Aldehyd erscheint, letzterer lässt sich in Borneol wieder zurückverwandeln durch eine Reaction, durch welche wir im Allgemeinen Aldehyde in Alkohole überführen und es liefert endlich mit Säuren zusammengesetzte Aether. Andererseits aber fehlt die dem Alkohol zugehörige Säure und dem gewöhnlichen Camphor gehen alle sonstigen Eigenschaften der Aldehyde ab.

Dem Borneocamphor isomer und auch im Verhalten mit ihm übereinstimmend sind: der Bernsteincamphor, durch Destillation des Bernsteins mit Kalilauge erhalten und der Krappfuselölcamphor, aus den bei der Destillation des Krappfuselöls zuletzt übergehenden Antheilen. In optischer Hinsicht unterscheiden sich diese Camphorarten wesentlich. Das Rotationsvermögen des Bernsteincamphors beträgt nur (a) = + 4°,5, und der Krappfuselölcamphor dreht die Polarisationssebene um ebenso viele Grade nach links, wie der Borneocamphor nach rechts, nämlich (a) = - 33°,4.

Bernsteincamphor und Krappfuselölcamphor.

Diese beiden Camphorarten geben gleiche Verbindungen, die aber unter sich ebenfalls nur isomer sind, denn es lassen sich aus ihnen die ursprünglichen Camphorarten mit ihren optischen Differenzen wieder regeneriren.

Menthencamphor, Menthylalkohol:  $C_{10}H_{20}O$ .

Der Menthencamphor ist das Stearopten des Pfeffermünzöls. Man erhält ihn auch durch Destillation von *Mentha piperita* mit Wasser und

Menthencamphor.

durch Destillation des Pfeffermünzöls, wobei er mit den letzten Antheilen übergeht.

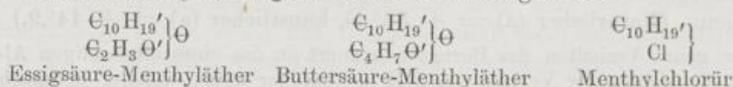
Farblose, wohlausgebildete Krystalle von penetrant aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Schmilzt bei  $36^{\circ}$  und siedet bei  $213^{\circ}$  C. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in ätherischen Oelen. Er löst Salze, wie z. B. schwefelsaure Magnesia, mit der er zuweilen verfälscht in den Handel kommt. Der Menthencamphor lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab ( $[\alpha] = -59^{\circ},6$ ).

Durch kochende Salpetersäure wird er in eine nicht näher studirte Säure (Campholsäure?) verwandelt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung.

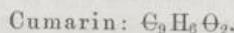
Mit Chlor, Brom und Jod liefert er mehrere Substitutionsderivate. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, zerfällt er in Menthen:  $C_{10}H_{18}$  und Wasser.

Der Menthencamphor verbindet sich mit Säuren unter Austritt von Wasser zu zusammengesetzten Aethern. Sie werden in analoger Weise dargestellt wie die Aether des Borneocamphors, welchen sie auch in ihren Eigenschaften gleichen.

Man hat bis jetzt folgende Aetherarten dargestellt:



Doch sind diese Verbindungen noch sehr unvollkommen studirt.

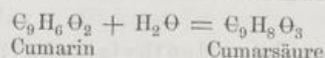


Cumarin.

Dieses Stearopten findet sich in den Tonkabohnen: den Samen von *Dipterix odorata*, zum Theil in Krystallen abgelagert, — in den Blüthen von *Melilotus officinalis* und im Waldmeister (*Asperula odorata*); in *Anthoxantum odoratum*, *Angraecum fragrans* und in den als Arom bei den Orientalen beliebten Fahamblättern (von einer Orchisart), soll es ebenfalls vorkommen.

Das Cumarin stellt farblose, vierseitige, bei  $67^{\circ}$  C. schmelzende und bei  $270^{\circ}$  C. sublimirende Säulen dar von stark aromatischem, im verdünnten Zustande an den des Waldmeisters erinnernden Geruch. Eine geringe Menge davon genügt, dem Weine den Geruch des Maitranks zu ertheilen.

Das Cumarin ist wenig löslich in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Auch in verdünnter Kalilauge ist es ohne Veränderung löslich, von concentrirter wird es beim Erhitzen in Cumarsäure verwandelt:

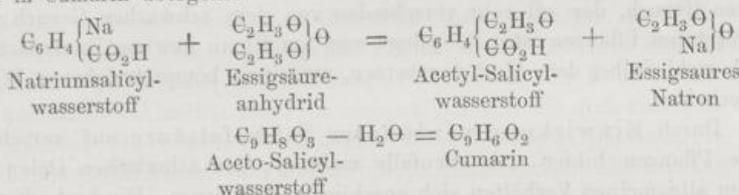


die ihrerseits beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in Salicylsäure übergeht. Vergl. S. 537.

Salpetersäure erzeugt eine Nitroverbindung: das Nitrocumarin.

Im Steinklee (*Melilotus officinalis*) ist das Cumarin an Melilotsäure gebunden. Diese Verbindung krystallisirt in durchsichtigen Tafeln, reagirt in ihren Lösungen deutlich sauer und giebt mit basisch-essigsauerm Bleioxyd einen Niederschlag. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{18}H_{16}O_5$ . Behandelt man sie mit Ammoniak, so wird sie in melilotsaures Ammoniak und Cumarin zerlegt.

Auf synthetischem Wege erhält man Cumarin, wenn man Natrium-salicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid behandelt; hierbei bildet sich zuerst Acetyl-Salicylwasserstoff, der unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Cumarin übergeht:



Das Cumarin ist das Arom des Maiweins und wird in der Form der Tonkabohnen auch zum Aromatisiren des Schnupftabacks angewendet.

### III. Schwefelhaltige ätherische Oele.

Diese finden sich vorzugsweise in der Familie der *Cruciferen*. Alle oder doch die meisten, die man näher untersucht hat, scheinen das Radical Allyl zu enthalten. Die beststudirten davon, das Knoblauchöl und das Senföl, wurden bereits im Systeme abgehandelt. Vergl. Seite 260 und 424.

Aehnliche schwefelhaltige ätherische Oele hat man aus *Alliaria officinalis*, *Cochlearia officin.* und *C. armoracia*, *Thlaspi arvense*, *Raphanus Raphanistrum*, *Iberis amara*, *Allium Cepa*, *Asa foetida* (dem Schleimharze) dargestellt.

Sie alle riechen scharf, reitzen zu Thränen und wirken hautröthend oder auch wohl blasenziehend.

### IV. Aetherische Oele, die durch Gährungsvorgänge, oder chemische Einwirkungen aus gewissen Stoffen erst erzeugt werden.

Es gehört hierher vor Allem das Bittermandelöl, welches durch die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin durch einen Gährungsact entsteht, vergl. S. 499, ferner das ätherische Senföl S. 424, aber auch noch mehrere andere, die aus gewissen geruchlosen Pflanzentheilen, Ferment-öle.

besonders Blättern, durch nicht näher studirte Gährungsvorgänge erzeugt werden. Solche Oele können aus den Blättern von Eichen, Enzian, *Centaureum minus*, *Millefolium* u. a. m. erhalten werden. Zu ihrer Darstellung lässt man die Pflanzen bei mässiger Wärme mit Wasser längere Zeit in Berührung, destillirt dann und cohobirt die Destillate wiederholt, oder bringt sie mit neuen Portionen der gegohrenen Masse in Berührung, destillirt wieder und so fort. Man hat diese Oele Fermentöle genannt, sie haben einen theils angenehmen, theils widrigen Geruch.

Lässt man manche sonst wenig riechende Pflanzen in geringer Menge mit Wein oder Bier gähren, so ertheilen sie dem Getränke einen deutlichen Geruch, der oft sehr verschieden von dem schwachen Geruch der zugesetzten Pflanzen ist. So pflegt man am Rhein gewisse Rautenarten, auch wohl Salbei dem Most zuzusetzen, um einen bouquetreicheren Wein zu erhalten.

Aetherische Oele durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erzeugt.

Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf verschiedene Pflanzen bilden sich ebenfalls mehrere, den ätherischen Oelen in ihrem allgemeinen Verhalten sich anschliessende Körper. Die bestgekannnten davon sind das Furfurol und das Fucosol.

## Sechste Gruppe.

### H a r z e.

Mit dem Namen Harze bezeichnet man gewisse organische Stoffe, welche zu den ätherischen Oelen insofern in sehr naher Beziehung stehen, als viele derselben nachweisbar aus den ätherischen Oelen durch Oxydation entstehen. In der That erleiden alle ätherischen Oele an der atmosphärischen Luft unter Sauerstoffaufnahme eine Veränderung, wobei sie sich verdicken und endlich in Stoffe von dem Charakter der Harze übergehen. Auch kommen die meisten Harze in der Natur mit ätherischen Oelen gemengt vor. Doch ist es keineswegs für alle Harze erwiesen, dass sie aus ätherischen Oelen entstanden sind.

So wie die Harze in der Natur vorkommen, sind sie keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge mehrerer. Ihre allgemeinen Charaktere sind folgende:

Allgemeiner Charakter.

Die Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest oder festweich, zuweilen farblos und durchscheinend bis durchsichtig, meist aber gefärbt. Einige sind geruchlos, andere haben einen aromatischen Geruch, der von beigemengtem ätherischem Oele herrührt. Die rohen Harze sind niemals krystallisirt, sondern amorph, von muschligem Bruch und gewöhnlich spröde. In vollkommen gereinigtem

Zustande können aber einige auch krystallisirt erhalten werden. In der Wärme sind sie meist leicht schmelzbar, sie sind brennbar, brennen mit leuchtender russender Flamme und sind alle nichtflüchtig, d. h. können nicht ohne Zersetzung destillirt werden. In Wasser sind die Harze unlöslich, löslich aber in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Doch ist ihre Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln eine sehr verschiedene. Die Harze sind, wie dies aus der Physik bekannt ist, Nichtleiter der Elektrizität und werden beim Reiben positiv elektrisch.

Die Elementarbestandtheile der Harze sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, doch sind sie im Allgemeinen sauerstoffarm und kohlenstoffreich. Ihrem chemischen Charakter nach verhalten sie sich wie schwache Säuren, ihre Auflösungen röthen häufig Lackmus und treiben zuweilen beim Kochen aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. In kaustischen Alkalien lösen sie sich auf, indem sie sich damit zu den sogenannten Harzseifen verbinden. Diese Lösungen schäumen in der That wie Seifenwasser und werden durch Säuren unter Abscheidung des Harzes zersetzt.

Jedes natürlich vorkommende Harz besteht, abgesehen von seinem etwaigen Gehalte an ätherischem Oel, aus mehreren Harzen, die jedoch gewöhnlich nur schwer vollständig getrennt werden können. Man pflegt die einzelnen Bestandtheile eines Harzgemenges durch die Buchstaben des griechischen Alphabetes zu unterscheiden (Alpha-, Beta-, Gammaharz etc.). Im Allgemeinen sind unsere Kenntnisse über die Harze noch ziemlich mangelhaft, was bei dem Charakter derselben nicht Wunder nehmen kann.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefern einige Nitrosäuren, andere Camphresinsäure.

Bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali geben sie Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin, dann Phlorolucin, Orcin und Resorein.

Eintheilung der Harze. Man theilt die Harze gewöhnlich ein in: Hartharze, Weichharze oder Balsame und Schleim- oder Gummiharze. Eintheilung der Harze.

Die Hartharze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, hart und spröde, lassen sich leicht pulvern und enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel.

Die Weichharze oder Balsame sind weich, knetbar, zuweilen sogar halb-flüssig (Balsam), sie stellen Auflösungen von Harzen in ätherischem Oel, oder Gemenge von ätherischem Oel und Harz dar. Bei dem Stehen an der Luft verändern sie sich dadurch, dass das ätherische Oel eine Oxydation erleidet. Sie werden dann mehr oder weniger hart und können in eigentliche Hartharze übergehen.

Die Gummi- oder Schleimharze sind Gemenge von Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Oelen und werden durch Eintrocknen des

freiwillig, oder nach Einschnitten ausfließenden Milchsafte verschiedener Pflanzen gewonnen. Mit Wasser zusammengerieben, geben sie eine trübe, milchige Flüssigkeit und lösen sich in Alkohol nur zum Theil. Sie finden namentlich in der Medicin Anwendung. Ihre pharmaceutische Bezeichnung ist *Gummi-Resinae*.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Harze sind im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet und kaum eine Pflanze giebt es, die nicht Harze enthielte. Einige Pflanzenfamilien und Pflanzenorgane sind aber durch einen besonderen Reichthum an Harz ausgezeichnet. Die Harze werden meist gleichzeitig mit ätherischen Oelen in eigenen Behältern, den Harzgängen abgeschieden und schwitzen entweder zu gewissen Zeiten freiwillig aus, oder werden durch gemachte Einschnitte entleert. Auch im Thierreiche finden sich Körper, wenngleich wenige, von dem Charakter der Harze, während eine andere Reihe derselben: die fossilen Harze, gewöhnlich dem Mineralreiche zugezählt wird. Sie stammen wohl meist von Pflanzen her. Einige Harze sind aber reine Kunstproducte, wie z. B. die Aldehydharze, die Brandharze und einige andere.

Gewinnung.

Gewinnung und Reinigung der Harze. Einige Harze gewinnt man durch absichtliche Einschnitte in harzreiche Bäume, andere fließen als Balsame von selbst aus und verdicken allmählich an der Luft; viele aber erhält man durch Auskochen der passend zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol. Von beigemengten ätherischen Oelen trennt man die Harze durch Destillation mit Wasser, wobei das Oel mit dem Wasser übergeht; von Gummi und Schleim befreit man sie, indem man sie mit Alkohol behandelt, wobei erstere Stoffe ungelöst bleiben, während das Harz sich löst, welches dann aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird. Die Harze selbst versucht man gewöhnlich durch die Verschiedenheit ihrer Löslichkeitsverhältnisse in kausischen und kohlen-sauren Alkalien, in kaltem und kochendem Alkohol und in Aether von einander zu trennen.

Anwendung.

Anwendung. Die Harze finden eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Medicin und Technik. In technischer Beziehung dienen sie namentlich zur Bereitung der Harzfirnisse: Auflösungen von Harzen in Alkohol (Weingeistfirnisse), Terpentinöl (Terpentinölfirnisse), und fetten trocknenden Oelen (fette Lackfirnisse), die auf zu firnissende Gegenstände aufgestrichen, alsbald zu einer harten glänzenden Decke eintrocknen. Auch zur Bereitung der Harzseifen, gewisser Kitte finden einige Anwendung, während andere als Farbstoffe benutzt werden.

Auf die Anwendung der Harze zur Erzeugung von Leuchtgas wurde bereits im erten Theile a. a. O. hingewiesen. Wir werden, uns an obige Einteilung haltend, von den Harzen nur die praktisch-wichtigeren beschreiben.

## I. Balsame und Weichharze.

### Terpentin.

Terpentin.

Ursprünglich verstand man unter dem Namen Terpentin das halbflüssige Harz von *Pistacia Terebinthinus* (cyprischer oder syrischer Terpentin), heutzutage aber versteht man darunter Gemenge von Terpentinöl

und Harz, welche durch Einschnitte in die Rinde von mehreren zur Familie der *Coniferen* gehörenden Bäumen gewonnen werden. Von den im Handel vorkommenden Sorten wird der deutsche Terpentin hauptsächlich von *Pinus sylvestris*, der nordamerikanische von *Pinus palustris*, der französische von *Pinus maritima*, der Strassburger von Abiesarten, der venetianische (*Terebinthina veneta*) von *Pinus Larix*, der ungarische von *Pinus Pumilio*, endlich der canadische Balsam von *Abies balsamea* gesammelt. Er stellt eine mehr oder weniger klare, durchsichtige, blassgelbe, zähe, klebrige Masse von balsamischem Geruch und scharf bitterem Geschmack dar, die in Weingeist vollkommen löslich ist und an der Luft sich unter Verharzung des Oels mehr und mehr verdickt. Der gemeine Terpentin von Tannen und Fichten enthält nicht selten geringe Mengen von Ameisen- und Bernsteinsäure. Der ungarische Terpentin liefert bei der Destillation mit Wasser das *Oleum templinum* (vergl. S. 619).

Destillirt man Terpentin mit Wasser, so geht das Terpentinöl über und es bleibt der sogenannte gekochte Terpentin (*Terebinthina cocta*) zurück, eine gelbliche, leicht zerreibliche Masse von schwachem Geruch. Destillirt man den Terpentin ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium oder Geigenharz zurück, dessen Anwendungen bekannt sind. Das Colophonium ist gelblichbraun, durchscheinend, spröde, glänzend und enthält drei Säuren von gleicher Zusammensetzung: eine in kaltem Alkohol lösliche amorphe Säure die Pininsäure, eine krystallisirbare, farblose Blättchen darstellende, aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten sich ausscheidende: die Sylvinsäure (Abietinsäure), die mit den Alkalien in Wasser lösliche krystallisirbare Salze giebt, endlich die Pimarsäure, die man im Galipot, dem im Handel vorkommenden Harze von *Pinus maritima*, aufgefunden hat. Die Zusammensetzung der Sylvinsäure wurde bisher durch die empirische Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  ausgedrückt und die Säure wurde als einbasisch betrachtet. Neuerdings aber hat man für die Abietinsäure die Formel  $C_{14}H_{21}O_5$  vorgeschlagen und nimmt sie als zweibasisch an. Das durch Umschmelzen gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz. Durch Wiederholung dieser Operation, wobei sich das Harz allmählich bräunt, erhält man das burgundische Pech (*Pix flava*, Schusterpech).

Pinin-,  
Sylvin-  
und Pi-  
marsäure.

#### Perubalsam. (*Balsamum peruvianum*.)

Dieser als Gewürz Anwendung findende Balsam stammt von *Myroxylon peruiferum*, einem Baume des südlichen Amerikas und stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch dar. Der Perubalsam enthält Zimmtsäure (S. 514), Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnamein) und Harze, die nicht näher studirt sind. Zuweilen scheint der Perubalsam auch Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin, S. 516) zu enthalten. Im sogenannten weissen Perubalsam, einer aus Centralamerika stammenden Varietät, wurde ein krystallisirbarer Stoff: Myroxo-

Perubal-  
sam.

carpin,  $C_{24}H_{36}O_3$ , aufgefunden, der durch Verdunsten des alkoholischen Auszuges erhalten wird.

Tolubalsam. (*Balsamum toluianum*.)

Tolu-  
balsam.

Dieser Balsam, von *Myrospermum toluiferum* stammend, ist in frischem Zustande hellgelb und dünnflüssig, wird aber mit der Zeit dunkler und erhärtet zu einer festweichen Masse. Er besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch und giebt bei der Destillation mit Wasser geringe Mengen eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels, Tolen:  $C_{10}H_{16}$ . Ausserdem enthält der Tolubalsam freie Zimmtsäure und zwei Harze, von denen das eine leicht, das andere schwer in kaltem Alkohol löslich ist. Für sich destillirt liefert der Tolubalsam Toluol:  $C_7H_8$  (vergl. S. 468).

Storax. (*Balsamum Styracis*.)

STORAX.

Von *Liquidamber styraciflua* stammend. Braune, dickflüssige Masse von starkem, eigenthümlichem Geruch. Sie enthält Styrol (vergl. S. 517), Styracin, (vergl. S. 517) freie Zimmtsäure und nicht näher studirte Harze. Dient zu Ofenlack, Räucherkerzchen u. dergl.

Copaivabalsam. (*Balsamum Copaivae*.)

Copaiva-  
balsam.

copaiva-  
säure.

Man gewinnt den Copaivabalsam durch Einschnitte aus mehreren in Brasilien wachsenden *Copaifera*arten. Er stellt ein dem Terpentin ähnliches, hellgelbes, durchsichtiges Liquidum von dicklicher Consistenz, eigenthümlich balsamischem Geruch und bitterlich-scharfem, kratzendem Geschmack dar und ist ein Gemenge eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels und zweier Harze, von denen eines krystallisirbar ist und sauren Charakter besitzt: Copaivasäure:  $C_{20}H_{30}O_2$ . Zur Darstellung der Copaivasäure entfernt man aus dem Copaivabalsam das ätherische Oel durch Destillation mit Wasser und zieht aus dem Rückstande die Säure durch Steinöl aus, worin das andere Harz unlöslich ist. Die Copaivasäure krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, langen Prismen, die in Alkohol, Aether, vielen Oelen und Ammoniak löslich sind.

Der Copaivabalsam findet als Heilmittel in der Medicin Anwendung.

II. Hartharze.

Benzoëharz. (*Resina Benzoës*.)

Benzoë-  
harz.

Wird auf Sumatra, Borneo und Siam aus *Styrax Benzoin* durch Einschnitte in Rinde und Holz des Baumes gewonnen und stellt harzartig glänzende, spröde Massen von gelblichbrauner Farbe dar, welche weiss-

liche, durchscheinende Körner (sogenannte Mandeln) eingesprengt enthalten. Der Geruch ist sehr angenehm balsamisch. Neben einer geringen Menge eines ätherischen Oeles enthält das Benzoëharz Benzoësäure (daraus schon durch Sublimation darstellbar, S. 494), Benzoë-Zimmtsäure und zuweilen auch freie Zimmtsäure und drei verschiedene Harze (Alpha-, Beta- und Gammaharz).

Bei der trocknen Destillation liefert es Benzoësäure und Phenol, mit Aetzkali geschmolzen Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure und Brenzcatechin.

Ein alkoholischer Auszug des Benzoëharzes ist unter dem Namen *Tinctura Benzoës* officinell. Tinctura  
Benzoës.

#### G u m m i l a c k.

Dieses Harz fliesst aus mehreren ostindischen Feigenarten (*Ficus religiosa* und *Indica*) auf den Stich eines Insectes: der Lackschildlaus (*Coccus Lacca*), aus, welches in die verletzte Stelle seine Eier legt. Es kommen verschiedene Sorten davon in den Handel. Noch auf den Zweigen sitzend heisst es im Handel Stocklack, davon abgelöst Körnerlack und im gereinigten, geschmolzenen Zustande Schellack. Die äusseren Eigenschaften dieser verschiedenen Sorten zeigen demgemäss Verschiedenheiten. Der Schellack bildet spröde, braune, durchscheinende Stücke, die in der Wärme leicht zu einer dicken Flüssigkeit schmelzen und in Weingeist in allen Verhältnissen löslich sind; auch in Essig- und Salzsäure ist er löslich, aber unvollständig in Aether. In Alkalien ist er ebenfalls löslich, durch Chlor wird er gebleicht (gebleichter Schellack). Der Gummilack ist ein Gemenge mehrerer Stoffe. Seine Hauptanwendung (als Schellack) ist die zur Siegelackfabrikation und zur Bereitung von Firnissen, Kitten und Polituren für Tischler. Feines Siegelack wird aus bestem Schellack, Terpentin, Perubalsam und einer anorganischen Farbe (Zinnober für Roth) bereitet. Gummi-  
lack.

#### Harz von *Ficus rubiginosa*.

Dieses Harz, die Ausschwitzung eines australischen Baumes: *Ficus rubiginosa*, enthält den Essigsäureäther eines dem Benzylalkohol isomeren Alkohols: des Sycocerylalkohols:  $C_{15}H_{30}O$ , ausserdem ein amorphes Harz: das Sycoretin. Beide Bestandtheile lassen sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol von einander trennen. Sycoceryl-  
alkohol.

Der Sycocerylalkohol ist ein krystallinischer, asbestähnlicher Körper; auch das essigsäure Sycoceryl, welches in dem Harze vorkommt, ist krystallisirbar. Beide sind noch nicht genügend studirt, um sie ins System einreihen zu können.

## C o p a l.

Copal. Der Copal wird in Ost- und Westindien aus verschiedenen *Hymenäa*-arten gewonnen. Er stellt ein im äusseren Ansehen dem Bernstein ähnliches, gelbliches bis bräunliches, durchsichtiges bis durchscheinendes Harz von grossem Glanze und muschligem Bruche dar, ist geschmack- und geruchlos, spröde und lässt sich leicht pulvern. Zuweilen schliesst er Insecten ein. In Alkohol ist er nur schwierig löslich, in Aether quillt er zuerst auf und löst sich dann. Die aufgequollene Masse mischt sich mit heissem Alkohol (Copalfirniss). Die einzelnen Harze des Copals (es sind drei einigermassen isolirt) sind noch wenig studirt. Der Copal findet zu Firnissen (zum Lackiren) eine ausgedehnte Anwendung.

## D a m m a r a h a r z.

Dammara-  
harz. Stammt von *Dammara Australis*, einer *Conifere* Neu-Seelands und von *Dammara Orientalis*. Weisse bis gelbe, dem Copal sehr ähnliche Masse, spröde, von glänzendem Bruch und beim Schmelzen terpeninartigem Geruch. Enthält mindestens zwei Harze: die in heissem Weingeist lösliche Dammar säure, weisse krystallinische Körner und das darin unlösliche Dammaran. Wird zu Firnissen angewendet.

Aehnliche Hartharze sind:

Olibanum. Olibanum (Weihrauch), von *Boswellia serrata* und *floribunda*, Bäumen Ostindiens und Abessiniens. Auf Kohlen gestreut oder überhaupt erhitzt, einen balsamischen Geruch verbreitend.

Sandarac. Sandarac, von *Thuja articulata*. Aehnlich wie die obigen.

Elemi. Elemiharz, von *Amyris elemifera*. Im frischen Zustande, da es ein zu den Camphenen gehörendes ätherisches Oel (Elemiöl) enthält, weich, wird aber an der Luft bald hart. Von balsamischem Geruch und Geschmack. In heissem Alkohol löslich, beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus (Amyrin).

Anime. Animeharz, von *Hymenaea Courbaril*. Dem obigen sehr ähnlich.

## G u a j a k h a r z.

Dieses Harz stammt von *Guajacum officinale*, einem in Westindien gedeihenden Baume und kommt in grossen, aussen blaugrünen, im Bruche braunen, glänzenden, spröden Massen, oder in rundlichen, tropfenförmigen Kugeln in den Handel. Es hat einen schwachen, aromatischen Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack. Das Guajakharz charakterisirt sich unter Anderem dadurch, dass es sich durch oxydirende Agentien blau färbt. Seine alkoholische Lösung: die Guajakinctur, wird durch Ozon, durch atmosphärische Luft unter der Einwirkung des Lichtes und der Elektrizität, ferner durch Salpetersäure, Superoxyde, die Oxyde der edlen Metalle, durch Chlor, Brom und Jod, endlich auch durch gewisse organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln, gewisse Pilze u. a. m., blau.

Ausser verschiedenen Harzen hat man im Guajak die der Benzoë-  
säure sehr ähnliche krystallisirbare Guajacylsäure:  $C_6H_8O_3$  und die  
ebenfalls krystallisirbare Guajakharzsäure:  $C_{20}H_{26}O_4$ , aufgefunden.  
Letztere Säure giebt bei vorsichtiger Destillation Guajacol und Pyro-  
guajacin, beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure.

Guajacyl-  
säuren.Guajakharz-  
säure.

Der trocknen Destillation unterworfen liefert das Guajakharz neben  
Wasser:

Guajacen:  $C_5H_8O$ , ein bei  $118^{\circ}C$ . siedendes, stark lichtbrechendes  
Oel von stark aromatischem, betäubendem Geruch, Guajacol und Kreo-  
sol (vergl. S. 453 u. 470), endlich

Guajacen.

Pyroguajacin:  $C_{19}H_{22}O_3$ . Der Benzoësäure ähnliche, irisirende,  
in Alkohol lösliche Blättchen, vollkommen indifferent, durch Eisenchlorid  
grün gefärbt.

Mit Aetzkali geschmolzen liefert es Protocatechusäure und eine  
nicht näher studirte Säure von der Formel  $C_9H_{10}O_3$ .

### Jalappenharz.

Die im Handel vorkommenden Jalappenharze stammen von zwei ver-  
schiedenen Species amerikanischer Windenarten, nämlich *Convolvulus*  
*Schiedeanus* und *Convolvulus Orizabensis*. Beide enthalten S. 589 näher  
beschriebene Glucoside. Die Jalappenharze finden wegen ihrer purgirenden  
Eigenschaften arzneiliche Anwendung.

Jalappen-  
harz.

### Scammonium.

Das Scammoniumharz soll der an der Luft erhärtete Milchsaft der  
Wurzel von *Convolvulus Scammonia* L., einer im Orient heimischen Pflanze  
sein. Doch ist seine Abstammung noch nicht sichergestellt. Es ist dem  
Jalappenharz in seinem Aeusseren und seinem allgemeinen chemischen  
Verhalten sehr ähnlich und ist, wie letzteres, ein Glucosid. Bei Be-  
handlung mit Säuren oder Barytwasser spaltet es sich in Scammonol-  
säure und Traubenzucker. Die Spaltungsproducte des Scammoniumhar-  
zes sind wahrscheinlich identisch mit denen des Jalappenharzes.

Scammo-  
nium.

Das Scammonium wirkt stark purgirend.

Erwähnenswerth sind ferner:

Xanthorrhöaharz, Acaroidharz, von *Xanthorrhoea hastilis*, ist we-  
gen der bedeutenden Menge Trinitrophenol, die es bei der Behandlung mit  
Salpetersäure liefert, erwähnenswerth. Bei der trocknen Destillation liefert es  
Phenol. Mit Aetzkali zusammenschmolzen Paraoxybenzoësäure, Pro-  
tocatechusäure, Brenzcatechin und Orcin.

Xanthor-  
rhöaharz.

Drachenblut, *Sanguis Draconis*, von *Daemonorops Draco* und anderen  
Palmarten. In Palmblätter gehüllte Stangen, oder in Palmblätter gewickelte  
olivengrosse rindliche Massen von lebhaft rother Farbe. Mit rother Farbe in  
Alkohol löslich. Enthält etwas Benzoësäure und giebt bei der Destillation  
Toluol, Metastyrol,  $C_3H_8$ , und Benzoësäure. Mit Aetzkali geschmolzen

Drachen-  
blut.

gibt es Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Benzoësäure und Brenzcatechin. Findet als Färbematerial Anwendung.

Aloë. Der eingedickte Saft mehrerer Aloëarten. Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *Capensis*. Kommt in röthlich braunen, glänzenden Stücken von eigenthümlichem Geruch und widrig-bitterem Geschmack in den Handel. Es enthält Aloïn (vergl. S. 597) und Aloëresinsäure:  $C_{15}H_{16}O_7$ , giebt bei der trocknen Destillation Aloësol:  $C_8H_{12}O_3$  und mit Kali oxydirt: Paraoxybenzoësäure und Orcin.

### | III. Schleimharze. (*Gummi-resinae*.)

#### *Asa foetida*.

Asa  
foetida.

Dieses von *Narhex Asa foetida* (Stinkasant) stammende Schleimharz stellt derbe, unregelmässige, röthliche Massen von widrigem, lauchartigem Geruch dar. In der Kälte ist es spröde, in der Wärme zähe und klebrig. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, wahrscheinlich eine Allylverbindung, von dem der Geruch des Harzes stammt, Ferulasäure (vergl. S. 544), ein nicht näher studirtes Harz und Gummi. Bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali liefert es Protocatechusäure und Resorcin. Die *Asa foetida* findet als Arzneimittel Anwendung.

Weitere Schleimharze sind:

Gummi  
Ammonia-  
cum.

Gummi-Resina Ammoniacum, von *Dorema Ammoniacum* (Persien und Armenien). Blassgelbliche, wachsartig glänzende Körner oder derbere Massen. In der Kälte spröde, in der Wärme weich. Von starkem und unangenehmem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack. Mit Aetzkali verschmolzen giebt es Resorcin.

Gummi  
Euphor-  
bium.

Gummi-Resina Euphorbium. Der eingetrocknete Milchsaft von *Euphorbia officinarum*. Schmutziggelbe Körner, wachsglänzend, von brennend scharfem Geschmack.

Gummi  
Galbanum.

Gummi-Resina Galbanum, von *Galbanum officinale*, einer im Orient gedeihenden Pflanze. Durchscheinende Körner, oder bräunlich gelbe, wachsartig glänzende Masse, weich, zähe und klebend, von starkem unangenehmem Geruch. Giebt bei der trocknen Destillation Umbelliferon (s. S. 600) und mit Kali oxydirt Resorcin.

Gummi  
Guttae.

Gummi-Resina Guttae, von *Stalagmitis Cambogioides* und *Cambogia Gutta* (Ceylon). Der eingetrocknete Milchsaft dieser Pflanzen. Safrangelbe, glänzende Kuchen, unregelmässige Stücke, oder Cylinder. Spröde, mit Wasser gelb abfärbend, von scharfem Geschmack. Lässt sich leicht zu einem schön gelben Pulver zerreiben und ist in Alkohol und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Findet als Malerfarbe und als Purgans Anwendung (giftig). Mit Aetzkali verschmolzen, liefert es Isuvitinsäure, Brenzweinsäure und Phloroglucin.

Gummi  
Myrrhae.

Gummi-Resina Myrrhae, von *Balsamodendron Myrrha*, einem in Arabien und Abessinien wachsenden Baume. Gelb- bis rothbraune Stücke von balsamischem Geruch. Schmilzt in der Wärme. Besteht aus Harzen, Gummi und ätherischem Oel.

Sagapenum, aus dem Milchsaft der in Persien vorkommenden *Ferula*

persico  
scheint  
Oele h  
dem A

Op  
bellifer  
wachsg  
bittere  
welche  
zen Pr

U  
in Süd  
cus el  
In dü  
sich zu  
flasche  
oder s  
weisse  
durch  
auch  
Gewic  
der W  
bleibt  
der tr  
lenwas  
leucht  
leicht  
physik  
der El  
keiten

I  
Alkoh  
Die b  
Kauts  
es nic  
peters  
I  
soll d  
man s  
U  
ches n

*persica* gewonnen. Gelbweisse oder braunrothe Körner, oder braune, durchscheinende klebrige Massen von lauchartigem Geruch, von einem ätherischen Oele herrührend; es enthält zwei verschiedene Harze. Liefert mit schmelzendem Aetzkali behandelt, Resorcin.

Opoponax. In der Levante durch Einschnitte in die Wurzel einer Umbellifere: *Pastinacca Opoponax*, gewonnen. Bräunliche, auf dem Bruche wachsglänzende Körner, nach Liebstöckel und Ammoniakgummi riechend, von bitterem, balsamischem Geschmack. Enthält ein bei + 50° schmelzbares Harz, welches von Alkalien mit rother Farbe gelöst wird. Giebt mit Kali verschmolzen Protocatechusäure und Brenzcatechin. Opoponax.

### K a u t s c h u k .

Federharz, *Gummi elasticum*.

Unter diesem Namen kommt der eingetrocknete Milchsaft mehrerer Kautschuk. in Südamerika und Ostindien wachsender Pflanzen: *Siphonia elastica*, *Ficus elastica* und gewisser *Urceola*- und *Artocarpus*arten in den Handel. In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, erhärtet der Saft und verwandelt sich zuletzt in eine zähe, elastische Masse. Gewöhnlich werden thönerne flaschenförmige Formen damit überzogen und diese dann in der Sonne, oder am Feuer getrocknet. Durch den Rauch wird die ursprünglich weisse Masse geschwärzt. Reines Kautschuk dagegen ist farblos und durchsichtig. Das Kautschuk ist geruch- und geschmacklos und, wie auch dem Laien bekannt, von ausgezeichneter Elasticität. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,92 bis 0,96. In der Kälte ist es hart, in der Wärme aber wird es weich. Ueber 120° C. erhitzt, schmilzt es und bleibt dann Jahre lang weich; bei 200° C. fängt es an sich zu zersetzen; der trocknen Destillation unterworfen, liefert es mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl, ein Camphen). Entzündet brennt es mit leuchtender Flamme und starker Russbildung. Das Kautschuk klebt leicht aneinander, besonders an frischen Schnittflächen. Unter seinen physikalischen Eigenschaften ist noch hervorzuheben, dass es Nichtleiter der Electricität ist und eine eigenthümliche Porosität für gewisse Flüssigkeiten besitzt.

In Wasser ist das Kautschuk vollkommen unlöslich, ebenso in Alkohol; in Aether und Steinöl quillt es auf und löst sich zum Theil. Die besten Lösungsmittel dafür sind: Terpentinöl, Steinkohlentheeröl, Kautschuköl, Chloroform und Benzol. Von Alkalien und von Chlor wird es nicht angegriffen, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Das Kautschuk enthält keinen Sauerstoff und seine Zusammensetzung soll der Formel  $C_4H_7$  entsprechen. Man erhält das Kautschuk rein, wenn man seine Auflösung in Chloroform durch Alkohol fällt.

Unter vulkanisirtem Kautschuk versteht man Kautschuk, welches mit geschmolzenem Schwefel, oder auch wohl mit einer Lösung von Vulkanisirtes Kautschuk.

Schwefel in Schwefelkohlenstoff, oder mit Chlorschwefel behandelt ist. Solches Kautschuk enthält etwa 10 Proc. Schwefel, ist in Chloroform und Terpentinöl unlöslich, behält bei jeder Temperatur seine Elasticität bei, gewinnt überhaupt an Elasticität und erweicht in der Wärme weniger leicht.

Der Milchsaft, aus welchem das Kautschuk gewonnen wird, wird auch als solcher in den Handel gebracht. Man gewinnt daraus Kautschuk, indem man den Saft mit Wasser verdünnt, wobei sich das Kautschuk an der Oberfläche abscheidet. Durch Waschen mit Wasser wird es weiter gereinigt und schliesslich auf porösen Unterlagen getrocknet.

Anwendungen  
des  
Kautschuks.

Die Anwendungen des Kautschuks sind bekannt. Es dient zum Wegwischen der Bleistiftstriche, zu Schuhen, wasserdichten Zeugen (Makintosh), zu Röhren, um luftdichten Verschluss bei chemischen Apparaten zu erzielen, zu Ueberzügen für Telegraphendrähte, in der Chirurgie zu Sonden und Kathetern, zu Kitten für Glas (15 Gran Kautschuk in 4 Loth Chloroform gelöst und mit  $2\frac{1}{2}$  Loth Mastix versetzt) und zu ähnlichen Zwecken mehr.

#### G u t t a - P e r c h a .

Gutta-  
Percha.

Dieser dem Kautschuk sehr ähnliche Stoff wird aus dem Milchsaft eines in Ostindien wachsenden Baumes: der *Isonandra Percha*, aus der Familie der *Sapoteen*, in ganz ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen. Er besitzt eine braune Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und kaum elastisch, wird aber bei der Temperatur des kochenden Wassers weich, biegsam, elastisch und ist dann leicht zu formen. Gutta-Percha löst sich in denselben Lösungsmitteln auf wie das Kautschuk und wird daraus durch Alkohol und Aether gefällt. Von Flusssäure wird Gutta-Percha nicht angegriffen und deshalb werden Gefässe von Gutta-Percha zur Aufbewahrung wässriger Flusssäure angewendet. Sie enthält verschiedene Harze, darunter ein krystallisirbares und kommt in ihrer Zusammensetzung dem Kautschuk nahe. Bei der trocknen Destillation giebt sie ähnliche Producte wie dieses. Die Gutta-Percha lässt sich endlich ebenso wie das Kautschuk vulkanisiren und findet ähnliche Anwendungen wie dieses. Unter Anderem dient sie auch zum Abformen von Holzschnitten.

#### I V . F o s s i l e H a r z e .

##### Bernstein, *Succinum*.

Bernstein.

Der Bernstein ist ein fossiles Harz vorweltlicher Pinienarten und findet sich am häufigsten im Sande und angeschwemmten Lande an der preussischen Ostseeküste, wo er durch die Fluthen ausgespült und dann auf der See gefischt, oder auch wohl am Lande gesammelt wird. Er findet sich aber ausserdem ziemlich häufig in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes, seltener in Kiesel- und Thonlagern. Häufig

hält er Insecten eingeschlossen, von welchen kein einziges unter den lebenden angetroffen wird, doch sind sie denen ähnlich, die jetzt noch auf Nadelhölzern nisten.

Der Bernstein ist hart, spröde, glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, blassgelb, auch wohl weiss, geschmack- und geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen einen aromatischen Geruch. Beim Reiben wird er stark elektrisch. Er ist schwerer als Wasser (specifisches Gewicht 1,065), unlöslich darin, in Alkohol, Aether, den ätherischen und fetten Oelen dagegen theilweise löslich. Wird er aber geschmolzen, so löst er sich dann in Alkohol und Terpentinöl leicht auf. Der in den Lösungsmitteln unlösliche Theil des Bernsteins wird *Bernsteinbitumen* genannt. Bei der trockenen Destillation liefert er Bernsteinsäure, Bernsteinöl: *Oleum Succini* (officinell), ein Gemenge verschiedener Oele von unangenehm, brenzlichem Geruch, Wasser, brennbare Gase, während das sogenannte Bernsteinbitumen zurückbleibt. Mit Salpetersäure behandelt, giebt der Bernstein ein moschusartig riechendes Product (künstlicher Moschus), viel Bernsteinsäure und wie es scheint, auch Camphor (Japan-camphor). Auch beim Erhitzen mit Kalilauge scheint Camphor erzeugt zu werden.

*Oleum  
Succini.*

Der Bernstein wird zu Schmucksachen gedreht (die grösseren und reineren Stücke), er dient aber ausserdem zur Bereitung des officinellen *Oleum Succini*, zur Bereitung der Bernsteinsäure (kaum mehr) und zu Firnissen.

*Anwen-  
dung.*

### Asphalt und Bitumen.

Mit diesen Namen bezeichnet man eine Reihe bald fester, bald theerartig zäher, schwarzer oder brauner harzartiger Stoffe, die beim Erwärmen leicht schmelzen, in Alkohol nur zum Theil auflöslich sind und angezündet mit leuchtender russender Flamme brennen. Sie bestehen wie die gewöhnlichen Harze aus Gemengen verschiedener Harze und ätherischer Oele. Sie sind im Mineralreiche sehr verbreitet und finden sich vorzugsweise in der Nähe von Steinkohlenlagern, Erzgängen, auf Seen u. dergl.

*Asphalt  
und  
Bitumen.*

Der eigentliche Asphalt (Erdpech, Judenpech), wohl das Harz des Steinöls, bildet pechschwarze, fettglänzende, derbe Massen von muschligem Bruch, die bei der Hitze des kochenden Wassers schmelzen und einen eigenthümlichen Geruch zeigen. In Terpentin- und Steinöl ist er leicht löslich. Bei der trockenen Destillation giebt er, wie alle in diese Classe gehörigen Körper, flüchtige Oele (theils nach der Formel  $C_8H_8$ , theils nach jener der Camphene zusammengesetzt).

Er findet sich zuweilen auf dem Todten Meere schwimmend, auf dem Erdpechsee auf Trinidad, im Steinsalz in der Nähe des Caspischen Meeres, hauptsächlich verbreitet aber in der Nähe von Kohlenlagern.

Der sogenannte Asphaltmastix, der in der Technik angewandt wird (zur Pflasterung, zu wasserdichten Ueberzügen, oder Bodenlagen, um die Feuchtigkeit von Gebäuden abzuhalten), wird durch Zusammenschmelzen von gemahltem Asphalt mit dem sogenannten Mineraltheer: einer an ätherischem Oel reicheren Asphaltorte, bereitet.

*Asphalt-  
mastix.*

Durch Erhitzen des in Gasfabriken abfallenden Theers bis zur Verflüchtigung.

gung der sogenannten Brandöle: flüchtiger Oele, erhält man den künstlichen Asphalt.

Andere, in Torflagern, Lagern von bituminösem Thonschiefer, Steinkohlenlagern, in fossilem Holze vorkommende, zum Theil krystallisirbare fossile Harze sind:

- Ozokerit.** Ozokerit. Findet sich in 80 bis 100 Pfd. schweren Massen, in der Moldau unter bituminösem Thonschiefer, in den Steinkohlenlagern von Newcastle u. s. w. Gewöhnlich braun gefärbt, von theilweise faseriger Textur. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_8H_8$ . Aehnliche Harze sind der Scleretinit und Middletonit in Steinkohlenlagern.
- Scheererit.** Scheererit. In einem Braunkohlenlager bei Zürich aufgefunden. Farblose, geruch- und geschmacklose, bei  $114^{\circ}$  C. schmelzende, in Aether lösliche Krystallblättchen. Ihre Zusammensetzung entspricht ebenfalls der Formel:  $C_8H_8$ .
- Fichtelit.** Fichtelit. In fossilem Fichtenholz (*Pinus sylvestris*) bei Redwitz im Fichtelgebirge. Prismatische, perlmutterglänzende, zuweilen gelblich gefärbte Blättchen, die bei  $46^{\circ}$  C. schmelzen. Unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_4H_7$ . In Aether löslich.
- Hartit.** Hartit. In fossilem Holze der Braunkohlenformation bei Gloggnitz in Oesterreich. Klinorhombische, tafelfartige Krystalle von Wachsglanz, bei  $74^{\circ}$  C. schmelzend, und in Aether löslich. Seine Zusammensetzung soll der Formel  $C_3H_5$  entsprechen.
- Idrialit.** Idrialit. Kommt mit Zinnober gemengt in den Schiefen vor, aus denen in Idria das Quecksilber gewonnen wird. Derbe Massen von starkem Glanze. Terpentinöl zieht daraus eine krystallisirbare Substanz aus. Man hat sie Idrialin genannt. Beim Erhitzen schmelzend, und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedend. Löst sich am besten in Terpentinöl auf. Ihre Zusammensetzung soll der Formel:  $C_{40}H_{28}O$  entsprechen.
- Xyloretin.** Xyloretin. Krystallisirbares fossiles Harz, aus fossilem Fichtenholze in Mooren von Holtegaard in Dänemark. Seine Formel ist:  $C_{20}H_{34}O_2$ .  
Krantzit u. a. m.

### Den Harzen sich anschliessende Verbindungen.

#### Cholesterin.



- Cholesterin.** Dieser, früher auch Gallenfett genannte Körper ist zunächst ein Bestandtheil der Galle der höheren Thierclassen, sowie auch der in den Gallengängen und der Gallenblase zuweilen sich bildenden Gallensteine; er findet sich aber ausserdem im thierischen Organismus noch sehr verbreitet, so im Gehirn und Rückenmark, in hydropischen Exsudaten und Cysten, im Blute, im Eiter, in obsoleten Tuberkeln, in Echinococcusbälgen, degenerirten Ovarien und Hoden, in Krebsgeschwülsten, im Meconium, den Excrementen, endlich auch noch zuweilen im Auswurf bei Tuberculose. Das Cholesterin ist aber keineswegs, wie man bis vor Kurzem meinte, in seinem Vorkommen auf das Thierreich beschränkt, sondern es ist auch, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, im Pflanzenreiche sehr

verbreitet  
früchten

Da

fettig a

nen, v

Winkel

schmack

unzerse

Destilla

es voll

es beim

Auch S

nehmen

deutun

Wasser

sations

Se

einato

Austrit

Aether

$C_{20}H_{34}O_2$

$C_{18}H_{30}O_2$

Stearin

ste

M

den S

Stunde

D

bar als

nahezu

I

ser. II

jenen

mit k

Säure

Au

stallis

Tempe

geist s

Er

Choles

D

isomer

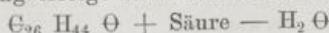
verbreitet. Namentlich findet es sich in den Erbsen und anderen Hülsenfrüchten, in den Maiskörnern sowie im Olivenöl.

Das Cholesterin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, sich fettig anführenden Blättchen. Unter dem Mikroskop erscheint es in dünnen, vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln, deren Ränder und Winkel nicht selten unregelmässig ausgebrochen erscheinen. Es ist geschmack- und geruchlos, vollkommen neutral, schmilzt bei 145° C., kann unzersetzt bei 360° C. sublimirt werden und liefert bei der trocknen Destillation ein angenehm nach Geranium riechendes Oel. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten sich in Krystallen ausscheidet, löslich endlich in Aether. Auch Seifenlösungen, fette Oele, sowie Auflösungen von gereinigter Galle nehmen einen Theil davon auf. Letzterer Umstand ist deshalb von Bedeutung, weil das Cholesterin in der Galle gelöst vorkommt, obgleich es in Wasser vollkommen unlöslich ist. Seine Auflösungen drehen die Polarisationssebene des Lichtes nach links.

Seinem chemischen Verhalten nach erscheint das Cholesterin als ein einatomiger Alkohol. Es verbindet sich nämlich mit Säuren unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu zusammengesetzten Aetherarten. Von den Aethern des Cholesterins sind bis nun dargestellt:

$\left. \begin{array}{l} C_{26}H_{43}' \\ C_{18}H_{35} \Theta' \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{l} C_{26}H_{43}' \\ C_4H_7 \Theta' \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{l} C_{26}H_{43}' \\ C_2H_3 \Theta' \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{l} C_{26}H_{43}' \\ C_7H_5 \Theta' \end{array} \right\} \Theta$	Das Cholesterin verhält sich wie ein einatomiger Alkohol und verbindet sich mit Säuren unter Austritt von H <sub>2</sub> O.
Stearinsäure-Cholesterinäther	Buttersäure-Cholesterinäther	Essigsäure-Cholesterinäther	Benzoësäure-Cholesterinäther	Aether des Cholesterins.

Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen des Cholesterins mit den Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° C. durch mehrere Stunden. Ihre Bildung erfolgt nach dem Schema:



Die Aether des Cholesterins sind fest, krystallisirbar, leichter schmelzbar als das Cholesterin, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und nahezu unlöslich in kaltem.

In Aether sind sie mehr oder weniger löslich, aber unlöslich in Wasser. Ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften halten die Mitte zwischen jenen der Wacharten und denen der Harze. Durch tagelanges Kochen mit kaustischen Alkalien werden sie in Cholesterin und die betreffende Säure zerlegt.

Auch ein Natriumcholesterylät:  $\left. \begin{array}{l} C_{26}H_{43}' \\ Na \end{array} \right\} \Theta$  ist dargestellt. Es krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 150° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ist in Chloroform löslich und wird von wässrigem Weingeist sehr rasch zersetzt.

Endlich ist auch durch Behandlung von Cholesterin mit Phosphorchlorid Cholesterylchlorür:  $\left. \begin{array}{l} C_{26}H_{43}' \\ Cl \end{array} \right\}$  dargestellt. Es stellt nadelförmige Krystalle dar.

Durch Schwefelsäure und Phosphorsäure wird das Cholesterin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_{26}H_{42}$  zerlegt, welche man Cho-

Cholesteriline.

lesteriline genannt hat. Dieselben sind fest, krystallisirbar, oder harzartig amorph. Ihre Schmelzpunkte sind verschieden. Betrachtet man das Cholesterin als einen einatomigen Alkohol und giebt ihm demgemäss die rationelle Formel:  $C_{26}H_{43}'\}O$ , so ist der Kohlenwasserstoff  $C_{26}H_{42}$  ein Analogon des ölbildendes Gases und seine Bildung dem des ölbildenden Gases entsprechend.

Chlor giebt mit Cholesterin ein Substitutionsproduct, nach der Formel  $C_{26}H_{37}Cl_7O$  zusammengesetzt. Brom liefert ein Additionsproduct: Cholesterindibromid:  $C_{26}H_{44}OBr_2$ , kleine dünne nadelförmige, in Alkohol schwer, in Aether leicht, in Wasser gar nicht lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen unter Verkohlung schmelzen. Durch Natriumamalgam wird es wieder in Cholesterin zurückverwandelt. Durch Salpetersäure oxydirt, liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren, worunter Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, Cholesterinsäure:  $C_8H_{10}O_6$ , die auch aus den Gallensäuren erhalten wird und dort beschrieben ist. Es ist auch hierdurch ein naher Zusammenhang des Cholesterins mit den Gallensäuren angedeutet.

Cholesterinsäure.

Darstellung.

**Darstellung.** Cholesterin-Gallensteine werden mit kochendem Wasser, welches Gallenfarbstoff, Gallensäuren und anorganische Salze aufnimmt, vollkommen erschöpft, und hierauf gepulvert mit Alkohol ausgekocht. Man filtrirt kochend heiss, worauf beim Erkalten das Cholesterin sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

Ambrain.

**Ambrain.** Diese dem Cholesterin sehr ähnliche Substanz ist ein Bestandtheil der *Ambra*, wahrscheinlich ein pathologisches, den Darm- oder Gallensteinen analoges Product der *Pottwale*, zuweilen im Darmcanal dieser Thiere angetroffen, oder auf dem Meere schwimmend. Das Ambrain erhält man aus der *Ambra* in ganz derselben Weise wie das Cholesterin aus den Gallensteinen, nämlich durch Auskochen mit Alkohol.

Das Ambrain krystallisirt in zarten, weissen Nadeln, schmilzt schon bei  $35^{\circ}C$ . (?) und ist unverändert sublimirbar. In Wasser ist es unlöslich, löslich in heissem Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Salpetersäure wird es in eine stickstoffhaltige Säure: die *Ambrafettsäure*, wahrscheinlich eine Nitrosäure, verwandelt.

Die Zusammensetzung des Ambrains nähert sich der des Cholesterins, noch mehr aber der des Stearinsäure-Cholesterinäthers; es ist sehr möglich, dass es ein Aether des Cholesterins ist.

Castorin.

**Castorin.** Diese noch sehr wenig gekannte Verbindung ist im *Castoreum* oder *Bibergeil* enthalten, einer eigenthümlichen, stark riechenden, weichen Substanz, welche in Beuteln eingeschlossen ist, die an den Geschlechtstheilen des Bibers (*Castor Fiber*) liegen.

Das Castorin krystallisirt in feinen Nadeln und riecht schwach nach *Castoreum*. Es schmilzt in kochendem Wasser und verflüchtigt sich, wenn es mit Wasser destillirt wird, in geringer Menge. In absolutem Alkohol und Aether ist das Castorin löslich. Es ist entzündlich und brennt mit Flamme. Salpetersäure soll daraus eine Nitrosäure erzeugen.

Seine Zusammensetzung ist unbekannt.

## Siebente Gruppe.

## Alkaloide und sonstige organische Basen unbekannter Constitution.

Der Begriff und die allgemeinen Charaktere der organischen Basen wurden bereits im allgemeinen Theile Seite 77 erörtert und daselbst auch die Constitution und die Bildungsweisen der künstlich darstellbaren besprochen. Wir haben von der beinahe unübersehbaren Zahl künstlicher organischer Basen diejenigen, welche irgend ein besonderes Interesse beanspruchen, bei den betreffenden Radicalen eingeschaltet, um ihren Zusammenhang mit diesen und anderen Verbindungen der Radicale hervorzuheben.

Allgemeines  
darüber.

So wichtig aber auch diese künstlichen organischen Basen in theoretischer Beziehung sind, so wenig praktisches Interesse bieten sie dar.

Gerade umgekehrt verhält es sich mit denjenigen organischen Basen, die in der Natur, im Pflanzenreiche bereits fertig gebildet vorkommen und Alkaloide genannt werden. Bei diesen ist ihre theoretische Bedeutung vorläufig eine geringe, da es bisher noch selten gelungen ist, ihre Constitution erschöpfend zu ermitteln. Die meisten derselben sind aber praktisch wichtig, da sie sehr heftige Gifte und äusserst wirksame Arzneimittel sind, so zwar, dass die Wirkung zahlreicher, als Heilmittel angewandter Pflanzenstoffe, zunächst nur durch ihren Gehalt an gewissen Alkaloïden bedingt erscheint.

So wie die organischen Basen überhaupt, sind auch die natürlich vorkommenden ausgezeichnet durch einen mehr oder weniger ausgesprochenen basischen Charakter. Sie verbinden sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen. Die stärkeren Alkaloïde bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcuma; sie haben meist einen intensiv bitteren Geschmack. Sie sind theils flüchtig, theils nichtflüchtig, in Wasser meist nur schwierig löslich und werden durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid (als dem Platinsalmiak ähnliche Doppelverbindungen) und Jodkalium-Jodquecksilber gefällt.

Allgemeine  
Charaktere  
der  
Alkaloïde.

Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie entweder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und sind daher sauerstofffrei, oder sie enthalten ausser den obigen Elementarbestandtheilen auch noch Sauerstoff.

Die sauerstofffreien Alkaloïde sind flüchtig, die sauerstoffhaltigen nichtflüchtig.

Die flüchtigen und sauerstofffreien sind Ammoniakbasen, d. h. sie leiten sich vom Typus Ammoniak ab, die nichtflüchtigen und sauerstoff-

haltigen sind vielleicht theilweise Ammoniumbasen. Doch ist ihre Constitution noch nicht genügend aufgeklärt. Kein einziges Alkaloïd ist bisher noch künstlich dargestellt und es unterscheiden sich die natürlich vorkommenden Basen: die Alkaloïde, von den künstlichen Basen auch dadurch, dass Erstere circularpolarisirend wirken, eine Eigenschaft, die Letzteren, wie es scheint, abgeht.

Vorkommen.

Die Alkaloïde finden sich in pflanzlichen Organismen ziemlich allgemein verbreitet, doch sind es besonders gewisse Pflanzenfamilien, wie die *Papaveraceae*, *Solanaceae*, *Cinchonaceae* und *Apocynaceae*, in welchen eine besondere Neigung zur Bildung von Alkaloïden sich zu erkennen giebt. Bemerkenswerth ist, dass fast jeder Pflanzenfamilie, so weit sie überhaupt Alkaloïde enthalten, eigenthümliche Alkaloïde zukommen, die Bildung derselben sonach mit ihrer besonderen Organisation im Zusammenhange steht. Einige Alkaloïde sind nach unseren bisherigen Kenntnissen auf eine oder wenige Pflanzenspecies beschränkt, dagegen sind auch in vielen Pflanzenfamilien bisher noch keine Alkaloïde nachgewiesen.

Allgemeine Methoden ihrer Gewinnung.

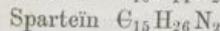
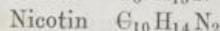
Die flüchtigen Alkaloïde werden im Allgemeinen durch Destillation der sie enthaltenden Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser und einem fixen Alkali dargestellt. Das Kali oder Natron macht sie nämlich aus ihren Salzen, welche eben die betreffenden Pflanzen enthalten, frei und sie gehen dann mit den Wasserdämpfen über. — Die nichtflüchtigen dagegen erhält man gewöhnlich auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser erschöpft, dem etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist. Die das Alkaloïd enthaltenden Auszüge werden eingedampft, und selbes aus dem Rückstand durch kohlsaures Kali, durch Kalk, oder Bittererde gefällt. Der Niederschlag, der das Alkaloïd enthält, wird mit Alkohol ausgekocht, der das Alkaloïd aufnimmt.

Wir handeln die wichtigeren Alkaloïde in folgender Ordnung ab.

Flüchtige Alkaloïde.

## I. Flüchtige Alkaloïde.

Es gehören hierher:



### Coniin.



Conin.

Farbloses, öliges Liquidum von 0,8 specif. Gew. Riecht durchdringend betäubend, schmeckt brennend und ist ein sehr heftiges Gift. Bei 212° C. siedet es. Das Coniin reagirt bei Gegenwart von Wasser stark

alkalisch, ist aber in Wasser wenig löslich und zwar noch leichter in kaltem, als in warmem. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich. Das Coniin ist eine starke Salzbasis, es neutralisirt die Säuren vollständig. Die Coniinsalze sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen sehr zerfließlich.

Coniin-Platinchlorid:  $2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})2\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ , krystallisirt in gelben Prismen, die in kochendem Alkohol löslich sind. Coniin-Platinchlorid.

Behandelt man Coniin mit Aethyljodür im zugeschmolzenen Glasrohr, so erhält man:

Aethylconiin:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{14}'' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \text{N}$ . Behandelt man Aethylconiin nochmals mit Aethylconiin.

Jodäthyl, so geht es in die Jodverbindung einer Ammoniumbase über, welche mit Silberoxyd behandelt, ein

Diäthylconiumoxydhydrat:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{14}'' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{O}$  liefert. Diäthylconiumoxydhydrat.

Eine substituirte Base Methylconiin findet sich häufig im rohen Coniin des Handels und es kann daraus die Ammoniumbase Methyläthylconiumoxydhydrat dargestellt werden. Endlich erhält man aus dem Coniin durch Behandlung mit salpetriger Säure Azoconydrin:  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ , ein hellgelbes Oel, welches mit Phosphorsäureanhydrid, unter Entwicklung von Stickgas, einen flüssigen Kohlenwasserstoff: das Conylen,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ , liefert, welcher sich wie ein zweiatomiges Radical verhält und sich namentlich mit 2 At. Brom verbindet, welcher demnach wahrscheinlich das im Coniin enthaltene Radical ist.

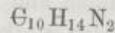
Das Coniin ist, wie aus allen diesen Thatsachen hervorgeht, eine Imidbase, der wahrscheinlich die rationelle Formel  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{14}'' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$  zukommt.

Vorkommen. Das Coniin findet sich in allen Theilen von *Conium maculatum*, am reichlichsten wie es scheint im Samen, es bedingt die hohe Giftigkeit dieser Pflanze. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das Coniin am leichtesten durch Destillation der Schierlingssamen mit verdünnter Kalilauge. Man neutralisirt das Destillat mit Schwefelsäure, dampft ein, behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das schwefelsaure Coniin löst und zerlegt das durch Verdunsten des Alkohols gewonnene Salz durch Destillation mit Kalilauge. Darstellung.

Conhydrin:  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$ , ist eine in *Conium maculatum* neben Coniin vorkommende organische Base genannt, die farblose, irisirende Krystallblättchen darstellt, welche schon unter  $100^\circ\text{C}$ . vollständig sublimiren. Das Conhydrin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reagirt stark alkalisch und kann das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird es unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  in Coniin übergeführt. Das Conhydrin ist nicht so giftig wie das Coniin. Conhydrin.

## Nicotin.



Nicotin.

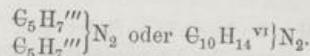
Farbloses, an der Luft bald nachdunkelndes, öliges Liquidum von 1,048 specif. Gewicht. Es schmeckt brennend, hat einen schwachen, beim Erhitzen jedoch betäubenden Tabacksgeschmack und ist höchst giftig. Es siedet bei 250° C. unter partieller Zersetzung, lässt sich aber im Wasserstoffgasstrom unzersetzt destilliren. Das Nicotin löst sich ziemlich schwer in Wasser, ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze.

Nicotin-Platinchlorid.

Nicotin-Platinchlorid:  $2(C_{10}H_{14}N_2)2HCl, PtCl_4$ , ist ein gelber, in Weingeist wenig löslicher Niederschlag.

Aethylnicotin-oxydhydrat.

Das Nicotin muss als eine Nitrilbase betrachtet werden, denn mit Jodäthyl behandelt, geht es in das Jodür einer stark alkalischen, nicht flüchtigen Ammoniumbase: Aethylnicotin-oxydhydrat, über. Seine rationelle Formel dürfte daher sein:



Mit Brom in ätherischer Lösung behandelt, liefert das Nicotin bromwasserstoffsäures zweifach gebromtes Nicotinbromid,  $C_{10}H_{12}Br_2$ ,  $HBr$ , in hellrothen glänzenden Prismen, die beim Kochen mit Wasser in bromwasserstoffsäures Dibromnicotin,  $C_{10}H_{12}Br_2N_2$ ,  $HBr$ , übergehen. Kali scheidet daraus Dibromnicotin ab, welches weisse nadelförmige, in Alkohol leicht lösliche Krystalle darstellt.

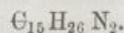
Vorkommen.

Vorkommen. Das Nicotin findet sich in den Blättern und Samen der verschiedenen Tabacksarten (*Nicotiana Tabacum*). Die Menge des Nicotins im Taback scheint zwischen 2 bis 7 Proc. zu schwanken. Schlechtere Tabackssorten sind reicher an Nicotin als edlere. Feiner Havannataback enthält nur etwa 2 Proc. Der Tabacksrauch und der Tabackssaft enthält ebenfalls Nicotin und es rühren die narcotischen Wirkungen des Tabacks jedenfalls zum Theil von seinem Nicotingehalte her.

Darstellung.

Darstellung. Tabacksblätter werden wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung wird eingedampft, hierauf mit kaustischem Kali destillirt und das Destillat mit Aether, welcher das Nicotin aufnimmt, geschüttelt. Man dunstet den Aether ab und destillirt das rückständige Nicotin im Wasserstoffgasstrom.

## Sparteïn.



Sparteïn.

Frisch destillirt ist das Sparteïn ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, von einem Geruch, der an den des Anilins erinnert und von sehr bitterem Geschmack. Es scheint ein narkotisches Gift zu

sein, reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Bei 287° C. siedet es. In Wasser ist das Spartein wenig löslich und wird in Berührung mit Wasser bald opalisirend. An der Luft bräunt es sich.

Die Sparteinsalze sind grossentheils amorph. Das Platindoppelsalz:  $C_{15}H_{26}N_2, 2HCl, PtCl_4$ , krystallisirt in grossen gelben Krystallen.

Auch ein Chlorzink- und ein Jodzinkdoppelsalz sind dargestellt.

Behandelt man das Spartein mit Aethyljodür, so erhält man das Jodür eines äthylirten Diammoniums von der Formel  $[C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2]J_2$ , welches bei der Behandlung mit Silberoxyd das Oxydhydrat dieses Diammoniums:  $C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2O, H_2O$ , liefert.

Lässt man auf dieses Oxydhydrat abermals Jodäthyl und Alkohol einwirken, so erhält man das Jodür eines zweifach äthylirten Diammoniums, welches mit Silberoxyd

Diäthylispartoniummonoxydhydrat  $C_{15}H_{26}(C_2H_5)_2N_2O_2$  giebt.

Das Spartein ist demnach eine tertiäre Diaminbase und enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr.

Seine rationelle Formel kann daher nur sein:  $C_{15}H_{26}N_2$ , d. h. es enthält ein sechsatomiges Radical.

Vorkommen und Darstellung. Das Spartein wurde in *Spartium scoparium* (Pfriemenkraut) nachgewiesen und daraus dargestellt, indem man das wässerige Decoct der Pflanze, welches beim Erkalten gallertartig erstarrt, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser behandelt, die salzsaure Lösung concentrirt und hierauf mit Natronlauge destillirt. Aus dem Destillat wird die Basis durch Kochsalz abgeschieden, durch Natrium getrocknet und durch Rectification gereinigt. Vorkommen und Darstellung.

Ein aus der Rinde von *Cerariba rubrica*, eines in den Urwäldern Aribin. des östlichen Brasiliens wachsenden Baumes, dargestelltes Alkaloid: Aribin, zählt ebenfalls zu den sauerstofffreien und flüchtigen, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirbar. Eine genauere Untersuchung desselben fehlt bislang.

## II. Nichtflüchtige Alkaloide.

Es gehören hierher die meisten arzneilich wichtigen Pflanzenbasen. Sie sind gewöhnlich fest, meist krystallisirbar, geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser wenig löslich, leichter in kochendem Alkohol. Nichtflüchtige Alkaloide.

### Alkaloide des Opiums.

Im Opium, dem durch Einritzen der halbreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* ausfliessenden und nachher eingedickten Milchsaft, einem sehr wichtigen Arzneimittel, sind neben Mekonsäure und anderen Pflanzensäuren, bisher folgende Alkaloide nachgewiesen: Alkaloide des Opiums.

Morphin	$C_{17}H_{19}N O_3$
Pseudomorphin	$C_{17}H_{19}N O_4$
Codein	$C_{18}H_{21}N O_3$
Thebain	$C_{19}H_{21}N O_3$
Papaverin	$C_{20}H_{21}N O_4$
Rhocadin	$C_{21}H_{21}N O_3$
Narcotin	$C_{22}H_{23}N O_7$
Narcein	$C_{23}H_{29}N O_9$

Es ist sehr fraglich, ob alle diese Basen als constante Bestandtheile des Opiums anzusehen sind, oder ob sie nicht vielmehr gewissen Entwicklungsphasen und Bodenverhältnissen der Pflanze, oder vielleicht auch bestimmten Zersetzungen und Uebergängen der constant vorkommenden Alkaloide entsprechen.

Wir werden nur die wichtigeren Opiumalkaloide näher besprechen.

Morphin.

**Morphin.** Syn. Morphiun:  $C_{17}H_{19}N O_3 + H_2O$ . Das Morphin ist das wichtigste aller Opiumalkaloide, da von ihm die Wirkung des Opiums abhängig ist und es eines der wirksamsten und am häufigsten angewandten Arzneimittel darstellt.

Das Morphin krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, schmeckt schwach bitter und besitzt deutlich alkalische Reaction. Beim Erwärmen schmilzt es zuerst unter Verlust seines Krystallwassers und wird in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich (1 Thl. bedarf 1000 Thle. Wasser zur Lösung), in Alkohol dagegen ist es viel leichter löslich, in Aether wenig. In Säuren löst es sich zu Salzen auf, aus diesen Lösungen wird es durch Ammoniak als weisses Pulver gefällt, ebenso durch andere Alkalien, oder alkalische Erden. Im Ueberschuss der Letzteren aber ist der Niederschlag wieder löslich. Das Morphin wirkt rein narcotisch und ist daher in grösseren Dosen ein heftiges, tödtliches Gift. Weil seine Wirkung mit der des Opiums im Allgemeinen übereinstimmt, so wird es jetzt in der Medicin in vielen Fällen statt diesem angewendet.

Seine Auflösungen bewirken eine Drehung der Polarisationsebene nach links.

Eine Auflösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure auf  $100^{\circ} C$ . erwärmt, färbt sich nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, prachtvoll blauviolett (Erkennungsmittel für Morphin). Aehnlich wirkt unterchlorigsäures Natron. Eisenchlorid bewirkt in der schwefelsauren Lösung des Morphins eine vorübergehende, dunkel violettrothe Färbung.

Wird Morphin mit Natronkalk erhitzt, so entwickelt sich Methylamin.

Morphin-  
salze.

Das Morphin bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Dieses Umstandes wegen und da die Wirkungen der Morphinsalze denen des Morphins vollkommen gleichen,

werden in der Medicin gewisse Morphinsalze vorzugsweise angewendet und zwar namentlich das essigsaure und das salzsaure Morphin.

Salzsaures Morphin:  $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3H_2O$ . Krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Platinchlorid erzeugt in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag von Morphin-Platinchlorid:  $2(C_{17}H_{19}NO_3) 2HCl, PtCl_4$ .

Salzsaures Morphin.

Das salzsaure Morphin wird officinell als *Morphium hydrochloricum*, bezeichnet.

Essigsaures Morphin, das unter dem Namen *Morphium aceticum* wohl am häufigsten angewandte Präparat, bildet zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche kleine Nadeln, oder ein weisses, sehr bitter schmeckendes Pulver.

Essigsaures und

Schwefelsaures Morphin krystallisirt mit 5 Mol. Krystallwasser in seidenglänzenden Prismen.

Schwefelsaures Morphin.

Das Morphin ist eine tertiäre Aminbase; es enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr; denn behandelt man es mit Jodäthyl, so erhält man das Jodür einer Ammoniumbase:  $C_{19}H_{24}NO_3, J$ .

Im Uebrigen ist seine Constitution unbekannt.

Darstellung. Es giebt viele Methoden der Gewinnung des Morphins. Eine der zweckmässigsten ist folgende: Man erschöpft das Opium mit Wasser, setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, wodurch das anfänglich mit der Meconsäure und anderen Basen gefällte Morphin wieder gelöst wird und fügt zu der concentrirten Lösung Salmiak, wodurch das Morphin gefällt wird, indem der Salmiak sich mit dem Kalk in Chlorcalcium und freies Ammoniak umsetzt, in welchem das Morphin unlöslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

Darstellung.

Codein:  $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$ . Das Codein, welches im Opium in nur geringer Menge enthalten ist, erscheint, wie obige Formel zeigt, dem Morphin homolog. Doch fehlt die grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften, die wirklich homologen Verbindungen zukommt.

Codein.

Das Codein krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen des rhombischen Systems mit 1 Mol. Krystallwasser. Es zeichnet sich vor den übrigen Opiumalkaloiden durch seine viel leichtere Löslichkeit in Wasser aus; es schmilzt bei  $150^{\circ}C$ , zersetzt sich in höherer Temperatur, reagirt alkalisch und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es scheint ebenfalls narcotisch zu wirken.

Die Codeinsalze sind neutral, krystallisirbar und in Wasser löslich.

Aehnlich dem Anilin, liefert das Codein mit Chlor, Brom, Cyan und Salpetersäure mehrfache Substitutionsproducte, Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt es Methylamin und Trimethylamin.

Darstellung. Das Codein wird durch Ammoniak nicht gefällt, es bleibt daher bei der Darstellung des Morphins in der Lösung, aus der man Morphin und Narcotin durch Ammoniak abgeschieden hat. Die Lösung wird eingedampft, aus der concentrirten Lösung das Codein durch Kali gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, der das Codein aufnimmt und beim Verdunsten in Krystallen absetzt.

Darstellung.

Auch das Codein scheint nach seinem, dem Morphin analogen Verhalten zu Jodäthyl eine Nitrilbase zu sein.

Narcotin.

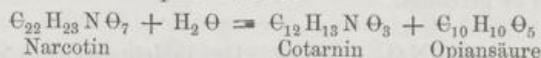
**Narcotin:**  $C_{22}H_{23}N\Theta_7$ . Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, ist ohne Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösungen drehen die Polarisationssebene nach rechts. Bei  $170^{\circ}C$ . schmilzt es, wird aber in höherer Temperatur zersetzt. Die physiologischen Wirkungen des Narcotins sind nicht genügend constatirt, jedenfalls ist es weniger giftig, als das Morphin. Das Narcotin ist eine nur schwache Salzbasis, die mit Säuren krystallisirbare Salze bildet, die theilweise durch Wasser schon zersetzt werden. Sie schmecken bitter und werden aus ihren Auflösungen durch Kali und Kalk gefällt. Auch mit gewissen Metalloxyden verbindet sich das Narcotin, verhält sich daher gewissermaassen wie ein Amid.

Darstellung.

**Darstellung.** Das Narcotin wird aus dem Opiumauszuge durch Ammoniak, zugleich mit Morphin gefällt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether, so löst dieser das Narcotin auf. Ein grosser Theil des Narcotins, welches im Opium enthalten ist, bleibt aber bei der Extraction desselben mit Wasser ungelöst zurück und kann daraus durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen werden. Aus dieser Lösung fällt man es durch kohlensaures Natron aus.

Zer-  
setzungs-  
producte.

**Zersetzungsproducte des Narcotins.** Das Narcotin giebt einige theoretisch sehr interessante Zersetzungsproducte. Behandelt man es mit Oxydationsmitteln, so spaltet es sich unter Sauerstoffaufnahme in eine starke Salzbasis: Cotarnin und in Opiansäure:

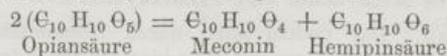


Cotarnin.

**Cotarnin:**  $C_{12}H_{13}N\Theta_3$ , ist eine starke, in farblosen Prismen krystallisierende organische Base, die deutlich alkalisch reagirt, sehr bitter schmeckt, in kochendem Wasser leicht löslich ist und sich mit Säuren zu wohl krystallisirbaren Salzen vereinigt. Das Platindoppelsalz erhält man auch unmittelbar durch Behandlung von Narcotin mit Platinchlorid. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht es in eine stickstofffreie Säure: Cotarninsäure:  $C_{11}H_{12}\Theta_5$ , die wahrscheinlich zweibasisch ist und in salpetersaures Methylamin über.

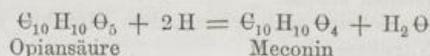
Opian-  
säure.

**Opiansäure:**  $C_{10}H_{10}\Theta_5$ . Farblose, kleine prismatische Krystalle von schwach bitterem Geschmack und saurer Reaction. Die Opiansäure schmilzt beim Erwärmen und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Mit Basen bildet sie neutrale krystallisirbare Salze, die 1 At. Metall enthalten. Sie ist sonach einbasisch. Beim Erhitzen mit Kalilauge spaltet sich die Opiansäure in Meconin und eine andere Säure, die Hemipiansäure:



Bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure liefert die Opiansäure ebenfalls Hemipiansäure.

Behandelt man die Opiansäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so verwandelt sie sich ebenfalls in Meconin:



**Meconin:**  $C_{10}H_{10}O_4$ , stellt in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Kry- Meconin.  
 stalle dar, die bei  $110^{\circ}C$ . schmelzen. Es ist ein indifferenten Körper und  
 wird mit Schwefelsäure erwärmt purpurfarben gelöst. Es findet sich fertig  
 gebildet im Opium.

**Hemipinsäure:**  $C_{10}H_{10}O_6$ . Diese Säure krystallisirt in grossen ge- Hemipin-  
 schobenen vierseitigen Prismen, schmeckt schwach sauer und ist sublimirbar. säure.  
 Sie ist schwer löslich und verbindet sich mit Basen zu zwei Reihen von Sal-  
 zen: neutralen mit 2 At. und sauren mit 1 At. Metall. Sie ist sonach  
 zweibasisch. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure verwandelt sich die  
 Hemipinsäure in Hypogallussäure:  $C_7H_6O_4$ , während gleichzeitig Jod-  
 methyl entsteht.

Beim Erhitzen mit Kalikalk entwickelt das Narcotin Trimethylamin.

Von den übrigen Alkaloiden des Opiums ist zu bemerken, dass sie  
 weniger genau studirt sind als die obigen und auch kein praktisches  
 Interesse bisher darbieten. Wir werden nur ganz kurz ihre allgemeinen  
 Charaktere angeben:

**Thebain:**  $C_{19}H_{21}N O_3$ . Farblose Krystalle, alkalisch reagirend, Thebain.  
 von scharfem Geschmack und wenig löslich in Wasser.

**Narcein:**  $C_{23}H_{29}N O_3$ . Farblose, kleine Prismen von schwach bit- Narcein.  
 terem Geschmack, leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Aether.  
 Bei  $145^{\circ}$  schmelzbar. Wirkt schlafbringend.

**Papaverin:**  $C_{20}H_{21}N O_4$ . In Wasser unlösliche, farblose Prismen; Papaverin.  
 giebt schön krystallisirte Salze, wird mit concentrirter Schwefelsäure  
 blau und ist nicht giftig.

**Oxymorphin (Pseudomorphin):**  $C_{17}H_{19}N O_4$ . Glänzendes aus Oxymor-  
 feinen Nadeln bestehendes Pulver. Nur in Alkalien löslich. Auch die phin.  
 Salze sind schwer löslich.

**Rhoeadin:**  $C_{21}H_{21}N O_3$ . Kleine weisse, bei  $232^{\circ}$  schmelzende Pris- Rhoeadin.  
 men, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ammoniak,  
 Sodalösung und Kalkwasser; theilweise sublimirbar. Nicht giftig. Ist im  
 Opium, aber auch in Papaver Rhoeas enthalten.

#### Alkaloide der Cinchoneen.

In den Rinden verschiedener *Cinchonaarten*, die unter der generel- Alkaloide  
 len Bezeichnung Chinarinden in den Handel gebracht werden und der Cin-  
 sehr wirksame Arzneimittel darstellen, kommen neben Chinasäure, China- choneen.  
 gerbsäure, Chinarothe, anorganischen Salzen u. dgl. sehr wichtige Alka-  
 loide vor, nämlich:

Chinin  $C_{20}H_{24}N_2O_2$

Cinchonin  $C_{20}H_{24}N_2O$

Ausserdem gehören hierher die dem Chinin isomeren Basen: Chini-  
 din und Conchinin, das dem Cinchonin isomere Cinchonidin und  
 die nur in wenigen Chinarinden vorkommende Base Aricin,  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ .

Man nimmt an, dass in den gelben Rinden, besonders *China regia*, das Chinin vorherrsche, in den grauen das Cinchonin, während in den rothen beide Basen etwa in gleicher Menge vorhanden wären. Die anderen Alkaloide scheinen auf einzelne Rinden beschränkt zu sein. Das wichtigste von allen diesen Alkaloïden ist das

Chinin.

**Chinin.** Syn. Chininum:  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ . Aus einer ätherischen Lösung krystallisirt das Chinin mit 3 Mol. Krystallwasser in seidglänzenden Nadeln, aus seinen Lösungen in Säuren wird es aber als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der zu einer weissen erdigen Masse eintrocknet.

In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, auch in kochendem ziemlich schwierig, 1 Thl. Chinin bedarf nämlich 200 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung, leichter löslich ist es übrigens in Kalkwasser und solchem, welches etwas Ammoniak oder Chlorkalium enthält. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Alkoholische Lösungen des Chinins lenken die Polarisationssebene des Lichtes nach links ab.

Das Chinin schmeckt intensiv und nachhaltig bitter, reagirt alkalisch und schmilzt erhitzt zu einer harzartigen Masse, bei etwa  $120^{\circ} C$ , in höherer Temperatur zersetzt es sich.

Ist ein sehr wichtiges, durch kein anderes zu ersetzen- des Fiebermittel.

Chinin und namentlich seine Salze gehören zu den wirksamsten und segensreichsten Arzneimitteln. Das Chinin wirkt nämlich mit grosser Sicherheit fiebertreibend und dem Gehalte an diesem Alkaloïde verdanken auch die Chinarinden ihren Ruf als Fiebermittel. Aus diesem Grunde werden letztere gegenwärtig, wo es sich um ein Fiebermittel handelt, selten mehr angewendet, da bei dem schwankenden Gehalte der Chinarinden, der Arzt die Dosis an wirklichem Heilmittel, die er giebt, gar nicht kennt. Man wendet daher das Chinin lieber gleich selbst an und zwar gewöhnlich in Form eines löslicheren Chininsalzes.

Chinin-  
salze.

Das Chinin verbindet sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen: neutralen und sauren. Die meisten sind krystallisirbar, sie schmecken intensiv bitter und werden ausser durch Alkalien, Platinchlorid und Gerbsäure, auch durch Oxalsäure gefällt. Die neutralen Salze sind in Wasser ziemlich schwierig löslich, die sauren reagiren sauer und sind leicht löslich.

Reaction  
auf Chinin.

Setzt man zur Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und hierauf sogleich kaustisches Ammoniak, so färbt sie sich schön grasgrün. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Chinins, da es sehr charakteristisch und in hohem Grade empfindlich ist.

Schwefel-  
saurer  
Chinin.

Schwefelsaures Chinin, neutrales:  $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4 + 7H_2O$ . Dieses Salz ist das in der Medicin als *febrifugum* am häufigsten gebrauchte Chininpräparat. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft bald Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. In reinem Wasser ist es schwierig, in angesäuertem leicht löslich, ebenso in Alkohol. Es schmeckt intensiv bitter.

Schwefelsaures Chinin, saures:  $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SO_4$ , ist ebenfalls krystallisirbar. Längere Zeit bei  $100^\circ C.$  getrocknet, leuchtet es im Dunkeln. Es ist leicht löslich. Dieses Salz zeigt die Erscheinung der Fluorescenz (schillert blau).

Salzsaures Chinin:  $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl$ , krystallisirt in seidenglänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Auch dieses Salz wird in der Medicin viel verordnet. Von Salzen mit organischen Säuren ist das baldriansaure Chinin ärztlich angewendet. Salzsaures Chinin.

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und alkoholischer Jodtinctur, so scheiden sich alsbald Krystalle einer ebensowohl durch ihre Zusammensetzung, wie durch ihr optisches Verhalten merkwürdigen Verbindung: des

Schwefelsauren Jodchinins:  $C_{20}H_{24}N_2O_2, J_2, H_2SO_4 + 5H_2O$ , aus. Schwefelsaures Jodchinin.  
Dasselbe krystallisirt in grossen dünnen Platten, welche das Licht wie Turmalin polarisiren. Im reflectirten Lichte erscheinen sie grün metallglänzend, wie die Flügeldecken der Canthariden, im durchfallenden fast farblos. Legt man zwei Platten so aufeinander, dass sich ihre Längsrichtungen im rechten Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht mehr durch.

Darstellung des Chinins. Das Chinin ist am reichlichsten in der Königs-Chinarinde: *China regia* von *Cinchona Calisaya*, enthalten und wird daraus gewonnen, indem man die Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, aus der Lösung durch kohlensaures Natron, oder Magnesia die Basen ausfällt und aus dem Niederschlage das Chinin durch Aether auszieht. Das schwefelsaure Chinin erhält man im Grossen, indem man die Chinarinden mit salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, die Lösung durch kohlensaures Natron fällt und den Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Man neutralisirt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und erhält beim Verdunsten schwefelsaures Chinin krystallisirt, während schwefelsaures Cinchonin in der Mutterlauge bleibt. Darstellung.

Das Chinin ist eine tertiäre Diaminbase, denn es giebt mit Jodmethyl und Jodäthyl nichtflüchtige, stark alkalische Ammoniumbasen.

Chinoïdin. Unter dieser Bezeichnung wird ein Fiebermittel angewendet, welches man in den Chininfabriken, durch Fällung der Mutterlaugen des Chinins mit Alkalien als harzartigen, braunen, intensiv bitteren Niederschlag erhält. Das Chinoïdin enthält häufig Chinidin und Chinin, verunreinigt durch gewisse harzartige Stoffe. Chinoïdin.

Cinchonin:  $C_{20}H_{24}N_2O$ . Das Cinchonin krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, die intensiv bitter schmecken, in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, aber gar nicht in Aether löslich sind. Die Lösungen reagiren alkalisch. Bei  $165^\circ C.$  schmilzt das Cinchonin und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es wirkt weniger fiebertreibend als das Chinin, gleicht ihm aber in seinem übrigen Verhalten sehr. Seine Lösungen sind dextrogyr. Mit Kalihydrat erhitzt, liefert es wie auch das Chinin Chinolin und homologe Basen, es bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter löslich sind als diese. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin bildet grosse perlmutterglänzende Krystalle. Cinchonin.

**Darstellung.** Darstellung. Am reichsten an Cinchonin sind die grauen Chinarinden (*China Loza*, *China Huanuco*). Die Darstellung des Cinchonins, resp. die Trennung desselben von Chinin ist beim Chinin angegeben. Sie beruht auf der leichteren Krystallisirbarkeit des schwefelsauren Chinins, oder auf der Löslichkeit des Chinins in Aether.

Auch das Cinchonin ist eine tertiäre Diaminbase.

Mit Chlor und Brom giebt es mehrere Substitutionsderivate.

Behandelt man Dibromcinchonin:  $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$ , mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man eine dem Chinin isomere, aber damit nicht identische Base: das Oxycinchonin.

**Oxycinchonin.**

Dem Cinchonin sehr nahe steht die im Chinoidin und in den Pitoyarinden enthaltene mit dem Chinin isomere Base Conchinin.

**Chinidin.**

**Chinidin:**  $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$ . Diese dem Chinin isomere Basis findet sich vorzüglich in einigen im Handel vorkommenden Chinoidinsorten.

Das Chinidin krystallisirt in grossen glasglänzenden Prismen, die in Aether sehr schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. Die Lösungen drehen die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts.

Die Chinidinsalze unterscheiden sich von den Chininsalzen hauptsächlich dadurch, dass sie in Wasser leichter löslich sind.

Das Chinidin wird aus dem Chinoidin im Grossen in den Chininfabriken dargestellt und dem Chinin nicht selten beigemischt. Ueber seine arzneilichen Wirkungen scheinen keine Erfahrungen vorzuliegen.

**Cinchonidin.**

**Cinchonidin:**  $C_{20}H_{24}N_2O$ . Diese dem Cinchonin isomere Base kommt in einigen Chinarinden des Handels: der *China Bogota* und der *China Maracaibo*, vor.

Wasserfreie, grosse glasglänzende Krystalle, die bei  $175^{\circ}C$ . schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. In Aether sind sie ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Weingeist. Seine Lösungen drehen die Polarisationssebene des Lichtes nach links, während die des damit isomeren Cinchonins dieselbe nach rechts drehen.

Die Darstellung des Cinchonidins entspricht der des Chinins.

**Aricin.**

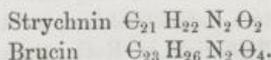
**Aricin:**  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ . Diese Base kommt in der *Cusco*- und *Jaën-China* vor und krystallisirt in langen Prismen, die in Alkohol leicht, in Aether schwierig und in Wasser beinahe gar nicht löslich sind. Das Aricin schmeckt schwach bitter, reagirt alkalisch und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Concentrirte Salpetersäure löst das Aricin mit charakteristisch grüner Farbe. Die Salze des Aricins sind leicht löslich und meist krystallisirbar. Durch Alkalien werden sie gefällt.

Die Darstellung des Aricins ist der der übrigen Basen analog.

## Alkaloide der Strychneen.

In den Früchten und auch anderen Theilen der *Strychnos*arten (Familie *Apocynaceae*), namentlich in den Samen und der Rinde von *Strychnos Nux vomica*, in *Strychnos Tieuté* und *Strychnos Ignatii*, ferner in dem Holze von *Strychnos colubrina* sind zwei sehr giftige Alkaloide enthalten, nämlich:



**Strychnin:** *Strychninum*:  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ . Das Strychnin ist vorzugsweise in den sogenannten Brechnüssen: *Nux vomica* (Krähenaugen), enthalten: den in den Früchten des Krähenaugenbaums (*Strychnos Nux vomica*) liegenden platten Samen, die bekanntlich sehr giftig sind und auch als Arzneimittel gebraucht werden. Der in den Wäldern Java's vorkommende Strauch: *Strychnos Tieuté*, aus welchem die Eingeborenen ein furchtbares Pfeilgift zur Vergiftung ihrer Waffen bereiten, das unter dem Namen *Upas Tieuté* bekannt ist, enthält ebenfalls Strychnin, ebenso ist in den Samen von *Strychnos Ignatii*, eines Schlingstrauches der Philippinen, die unter dem Namen Ignatiusbohnen (*fabae St. Ignatii*) bekannt sind, Strychnin enthalten und zwar reichlicher als in den übrigen Strychneen.

Das Strychnin krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzen und in Wasser und wasserfreiem Alkohol kaum löslich sind, in kochendem wasserhaltigen Alkohol sich dagegen auflösen, beim Erkalten der Lösungen aber wieder herausfallen. Die Lösungen reagiren alkalisch und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Strychnin ohne zu schmelzen. Es ist eines der stärksten Gifte, mit einer besonderen Beziehung zum motorischen Theil des Nervensystems. Schon sehr kleine Mengen genügen, um bei Thieren heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen, wenige Grane tödten Menschen unter den Erscheinungen des Starrkrampfs. In Minimaldosen findet es aber als Arzneimittel bei Nervenlähmungen u. s. w. Anwendung.

Mit Säuren verbindet sich das Strychnin zu krystallisirbaren Salzen, die leichter löslich sind als das reine Strychnin, so wie dieses höchst bitter schmecken und selbem an giftiger Wirkung nicht nachstehen. Schwefelcyanwasserstoff scheidet aus ihren Lösungen schwefelcyanwasserstoffsäures Strychnin in sternförmig gruppirten Krystallen ab.

Von den Strychninsalzen werden folgende ärztlich angewendet:

Salpetersäures Strychnin:  $C_{21}H_{22}N_2O_2, HNO_3$ . Krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Nadeln, verpufft beim Erhitzen schwach und ist in Wasser und Weingeist löslich. Es ist das am häufigsten ärztlich angewendete Strychninsalz.

Schwefel-  
saurer  
Strychnin.Schwefelsaures Strychnin:  $2(C_{21}H_{22}N_2O_2), H_2SO_4 + 7H_2O$ , stellt kleine, in kaltem Wasser lösliche Prismen dar.Salzsaures  
Strychnin.Salzsaures Strychnin:  $C_{21}H_{22}N_2O_2, HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ . In Wasser leicht lösliche Krystallwarzen. Platinchlorid fällt aus der Lösung Strychnin-Platinchlorid:  $2(C_{21}H_{22}N_2O_2) 2HCl, PtCl_4$ .Essigsaurer  
Strychnin.

Essigsaurer Strychnin ist ein sehr leicht lösliches Salz.

Erkennung  
des Strych-  
nins.

Das Strychnin lässt sich durch zwei sehr charakteristische Reactionen erkennen, auch wenn nur sehr geringe Mengen desselben vorhanden sind. Fügt man nämlich zu reinem Strychnin etwas chromsaures Kali und dann etwas concentrirte Schwefelsäure, so tritt eine schön violettblaue Färbung ein, die allmählich in Roth übergeht. Durch Bleisuperoxyd und concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur von Salpetersäure enthält, tritt eine intensive dunkelblaue Färbung ein, die alsbald in Violetthroth übergeht. Auch mit Strychninsalzen treten beide Reactionen ein.

Das Strychnin ist nach seinem Verhalten zu den Jodverbindungen der Alkoholradicale eine tertiäre Diaminbase.

Darstellung.

Darstellung. Man stellt das Strychnin gewöhnlich aus den Krähenaugen dar. Dieselben werden gepulvert mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung zur Syrupsdicke abgedampft und mit Kalkhydrat vermischt. Der Niederschlag, welcher Strychnin und Brucin enthält, wird mit Alkohol ausgekocht und die Lösung verdampft, wobei das Strychnin zuerst auskrystallisirt.

Brucin.

Brucin:  $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$ . Das Brucin ist steter Begleiter des Strychnins, findet sich aber besonders reichlich, nach Einigen ohne Strychnin in der falschen Angusturarinde.

Das Brucin krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser in farblosen, vierseitigen Prismen, die in Wasser wenig, nicht in Aether, aber leicht in Alkohol löslich sind. Das Brucin zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem es sein Krystallwasser verloren hat, es schmeckt intensiv bitter und wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, nur minder heftig. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Durch Salpetersäure wird es charakteristisch roth gefärbt, eine Eigenschaft, die dem Strychnin abgeht. Um zu sehen, ob Strychnin Brucin beigemischt enthält, hat man daher nur mit Salpetersäure zu behandeln.

Erkennung  
von Brucin  
im Strych-  
nin.

Bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure entwickelt sich dabei Salpetrigsäure-Methyläther und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine schwache Nitrobase:  $C_{20}H_{22}(NO_2)_2O_5$ : Cacotelin, in gelben Krystallen aus, während die Lösung Oxalsäure enthält. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Brucin Methylalkohol.

Cacotelin.

Die Salze des Brucins sind krystallisirbar und denen des Strychnins sehr ähnlich, nur löslicher.

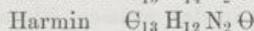
Das Brucin ist eine tertiäre Diaminbase und enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr. Behandelt man es mit Aethyljodür, so verwandelt es sich in die Jodverbindung eines Diammoniums, welche durch Kali nicht zersetzt wird, aber mit Silberoxyd behandelt, das Oxydhydrat dieses Diammoniums:  $C_{25}H_{32}N_2O_5, H_2O$  liefert.

Mit Aethylenbromür vereinigt sich das Brucin ebenfalls zu dem Bromür eines Diammoniums.

**Darstellung.** In der Mutterlauge, aus der bei der Darstellung des Strychnins dieses auskrystallisirt ist, bleibt noch Brucin und ein Theil des Strychnins. Man neutralisirt mit sehr verdünnter Salpetersäure und lässt die Salze auskrystallisiren, wobei ebenfalls wieder zuerst das salpetersaure Strychnin krystallisirt, während das salpetersaure Brucin in der Mutterlauge bleibt. Man löst das salpetersaure Brucin in Wasser und fällt das Brucin durch Ammoniak aus.

### Alkaloide der Harmalasaamen.

In den Samen von *Peganum Harmala*, der in Südrussland heimischen Steppenraute, sind zwei Alkaloide enthalten:



**Harmalin:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . Perlmutterglänzende, farblose Krystallschuppen, allmählich sich röthlich oder bräunlich färbend. Wenig löslich in Aether und Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich dann.

Bildet mit 1 Mol. Säure krystallisirbare Salze.

Behandelt man das Harmalin mit Cyanwasserstoffsäure, so geht es in eine neue Base:

Hydrocyanharmalin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ , über, welche mit Säuren ebenfalls krystallisirbare Salze liefert.

Bei der Behandlung des Harmalins mit Salpetersäure bildet sich eine Nitroverbindung: das Nitroharmalin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}$ . Durch andere Oxydationsmittel wird das Harmalin in einen rothen Farbstoff: das Harmalaroth, verwandelt.

Durch Kochen mit einer Mischung von Salzsäure, Weinsäure und etwas Salpetersäure wird das Harmalin in Harmin verwandelt.

**Harmin:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . Farblose, glänzende, rhombische Prismen, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol.

Das Harmin ist eine schwächere Base wie das Harmalin, bildet aber mit 1 Mol. Säure schwer lösliche, krystallinische Salze.

**Darstellung.** Man erhält Harmalin und Harmin aus den Harmalasaamen, indem man dieselben mit verdünnter Schwefelsäure, oder Essigsäure auszieht und die Lösung mit Kochsalz versetzt, wodurch die Basen als salzsaure Salze ausgeschieden werden. Dieselben werden in Wasser gelöst und nach der Entfärbung mit Thierkohle, durch wenig Ammoniak zuerst das Harmin und durch überschüssiges Ammoniak das Harmalin gefällt.

## Alkaloide der Ranunculaceen und Colchiceen.

Alkaloide  
der Ranun-  
culaceen  
und Col-  
chiceen.

Diese sind gewöhnlich sehr scharf und bewirken heftige Entzündungen der Schleimhäute. Sie finden sich in verschiedenen Theilen der hierher gehörigen Pflanzen, namentlich aber in den Wurzeln und Samen. Es gehören hierher:

Veratrin:  $C_{32}H_{52}N_2O_8$ Jervin:  $C_{30}H_{46}N_2O_3$ Delphinin:  $C_{27}H_{32}N_2O_2$ Colchicin:  $C_{17}H_{19}N O_5$ 

Der Name dieser Alkaloide deutet vielfach schon ihr Vorkommen an. Wir handeln nur das Veratrin ausführlicher ab:

Veratrin.

Veratrin:  $C_{32}H_{52}N_2O_8$ . Dieses Alkaloid kommt im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*) und in der weissen Nieswurzel (*Veratrum album*) vor.

Das Veratrin krystallisirt in farblosen, kleinen, an der Luft verwitternden Prismen, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmeckt scharf, ist sehr giftig und erregt in sehr geringer Menge als Staub und in Auflösung heftiges Niesen. In der Wärme schmilzt es leicht zu einer harzartigen Masse und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Schwefelsäure wird es gelb, roth und zuletzt violett. Seine Salze sind noch wenig gekannt.

Die Darstellung dieser Base ist ähnlich der der vorhergehenden.

Jervin.

Neben dem Veratrin findet sich in *Veratrum album* das Jervin:  $C_{30}H_{46}N_2O_3 + 2H_2O$ . Es krystallisirt in farblosen Prismen, die in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslich sind. Seine Salze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

## In ihrem Vorkommen bis jetzt noch vereinzelt stehende Alkaloide.

Atropin.

Atropin:  $C_{17}H_{23}NO_3$ . Das Atropin ist in allen Theilen von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* enthalten, welche beide Pflanzen, namentlich aber der Saft, sehr giftig sind und als Arzneimittel mehrfach angewandt werden.

Das Atropin krystallisirt in feinen weissen Prismen, schmeckt unangenehm bitter und scharf und ist in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erwärmen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Auflösung, auch seiner Salze, ist das Atropin leicht zersetzbar, unter Bildung von Ammoniak.

Mit Barytwasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, spaltet sich das Atropin in Tropasäure:  $C_9H_{10}O_3$ , und in eine neue Base: Tropin, nach folgender Formelgleichung:



Die Salze des Cocains, welches die Säuren vollständig neutralisirt, haben geringe Neigung zur Krystallisation.

**Darstellung.** Darstellung. Man erschöpft die Cocablätter mit Regenwasser, fällt den Auszug mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch schwefelsaures Natron, concentrirt die Flüssigkeit, versetzt sie mit kohlensaurem Natron und schüttelt mit Aether, welcher das Cocain aufnimmt und nach dem Verdunsten hinterlässt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

**Physostigmin.**

**Physostigmin.** Syn. Eserin:  $C_{15}H_{21}N_3O_2$ . Diese Base ist in den Calabarbohnen, den äusserst giftigen Samen von *Physostigma venenosum*, einer *Leguminose Calabars* (Ober-Guinea), enthalten.

Gelbe, amorphe, schon bei  $+ 45^\circ$  schmelzende Masse, leicht löslich in Alkohol und Aether, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Wasser, durch kochendes Wasser partiell zersetzt. Ist stark alkalisch, geschmacklos, aber äusserst giftig, lähmt die motorischen Nerven und bewirkt bedeutende Pupillencontraction. Es selbst, so wie auch seine Salze zersetzen sich in wässriger Lösung an der Luft unter Rothfärbung.

**Berberin.**

**Berberin:**  $C_{20}H_{17}NO_4$ . Dieses schwache Alkaloid ist in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, in der Columbowurzel (*Cocculus palmatus*), in *Coscinium fenestratum* und in vielen anderen zu den *Anonacaceen*, *Ranunculaceen* und *Menispermaceen* zählenden Pflanzen, namentlich ostindischer, chinesischer oder auch wohl südamerikanischer Heimath, enthalten.

Es krystallisirt mit 6 Mol. Krystallwasser in lebhaft gelben Nadeln, schmilzt bei  $120^\circ C$ . und wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Es löst sich in Wasser und bildet mit Säuren gelbgefärbte Salze, die leicht krystallisiren.

Durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Berberin unter Aufnahme von 2 At. H in eine stärkere, farblose, krystallisirbare Base über: das Hydroberberin:  $C_{20}H_{21}NO_3$ , welches in Wasser unlöslich, aber in Alkohol und Chloroform löslich ist. Es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze und wird durch Oxydationsmittel wieder in Berberin zurückverwandelt.

**Hydroberberin.**

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Berberin zwei stickstofffreie Säuren, von welchen die eine, in ihrem Aussehen der Gallussäure sehr ähnlich, die Formel  $C_8H_8O_4$  hat; sie ist wahrscheinlich der Protocatechusäure (vergl. S. 542) homolog.

**Darstellung.**

Aus der Berberiswurzel erhält man das Berberin durch Extraction mit Wasser; Aufnehmen des Rückstandes der wässrigen Lösung in Weingeist und Verdunsten zur Krystallisation.

**Piperin.**

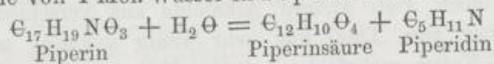
**Piperin:**  $C_{17}H_{19}NO_3$ . Das Piperin ist in den verschiedenen Pfefferarten, namentlich *Piper nigrum* et *P. longum*, enthalten.

Das Piperin krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, ist geruch- und geschmacklos (die bekannten Eigenschaften des Pfeffers sind also davon nicht abhängig), löst sich nicht in Wasser, aber leicht in

Alkohol und Aether. Es reagirt neutral und verbindet sich überhaupt nur schwierig mit Säuren.

Wird Piperin mit Natronkalk erhitzt, so entweicht eine flüchtige organische Base: das Piperidin,  $C_5H_{11}N$  und im Rückstand bleibt eine harzartige, stickstoffhaltige Säure.

Erhitzt man Piperin mit alkoholischer Kalilösung, so spaltet es sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Piperinsäure und Piperidin:



Die Piperinsäure:  $C_{12}H_{10}O_4$ , ist ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol und Aether. Sie ist einbasisch und liefert meist schwer lösliche Salze. Piperin-säure.

Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Protocatechusäure (vergl. S. 542), Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

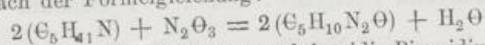
Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht sie unter Aufnahme von 2 At. H in Hydropiperinsäure:  $C_{12}H_{12}O_4$ , über, die farblose, bei  $63^\circ C$ . schmelzende Krystalle darstellt und mit 1 At. Metall Salze bildet. Hydropiperinsäure.

Das Piperidin:  $C_5H_{11}N$ , welches auch direct aus den Senfsamen durch Destillation des alkoholischen Auszuges derselben, mit Kalihydrat vortheilhaft dargestellt werden kann, ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, die bei  $106^\circ C$ . siedet. Piperidin.

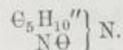
Mit Säuren bildet es meist leicht krystallisirbare, neutrale Salze.

Das Piperidin ist eine Imidbase; es enthält noch 1 At. durch Alkoholradicale vertretbaren Wasserstoffs, wie sein Verhalten zu Aethyljodür ergibt. Es bildet sich nämlich die flüchtige Base Aethylpiperidin:  $C_5H_{10}(C_2H_5)N$ , welche erst bei abermaliger Einwirkung von Jodäthyl in die nichtflüchtige Jodverbindung des Diäthylpiperidinammoniums:  $C_9H_{20}NJ$ , übergeführt wird.

Behandelt man Piperidin mit salpetriger Säure, so werden die Elemente des Stickoxyds aufgenommen, Wasser wird ausgeschieden und es entsteht ein unangenehm aromatisch riechendes Oel, welches in Wasser ziemlich löslich und von neutraler Reaction ist: Nitroxylpiperidin,  $C_5H_{10}N_2O$ . Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:



und man kann annehmen, dass das Nitroxylpiperidin Piperidin ist, in welchem der vertretbare typische Wasserstoff durch  $NO$  ersetzt ist, demnach:



Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Nitroxylpiperidin wieder in Piperidin über, indem Ammoniak und Wasser austreten. Auch durch Salzsäure erfolgt diese Zurückverwandlung. Der vertretbare Wasserstoff des Piperidins kann auch durch Säureradiale, z. B. durch Benzoyl, ersetzt werden (Benzoylpiperidin).

Man erhält das Piperidin durch Auskochen der Piperarten mit Alkohol, Eindampfen unter Zusatz von Kalk und abermaliges Auflösen in Weingeist.

**Sinapin:**  $C_{16}H_{23}NO_3$ . In den Samen von *Sinapis alba* als thiocyan-saures Sinapin enthalten. Ist im freien Zustande nicht bekannt, da es Sinapin.

sehr leicht zersetzbar ist. Seine Salze krystallisiren. Kocht man sie mit Kali- oder Barythydrat, so zersetzt sich das Sinapin in eine farblose, zerfliessliche sehr starke Base: Sinkalin,  $C_5H_{15}N\Theta_2$ , die wahrscheinlich identisch ist mit Neurin und Cholin (Trimethyl-Oxäthylammoniumhydroxyd vergl. S. 291) und in Sinapinsäure:  $C_{11}H_{12}\Theta_5$ , eine krystallisirbare zweibasische Säure.

Es sind noch viele andere Alkaloide aus verschiedenen Pflanzen dargestellt, aber zum Theil nur sehr wenig gekannt und namentlich ihre Alkaloid-Natur mehrfach noch zweifelhaft. Wir führen namentlich auf: Hyoscyamin aus *Hyoscyamus niger* und *albus*, Emetin aus der Wurzel von *Cephaläs Ipecacuanha*, Aconitin aus *Aconitum Napel-lus*, Delphinin aus den Samen von *Delphinium Staphisagria*, Corydalin aus den Wurzelknollen von *Carydalis tuberosa*.

### Pyridin- und Chinolinbasen.

#### Pyridinbasen.

Pyridin-  
basen.

Diese Basen finden sich im Steinkohlentheer und in dem, durch trockne Destillation thierischer stickstoffhaltiger Stoffe erhaltenen sogenannten Thieröle: *Oleum Dippelii animale*.

Sie sind mit den Basen der Anilinreihe in der Zusammensetzung vollkommen übereinstimmend, ihnen sonach isomer, wie aus nachstehender Parallele sich ergibt:

		Anilinreihe.
Pyridin	$C_5H_5N$	unbekannt
Picolin	$C_6H_7N$	Anilin
Lutidin	$C_7H_9N$	Toluidin
Collidin	$C_8H_{11}N$	Xylidin
Parvolin	$C_9H_{13}N$	Cumidin

Alle diese Basen sind Nitrilbasen, wie ihr Verhalten gegen Jodäthyl, mit dem sie die Jodüre von Ammoniumbasen geben, zeigt. Ihre Radicale sind aber grossentheils noch unbekannt.

Man erhält diese Basen aus dem rectificirten Steinkohlentheer und dem Thieröl, indem man mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Lösung bis zur Austreibung nicht basischer flüchtiger Stoffe kocht und hierauf mit Kalihydrat destillirt, wobei die gemengten Basen übergehen; man befreit sie durch Schütteln mit Kalihydrat von Wasser und trennt sie hierauf durch fractionirte Destillation. Zuerst destilliren Methylamin, Trimethylamin, Butylamin und Amylamin, hierauf folgen sich in nachstehender Ordnung die Basen:

Pyridin.

Pyridin:  $C_5H_5N$ . Farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche, und bei  $118,5^\circ C$ . siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche Salze.

Mit Bromäthylen vereinigt es sich zu einer krystallisirten Verbindung:  
 $C_2H_4 \cdot \left[ \begin{array}{c} (C_5H_5''')N \\ (C_5H_5''')N \end{array} \right] Br_2$ , Aethylendipyridyldiammoniumjodür, es kommt  
 demnach dem Pyridin die rationelle Formel  $C_5H_5''' \} N$  zu.

**Picolin:**  $C_6H_7N$ . Diese mit Anilin isomere Base kommt zugleich Picolin.  
 mit diesem und Leucolin im Steinkohlentheer und Knochenöl vor. Es ist  
 eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch  
 und brennend bitterem Geschmack, die bei  $135^\circ C$ . siedet, aber schon bei  
 gewöhnlicher Temperatur allmählich verdunstet. Es löst sich in allen  
 Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt alkalisch und  
 bildet mit Säuren schwierig krystallisirbare, in Wasser und Weingeist  
 leicht lösliche Salze. Chlorkalk färbt es nicht violett wie Anilin.

**Lutidin:**  $C_7H_9N$ . Bei  $154^\circ C$ . siedendes, leichtes, in Wasser wenig Lutidin.  
 lösliches Oel, aromatisch riechend, mit Säuren leicht lösliche Salze  
 bildend.

**Collidin:**  $C_8H_{11}N$ . Farbloses, bei  $179^\circ C$ . siedendes, in Wasser Collidin.  
 unlösliches Oel, von alkalischer Reaction, leicht löslich in Alkohol und  
 Aether, mit Säuren zerfließliche Salze bildend.

**Parvolin:**  $C_9H_{13}N$ . Ist, noch nicht genau studirt, in den bei höhe- Parvolin.  
 rer Temperatur übergelenden Antheilen der obengenannten Oele enthalten.

### Chinolinbasen.

Bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und verschied- Chinolin-  
basen.  
 ener anderer nichtflüchtiger Basen mit Kalihydrat erhält man als De-  
 stillat eine ölige Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Man hat sie  
 früher für eine bestimmte Base gehalten und Chinolin genannt, es hat  
 sich aber später gezeigt, dass es ein Gemenge mehrerer Basen ist, worun-  
 ter Picolin, Lutidin und Collidin, die bei der fractionirten Destillation  
 zuerst übergehen; über  $200^\circ C$ . aber destilliren andere flüchtige Basen  
 über, nämlich:

**Chinolin (Leucolin):**  $C_9H_7N$ . Bei  $238^\circ C$ . siedende, in Wasser Leucolin.  
 unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von 1,085 specif.  
 Gewicht, mit Säuren meist leicht krystallisirende Salze bildend. Bei  
 $260^\circ C$ . destillirt

**Lepidin:**  $C_{10}H_9N$ , und bei  $268^\circ C$ . Lepidin und  
Cryptidin.

**Cryptidin:**  $C_{11}H_{11}N$ . Beides ölige Flüssigkeiten von basischen Ei-  
 genschaften.

Erwärmt man Chinolin mit Amyljodür, so erhält man Amyl-  
 Chinolinjodür:  $C_5H_{11}, C_9H_7NJ$ , welches beim Erwärmen mit Kali einen  
 schönen blauen Farbstoff:  $C_{28}H_{35}N_2J$  liefert. Derselbe krystallisirt in  
 prachtvoll grünen Blättchen mit metallischem Reflex, die bei  $100^\circ$  schmelzen,

Cyanin.

in Wasser und Aether unlöslich, in warmem Alkohol aber leicht löslich sind. Lepidin liefert einen ausserordentlich ähnlichen Farbstoff,  $C_{30}H_{39}N_2J$ . Beide werden unter dem Namen Cyanin in den Handel gebracht und können als sehr empfindliche Reagentien auf Säuren und Basen benutzt werden. Die intensiv dunkelblaue weingeistige Lösung derselben wird durch alle, auch die schwächsten Säuren entfärbt und die farblose, nur eine Spur von Säure enthaltende Lösung durch alle Basen wieder blau gefärbt.

## Achte Gruppe.

## Amidartige stickstoffhaltige Verbindungen.

Unter dieser Bezeichnung fassen wir eine Gruppe stickstoffhaltiger, meist krystallisirbarer organischer Verbindungen zusammen, die zum grossen Theile 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 meistentheils, ebensowohl mit Säuren wie mit Basen, 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 und Amidosäuren unbekannter Radicale.

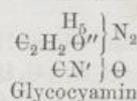
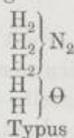
Wir zählen hierher folgende Verbindungen:

Glyco-  
cyamin.

**Glycoeyamin:**  $C_3H_7N_3O_2$ . Kleine weisse Krystalle, löslich in Wasser, namentlich in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Das Glycoeyamin verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu krystallisirbaren Salzen, besitzt demnach basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz.

Man erhält das Glycoeyamin durch Einwirkung von Cyanamid auf Glycin, welche sich beide direct mit einander zu Glycoeyamin vereinigen.

Nach dieser Bildungsweise könnte man das Glycoeyamin als ein Amid betrachten, welches die Radicale Cyan und Glycolyl enthält und seine Zusammensetzung durch nachstehende typische Formel ausdrücken:



Gl  
stalle v  
und bil  
in gelbe  
Man  
auf 160°  
din ver  
Silberox  
Die

Kr  
durchsi  
matt w  
leicht i  
in Alko  
wässer  
etwas l  
höheren  
ken Sä

W  
und H

M  
von Qu  
thylur

2 (C  
A  
felsäure  
Da  
stallinis

V  
streifte  
serdem  
gefunde

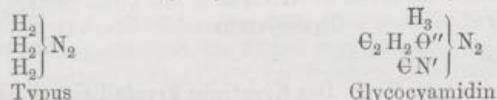
Da  
lichst v  
kocht, c  
und die

**Glycoeyamidin:**  $C_3H_5N_3O$ . Noch wenig studirte, leicht lösliche Krystalle von alkalischer Reaction. Das Glycoeyamidin ist eine starke Base und bildet mit Salzsäure salzsaures Glycoeyamidin, mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Glycoeyamidin.

Man erhält das Glycoeyamidin durch Erhitzen von salzsaurem Glycoeyamin auf  $160^\circ C.$ , wobei es 1 Mol. Wasser verliert und sich in salzsaures Glycoeyamidin verwandelt. Aus dem salzsauren Salze erhält man durch Behandlung mit Silberoxyd die freie Base.

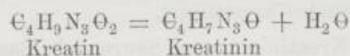
Die rationelle Formel des Glycoeyamidins könnte daher geschrieben werden:



**Kreatin.**  $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$ . Wasserhelle, glänzende, vollkommen durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, die bei  $100^\circ C.$  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:

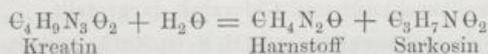
Kreatin

wird durch starke Säuren in Kreatinin und Wasser,

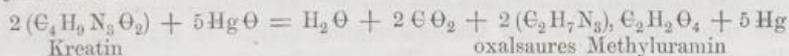


Wird es mit Barytwasser gekocht, so zerlegt es sich in Sarkosin und Harnstoff:

durch starke Basen in Sarkosin und Harnstoff zerlegt.



Mit Quecksilberoxyd gekocht, bildet das Kreatin unter Abscheidung von Quecksilber und Entwicklung von Kohlensäure oxalsaures Methyluramin:



Auch bei der Behandlung von Kreatin mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erhält man Methyluramin und Oxalsäure.

Das Kreatin bildet mit Säuren leicht lösliche, sauer reagirende krystallinische Verbindungen.

**Vorkommen.** Das Kreatin ist ein wesentlicher Bestandtheil der gestreiften und glatten Muskelfaser aller höheren Thierclassen, es ist ausserdem im Harn, im Gehirn, im Blute und in der Amniosflüssigkeit aufgefunden.

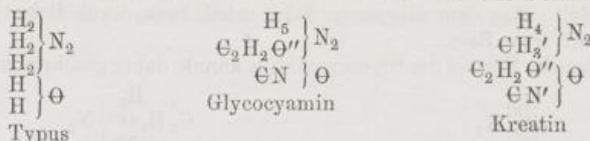
Vorkommen.

**Darstellung.** Fein zerhacktes Fleisch wird mit kaltem Wasser möglichst vollständig erschöpft, der Auszug zur Abscheidung des Albumins aufgekocht, das Filtrat mit Barytwasser versetzt, um die Phosphorsäure abzuscheiden und die von dem Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, zur Syrupsconsistenz

Darstellung.

verdunstet, zur Krystallisation hingestellt. Auch aus Kreatinin (s. d.) kann man Kreatin erhalten.

Das Kreatin erscheint seiner Zusammensetzung zu Folge dem Glycoeyamin homolog, sein Zerfallen in Methylglycin (Sarkosin) und in Harnstoff, so wie überhaupt seine Umsetzungen machen es wahrscheinlich, dass es die Elemente des Sarkosins und des Harnstoffs *minus* Wasser enthält, oder dass es Methylglycoeyamin ist. Dieses drückt die nachstehende rationelle Formel aus:



Kreatinin.

**Kreatinin:**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ . Das Kreatinin krystallisirt in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, ist löslich in Wasser und löst sich auch in siedendem Alkohol, woraus es aber beim Erkalten der concentrirten Lösungen wieder herausfällt. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und schmeckt im concentrirten Zustande wie verdünntes Ammoniak. Das Kreatinin treibt das Ammoniak aus seinen Salzen und verhält sich überhaupt wie eine starke Salzbase.

Verbindet sich mit Säuren

Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren, meist löslichen Salzen und bildet mit Platinchlorid

Kreatinin-Platinchlorid:  $2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}) 2\text{HClPtCl}_4$  welches in morgenrothen, durchsichtigen Säulen krystallisirt.

und mit Salzen.

Verhält sich das Kreatinin gegen Säuren als Base, so nähert es sich den Amidosäuren und den Amidon durch seine Fähigkeit, sich mit Salzen zu verbinden; so sind namentlich Verbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Quecksilberchlorid und Chlorzink dargestellt.

Kreatinin-Chlorzink.

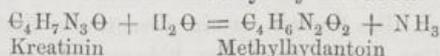
Das Kreatinin-Chlorzink:  $2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}), \text{ZnCl}_2$ , erhält man in Gestalt eines körnig krystallinischen Niederschlages, durch Fällung einer Kreatininlösung mit einer concentrirten Chlorzinklösung. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und in Weingeist unlöslich.

Das Kreatinin geht unter Wasseraufnahme unter verschiedenen Umständen in Kreatin über.

Wird das Kreatinin-Chlorzink durch Schwefelammonium zerlegt, wobei sich Schwefelzink und Chlorammonium bilden, so wird ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme von Wasser in Kreatin verwandelt.

Auch in wässriger Lösung geht das Kreatinin bei längerem Stehen, namentlich auch bei Gegenwart von Kalk, in Kreatin über.

Beim längeren Kochen mit Baryhydrat spaltet es sich unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Methylhydantoin:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ :



Methylhydantoin.

Methylhydantoin:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ , stellt farblose, bei  $145^\circ$  schmelzende, in höherer Temperatur sublimirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle dar.

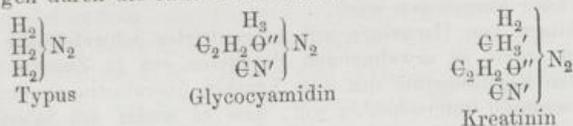
Bei der Behandlung mit Aethyljodür liefert das Kreatinin Aethyl-Kreatinin:  $\text{C}_4\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_3\text{O}$ , durch eine abermalige Behandlung von Kreatinin mit Jodäthyl findet eine weitere Substitution nicht mehr statt.

**Vorkommen.** Das Kreatinin ist ein Bestandtheil der Muskeln, des Blutes und Harns des Menschen, des Hundes, Pferdes und der Kälber. Wahrscheinlich ist es auch im Fruchtwasser enthalten. Es entsteht ferner bei der Behandlung des Kreatins mit Säuren.

**Darstellung.** Die einfachste Methode, Kreatinin darzustellen, besteht darin, Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade abzdampfen. Das schwefelsaure Kreatinin, welches im Rückstande bleibt, wird durch kohlen-sauren Baryt zerlegt. — Aus dem Harn gewinnt man es, indem man denselben mit Kalkmilch fällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet und den syrupartigen Rückstand mit Chlorzink fällt. Das gefällte Kreatinin-Chlorzink wird mit Bleioxyd gekocht und das Filtrat eingedampft, wobei ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin zurückbleibt, aus welchem man das Kreatinin durch kochenden Alkohol auszieht.

Kreatin und Kreatinin sind Producte des Stoffwechsels, namentlich des Muskelgewebes, ohne dass es bisher gelungen wäre, ihre Bildung zu deuten. Der Uebergang des Kreatins in Harnstoff ist übrigens ein Beweis, dass es bereits eines der Endproducte der Stoffmetamorphose ist.

Nach seiner einfachen Beziehung zum Kreatin muss das Kreatinin dieselben Radicale enthalten wie ersteres. Wir erhalten einen Ausdruck für seine Beziehungen durch die rationelle Formel:



**Xanthin.** Syn. Xanthicoxyd, Harnige Säure.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ . Dieser Körper stellt getrocknet ein gelblich-weisses Pulver dar, welches durch Reiben wachsglänzend wird. Ueber  $150^\circ\text{C}$ . erhitzt, wird es zersetzt. Unter dem Mikroskop zeigt es keine Spur von Krystallisation. Das Xanthin ist in kochendem Wasser, wengleich schwierig, löslich (1 Thl. bedarf 723 Thle. kochendes Wasser zur Lösung) und auch in kaltem Wasser nicht unlöslich (1 Thl. bedarf 1950 Thle. kaltes Wasser zur Lösung). Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen dasselbe in Gestalt einer sich abblätternen Haut. Leichter löst sich das Xanthin in Alkalien, seine Lösung in Ammoniak hinterlässt es nach dem Verdunsten in blättrigen Massen. Auch in Säuren löst es sich leicht.

Es sind Verbindungen des Xanthins mit Schwefelsäure, mit Salzsäure, mit Salpetersäure und von Basen namentlich mit Silberoxyd dargestellt, doch sind dieselben sehr wenig beständig und werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt.

Dampft man die Lösung des Xanthins in Salpetersäure kochend ein, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit Kali gelbroth färbt, welche Farbe beim Erhitzen in Violetbroth übergeht.

Die Lösung des Xanthins in Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst, beim Erkalten aber wieder herausfällt. Auch die ammoniakalische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt: Xanthinsilberoxyd,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_3$ .

Xanthin-silberoxyd.

In Berührung mit Fermenten und Wasser geht das Xanthin in Harnsäure über.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Xanthin ist zuerst in gewissen Harnsteinen nachgewiesen worden. Seither wurde es aber auch im Harn aufgefunden, sowie als Bestandtheil mehrerer thierischer Gewebe und Organe, namentlich des Fleisches der Säugethiere und der Fische, endlich der Bauchspeicheldrüse erkannt. Es kann übrigens auch künstlich aus Guanin und Sarkin erhalten werden.

Zu den letztgenannten Stoffen steht es überhaupt in sehr naher Beziehung.

Darstellung.

Darstellung. Aus den Harnsteinen, in denen es vorkommt, erhält man das Xanthin, indem man dieselben mit Kalilauge behandelt und aus der kalischen Lösung das Xanthin durch einen Strom von Kohlensäure niederschlägt. Aus Guanin erhält man es, indem man selbes in Salpetersäure auflöst, so lange mit salpetrigsaurem Kali versetzt, bis sich reichliche Entwicklung rother Dämpfe zeigt, dann mit Wasser verdünnt, das Herausfallende in kochendem Ammoniak löst und so lange mit Eisenvitriollösung vermischt, bis schwarzes Eisenoxyduloxyd sich abscheidet. Die filtrirte ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten Xanthin und schwefelsaures Ammoniak, welches letzteres mit kaltem Wasser ausgezogen wird.

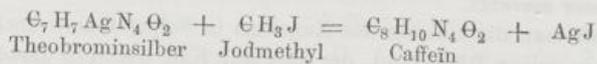
Beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, neben anderen unten zu erwähnenden Producten, ein in Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften mit dem Xanthin übereinstimmender Körper, der sich aber dadurch unterscheiden soll, dass er weder mit Salzsäure noch mit Salpetersäure krystallisirbare Verbindungen liefert. Man hat ihn Pseudo-xanthin genannt.

Pseudo-xanthin.

Theobromin

Theobromin:  $C_7H_8N_4O_2$ . Dieses Amid ist in den Cacaobohnen, den Samen des Cacao- oder Chocolatebaums: *Theobroma Cacao*, enthalten. Wie obige Formel zeigt, erscheint es dem Caffein homolog und zeigt auch grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften.

Das Theobromin ist ein weisses krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist eine schwache Salzbase und liefert krystallisirbare, aber leicht zersetzbare Salze. Auch mit einigen Salzen, wie mit salpetersaurem Silber verbindet es sich. Behandelt man Theobrominsilber:  $C_7H_7AgN_4O_2$ , welches man durch Fällung einer ammoniakalischen Auflösung des Theobromins mit salpetersaurem Silber erhält, mit Methyljodür bei  $100^{\circ}C.$ , so geht es unter Bildung von Jodsilber in Caffein über:



Seine Zersetzungsproducte sind denen des Caffeins ähnlich. Mit Kali erhitzt liefert es Methylamin.

Die Darstellung des Theobromins ist der des Caffeins entsprechend.

Chocolate.

Die Cacaobohnen werden, wie bekannt, zur Bereitung der Chocolate angewendet, die durch Rösten, Entschälen und Zerreiben der Bohnen in einem

erwärmt  
Gewürze  
geworde  
erstarrt.  
eines m  
gumin u

Ca

Di

man ha

in den

ten von

zu 6 P

Da

glänzer

unzerse

schwer

ten sin

bare Sa

gen Sal

ber, ve

Di

gestion

venauf

Kaffees

wechs

nach, a

Da

Guara

Da

wässrig

durch S

Auch d

lässt es

oben er

W

hitzen

amin.

nahme

lensäur

Be

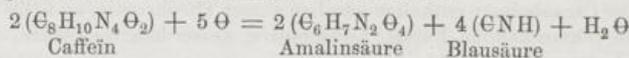
in Am

$C_3H_7N$

man da



mitteln, so wird es unter Bildung von Methylamin und Cyanwasserstoffsäure, welche Letztere durch das Chlor sogleich eine weitere Veränderung erleidet, in Amalinsäure verwandelt:



Amalinsäure.

Amalinsäure:  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4$ . Farblose, in Wasser schwer, in Alkohol unlösliche Krystalle, die durch Alkalien veilchenblau, durch Ammoniak bei Gegenwart von Luft violett gefärbt werden.

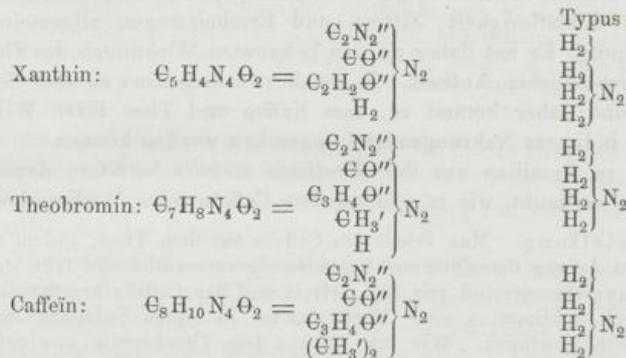
Die Verbindung mit Ammoniak löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf und giebt beim Verdunsten zinnberrothe Prismen. Auf der Haut erzeugt die Amalinsäure rothe Flecke. Durch längere Einwirkung von Chlor geht sie in

Cholestrophan.

Cholestrophan:  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ , über, einen dem Cholesterin ähnlichen, in breiten silberglänzenden Blättern krystallisirenden sublimirbaren Körper, der als Dimethylparabansäure betrachtet werden kann.

Es ist auch physiologisch nicht uninteressant, dass die Zersetzungsproducte des Caffeins, mit denen der Harnsäure eine so grosse Analogie zeigen.

Die gegenseitigen Beziehungen zwischen Xanthin, Theobromin und Caffein erläutern nachstehende Formeln:



Diese drei Amide wären demnach homolog und enthielten die Radicale Dicyan, Carbonyl und Glycolyl oder Lactyl, Theobromin und Caffein aber ausserdem noch Methyl.

#### Praktische Bemerkungen über Thee und Kaffee.

Thee.

Thee. Mit diesem Namen bezeichnet man im Allgemeinen einen heissen Aufguss verschiedener, zum Theil heilkräftiger Pflanzen (Fliederthee, Chamillenthee u. s. w.), im engeren Sinne aber versteht man darunter jenes den Culturvölkern unentbehrlich gewordene Genussmittel, welches einen heissen Aufguss der Blätter von *Thea viridis* und *Thea Chinensis* darstellt, zwei Arten desselben staudenartigen Gewächses, des namentlich in China cultivirten Theestrauchs. Im Handel unterscheidet man zwei Arten des Thees: grünen und schwarzen.

Die Bestandtheile der Theeblätter sind: ein eigenthümliches ätherisches Oel (das Arom bedingend), Caffein, ein käsestoffähnliches Albuminat, Gerbsäure (in bedeutender Menge) und die allgemeinen Pflanzenbestandtheile. Von die-

sen Bestandtheilen gehen in den heissen Aufguss: den Thee, vorzugsweise ätherisches Oel, Gerbsäure und Caffein über, von ihnen sind auch die Wirkungen dieses Getränkes abhängig. Ein ähnliches Getränk wie der chinesische Thee ist der Paraguay-Thee, aus den Blättern einer Stechpalme, *Plex Paraguayensis*, gewonnen und in einem Theile Südamerikas, Chile, Peru, la Plata etc. sehr allgemein gebraucht. Man genießt ihn wie den chinesischen Thee. Unter dem Namen Ziegelthee benutzen endlich gewisse nomadische Völkerschaften des mittleren Asiens den Thee in Substanz, mit Blutwasser des Ochsen oder Schafes zu Kuchen geformt als Nahrungsmittel. In diesem Ziegelthee ist das eigentlich Nährende der käsestoffähnliche Bestandtheil des Thees, der durch Auskochen mit Salzwasser, Asche und Wasser und dergl. von den Nomaden instinctmässig in Lösung gebracht wird.

Paraguay-Thee.

Kaffee. Die Samen von *Coffea arabica*: die Kaffeebohnen, liefern das Material für die Bereitung des Kaffees. Die Bestandtheile der Kaffeebohnen sind ausser den allgemeinen Pflanzenstoffen, Caffein, Kaffeegerbsäure, Fett, Legumin und Zucker. Durch die Operation des Röstens werden aromatische brenzliche Producte erzeugt, die noch nicht näher studirt sind, aber zu den Eigenschaften und Wirkungen des Kaffees wesentlich beitragen.

Kaffee.

Die Wirkungen des Kaffees auf den thierischen Organismus sind denen des Thees analog. Es ist bemerkenswerth, dass in beiden das Caffein von einer Gerbsäure und von einem eiweissartigen Körper begleitet wird und dass auch im Paraguay-Thee das Caffein die Hauptrolle spielt, so dass also der Volksinstinct in allen Theilen der Welt nach Genussmitteln griff, die bei aller sonstigen Verschiedenheit dieselben wirksamen Bestandtheile enthalten. Was für eine Bedeutung das Caffein für den Organismus hat, ausser derjenigen, den Stoffwechsel zu verlangsamen und dadurch indirect zum Nahrungsmittel zu werden, ist vorläufig noch unaufgeklärt.

Guanin:  $C_5H_5N_5O$ . Das Guanin stellt eine weisse bis gelblich-weisse amorphe Masse dar, die zusammenhängende Stücke bildet. Es lässt sich leicht pulvern, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich, löst sich aber leicht in Säuren und Alkalien auf. Es kann über  $200^{\circ}C$ . erhitzt werden, ohne sich zu verändern, stärker erhitzt aber zersetzt es sich.

Guanin.

Wird Guanin mit Salpetersäure gelinde erwärmt, so löst es sich auf, ohne dass Gasentwicklung stattfindet. Nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibt ein citronengelber Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. Er enthält Xanthin und eine gelbe Nitroverbindung.

Durch salpetrige Säure wird das Guanin rasch in Xanthin verwandelt.

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali wird es in Harnstoff, Oxalsäure und eine andere: Oxyguanin genannte, aber nicht hinreichend studirte Verbindung übergeführt.

Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, liefert es Parabansäure (die unter gleichen Verhältnissen auch aus Harnsäure entsteht) Guanidin und Kohlensäure.

Das Guanin verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Die Verbindungen des Guanins mit Säuren erhält man leicht durch

Auflösen des Guanins in den betreffenden Säuren in schönen Krystallisationen. Das salzsaure Guanin giebt mit Platinchlorid eine Doppelverbindung von Guanin-Platinchlorid:  $2(C_5H_5N_5O)2HClPtCl_4 + 4H_2O$ , die in pomeranzengelben Krystallen anschießt.

Auch mit Jod- und Bromwasserstoffsäure sind Verbindungen des Guanins dargestellt.

Das Guanin verbindet sich ferner mit Quecksilberchlorid, Chlorcadmium, Chlorzink und salpetersaurem Quecksilberchlorid; auch eine Silberoxydverbindung ist dargestellt.

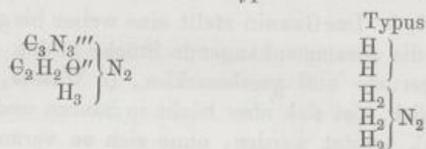
Vorkommen.

Vorkommen. Das Guanin ist ein Bestandtheil des sogenannten Guanos, einer als Düngmittel in den Handel gebrachten Substanz, welche aus den Excrementen gewisser, an der Küste von Peru und Afrika auf mehreren Inseln hausender Vögel besteht. Es ist aber auch als Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente nachgewiesen und findet sich auch in der Leber und Pankreasdrüse.

Darstellung.

Darstellung. Am besten erhält man das Guanin aus dem Guano, indem man denselben mit Kalkmilch kocht, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, das nach längerem Stehen sich ausscheidende, mit wenig Harnsäure gemengte Guanin sammelt und mit Salzsäure kocht. Die Harnsäure bleibt dabei grösstentheils ungelöst, aus dem Filtrat scheidet sich salzsaures Guanin aus, welches man in wenig Wasser löst und mit Ammoniak neutralisirt, wobei das Guanin in farblosen, oder schwach gelblichen Flocken herausfällt.

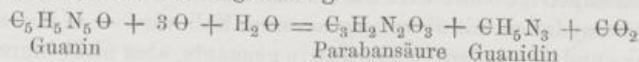
Im Guanin kann man dreimal Cyan (oder einmal Tricyan) und Glycolyl annehmen und demnach seine typische Formel schreiben:



Guanidin.

Guanidin:  $C_4H_5N_3$ . Farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle von alkalischem Geschmack. Verbindet sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen und zieht aus der Luft Kohlensäure an, indem es sich damit zu einem krystallisirbaren, alkalisch reagirenden Salze verbindet.

Bildung. Das Guanidin entsteht aus dem Guanin neben Parabansäure nach folgender Formelgleichung:



Man kann es betrachten als ein Diamid des Cyans, als



Methyluramin.

Methyluramin. Syn. Methylguanidin:  $C_6H_7N_3$ . Diese Verbindung ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins durch Quecksilberoxyd und durch Braunstein und Schwefelsäure (vergl. 667), wobei sich oxalsaures Methyluramin bildet. Durch Kochen wird die Oxalsäure abgeschieden.

Das Methyluramin wird als eine ätzend ammoniakalisch schmeckende, zerfliessliche, schwer krystallisirbare Masse erhalten. Es ist flüchtig, fällt viele Oxyde aus ihren Auflösungen, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösen sich aber die Niederschläge meist wieder auf, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus und bildet mit Säuren wohlcharakterisirte, krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kali liefert es neben Ammoniak Methylamin.

Aus seinem ganzen Verhalten geht hervor, dass das Methyluramin als Methylguanidin  $\left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{C} \text{H}_3 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2$  betrachtet werden kann.

**Sarkin.** Syn. Hypoxanthin.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$ . Farblose, mikroskopische Krystallnadeln, sich aus heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in Gestalt weisser Flocken absetzend; bei raschem Abdampfen der Lösungen bleibt es in der Form sich abblätternder Schuppen zurück.

In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich, in Alkohol nur sehr wenig löslich. Das Sarkin löst sich auch in Säuren: verdünnter Salzsäure und in Salpetersäure, oder Schwefelsäure ohne Zersetzung und ebenso in Alkalien. Die Lösungen in Alkalien lassen das Sarkin beim Einleiten von Kohlensäure, oder bei Zusatz von Essigsäure fallen.

Das Sarkin lässt sich bis auf  $150^\circ\text{C}$ . ohne Veränderung erhitzen, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure und Cyansäure.

Gegen rauchende Salpetersäure verhält sich das Sarkin ähnlich wie Guanin.

Das Sarkin vereinigt sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen und giebt auch mit Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung. Aehnlich den Amidosäuren vereinigt es sich aber auch mit Basen und mit Salzen.

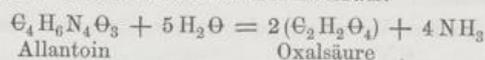
Das salpetersaure Silberoxyd-Sarkin:  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$ , stellt farblose, aus feinen Nadeln bestehende Krystallschuppen dar, die in Wasser und in kalter Salpetersäure beinahe unlöslich sind. Durch Kochen dieser Verbindung mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird sie in Sarkin-Silberoxyd  $\text{C}_5\text{H}_3\text{AgN}_4\text{O}$  verwandelt.

**Vorkommen.** Das Sarkin ist bisher im Fleische des Pferdes, Ochsen und Hasen aufgefunden. Es findet sich auch in der Milz, dem Herzmuskel und wahrscheinlich den Nieren, der Thymus und Thyreoidea.

**Darstellung.** Man gewinnt das Sarkosin aus der, nach dem Auskrystallisiren des Kreatins, aus der Fleischflüssigkeit bleibenden Mutterlauge, indem man dieselbe mit essigsaurem Kupferoxyd zum Kochen erhitzt, den ausgewaschenen Niederschlag, in Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und die dabei sich abscheidenden Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Sarkin durch Behandlung mit einer ammoniakalischen Silberlösung in Sarkosin-Silberoxyd verwandelt, endlich dieses letztere durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

**Allantoin:**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ . Das Allantoin bildet wasserhelle, glasglän-

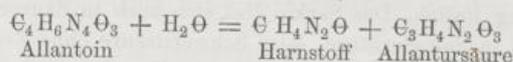
zende, farblose, prismatische Krystalle. Es ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, ziemlich schwierig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, löslich in heissem Alkohol, unlöslich aber in Aether. Auch von kohlen sauren und ätzenden Alkalien wird das Allantoin ohne Zersetzung aufgelöst. Beim Erhitzen zersetzt es sich und verbrennt ohne Rückstand. Wird Allantoin mit Alkalien gekocht, so verwandelt es sich in Oxalsäure und Ammoniak:



Durch Bleisuperoxyd, oder Salpetersäure geht es in Harnstoff und eine noch wenig gekannte Säure über.

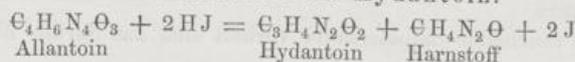
Lässt man eine Lösung von Allantoin in concentrirter Kalilauge längere Zeit stehen, so entsteht eine eigenthümliche Säure, Hydantoin säure:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ .

Erwärmt man es gelinde mit Salzsäure oder Salpetersäure, so spaltet es sich in Allantursäure und Harnstoff:



Beide Zersetzungsproducte sind auch Zersetzungsproducte der Harnsäure.

Erhitzt man Allantoin mit Jodwasserstoffsäure, so wird Jod frei und das Allantoin zerfällt in Harnstoff und Hydantoin:



Das Hydantoin bildet in Wasser lösliche farblose Krystalle. Es kann als ein Reductionsproduct der Allantursäure angesehen werden.

Behandelt man eine warme Allantoinlösung mit Natriumamalgam, so erhält man

Glycoluril:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ , kleine, octaëdrische, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle.

Wird Allantoin mit Barytwasser gekocht, so liefert es

Hydantoin säure (Glycolursäure):  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ , eine einbasische Säure, welche grosse, rhombische in heissem Wasser leicht lösliche Prismen darstellt.

Eine Lösung von Allantoin mit Hefe versetzt und bei 30°C. stehen gelassen, zersetzt sich unter Bildung von Harnstoff, oxalsaurem und kohlen saurem Ammoniak und einer noch nicht näher studirten Säure.

Das Allantoin geht mit mehreren Metalloxyden krystallisirbare Verbindungen ein, so mit Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Zinkoxyd.

Die Silberoxydverbindung:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{AgN}_4\text{O}_3$ , fällt aus einer gesättigten Allantoinlösung auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in weissen Flocken heraus. Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Allantoin wie der Harnstoff in mehreren Verhältnissen.

Vorkommen. Das Allantoin ist zunächst, daher sein Name, ein Bestandtheil der Allantoisflüssigkeit der Kühe, findet sich aber auch im Kälberharn, es ist gleichfalls im Hundeharn einige Male beobachtet.

Bildung und Darstellung. Das Allantoin wird bei der Oxydation der Harnsäure durch verschiedene oxydirende Agentien, durch Bleisuperoxyd, Ferrideyankalium in alkalischer Lösung und durch activen Sauerstoff gebildet. Am leichtesten gewinnt man es aus dem Harne noch säugender Kälber, indem man selben bis zur Syrupsconsistenz verdunstet und die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle von Allantoin durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle u. s. w. reinigt.

Tyrosin:  $C_9H_{11}NO_3$ . Das Tyrosin stellt eine zusammenhängende, schneeweiße, seidenglänzende Masse dar, die aus feinen langen, übereinander gelagerten Nadeln besteht. Es ist geschmack- und geruchlos, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kochendem Wasser, unlöslich aber in Alkohol und Aether. In Säuren und Alkalien löst es sich leicht. Aus seiner Lösung in Ammoniak scheidet es sich beim Verdunsten in grösseren Krystallen ab. Säuren schlagen es aus der alkalischen Lösung wieder nieder. Beim Erhitzen wird es zersetzt und liefert dabei Phenol. Schmilzt man es mit Kalihydrat, so erhält man Paraoxybenzoësäure, Essigsäure und Ammoniak.

Bei sehr vorsichtigem Erhitzen auf  $270^{\circ}$  liefert das Tyrosin eine wenig studirte Base: Aethyloxyphenylamin:  $C_8H_{11}NO$ .

Das Tyrosin verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Die Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar, die mit Basen zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph; letztere reagiren stark alkalisch, erstere sauer.

Das Tyrosin liefert mehrere Substitutionsproducte.

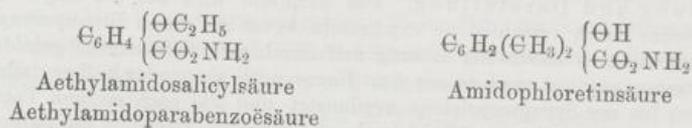
Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert es zunächst salpetersaures Nitrotyrosin:  $C_9H_{10}(NO_2)NO_3, HNO_3$ , welches mit Ammoniak versetzt, Nitrotyrosin fallen lässt. Unter anderen Bedingungen, wenn man Tyrosin oder Nitrotyrosin mit Salpetersäure eindampft, erhält man Dinitrotyrosin:  $C_9H_9(NO_2)_2NO_3$ . Beide Nitroverbindungen sind krystallisirbar, von gelber Farbe und liefern denen des Tyrosins analoge Verbindungen mit Säuren und Basen.

Bromdampf wird von Tyrosin bei gewöhnlicher Temperatur reichlich absorbirt, es entwickelt sich Bromwasserstoff und das Tyrosin geht in Dibromtyrosin:  $C_9H_9Br_2NO_3 + 2H_2O$ , ein schön krystallisirtes Substitutionsproduct über, welches sich ebenfalls mit Säuren und Basen verbindet.

Durch längere Einwirkung von Chlor oder Brom bei höherer Temperatur verwandelt sich das Tyrosin in Chlor- oder Bromanil. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mehrere Sulfonsäuren, welche alle die Eigenschaft besitzen, durch Eisenchlorid violett gefärbt zu werden (empfindliche Reaction auf Tyrosin).

Aus dem Verhalten des Tyrosins folgt, dass es eine Amidosäure ist und ebenso geht daraus eine nahe Beziehung zu den aromatischen Säuren der sogenannten Salicylreihe hervor, allein über seine Constitution sind

die Ansichten getheilt. Man hat es als Aethylamidosalicylsäure, als Aethylamidoparaoxybenzoësäure, endlich als Amidophloretinsäure aufgefasst und es entsprechen dieser Auffassung nachstehende Formeln:



Vorkommen.

Vorkommen. Das Tyrosin ist im Thierorganismus in verschiedenen Geweben nachgewiesen, so in der Leber, der Bauchspeicheldrüse und zuweilen auch in der Milz; auch im Harn wurde es aufgefunden. In diesem seinem Vorkommen ist das Tyrosin immer von Leucin begleitet. Ausserdem ist es, wie es scheint, in der Cochenille fertig gebildet enthalten.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Das Tyrosin bildet sich neben Leucin bei der Behandlung der Albuminate und ihrer Derivate, Horngewebe, Wolle etc. mit kaustischen Alkalien, oder mit Schwefelsäure und bei der Fäulniss dieser Verbindungen.

Am reichlichsten erhält man es aus Horn, oder Horngewebe, indem man diese Stoffe mehrere Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure kocht, mit Kalkmilch übersättigt, mit Schwefelsäure neutralisirt, das nach der Concentration sich ausscheidende Tyrosin in Natronlauge löst, durch kohlen-saures Natron den gelösten Kalk ausfällt, dann abermals genau mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Essigsäure übersättigt. Das ausgeschiedene Tyrosin wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Cystin.

Cystin:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N S O}_2$ . Dieser schwefelhaltige Körper bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln und Blätter, die geruchlos und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben sind, sich weder in Wasser noch in Alkohol lösen, wohl aber in Mineralsäuren und Oxalsäure. Von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wird das Cystin leicht aufgelöst, nicht aber von kohlen-saurem Ammoniak. Aus seinen sauren Lösungen wird es am besten durch kohlen-saures Ammoniak, aus seinen alkalischen durch Essigsäure gefällt. Beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt mit blaugrüner Flamme. Durch Kochen mit kaustischem Kali wird es zersetzt; wird es mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali gekocht, so scheidet sich alsbald Schwefelblei aus.

Mit den Säuren bildet das Cystin salzartige, leicht zersetzbare Verbindungen. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefelsäure zerstört.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Cystin ist ein Bestandtheil gewisser seltener Blasen- und Nierensteine, in neuerer Zeit ist es aber auch als Sediment im Harn und als Bestandtheil der Nieren und der Leber nachgewiesen.

Darstellung.

Darstellung. Am einfachsten erhält man das Cystin aus Cystin-Blasen-steinen, indem man dieselben in kaustischem Kali auflöst und die Auflösung

kochend heiss mit Essigsäure übersättigt. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Cystin aus.

**Cerebrin:**  $C_{17}H_{33}NO_3$ . Dieser, auf unten zu beschreibende Weise Cerebrin. aus dem Gehirn erhaltene Körper stellt ein weisses, lockeres, sehr leichtes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop untersucht, aus kleinen sphärischen Molekülen besteht; es ist geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, aber löslich in kochendem Weingeist und Aether; seine Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Wird das Cerebrin mit kochendem Wasser behandelt, so quillt es wie Stärke auf und verwandelt sich in eine Emulsion. Auch von verdünnten Alkalien und von Säuren wird das Cerebrin nicht aufgelöst. Von kochender Salzsäure, von Schwefelsäure und von Salpetersäure dagegen wird es zersetzt. Das Product der Zersetzung des Cerebrins durch Salpetersäure ist ein stickstoffreicher, weisser, wachsartiger, in Alkohol und Aether löslicher Körper. Das Cerebrin ist sehr leicht zersetzbar. Schon bei  $80^{\circ}C$ . tritt Bräunung und theilweise Zersetzung ein, bei höherer Temperatur verbrennt es mit rother, russender Flamme.

Es ist nicht gelungen, das Cerebrin mit Basen oder mit Säuren zu verbinden, obgleich man früher derartige Verbindungen erhalten zu haben glaubte und die Substanz deshalb auch Cerebrinsäure nannte.

**Vorkommen und Darstellung.** Das Cerebrin erhält man, indem man Gehirnmasse mit Barytwasser zu einer dünnen Milch zerreibt, hierauf zum Kochen erhitzt und das sich ausscheidende Coagulum mit siedendem Alkohol behandelt. Aus dem kochendheiss filtrirten, alkoholischen Auszuge scheidet sich ein Gemenge von Cholesterin und Cerebrin, nebst anderen Stoffen ab, das man mit kaltem Aether behandelt, wobei Cerebrin ungelöst zurückbleibt, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird. Vorkommen und Darstellung.

**Lecithin:**  $C_{42}H_{84}NP_2O_9$ . Aus dem Eidotter der Hühnereier, oder Lecithin. auch wohl aus Gehirn gewonnen, eine gelblich-weiße, wachsartige, hygroscopische Masse, in Wasser aufquellend und damit eine kleisterartige Flüssigkeit bildend. In warmem Alkohol und Aether leicht löslich. Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen, namentlich auch mit Platinchlorid. Hinterlässt beim Verbrennen Phosphorsäureanhydrid.

Das Lecithin zersetzt sich ungemein leicht. Schon durch anhalten des Kochen mit Weingeist, rascher bei der Behandlung mit Säuren und Basen, zerfällt es in Cholin (Neurin), Glycerinphosphorsäure und fette Säuren, namentlich Palmitinsäure und Oelsäure (auch wohl Stearinsäure).

Nach diesem Verhalten erscheint das Lecithin als das Neurinsalz einer Glycerinphosphorsäure, in welcher zwei H-Atome durch Palmityl und Oleyl ersetzt sind.

Das Lecithin findet sich in Hirn- und Nervensubstanz, im Eidotter, Vorkommen. den Blutkörperchen, der Galle, am reichlichsten aber wie es scheint, im Gehirn und Eidotter.

**Darstellung.** Eidotter wird mit Aetherweingeist extrahirt, zur Verjagung des Aethers die Lösung gelinde erwärmt, Alkohol, so lange noch Trübung erfolgt, hinzugesetzt und durch Platinchlorid, oder Chlorcadmium das Lecithin als Doppelverbindung gefällt. Man zerlegt die letztere durch Schwefelwasserstoff und zieht das Filtrat mit Aether aus, welcher das Lecithin aufnimmt.

**Protagon.** Unter diesem Namen wurde ein stickstoff- und phosphorhaltiger Körper beschrieben, der aus dem Gehirne erhalten wurde, aber auch in dem Eidotter, den Blutkörperchen, dem Samen und im Mais nachgewiesen wurde. Es ergab sich, dass er ein Gemenge von Lecithin und Cerebrin ist.

### Neunte Gruppe.

#### Stickstoffhaltige Säuren des thierischen Organismus.

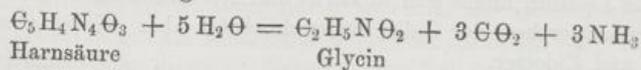
Wir begreifen unter dieser Gruppe einige, bisher ausschliesslich im Thierorganismus aufgefundene stickstoffhaltige Säuren, die nach ihrem Verhalten zu urtheilen, Amido- oder Aminsäuren sind.

#### Harnsäure. $C_5H_4N_4O_3$ .

**Harnsäure.** Die Harnsäure stellt ein weisses, leichtes, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver dar, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich aber in Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung aufgelöst, aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. In kohlen-sauren, borsäuren, phosphorsauren, milchsäuren und essigsäuren Alkalien ist sie ebenfalls löslich, indem sie diesen Salzen einen Theil ihrer Basis entzieht, damit saure harnsaure Salze bildend. Sowohl feuchte Harnsäure, wie auch heisse wässrige Lösungen derselben röthen Lackmus. Die Harnsäure ist nichtflüchtig. Der trocknen Destillation unterworfen, zersetzt sie sich in Harnstoff und Cyanursäure, in freie Cyanwasserstoffsäure und kohlen-saures Ammoniak.

Giebt bei der trocknen Destillation Harnstoff und Cyanursäure,

Mit Jodwasserstoff im geschmolzenen Rohre auf  $160^{\circ}$  bis  $170^{\circ}$  erhitzt, zerfällt sie in Glycin (Amidoessigsäure), Kohlensäure und Ammoniak nach der Gleichung:



Harnsäure

Glycin

Auch beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure wird Glycin gebildet, daneben aber Pseudoxanthin und Hydurilsäure:  $C_8H_6N_4O_6 + H_2O$ .

Bleisuperoxyd führt sie in Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure über.

Durch activen Sauerstoff entsteht daraus ebenfalls Allantoin, Harnstoff und wahrscheinlich Kohlensäure. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt die Harnsäure in Cyankalium, cyansaures Kali und kohlen-saures Kali. Durch Kochen mit Kalilauge verwandelt sie sich unter Wasseraufnahme in uroxansaures Kali. Salpetersäure zersetzt die Harnsäure unter Gasentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wir werden die wichtigeren, der zahlreichen dabei entstehenden Zer-setzungsproducte weiter unten zusammenstellen.

bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln Harnstoff, Allantoin und Oxalsäure, mit Salpetersäure zahlreiche Zer-setzungs-producte.

Die Harnsäure ist eine nur sehr schwache zweibasische Säure, die mit Basen zwei Reihen von Salzen bildet. Die neutralen Salze, wovon nur die Alkali- und Erdalkalisalze bekannt sind, sind im Allgemeinen leichter löslich, als die sauren, werden aber schon durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

Vorkommen. Die Harnsäure ist im Thierorganismus sehr verbreitet. Wie ihr Name schon andeutet, ist sie ein Bestandtheil des Harns und zwar des Menschen und der fleischfressenden Säugethiere, des Harns noch gesängter Kälber, sie ist der Hauptbestandtheil vieler Harnsteine (Blasen- und Nierensteine) und Harnsedimente, des Harns der Vögel (daher auch im Guano enthalten), ferner der Excremente der Schlangen, Schildkröten, Leguanen (*Ordo Sauri*), der Schmetterlinge, vieler Käfer und Raupen, sowie endlich einiger Helixarten. Sie findet sich ausserdem in den Gichtknoten, im Blute, in der Milz, der Lunge, der Leber, wahrscheinlich auch in der Pancreas und im Gehirn. In allen diesen Organen, Geweben, Concretionen, Se- und Excreten findet sie sich theils frei, theils an Basen gebunden und zwar entweder an Alkalien, oder an alkalische Erden.

Darstellung. Am bequemsten stellt man sich die Harnsäure aus den Schlangensexcrementen dar, welche fast nur aus harnsauren Salzen bestehen. Man kocht dieselben mit Kali bis zur Vertreibung alles Ammoniaks aus und leitet in die kalische Lösung Kohlensäure, wobei sich saures harnsaures Kali niederschlägt. Man löst dieses in Wasser auf und zerlegt es mit Salzsäure.

Darstellung.

Harnsaure Salze. Die Harnsäure hat grosse Neigung saure Salze zu bilden; im Allgemeinen sind die harnsauren Salze nicht leicht löslich, namentlich die sauren, aus den neutralen werden schon durch Kohlensäure saure Salze gefällt. Die in heissem Wasser löslichen sauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden fallen beim Erkalten der Lösungen grösstentheils wieder heraus. Salzsäure und Essigsäure fallen aus den Auflösungen der harnsauren Salze Harnsäure in Krystallen. Waren die Lösungen sehr verdünnt (z. B. Harn) und es geschieht die Ausscheidung sehr allmählich, so bilden sich grössere Krystalle von sehr charakteristi-

Harnsaure Salze.

schen Formen: rhombische Tafeln und Prismen. Die harnsauren Salze kommen nicht selten gemengt in Blasensteinen und Harnsedimenten vor. Wir erwähnen hier folgende:

Neutrales  
harnsaures  
Kali.

Neutrales harnsaures Kali:  $C_5H_2K_2N_4O_3$ . Weisses, körnig-kristallinisches Pulver, in Wasser schwer löslich, aber leicht löslich in überschüssigem Kali. Kohlensäure fällt daraus saures harnsaures Kali in Gestalt einer durchscheinenden Gallerte, die bald pulverig zusammenfällt. Salmiak fällt saures harnsaures Ammoniak in derselben Form aus dem Kalisalze.

Saures  
harnsaures  
Natron.

Saures harnsaures Natron:  $C_5H_3NaN_4O_3$ . Ist ein Bestandtheil des gewöhnlichen Fieber-Harnsedimentes neben freier Harnsäure und harnsaurem Ammoniak. Sein Verhalten ist das der sauren harnsauren Salze. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in warmem. Daher die Erscheinung, dass frischgelassener Harn meist klar ist und sich die Sedimente erst beim Erkalten desselben abscheiden.

Saures  
harnsaures  
Ammoniak.

Saures harnsaures Ammoniak:  $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$ . Ist, wengleich in geringer Menge, ein Bestandtheil der Fiebersedimente und ist der Hauptbestandtheil der Schlangensexeremente. Es bildet in kaltem Wasser kaum lösliche feine Nadeln, oder ein amorphes Pulver.

Saurer  
harnsaurer  
Kalk.

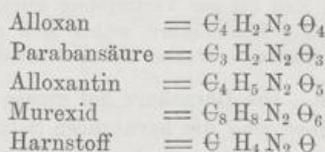
Saurer harnsaurer Kalk:  $C_5H_3CaN_4O_3$ . Kommt in Harnsteinen und Sedimenten gewöhnlich in geringer Menge vor, findet sich aber namentlich in den Gichtknoten. Weisses, amorphes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

#### Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure.

Empfind-  
liche Reac-  
tion auf  
Harnsäure.

In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich die Harnsäure mit gelber Farbe auf, es entweicht Stickstoff und Kohlensäure und in der Lösung sind mehrere Zersetzungsproducte enthalten. Wird die salpetersaure Lösung vorsichtig bis zur Trockne abgedampft, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der, wenn man ihn mit einer Spur Ammoniak befeuchtet, wunderschön purpurroth wird. Befeuchtet man die rothe Masse: Murexid (s. unten), mit etwas Aetzkali, so wird sie prachtvoll purpurblau. Auf dieses Verhalten gründet sich eine sehr empfindliche Reaction zur Erkennung der Harnsäure.

Die wichtigeren Zersetzungsproducte, theils mittelbare, theils unmittelbare, welche Salpetersäure aus Harnsäure erzeugt, sind:



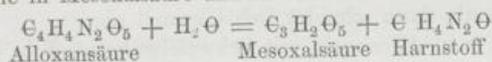
Ausser diesen Hauptproducten der Zersetzung können aber noch zahlreiche andere Derivate gewonnen werden, die, so interessant sie an und für sich sind, über die Constitution der Harnsäure keinen Aufschluss geben.

Wir werden daher auch nur die wichtigeren dieser Zersetzungsproducte näher ins Auge fassen, insofern wir sie nicht bereits kennen.

Alloxan, Mesoxalylharnstoff:  $C_4H_2N_2O_4$ . Das Alloxan krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in Octaëdern, mit 4 Mol. in grossen Prismen. Es ist löslich in Wasser, seine wässerige Lösung färbt die Haut roth und ertheilt ihr einen widrigen Geruch; sie röthet Lackmus.

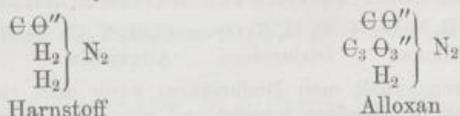
Barytwasser oder verdünnte Alkalien verwandeln Alloxan in

Alloxansäure:  $C_4H_4N_2O_5$ , deren Bildung, wie sich aus der Vergleichung der Formeln ergibt, einfach auf Aufnahme von 1 Mol. Wasser beruht. Die Alloxansäure krystallisirt in weissen Nadeln, ist zweibasisch und bildet zwei Reihen leicht löslicher krystallisirbarer Salze. Kocht man die alloxansäuren Salze in concentrirter Lösung, so spaltet sich die Alloxansäure unter Wasseraufnahme in Mesoxalsäure und Harnstoff:



Mesoxalsäure:  $C_3H_2O_5$ , stellt in Wasser leicht lösliche Krystalle dar, deren wässerige Lösung stark sauer reagirt. Sie ist eine zweibasische Säure.

Diesen Reactionen zufolge kann das Alloxan als Mesoxalylharnstoff, d. h. als Mesoxalylcarbamid betrachtet werden:



Salpetersäure oxydirt das Alloxan zu Parabansäure und Kohlensäure, Bleisuperoxyd verwandelt es in Kohlensäure, Harnstoff und Oxalsäure. Behandelt man Alloxan mit reducirenden Agentien in der Kälte, oder kocht man die wässerige Lösung des Alloxans, so geht es in Alloxantin über.

Versetzt man eine Lösung von Alloxan mit überschüssigem Ammoniak und etwas Blausäure, so spaltet sich das Alloxan auf bisher unerklärte Weise in Dialursäure, Kohlensäure und Parabansäure, welche letztere sich mit Ammoniak zu Oxaluramid vereinigt; letzteres fällt als weisser Niederschlag zu Boden (empfindliche Reaction auf Alloxan). Setzt man zu einer Alloxanlösung wässerige schweflige Säure und dann kohlen-saures Ammoniak, so bildet sich das in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Ammoniak-salz der

Thionursäure:  $C_4H_5N_3O_6S$ . Die aus dem Ammoniak-salz abgeschiedene, freie Säure ist eine weisse, krystallinische, leicht lösliche, saure Masse. Die Säure ist zweibasisch und ihre Salze entwickeln mit Schwefelsäure über-gossen, schweflige Säure. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Thionursäure in freie Schwefelsäure und Uramil.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Alloxan in Dialursäure über (s. unten).

Das Alloxan vereinigt sich mit sauren schweflig-sauren Alkalien zu krystallisirten, jenen der Aldehyde ähnlichen Doppelverbindungen. Seine Auflösungen geben mit Eisenoxydsalzen eine indigblaue Färbung.

Alloxan ist eines der ersten Producte der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Harnsäure. Es scheidet sich alsbald als weisses Pulver aus, wenn man in Salpetersäure von 1,41 specif. Gewicht nach und nach Harnsäure einträgt.

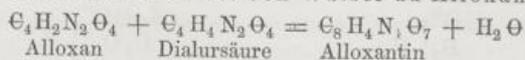
Alloxantin.

Alloxantin:  $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O$ . Dieses Product einer sehr wenig tief greifenden Oxydation der Harnsäure, oder einer Reduction des Alloxans krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die in ammoniakhaltiger Luft allmählich roth werden. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in kochendem. Die Lösungen reagiren sauer und geben mit Barytwasser einen tief violettblauen Niederschlag. Salmiak färbt die Lösung anfangs roth, dann scheidet sich Uramil ab.

Behandelt man Alloxantin mit Schwefelwasserstoff in der Kochhitze, so scheidet sich Schwefel ab und die filtrirte Flüssigkeit enthält

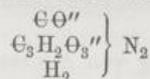
Dialursäure.

Dialursäure, Tartronylharnstoff:  $C_4H_4N_2O_4$ . Die Säure krystallisirt in farblosen, langen Nadeln, die sich an der Luft röthen und allmählich wieder in Alloxantin verwandelt werden. Sie ist eine starke einbasische Säure. Bringt man Dialursäure mit Alloxan zusammen, so vereinigen sie sich unter Austritt von Wasser zu Alloxantin:



Am leichtesten erhält man Dialursäure, wenn man eine Alloxanlösung mit ein Paar Tropfen Blausäure versetzt und etwas kohlen-saures Kali zufügt. Es scheidet sich hierbei dialursaures Kali in körnigen Krystallen ab, während oxalursaures Kali gelöst bleibt.

Die Dialursäure kann als Tartronyl- oder Oxymalonylharnstoff betrachtet werden und erhält dann die rationelle Formel:



Salpetersäure verwandelt das Alloxantin in Alloxan. Eine ammoniakalische Auflösung desselben geht an der Luft unter Sauerstoffabsorption in oxalursaures Ammoniak über.

Bildung.

Alloxantin entsteht durch Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, oder besser noch durch Behandlung von Alloxan mit reducirenden Agentien. Am leichtesten erhält man es, indem man eine Auflösung von Alloxan mit Schwefelwasserstoff sättigt. Mit dem abgeschiedenen Schwefel fällt das Alloxantin nieder und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

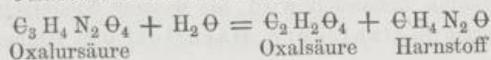
Parabansäure.

Parabansäure, Oxalylharnstoff:  $C_3H_2N_2O_3$ . Dieses Oxydationsproduct der Harnsäure, oder des Alloxans krystallisirt in dünnen Blättchen und Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht, nicht in Aether löslich sind, beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Ihre Lösung fällt aus Silbersalzen einen weissen Niederschlag.

Kocht man die wässerige Lösung der Parabansäure bei Gegenwart einer Mineralsäure, so zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff.

Erwärmt man sie mit wässerigem Ammoniak, so verwandelt sie sich in das Ammoniaksalz der

Oxalursäure:  $C_3H_4N_2O_4$ , welche im freien Zustande ein in Wasser schwer lösliches, lockeres Krystallpulver darstellt. Die Oxalursäure ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen. Kocht man die Oxalursäure für sich, oder mit Basen längere Zeit, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff:



Die Oxalursäure kann in der That als ein Harnstoff-Oxalsäure-Derivat betrachtet werden.

Am leichtesten erhält man Oxalursäure aus Alloxan durch Zusatz von wenig Blausäure und kohlensaurem Kali neben Dialursäure (vergl. oben). Die von dem niederfallenden dialursäuren Kalk durch Filtration befreite Flüssigkeit liefert beim Verdunsten oxalursäures Kali.

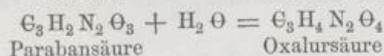
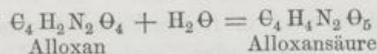
Durch Einwirkung von reducirenden Agentien verwandelt sich die Parabansäure in

Oxalantin (Leucotursäure):  $C_6H_4N_4O_6$ , ein weisses Krystallpulver, welches in Wasser nur sehr schwer und nicht in Alkohol löslich ist.

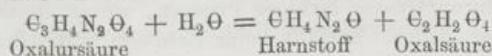
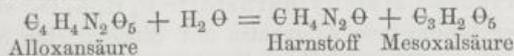
Behandelt man die Parabansäure als Silbersalz mit Jodmethyl, so erhält man die

Dimethylparabansäure:  $C_3(CH_3)_2N_2O_3$ , die wir bereits als Zersetzungsproduct des Caffeins kennen gelernt haben. Die Methylparabansäure:  $C_3H(CH_3)N_2O_3$ , ist ein Zersetzungsproduct des Kreatinins.

Alloxan und Parabansäure zeigen einen gewissen Parallelismus bei ihren Umsetzungen. Beide verwandeln sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Säuren:

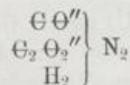


Alloxansäure und Oxalursäure spalten sich unter abermaliger Aufnahme von Wasser in Harnstoff und stickstofffreie Säuren:



Man bemerkt leicht, dass Alloxan und Parabansäure ebensowohl, als Alloxansäure und Oxalursäure sich von einander durch  $CH_4N_2O$  unterscheiden, welches Verhältniss auch bei der Oxalsäure und Mesoxalsäure zu Tage tritt.

Nach diesen Reactionen kann die Parabansäure als Oxalylharnstoff angesehen werden und erhält dann die rationelle Formel:



Man erhält die Parabansäure durch Oxydation von Alloxan, oder Harnsäure durch concentrirte Salpetersäure.

Am Einfachsten, indem man eine Lösung von Harnsäure in 8 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure verdunstet. Aus Guanin und Xanthin entsteht sie bei der Behandlung mit chloresurem Kali und Salzsäure.

Oxaluramid. Oxaluramid. Oxalan:  $C_3H_5N_3O_3$ , entsteht, wenn Alloxan mit Blausäure und Ammoniak behandelt wird, als weisser Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak zerfällt.

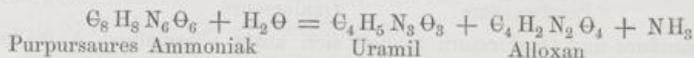
Murexid. Purpursäures Ammoniak:  $C_8H_5N_5O_6, NH_3$ . Diese Verbindung bildet sich auf mehrfache Weise. Die genauer gekannten Bildungsweisen derselben sind die folgenden: 1. Erhitzen von Uramil mit Quecksilberoxyd und Wasser. 2. Auflösen von Uramil in Ammoniak und längere Einwirkung der Luft. 3. Vermischen einer Lösung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak. 4. Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure (Harnsäurereaction).

Das Murexid krystallisirt in vierseitigen Prismen von prachtvoll metallisch-glänzender, goldgrüner Farbe, ähnlich der der Cantharidenflügel. Sie sind mit rother Farbe durchscheinend und geben ein rothes Pulver. Das Murexid löst sich in Wasser schwer, aber mit prachtvoll purpurrother Farbe. In Kali löst es sich mit tief violettblauer Farbe (Harnsäurereaction). Das Murexid findet Anwendung in der Färberei.

ist saures  
purpur-  
saures  
Ammoniak.

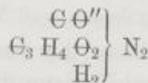
Während man das Murexid früher für eine amidartige Verbindung hielt, haben neuere Untersuchungen dargethan, dass es das saure Ammoniaksalz einer

Purpursäure genannten Säure von der Formel:  $C_8H_5N_5O_6$  ist. Die Purpursäure ist eine zweibasische Säure, die zwei Reihen wohlcharakterisirter Salze bildet, aber in freiem Zustande nicht bestehen kann, da sie aus ihren Salzen abgeschieden, sogleich in Uramil und Alloxan zerfällt:



Barbitur-  
säure.

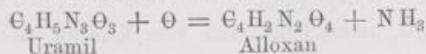
Barbitursäure. Malonylharnstoff:  $C_4H_4N_2O_3$ , entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Alloxantin mit concentrirter Schwefelsäure neben Parabansäure. Grosse farblose Prismen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Malonsäure (vergl. S. 339) und Harnstoff, kann daher als Malonylharnstoff betrachtet werden



Amido-  
barbitur-  
säure.  
Uramil.

Amidobarbitursäure, Uramil:  $C_4H_3(NH_2)N_2O_3$ . Bildet sich am leichtesten durch Behandlung von Alloxantinlösung mit Salmiak (vergl. S. 684). Weisse, seidenglänzende Nadeln, unlöslich in kaltem

Wasser, an der Luft sich röthend, wenn in Ammoniak gelöst. Salpetersäure verwandelt es in Alloxan und Ammoniak:

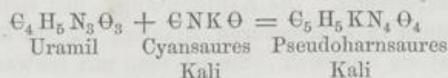


Nitrobarbitursäure. Dilitursäure:  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{N}\Theta)_2\text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\Theta$ , Nitrobarbitursäure, bildet sich bei der Behandlung von Barbitursäure, oder Hydurilsäure mit Salpetersäure und stellt farblose quadratische Prismen dar, die an der Luft verwittern und in heissem Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich sind. Dreibasische Säure.

Nitrosobarbitursäure. Violursäure:  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{N}\Theta)\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\Theta$ , Violursäure, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydurilsäure. Diese Verbindung ist krystallisirbar, in heissem Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen mit Kalilauge spaltet sie sich in Nitrosomalonsäure und Harnstoff, beim Erwärmen mit Salpetersäure verwandelt sie sich in Dilitursäure. Das Kaliumsalz,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{K}(\text{N}\Theta)\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\Theta$ , stellt tiefblaue Prismen dar, welche sich in heissem Wasser mit veilchenblauer Farbe lösen.

Hydurilsäure:  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$ . Diese Säure entsteht unter Umständen bei der Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, sicherer aber, wenn man Dialursäure mit Glycerin auf  $150^\circ\text{C}$ . erhitzt. Sie ist zweibasisch. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in Alloxan verwandelt, durch verdünntere entstehen die zwei oben stehenden Säuren.

Erwähnung verdient hier noch die Pseudoharnsäure, welche entsteht, wenn cyansaures Kali auf Uramil (oder auch auf Murexid) einwirkt:



Die Pseudoharnsäure:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4$ , welche sich von der Harnsäure durch  $\text{H}_2\Theta$ , welche sie mehr enthält, in ihrer Zusammensetzung unterscheidet, stellt ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. Sie ist einbasisch und liefert mit 1 At. Metall krystallisirbare, aber durchweg schwer lösliche Salze. Mit Salpetersäure liefert sie leicht Alloxan, aber mit Bleisuperoxyd kein Allantoin.

Trotz der so umfassenden Untersuchungen über die Harnsäure ist es nicht wohl möglich, eine rationelle Formel dafür aufzustellen, die nicht allzu complicirt wäre. Man kann soviel sagen, dass zahlreiche Harnsäurederivate als secundäre Harnstoffe betrachtet werden müssen, in denen die Radicale der Glycolsäure- und Bernsteinsäurereihe enthalten sind, sowie dass Oxalsäure und Harnstoff die Endglieder der Zersetzung, die übrigen Derivate aber Zwischenglieder derselben sind. Ferner geht aber aus dem Verhalten der Harnsäure die nahe Beziehung derselben zum Xanthin, Sarkin, Guanin, Caffein und Theobromin unzweifelhaft hervor, wie denn dies auch schon die empirischen Formeln dieser Verbindungen andeuten:



Man erhält die Inosinsäure aus der Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, aus der das Kreatin auskrystallisirte, durch Versetzen mit Alkohol, wobei sich inosinsaures Kali und Baryt abscheiden. Man versetzt mit Chlorbaryum und zerlegt den inosinsauren Baryt durch Schwefelsäure.

### Säuren der Galle.

Die Galle der meisten Wirbelthiere enthält neben anderen, minder wesentlichen Bestandtheilen, die Natronsalze zweier stickstoffhaltiger organischer Säuren, von welchen die eine schwefelhaltig ist, die andere nicht und welche beide unter der Einwirkung gewisser Agentien in einen stickstoffhaltigen Paarling und in eine stickstofffreie Säure zerfallen, die bei beiden Säuren identisch ist, während die dabei sich abspaltenden stickstoffhaltigen Stoffe verschieden sind. Dem zu Folge erscheinen diese Säuren der Galle als Verbindungen, die man als gepaarte betrachtet in dem Sinne, in welchem man die Glucoside als gepaarte Zuckerverbindungen auffasst. Hier wie dort findet die Spaltung unter Wasseraufnahme statt, wie dies auch bei der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin stattfindet und es erscheinen demnach die beiden sogleich zu beschreibenden Gallensäuren als Amidosäuren complexerer Constitution.

Aus Zweckmässigkeitsgründen werden wir an die stickstoffhaltigen Säuren der Galle auch die stickstofffreien anreihen, die in den Ersteren in gepaarter Verbindung anzunehmen sind, oder aus diesen entstehen.

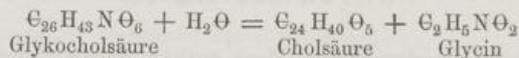
**Glykocholsäure:**  $C_{26}H_{44}NO_6$ . Die Glykocholsäure stellt haarfeine, farblose Nadeln dar, die anfangs voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden und dann eine papierartige, seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt süß, hinterher intensiv bitter und röthet Lackmus. Aus den alkoholischen Lösungen krystallisirt sie beim Verdunsten nicht, sondern scheidet sich als harzartige Masse aus. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich sodann. Mit Schwefelsäure und Zucker versetzt, giebt sie eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit. Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart der Galle nachzuweisen. Man versetzt die auf Galle zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Zuckerlösung, hierauf vorsichtig, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, mit reiner concentrirter Schwefelsäure.

In concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung aufgelöst, geht die Glykocholsäure bei längerer Behandlung damit in Stoffe über, die gleich den Chromogenen (s. diese) die Eigenschaft besitzen, durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft sich zu färben. Zuerst entsteht ein rother, dann ein blauer, endlich ein grüner Farbstoff. Löst man die auf diese Art erzeugten Farbstoffe in Kali, so verhalten sie sich gegen Salpetersäure

durchaus so, wie der natürliche Gallenfarbstoff. Dieses Verhalten ist physiologisch wichtig, weil es einen genetischen Zusammenhang zwischen den Gallensäuren und den Gallenfarbstoffen andeutet.

Sie spaltet sich durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Glycin und Cholsäure.

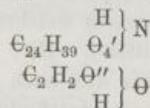
Kocht man Glykocholsäure längere Zeit mit Barytwasser, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Glycin (Amidoessigsäure) und eine stickstofffreie Säure: Cholsäure:



Dieser Vorgang ist demnach vollkommen analog jenem der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin und es ist die Glykocholsäure als Cholamidoglycolsäure aufzufassen, d. h. als eine mit Glycin gepaarte Cholsäure.

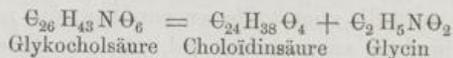
Ihre Constitution ist daher jener der Hippursäure analog.

Schreiben wir die Formel der Cholsäure typisch  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{24}\text{H}_{39}\Theta_4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$ , so ist die Formel der Glykocholsäure analog der der Hippursäure:



Sie geht mit Säuren gekocht in Choloïdinsäure und Glycin über.

Kocht man die Glykocholsäure längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so spaltet sie sich in Glycin und eine harzartige stickstofffreie Säure, die Choloïdinsäure:



Die Choloïdinsäure steht zur Cholsäure in einem ähnlichen Verhältniss wie das Saliretin zum Saligenin, sie enthält nämlich 1 Mol. Wasser weniger.

Wird Glykocholsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so scheidet sich ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher amorpher Niederschlag ab: Cholonsäure:  $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{N}\Theta_5$ , eine schwache, harzartige Säure.

Glykocholsäure Salze.

Die Glykocholsäure ist, wie es scheint, eine einbasische Säure und bildet mit Basen neutral reagirende Salze. Die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die mit schweren Metalloxyden sind meist unlöslich. Sie krystallisiren nicht, wenn man ihre Lösungen eindampft, wohl aber auf Zusatz von Aether.

Glykocholsäures Natron.

Das glykocholsäure Natron:  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{NaN}\Theta_6$ , ist ein Bestandtheil der Galle. Aus alkoholischen Lösungen scheidet es sich auf Zusatz von Aether in grossen, glänzend weissen, gewöhnlich strahlenförmig gruppirten Nadeln ab.

Vorkommen. Die Glykocholsäure ist an Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere enthalten, am reichlichsten aber, wie es scheint, in der Rindsgalle.

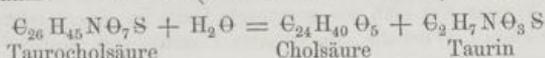
Darstellung.

Darstellung. Die Glykocholsäure, die an Natron gebunden, wie bereits oben erwähnt, in der Galle der meisten Thiere vorkommt, wird am einfachsten aus Ochsgalle dargestellt, indem man dieselbe mit Bleizucker fällt und

den Niederschlag von glykocholsaurem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

**Taurocholsäure:**  $C_{26}H_{45}NO_7S$ . So wie man die Taurocholsäure, wie man aus obiger Formel ersieht, eine stickstoff- und schwefelhaltige Verbindung, bisher erhalten hat, stellt sie ein weisses, amorphes, hygroskopisches, intensiv bitter schmeckendes Pulver dar, welches in Wasser und Weingeist leicht, in Aether dagegen unlöslich ist. Die Lösungen der Taurocholsäure reagiren deutlich sauer. Beim Erwärmen wird sie zersetzt. Auch beim Eindampfen der wässrigen Lösungen dieser Säure findet eine partielle Zersetzung statt.

Mit Barytwasser gekocht, spaltet sich die Taurocholsäure unter Wasseraufnahme in Taurin (s. dieses weiter unten) und Cholsäure:



Taurocholsäure.

Zerfällt durch Alkalien in Cholsäure und Taurin.

Eine ähnliche Zerlegung erleidet die Taurocholsäure durch Säuren, sie zerfällt damit in Choloïdinsäure und Taurin.

Die Constitution der Taurocholsäure ist daher eine ähnliche, wie die der Glykocholsäure. Wie die letztere die Elemente von Glycin und Cholsäure minus Wasser enthält, so die erstere die Elemente von Taurin und Cholsäure minus Wasser, sie ist eine mit Taurin gepaarte Cholsäure.

Gegen Schwefelsäure und Zucker (Gallenreaction) und gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Taurocholsäure ganz so wie die Glykocholsäure.

Mit Basen bildet die Taurocholsäure Salze, von denen die mit Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Längere Zeit mit Aether in Berührung, krystallisiren sie. Ihre wässrige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, ebenso wenig durch Bleizucker. Hierauf beruhen Methoden der Trennung der Glykochol- und Taurocholsäure. Aus einem Gemenge von glykochol- und taurocholsaurem Natron fällt nämlich verdünnte Schwefelsäure die Glykocholsäure aus, während die Taurocholsäure aufgelöst bleibt. Fällt man Galle durch Bleizucker, so enthält der Niederschlag nur glykocholsaures Blei und aus dem Filtrate kann dann die Taurocholsäure durch basisch-essigsäures Blei niedergeschlagen werden.

Taurocholsäure Salze.

Die glykocholsauren ebensowohl, als die taurocholsauren Salze werden durch Fermente in ähnlicher Weise zerlegt (Gallengährung), wie durch Säuren und Alkalien. Die Glykocholsäure zerfällt nämlich dadurch in Cholsäure und Glycin, welches weiter in Ammoniak und Essigsäure zerfällt; die Taurocholsäure in Cholsäure und Taurin; die Cholsäure ist bei dieser Zersetzung in einer gewissen Periode durch Choloïdinsäure ersetzt.

Gallengährung.

**Vorkommen und Darstellung.** Die Taurocholsäure ist bisher ausser in der Galle des Rindes, in der des Menschen, des Fuchses, Bären, Hammels, Hundes, Wolfs, der Ziege, einiger Vögel und Fische und in der Galle der Schlangen nachgewiesen.

Vorkommen und Darstellung.

Am einfachsten erhält man die Taurocholsäure, indem man aus frischer Ochsen-galle die Glykocholsäure durch neutrales essigsäures Bleioxyd ausfällt und aus dem Filtrate die Taurocholsäure durch Bleiessig und Ammoniak niederschlägt. Der Niederschlag: taurocholsäures Bleioxyd, liefert bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die freie Taurocholsäure.

Gereinigte  
Ochsen-  
galle.

**Gereinigte Ochsen-galle.** Wenn man Ochsen-galle im Wasserbade zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so bleibt der Gallenschleim ungelöst. Schüttelt man das Filtrat mit Knochenkohle, so wird die Lösung entfärbt und enthält nun ausser den Natronsalzen der Glyko- und Taurocholsäure nur noch Fett und gewisse anorganische Salze. Das Fett entfernt man durch Schütteln mit Aether und hat nun eine Lösung, die nach dem Verdunsten im Wasserbade die **gereinigte Ochsen-galle** giebt, eine amorphe, in der Wärme knetbare, hygroskopische Masse, die vollkommen getrocknet, ein gelblich-weisses Pulver darstellt von intensivem, bittersüßem Geschmack. In Wasser löst sich die gereinigte Galle zu einer seifenartig schäumenden Flüssigkeit. Wird die concentrirte Lösung mit Aether versetzt, so fällt eine anfangs zähe, amorphe Masse aus, die sich bei längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt und nun die sogenannte krystallisirte Galle darstellt. Die Krystalle sind ein Gemenge von glyko- und taurocholsäurem Natron.

Krystalli-  
sirte Galle.

Die Glykocholsäure und die Taurocholsäure sind gepaarte Säuren, welche beide bei Spaltungen dieselbe stickstofffreie Säure liefern, während das andere Spaltungsproduct bei beiden verschieden ist. Die stickstofffreie Säure, die beiden gemeinschaftlich ist und gewissermaassen ihre Grundlage bildet, ist die Cholsäure, die am zweckmässigsten hier abgehandelt wird.

Eigen-  
schaften.

**Cholsäure.** Syn. Cholalsäure:  $C_{24}H_{40}O_5$ . Die Cholsäure stellt vollkommen wasserklare, durchsichtige, bald aber undurchsichtig werdende tetraëdrische Krystalle dar, die einen intensiv bitteren, hinterher süßlichen Geschmack zeigen, in Wasser wenig, dagegen ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus stark und treibt die Kohlensäure aus kohlensäuren Alkalien aus. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält sich die Cholsäure wie die gepaarten Gallensäuren, sie färbt sich nämlich damit schön purpurroth.

Die Cholsäure bildet mit Alkalien leicht lösliche, krystallisirbare Salze. Die übrigen Salze sind entweder schwerlöslich, oder unlöslich.

Darstellung.

Am leichtesten erhält man die Cholsäure durch längeres Kochen von Glykocholsäure mit Barytwasser, Zersetzung des gebildeten cholsäuren Baryts durch Salzsäure und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Cholsäure aus Weingeist.

Beim Erhitzen bis auf  $200^{\circ}C$ . und beim Kochen mit Säuren verwandelt sich die Cholsäure in die amorphe

Choloïdinsäure.

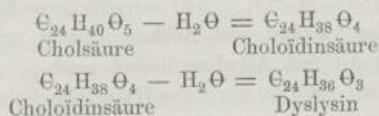
**Choloïdinsäure:**  $C_{24}H_{38}O_4$ , die, wie beistehende Formel zeigt,  $H_2O$  weniger enthält als die Cholsäure. Die Choloïdinsäure ist eine amorphe, in kochendem Wasser schmelzbare Masse, die in Wasser unlös-

lich ist, sich wenig in Aether, aber leicht in Alkohol löst. Ihre Salze sind amorph.

Die Choloïdinsäure wird auch bei der Fäulniss der Galle gebildet.

Erhitzt man Choloïdinsäure auf 300° C., oder kocht man sie anhaltend mit Salzsäure, so verwandelt sie sich in

Dyslysin:  $C_{24}H_{36}O_3$ . Es treten demnach aus der Cholsäure zuerst Dyslysin. 1, dann 2 Wassermolecüle aus, wobei sie sich zuerst in Choloïdinsäure und dann in Dyslysin verwandelt:



Das Dyslysin ist ein in Alkohol und Wasser unlösliches, in Aether wenig lösliches Pulver, welches indifferent ist, und, mit weingeistiger Kalilösung behandelt, wieder in Choloïdinsäure und später in Cholsäure übergeht.

Behandelt man Cholsäure, oder Choloïdinsäure mit Salpetersäure, so bilden sich zahlreiche Zersetzungsproducte. Wird die Zersetzung in einem Destillationsapparate vorgenommen, so gehen Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Nitrocholsäure (Nitracrol) und Cholacrol über, während Oxalsäure, Choloïdinsäure und Cholesterinsäure im Rückstande bleiben. Zersetzungsproducte der Chol- und Choloïdinsäure durch Salpetersäure.

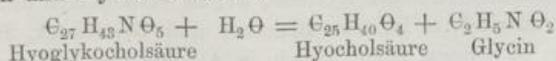
Nitrocholsäure (Nitracrol):  $C_8H_8N_4O_5$ ? Das Kalisalz dieser Säure Nitrocholsäure. erhält man durch Behandlung des bei der Destillation neben den flüchtigen Säuren übergehenden schweren, betäubend riechenden Oels: eines Gemenges von Cholacrol und Nitrocholsäure. Das nitrocholsaure Kali:  $C_8HKN_4O_5$ , krystallisirt ähnlich wie Blutlaugensalz in citronengelben Krystallen, die schon bei 100° C. verpuffen. Die Nitrocholsäure scheint ein Gemenge von Trinitroform (vergl. S. 142) und dem unten folgenden Cholacrol zu sein.

Cholacrol:  $C_8H_{10}N_4O_{13}$ . Blassgelbes, betäubend riechendes schweres Cholacrol. Oel, bei 100° C. unter Explosion sich zersetzend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Choloïdinsäure:  $C_{16}H_{24}O_7$ . Die Choloïdinsäure krystallisirt in haarfeinen, sich papierartig zusammenlegenden Prismen, die in Alkohol löslich sind. Sie reagirt sauer und bildet leicht zersetzbare Salze. Choloïdinsäure.

Cholesterinsäure:  $C_8H_{10}O_5$ . Gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Bildet meist unkrystallisirbare Salze, von denen die mit Alkalien leicht löslich sind. Das Silbersalz ist krystallisirbar. Cholesterinsäure.

Hyoglykocholsäure:  $C_{27}H_{43}NO_5$ . Weisse, harzige, in kochendem Wasser schmelzende Masse, leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether löslich. Verhält sich im Uebrigen ähnlich den anderen Gallensäuren. Durch Säuren und Alkalien zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Glycin und Hyocholsäure: Hyoglykocholsäure.



Die Salze der Hyoglykocholsäure sind amorph.

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen und Gewinnung. Die Hyoglykocholsäure ist ein Bestandtheil der Schweinegalle und in anderen Gallen bisher noch nicht aufgefunden.

Man erhält sie aus der entfärbten und eingedampften Schweinegalle, indem man die wässrige Lösung derselben mit schwefelsaurem Natron versetzt, wodurch hyoglykocholsaures Natron gefällt wird, da das hyoglykocholsaure Natron in concentrirten Salzlösungen unlöslich ist. Durch Zerlegung dieses Salzes mit Salzsäure erhält man die freie Säure.

Hyochole  
säure.

Hyochole Säure:  $C_{25}H_{40}O_4$ . Nur schwierig in kleinen Warzen krystallisirende Säure, in Alkohol und Aether löslich, mit Basen Salze bildend, von denen nur die mit Alkalien löslich sind.

Durch Kochen mit Säuren wird die Hyoglykocholsäure in einen dem Dyslysin analogen Körper von der Formel:  $C_{15}H_{38}O_3$  verwandelt, unter Freiwerden von Glycin.

Hyotauro  
cholsäure.

Hyotaurocholsäure:  $C_{27}H_{45}NO_6S$ . Diese der Taurocholsäure analoge Säure der Schweinegalle ist darin nur in sehr geringer Menge enthalten und noch nicht genau studirt. Sie zerfällt leicht in Taurin und Hyocholsäure, und ist demnach der Taurocholsäure vollkommen analog.

Chenotauro  
cholsäure.

In der Gänsegalle scheint ebenfalls eine eigenthümliche, übrigens noch unvollkommen studirte Gallensäure vorzukommen: die Chenotaurocholsäure:  $C_{27}H_{49}NO_6S$ ? Unter Wasseraufnahme spaltet sie sich leicht in Chenocholsäure:  $C_{27}H_{44}O_4$  und Taurin.

Sämmtliche Gallensäuren, namentlich Glyko- und Taurocholsäure, Cholsäure (Cholalsäure) sowie die Säuren der Schweinegalle lenken in ihren Lösungen die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts ab.

Wir reihen hier an die

Lithofel  
linsäure.

Lithofellinsäure:  $C_{20}H_{36}O_4$ . Die Lithofellinsäure ist ein Bestandtheil gewisser orientalischer Bezoare. Unter dieser Bezeichnung werden verschiedenartige Concretionen aus den Pansen verschiedener Wiederkäuer verstanden. Die orientalischen Bezoare sollen von *Capra Aegagrus* und *Antilope Dorias* stammen.

Die Lithofellinsäure krystallisirt in farblosen, kleinen, sechsseitigen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmeckt bitter und zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem sie zuerst geschmolzen ist. Mit Zucker und Schwefelsäure giebt sie die Reaction der Gallensäuren. Ihre Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Die mit Alkalien sind in Wasser, aber nicht in Kali und in Salzlösungen löslich.

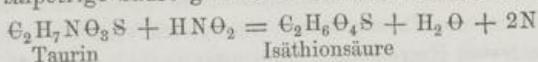
Als Spaltungsproduct der Tauro-, Hyotauro- und Chenotaurocholsäure erscheint sie von besonderer Wichtigkeit

Taurin.

Taurin:  $C_2H_7NO_3S$ . Das Taurin bildet grosse säulenförmige Krystalle des monoklinometrischen Systems, welche vollkommen durchsichtig und glasglänzend sind; es ist ohne Reaction und Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Mineralsäuren lösen es auf, aus diesen Lösungen scheidet es sich aber

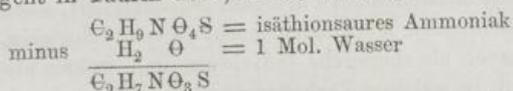
unverändert wieder aus; es geht überhaupt weder mit Säuren, noch mit Basen Verbindungen ein. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wird es mit kohlen saurem Natron geglüht, so erhält man eine Masse, die mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Kali zersetzt es in Ammoniak, schwefligsaures und essigsaures Kali.

Durch salpetrige Säure geht es in Isäthionsäure über:



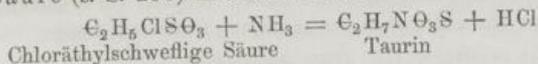
Vorkommen. Das Taurin wurde in den Mollusken-Muskeln, in den Organen verschiedener *Plagiostomen*, dem Schliessmuskel der Auster, in den Nieren (zuweilen) und im Lungengewebe aufgefunden, es ist ferner ein Zersetzungsproduct der Galle durch Säuren und Fäulniss; daher rührt wahrscheinlich auch sein Vorkommen im Darminhalt. Gallen, welche schwefelfrei sind, wie z. B. die Schweinegalle, liefern kein Taurin.

Darstellung. Man erhält das Taurin durch Erhitzen des isäthionsauren Ammoniaks bis auf 200° C.; es verliert letzteres dabei 1 Mol. Wasser und geht in Taurin über; in der That ist



es verhält sich demnach das Taurin gewissermaassen wie das Amid der Isäthionsäure. Auch durch den Uebergang des Taurins in Isäthionsäure durch salpetrige Säure, ist die nahe Beziehung des Taurins zur Isäthionsäure festgestellt.

Man erhält aber das Taurin auch noch künstlich und zwar leichter auf eine andere Weise, durch Erwärmen, nämlich der chloräthylschwefligen Säure (s. S. 293) mit Ammoniak auf 100° C.:



Nach dieser Reaction erscheint das Taurin als amidoäthylschweflige Säure.

Man erhält das Taurin aus Ochsen-galle, indem man dieselbe längere Zeit mit Salzsäure kocht, das Filtrat von Dyslysin und der Choloïdinsäure verdunstet, das sich ausscheidende Kochsalz entfernt und die rückständige Flüssigkeit mit Weingeist vermischt, wobei sich das Taurin nach einiger Zeit ausscheidet. Noch einfacher erhält man es, wenn man gefaulte Galle mit Essigsäure fällt, das Filtrat verdunstet und den Rückstand mit starkem Weingeist behandelt, der das Taurin ungelöst lässt.

Anhang. Als solcher mögen hier die weiteren Bestandtheile der Galle eine Stelle finden, insofern sie nicht schon anderweitig abgehandelt sind. Die Galle enthält ausser den soeben geschilderten Gallensäuren und Wasser, welches das allgemeine Lösungsmittel aller thierischen Säfte

ist, noch Schleim (von der Gallenblase stammend, und mit dem Schleime überhaupt übereinstimmend), Fette, Lecithin (vergl. S. 680), Neurin (vergl. S. 292), Cholesterin (vergl. S. 642), Paramilchsäure (Fleischmilchsäure vergl. S. 321), mehrere Farbstoffe und anorganische Salze. Wir wollen hier näher Gallenfarbstoffe und Neurin (Cholin) betrachten.

Gallen-  
farbstoffe.

**Gallenfarbstoffe.** Die Gallenfarbstoffe finden sich in der Galle des Menschen und der Thiere, ferner wenngleich verändert, in den Darmcontentis, den festen Excrementen und unter pathologischen Verhältnissen in Blute und anderen serösen Flüssigkeiten, in der Milch, dem Harn, Speichel und Schweiß, endlich in Gallensteinen. Bei höheren Graden von Gelbsucht imbiren sie sich sogar in die Gewebe, ja selbst in die Knorpel und Knochen.

Man hat aus der Galle und aus Gallensteinen durch mehr oder weniger umständliche Verfahrungsweisen verschiedene braune, braunrothe, rothgelbe und grüne Pigmente dargestellt und sie nach ihrer Farbe Cholepyrrhin, Biliphäin, Bilirubin, Bilifulvin, Bilifuscin, Biliverdin und Biliprasin genannt. Der Mangel an Krystallisationsfähigkeit aber, welcher die meisten dieser Farbstoffe charakterisirt, sowie an sonstigen scharf unterscheidenden Merkmalen macht es sehr schwierig, zu beurtheilen, welche davon als chemische Individuen und welche als Gemenge zu betrachten sind, in welchem Verhältnisse endlich sie zu den ursprünglichen in der Galle enthaltenen Farbstoffen stehen, die wie die Erfahrung lehrt, zu den veränderlichsten Substanzen gehören. Nicht nur unter dem Einflusse der Luft und chemischer Agentien verändern sich die letzteren nämlich sehr rasch, sondern in der Galle selbst sind sie verschieden, wie die verschiedene Farbe der Galle beweist.

Indem wir uns ein näheres Eingehen auf diesen noch wenig gesichteten Gegenstand auf den dritten Band dieses Werkes vorbehalten, besprechen wir hier nur kurz die genauer studirten Gallenpigmente.

Bilirubin.

**Bilirubin:**  $C_{16}H_{18}N_2O_3$ . Rein dargestellt, amorphes orangegelbes Pulver, oder aus Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform sich ausscheidend, klinorhombische kleine Prismen, wenig löslich in Wasser, Aether und Wasser, leicht in kochendem Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. In Alkalien mit rothgelber Farbe löslich. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft allmählich grün, wobei das Bilirubin in Biliverdin:  $C_{16}H_{20}N_2O_5$ ? übergeht. Durch reducirende Agentien, wie z. B. Natriumamalgam, wird das Pigment entfärbt. Dieser Farbstoff scheint mit dem früher unter dem Namen Bilifulvin beschriebenen identisch zu sein. Er verbindet sich mit einigen Basen.

Bilifuscin.

**Bilifuscin:**  $C_{16}H_{20}N_2O_4$ . Schwarzbraune, amorphe, glänzende Masse, zerrieben ein dunkelbraunes Pulver gebend, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Weingeist leicht mit brauner Farbe löslich. Auch in Alkalien löslich und daraus durch Säuren ausgeschieden. Verbindet sich ebenfalls mit einigen Basen zu unbeständigen Verbindungen.

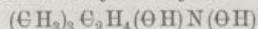
**Biliprasin:**  $C_{16}H_{22}N_2O_6$ . Glänzende, schwarze Masse, gepulvert Biliprasin.  
grünlich-schwarz, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Wein-  
geist leicht mit grüner Farbe; auch in Alkalien löslich.

Ihren Formeln nach stehen diese Pigmente zu einander in sehr nahen  
Beziehungen.

Ihre Lösungen mit Salpetersäure, oder besser noch mit Salpetersäure, Reaction  
auf Gallen-  
pigmente.  
die salpetrige Säure enthält, versetzt, nehmen zuerst eine grüne, dann  
blaue, violette, rothe, endlich eine gelbe Färbung an (Reaction auf Gallen-  
pigmente). Weingeistige alkalische Lösungen färben sich mit Salzsäure  
schön grün, auf tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure ändert sich die  
Farbe ebenfalls in ein schönes Blau.

**Cholin (Neurin):**  $C_5H_{15}NO_2$ . Diese zuerst in der Schweinsgalle,  
dann aber auch in anderen Gallen, sowie als Bestandtheil des Gehirns und  
Eidotter nachgewiesene starke Salzbase ist eine zerfliessliche, stark alka-  
lisch reagirende Masse, welche an der Luft Kohlensäure anzieht. Ver-  
bindet sich mit 1 Mol. Säure zu schwierig krystallisirbaren Salzen. Das  
Platindoppelsalz:  $2(C_5H_{14}NOCl), PtCl_4$ , bildet gelbe in Wasser, aber  
nicht in Weingeist lösliche, tafelförmige Krystalle.

Das Cholin ist eine Oxyäthylenbase (vergl. S. 291) und auf synthe-  
tischem Wege durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylen-  
bromür erhalten, wobei die Bromverbindung der Base entsteht. Es ist Oxä-  
thyl-Trimethylammoniumhydroxyd:



und kann auch direct aus Aethylenoxychlorid und Trimethylamin  
erhalten werden.

Aus der Schweinsgalle erhält man es auf einem umständlichen Wege, der  
im Wesentlichen darin besteht, die Gallensäuren durch Salzsäure auszufällen,  
das Filtrat einzudampfen, mit absolutem Alkohol auszuziehen, das alkoholische  
Extract abermals einzudampfen, den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem  
Alkohol zu behandeln und die erhaltene Lösung mit Aether zu fällen. Der  
Niederschlag wird in wässriger Lösung mit Bleioxydhydrat gekocht, das Filtrat  
durch Schwefelwasserstoff entbleit, eingedampft und in Alkohol gelöst.

## Zehnte Gruppe.

### Albuminate. Eiweissartige Körper. Proteinstoffe.

Unter dem Namen Albuminate begreift man eine Gruppe stickstoff- Allgemei-  
ner Cha-  
rakter.  
haltiger Verbindungen, die im Thier- und Pflanzenreiche sehr allgemein  
verbreitet sind und daselbst theils gelöst (in Wasser, theilweise unter  
Beihülfe von Salzen), theils ungelöst und dann entweder histologisch or-  
ganisirt, oder vollkommen amorph und aufgeschwemmt vorkommen.

In Lösung gehören sie zu den wichtigsten Bestandtheilen der thierischen Nahrungssäfte (Blut, Chylus, Lymphe), im organisirten Zustande nehmen sie an der Bildung der meisten thierischen Gewebe, unter der Form von Körnchen, Kernen, Zellen und Fasern Theil.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass gewisse Albuminate ausserhalb des Organismus unter Umständen krystallisiren können, allein es scheint gewiss, dass sie innerhalb des lebenden Organismus niemals krystallisirt vorkommen.

Alle bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel und zwar ist die procentische Zusammensetzung der einzelnen Albuminate eine ziemlich übereinstimmende. Bei ihrer Verbrennung bleibt stets etwas Asche zurück, welche hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk besteht.

Die Albuminate sind indifferente Verbindungen, d. h. sie besitzen weder einen sauren noch basischen Charakter und sind nichtflüchtig.

Albuminate sind meist in zwei Modificationen bekannt, einer löslichen und einer unlöslichen.

Die Albuminate erscheinen meist in zwei Modificationen: in einer löslichen und einer unlöslichen.

In der löslichen Modification finden sie sich in den Säften des Thier- und Pflanzenleibes, in der unlöslichen entweder organisirt oder amorph.

Die lösliche Modification geht zuweilen von selbst in die unlösliche über, oder sie kann in dieselbe künstlich durch Kochen, durch Behandlung mit Säuren oder gewissen Fermenten übergeführt werden.

Die lösliche Modification, bei niederer Temperatur verdunstet, stellt gelbliche, durchscheinende, dem arabischen Gummi äusserlich ähnliche Massen dar, die ohne Geruch und Geschmack, in Wasser löslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Die unlösliche Modification ist im frisch gefällten Zustande weiss, flockig, klumpig, geruch- und geschmacklos und erscheint unter dem Mikroskop als ein amorphes, körniges Gerinnsel. Im getrockneten und gereinigten Zustande stellt die unlösliche Modification gelbliche hornartig durchscheinende, zu einem gelblichen Pulver zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlösliche Massen dar.

Die wässrige Lösung der Albuminate wird durch die meisten Metalloxyde gefällt. Die Niederschläge sind Verbindungen der Albuminate mit den Oxyden, die gewöhnlich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder zum Theil löslich, auch in überschüssigen Albuminaten nicht unlöslich sind. Wegen ihrer Eigenschaft, Metalloxyde aus ihren Auflösungen zu fällen, hat man Albumin und Albuminate überhaupt als Gegengifte bei Metallvergiftungen vorgeschlagen und angewendet, allein durch den soeben erörterten Umstand, dass diese Niederschläge nichts weniger als unlöslich sind, wird ihre Anwendbarkeit zu diesem Zwecke sehr beschränkt.

Die wässrige Lösung der Albuminate wird ferner durch Alkohol,

Minera  
sie dre  
V  
gelben  
det.  
conce  
säure  
lium u  
sie bei  
eine in  
salpete  
damit  
M  
purvic  
E  
Ausste  
grauw  
I  
pels-  
M  
Zerset  
A  
säure  
di  
(Bitter  
N  
D  
analog  
M  
Tyr o  
säure  
s ä u r  
I  
reich  
s ä u r  
ein fl  
S  
gelbe  
pro t  
Prod  
ein r  
Wirl  
Zusa  
mit  
und

Mineralsäuren, durch Gerbsäure, zuweilen auch durch Essigsäure gefällt; sie dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Von kaustischen Alkalien werden dieselben sämmtlich zu gesättigt-gelben Flüssigkeiten gelöst, wobei jedoch eine partielle Zersetzung stattfindet. Durch Säuren entstehen in den alkalischen Lösungen Niederschläge; concentrirte Salzsäure löst sie mit violettrother Farbe, concentrirte Essigsäure löst sie ebenfalls, in der essigsauren Lösung bewirken Ferrocyankalium und Ferridcyankalium Niederschläge. Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erhitzen gelb (Xanthoproteinsäure), Jod bewirkt ebenfalls eine intensiv gelbe Färbung (gutes Reagens unter dem Mikroskop), salpetersaures Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthält, bewirkt damit beim Erwärmen bis auf 100°C. eine charakteristisch rothe Färbung.

Mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, färben sie sich schön purpurviolett.

Beim Erhitzen schmelzen sie, bräunen sich, blähen sich auf unter Ausstossung eines Geruchs nach verbranntem Horn und hinterlassen eine grauweiße, Kalk und Phosphorsäure enthaltende Asche.

Bei der trocknen Destillation geben sie empyreumatische Oele (Dipels-Oel) und reichliche Mengen von kohlenurem Ammoniak.

Zer-  
setzungs-  
producte  
der Albu-  
minate.

Mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, geben die Albuminate zahlreiche Zersetzungsproducte, von denen folgende mit Sicherheit nachgewiesen sind:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure,

die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoësäure (Bittermandelöl).

Neben Ammoniak werden dabei ausserdem organische flüchtige Basen gebildet.

Durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss werden die Albuminate in ganz analoger Weise zersetzt.

Mit Schwefelsäure gekocht liefern sie Leucin und Homologen desselben, Tyrosin, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren, worunter Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, und wahrscheinlich auch Benzoësäure.

Durch Kalihydrat entstehen unter Entwicklung von Wasserstoffgas und reichlicher Mengen von Ammoniak dieselben Producte.

Durch die Fäulniss werden ebenfalls bedeutende Mengen flüchtiger Fettsäuren, Ammoniak und flüchtige organische Basen, Leucin, Tyrosin und ein flüchtiger krystallisirbarer Körper von dem Geruch der Fäces erzeugt.

Salpetersäure bewirkt neben Zucker- und Kleesäure die Bildung eines gelben, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoffes, den man Xanthoproteinsäure genannt hat. Durch Königswasser werden daraus mehrere Producte erzeugt, worunter zwei chlorhaltige: ein flüchtiger: Chlorazol und ein nichtflüchtiger syrupartiger.

Die Albuminate sind eminent fäulnissfähige Körper, hiemit steht ihre Wirkung als Fermente, zu deren wirksamsten sie gehören, jedenfalls im Zusammenhange.

Die Albu-  
minate  
sind sehr  
wirksame  
Fermente,  
und gehen  
leicht in  
Fäulniss  
über.

Man glaubte früher aus den Albuminaten durch Kochen derselben mit Kalilauge den Schwefel, welchen sie enthalten, als Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali vollständig eliminiren zu können und nannte

Protein-  
theorie.

den, aus diesen gekochten kalischen Lösungen durch Essigsäure sich abscheidenden, für schwefelfrei gehaltenen Körper Protein (von *πρωτεῖον*, ich nehme den ersten Platz ein), indem man ihn für das Radical sämtlicher Albuminate ansah und letztere als Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff, Schwefel, Phosphor (?), Amid u. s. w. betrachtete. Daher der Name Proteinverbindungen für die Albuminate.

Ein schwefelfreies Protein giebt es aber nicht und es ist gegenwärtig die Theorie und so ziemlich auch die Bezeichnung verlassen.

Constitu-  
tion.

Ueber die chemische Constitution der Albuminate lässt sich trotz zahlreicher Untersuchungen gegenwärtig kaum noch eine Vermuthung wagen. Da die Albuminate so sehr leicht zersetzbar sind und alsbald in sehr tief eingreifender Weise zersetzt werden, so gelingt es nicht, aus den Zersetzungsproducten eine rationelle Formel der Albuminate zu construiren, denn es fehlen bei allen diesen Zersetzungen immer die Anfangsglieder und die Producte sind secundäre. Auch das Moleculargewicht dieser Körper ist so hoch, dass selbst die Aufstellung einer empirischen Formel Schwierigkeiten findet. Alles, was aus den verschiedenen Zersetzungsproducten der Albuminate hervorgeht, ist die Thatsache, dass diese Zersetzungsproducte zum Theil auf ein Kohlehydrat, zum Theil auf einen stickstoffhaltigen Körper bezogen werden könnten und es wäre daher möglich, dass sie als Verbindungen eines Kohlehydrats mit einem stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Körper zu betrachten wären.

Physiolo-  
gische  
Bedeutung.

Die Albuminate besitzen eine sehr hervorragende physiologische Bedeutung: einerseits als die Hauptbestandtheile aller Säfte und Gewebe des Thierkörpers und ein auch nie fehlender Bestandtheil des Pflanzenorganismus, andererseits als wesentlicher Bestandtheil aller wirklichen Nahrungsmittel. Nahrungsmittel, welche keine Albuminate enthalten, können einfach darum schon als vollkommene Nahrungsmittel nicht gelten, weil aus ihnen weder Blut noch Fleisch sich bilden kann, da der thierische Organismus die Albuminate nicht zu construiren vermag, sondern sie bereits fertig gebildet von aussen aufnehmen muss. Die pflanzenfressenden Thiere erhalten die für die Erneuerung ihres Fleisches und Blutes nöthigen Albuminate ebenfalls schon in ihrer Nahrung, da auch in den Pflanzen die Albuminate sehr verbreitet sind und hier allein primär gebildet werden. Für die Theorie der Ernährung war der Nachweis, dass die Albuminate der Thier- und Pflanzenfresser nicht allein identisch sind, sondern dass auch in den Pflanzen Stoffe vorkommen, die in ihrer Zusammensetzung und den meisten ihrer Eigenschaften den thierischen Albuminaten genau parallel gehen, von epochemachender Wichtigkeit.

Einthei-  
lung der  
Albuminate.

Die Albuminate lassen sich je nach den Momenten, durch welche sie in die unlösliche Modification übergehen, in drei Hauptgruppen bringen:

1. Albuminate, die sich aus ihren Lösungen ohne Einwirkung von aussen, von selbst niederschlagen, sobald sie dem lebenden Organismus entzogen sind:

Die verschiedenen Arten des Faserstoffs oder Fibrins.

2. Albuminate, welche beim Erhitzen ihrer Lösungen auf 60°C. bis 70°C. unlöslich werden, gerinnen:

Die verschiedenen Arten des Albumins.

3. Albuminate, welche nicht, oder unvollständig durch Kochen, aber durch gewisse Fermente (Labmagen der Kälber) und durch organische Säuren aus ihren Auflösungen gefällt und in die unlösliche Modification übergeführt werden: Casein und ähnliche Stoffe.

Da von einer eigentlichen Formel der Albuminate nicht die Rede sein kann, so geben wir in Nachstehendem eine schematische Zusammensetzung der aus den besten Analysen abgeleiteten, mittleren procentischen Zusammensetzung der genauer studirten Albuminate: des Albumins aus Thieren und Pflanzen, des Fibrins, Syntonins und Klebers, des Thier- und Pflanzencaseins und des Globulins.

	Thieralbumin	Pflanzenalbumin	Thierfibrin	Syntonin	Procentische Zusammensetzung der Albuminate.
Kohlenstoff . . . . .	53,5	53,4	52,6	54,1	
Wasserstoff . . . . .	7,0	7,1	7,0	7,3	
Stickstoff . . . . .	15,5	15,6	17,4	16,0	
Sauerstoff . . . . .	22,4	23,0	21,8	21,5	
Schwefel . . . . .	1,6	0,9	1,2	1,1	
	100,0	100,0	100,0	100,0	
	Kleber	Thiercasein	Pflanzencasein	Globulin	
Kohlenstoff . . . . .	53,4	53,6	50,5	54,5	
Wasserstoff . . . . .	7,1	7,1	6,8	6,9	
Stickstoff . . . . .	15,6	15,7	18,0	16,5	
Sauerstoff . . . . .	22,8	22,6	24,2	20,9	
Schwefel . . . . .	1,1	1,0	0,5	1,2	
	100,0	100,0	100,0	100,0	

Unter den Bestandtheilen einiger Albuminate, des Fibrins und Albumins, wurde früher auch Phosphor angegeben und sogar quantitativ bestimmt; es ist aber sehr zweifelhaft geworden, ob die Albuminate Phosphor als solchen enthalten.

Da die verschiedenen Varietäten der Albuminate sich untereinander nur durch gewisse Reactionen unterscheiden, sie ferner ein eigentlich chemisches Interesse kaum, sondern vorwiegend physiologisches Interesse beanspruchen, so versparen wir uns ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse auf den dritten Band und geben hier nur eine kurze Uebersicht.

Albumin mit seinen Varietäten.

Charakteristisch für dieses Albuminat ist die Ausscheidung desselben aus seinen wässerigen Lösungen beim Erwärmen auf etwa 70°. Bei Gegenwart freier Alkalien erfolgt die Ausscheidung (Coagulation) erst nach dem Neutralisiren mit etwas Essigsäure. Albuminlösungen werden endlich durch gewisse Mineralsäuren, wie Salpetersäure, Salzsäure, Meta- und Pyrophosphorsäure, sowie durch die meisten Metallsalze gefällt, doch sind

Albumin mit seinen Varietäten.

diese Niederschläge im Ueberschusse des Fällungsmittels meist wieder, wenigstens zum Theile löslich. Auch Alkohol und Gerbsäure erzeugen Niederschläge. Die wässerige Lösung der Albumine wirkt endlich circularpolarisirend.

Die nun angenommenen Varietäten des Albumins sind:

Varietäten  
des  
Albumins.

Serumalbumin, Bestandtheil aller Ernährungsflüssigkeiten, des Blutes, des Chylus, der Lymphe etc. — Eieralbumin, im Weissen der Vogeleier, — Paralbumin und Metalbumin, bisher nur in pathologischen Transsudaten nachgewiesen. — Acidalbumin, Globulin und Paraglobulin (fibrinoplastische Substanz). Letzteres findet sich im Blute, namentlich aber auch in der Krystalline und der Glasflüssigkeit des Auges.

Alle diese Varietäten des Albumins unterscheiden sich durch verschiedene Bedingungen der Coagulation, durch ein verschiedenes Circularpolarisationsvermögen und durch ein verschiedenes Verhalten gegen Kohlensäure und gewisse Salze.

Die wichtigste und charakteristische Eigenschaft des Paraglobulins oder der fibrinoplastischen Substanz ist, dass seine Lösungen mit den Lösungen des Fibrinogens (s. w. u.) zusammengebracht, zu Fibrin gerinnen.

Para-  
globulin.

Das Paraglobulin erhält man am besten aus Blutserum, durch Verdünnen mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser und Einleiten von Kohlensäuregas, wobei das Paraglobulin sich niederschlägt.

Fibrinogen.

Das Fibrinogen erhält man in ganz ähnlicher Weise aus Pericardialflüssigkeit (Herzbeutelwasser). Beide Albuminate lösen sich einmal abgeschieden, nicht in Wasser, wohl aber in verdünnter Salzsäure oder Kochsalzlösung. Löst man eines von beiden in verdünnter Chlornatriumlösung und trägt das andere in feuchtem Zustande ein, so erhält man Fibrin (s. u.).

Eier-  
albumin.

Lösliches Eieralbumin, welches in der Industrie mehrfache Anwendung findet, erhält man, indem man Hühnereiweiss mit Wasser verdünnt, die Lösung filtrirt und das Filtrat bei einer unter 50° liegenden Temperatur verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung der Fette mit Alkohol und Aether construirt. Auch aus Blutserum wird lösliches Albumin fabrikmässig dargestellt.

Pflanzen-  
albumin.

Noch wenig gekannt ist das Pflanzenalbumin, welches beim Aufkochen der Pflanzensäfte als Gerinnsel sich abscheidet.

#### Fibrin und ähnliche Albuminate.

Vorkom-  
men.

Blutfibrin. Blutfaserstoff. Im Blute, im Chylus, der Lymphe und pathologisch in einigen serösen Exsudaten findet sich, so lange sich die genannten Flüssigkeiten im Bereiche des lebenden Organismus befinden, fibrinogene Substanz aufgelöst, welche, wenn diese Flüssigkeiten der lebenden Gefässwand und damit dem Lebensinflusse entzogen werden, unter dem Einflusse theilweise ungekannter Momente, namentlich aber

eines den Blutkörperchen angehörenden Bestandtheils: des Paraglobulins, in das Blutplasma diffundirt, nach längerer oder kürzerer Zeit von selbst in jenen Körper übergeht, den wir Faserstoff nennen und auf dessen Unlöslichwerden die Gerinnung des aus der Ader gelassenen, oder des in den Adern von Leichen befindlichen Blutes beruht. Ob jener aufgelöste Stoff identisch ist mit dem freiwillig geronnenen, ist nicht ermittelt, da er durch seine Eigenschaft, an der Luft alsbald zu gerinnen, sich jeder genaueren Untersuchung im löslichen Zustande entzieht.

Auf dem Unlöslichwerden des Faserstoffs beruht die Gerinnung des Blutes.

Der geronnene Faserstoff stellt im feuchten frischen Zustande eine gelblich-, auch wohl graulich-weiße, fest-weiche, elastisch-zähe Masse von scheinbar faseriger Structur dar, welche geruch- und geschmacklos und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Getrocknet besitzt sie alle den unlöslichen Albuminaten zukommenden Eigenschaften und lässt sich in diesem Zustande auch von anderen Gliedern der Gruppe durchaus nicht unterscheiden.

Eigenschaften des geronnenen Faserstoffs.

Der feuchte geronnene Faserstoff löst sich in Essigsäure und Alkalien leichter auf, als andere Albuminate; in salzsäurehaltigem Wasser quillt er zu einer gallertartigen Masse auf, ohne sich zu lösen, dagegen löst er sich in gewissen Salzen mit alkalischer Basis, namentlich in Salpeterlösung, wenn er mehrere Stunden lang bei 30° bis 40°C. damit digerirt wird.

In Berührung mit Wasserstoffsperoxyd bewirkt er eine sehr lebhaftere Zersetzung desselben, wobei unter Aufbrausen Sauerstoff entweicht.

Die Gerinnung des Blutes kann durch verdünnte Lösungen von schwefelsauren, salpetersauren, salzsauren und kohlen-sauren Alkalien verlangsamt, ja wohl gar gänzlich gehindert werden.

Dem Blutfibrin sind mehr oder weniger verwandt:

**Myosin.** Dieses Albuminat wurde aus gefrorenen Frochmuskeln gewonnen, indem man dieselben mit einer Mischung von Schnee und Chlor-natrium zerrieb und unter starker Abkühlung filtrirte. Das Filtrat in kaltes Wasser gegossen, schied sofort Myosin als Gerinnsel ab. Das Myosin ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien und in verdünnter Kochsalzlösung. Aus dieser Lösung wird es durch concentrirte Kochsalzlösung wieder gefällt, aus schwach sauren Lösungen durch Erhitzen.

Myosin.

Das Myosin soll derjenige Bestandtheil des Muskelsaftes sein, der die Gerinnung des aus den Muskeln ausgepressten Saftes und indem es innerhalb der Muskeln coagulirt, die Todtenstarre bedingt. Aus todtenstarren Muskeln soll es durch 10procentige Kochsalzlösung ausgezogen werden können.

**Syntonin.** Wird aus Fleisch durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen; die Lösung, durch ein Alkali neutralisirt, erstarrt zu einer opalisirenden Gallerte, allmählich setzt sich daraus das Syntonin ab. Durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt, stellt es eine cohärente, elastische, weiße Masse dar, die in Kalkwasser und verdünnten Alkalien leicht löslich ist; die Auflösung in Kalkwasser ge-

Syntonin.

riant beim Kochen wie Albumin. Aus dieser Auflösung, sowie auch aus der in Alkalien, wird es durch concentrirte Lösungen neutraler Alkalisalze präcipitirt.

Auch in Essigsäure und salzsäurehaltigem Wasser von  $\frac{1}{10}$  Procent Säuregehalt löst sich das Syntonin auf, dagegen ist es in Salpeterwasser unlöslich. Die alkalischen Auflösungen des Syntonins werden durch Salpetersäure und Chromsäure gefällt, ebenso beim Kochen damit durch Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia.

Ein ähnliches Albuminat: Parasyntonin, wurde aus einer Brustwassersuchtflüssigkeit erhalten.

Kleber.

**Kleber.** In den Cerealien ist eine Substanz enthalten: der Kleber, der durch Behandlung mit Weingeist sich in einen in Weingeist unlöslichen, das Pflanzenfibrin und einen darin löslichen: Pflanzenleim zerlegen lässt.

Man erhält den Kleber in grösster Menge aus dem Weizenmehl, indem man selbes mit Wasser zu einem Teige anmacht, diesen hierauf in ein Leinwandsäckchen einbindet und dann mit Wasser so lange knetet, bis das Stärkemehl und andere Stoffe vollkommen entfernt sind. Im Säckchen bleibt dann der Kleber zurück, eine gelblich-graue, zähe, elastische Masse.

Pflanzenfibrin.

Das Pflanzenfibrin stellt eine grauweiße, elastisch-zähe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse dar, die in verdünnten Alkalien leicht löslich ist und daraus durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure ist es löslich, es wird aus diesen Lösungen durch Neutralsalze gefällt.

Pflanzenleim.

Der Pflanzenleim (Gliadin) ist eine in verdünntem Weingeist lösliche, zähe, knetbare Masse. Absoluter Alkohol fällt aus seiner weingeistigen Lösung eine schleimige, nach dem Trocknen spröde Masse: Mucedin. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich dieses in Lencin, Tyrosin und Glutaminsäure:  $C_5H_9NO_4$ , eine krystallisirbare, der Asparaginsäure isomere Säure. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in ein lösliches noch nicht rein dargestelltes Albuminat über, Diastas genannt. Es ist dadurch merkwürdig, dass es bei  $70^\circ$  grosse Massen von Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln vermag (vergl. S. 561). Es ist im Malz und Malzauszug enthalten.

Brot.

Das Brot ist ein aus Mehl und Wasser angeknetetes und gewöhnlich mit Hefe oder Sauerteig in leichte Gährung versetztes, endlich bei einer bestimmten Wärme im Backofen ausgebackenes Nahrungsmittel.

Das Mehl besteht hauptsächlich aus Stärke und Kleber. Durch Anmachen des Mehls mit Wasser zu einem Teige wird eine gewisse Menge Stärke in Dextrin und Zucker verwandelt. Bei dem Gehenlassen erfolgt nun durch den Zusatz von Hefe oder Sauerteig eine Zerlegung dieses Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, wobei letztere durch den zähen Teig nicht entweichen kann, sondern selben, namentlich der eigenthümlichen Beschaffenheit des Klebers halber nur aufreißt, oder locker porös macht. Der Zweck dieses Verfahrens ist nicht die Erzeugung von Alkohol und Kohlensäure, sondern die Ueberführung des Teiges in eine leichter verdauliche, den Magen weniger beschwerende

Form. Der in die bekannten Gestalten gebrachte Teig wird hierauf in den Backofen bei 200 bis 220°C. gebacken, wobei Alkohol und Kohlensäure gänzlich entweichen, während an der Oberfläche des Brotes eine Röstung stattfindet, in Folge deren ein Theil der Stärke, die Kruste bildend, in Dextrin und Assamar verwandelt wird. Auch im Innern scheint ein Theil der Stärke durch das Backen eine Veränderung zu erleiden. Man hat Versuche gemacht, in grossen Bäckereien den Alkohol, der beim Brotbacken entweicht, nicht verloren gehen zu lassen. In der That beträgt der beim Brotbacken in die Luft gejahte Alkohol für den jährlichen Brotbedarf des ehemaligen deutschen Bundes nicht weniger wie 250000 Ohm. Doch sind alle derartige Versuche am Kostenpunkte der Verdichtungsapparate gescheitert. Auch das Gehen durch Gährung, durch eine Kohlensäureentwicklung aus einem kohlen-sauren Salze zu ersetzen, hat man namentlich viel in England und neuerlichst auch in Deutschland und Amerika versucht (Horsford-Liebig's Backpulver). Das sogenannte Schwarzbrot enthält nicht unbeträchtliche Mengen freier Milchsäure aus dem Sauerteige stammend.

## Casein und ähnliche Albuminate.

Casein. Käsestoff. Das Casein ist ein wesentlicher Bestandtheil <sup>Casein.</sup> der Milch aller Säugethiere und ist darin wahrscheinlich, ähnlich wie dies beim Albumin der Fall ist, unter Beihülfe von freiem Alkali aufgelöst.

Die lösliche Modification des Caseins stellt im unter 50°C. ge- <sup>Lösliche Modification.</sup> trockneten Zustande eine bernsteingelbe, geruchlose Masse dar, von fadem Geschmack, die sich in Wasser zu einer gelben, schleimigen Flüssigkeit löst, welche sehr rasch in Fäulniss übergeht.

Caseinlösungen gerinnen beim Kochen nicht, in offenen Gefässen aber abgedampft, überziehen sie sich mit weissen Häuten, die weggezogen, sich immer wieder erneuern und aus unlöslich gewordenem Casein bestehen (Milchhaut).

Caseinlösungen werden ferner durch Mineralsäuren, durch Alkohol, Gerbsäure und Metallsalze, ähnlich dem Albumin, gefällt, allein sie werden auch, was beim Albumin nicht der Fall ist, durch organische Säuren, namentlich Essigsäure, niedergeschlagen.

Wird Chlorcalcium zu einer Caseinlösung gesetzt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so scheidet sich eine Verbindung von Casein mit Kalk aus. Aehnlich verhält sich schwefelsaure Bittererde.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen endlich Caseinlösungen gegen <sup>Verhalten der Caseinlösungen gegen Lab.</sup> jenen Kälbermagen, den die Zoologen Lab nennen. Bringt man nämlich Caseinlösungen mit Lab in Berührung, so schlägt sich alsbald das Casein nieder, indem es durch ein im Lab und zwar in der Schleimhaut desselben, enthaltenes Ferment in die unlösliche Modification verwandelt wird. Die Ausscheidung erfolgt am raschesten bei etwa 50°C. Dieses Verhalten charakterisirt das Casein vor allen übrigen Albuminaten, es wird auch praktisch bei der Bereitung der Molken- und Käsefabrikation verwerthet.

Die unlösliche Modification oder das geronnene Casein ist frisch ge- <sup>Unlösliche Modification.</sup> fällt eine weisse, flockige Masse, die getrocknet hart, hornartig, gelblich

und pulverisirbar wird. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, quillt aber in Wasser etwas auf.

Behandelt man den löslichen Käsestoff mit Alkohol, so wird er undurchsichtig und bekommt das Ansehen von geronnenem Albumin. Ein Theil löst sich dabei in Alkohol, in noch grösserer Menge beim Kochen. Das gelöste Casein scheidet sich aber beim Erkalten grossentheils wieder aus. Das mit Alkohol behandelte Casein löst sich beim Erwärmen ziemlich leicht in Wasser.

Darstellung.

Darstellung. Den löslichen Käsestoff erhält man durch Abdampfen von Milch bei niedriger Temperatur und Behandlung des Rückstandes mit Aether, bis alles Fett entfernt ist. Man löst das so behandelte Casein in Wasser auf und schlägt es durch Alkohol nieder. Das Coagulum wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gepulvert. In der unlöslichen Modification erhält man das Casein durch Fällen desselben aus abgerahmter Milch durch Essigsäure, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, Auspressen desselben und Behandlung mit Alkohol und Aether.

Praktische Bemerkungen. Käse.

Praktische Bemerkungen. Das Casein wird nicht nur in der Milch als eigentlich nährender, d. h. blutbildender Bestandtheil derselben genossen, sondern auch in der mehr compacten Form von Käse. Der Käse besteht im Wesentlichen aus zum grossen Theil verändertem und in kaltem Wasser wieder löslich gewordenem, geronnenem Casein, welches diese Veränderungen während des Reifens erleidet, sowie aus ebenfalls grossentheils verändertem Fett; in Folge der Zersetzung des letzteren ebensowohl, wie vielleicht auch des ersteren sind in dem Käse als wesentliche, nie fehlende Bestandtheile flüchtige Fettsäuren enthalten, worunter Buttersäure, Baldriansäure, Caprin- und Capronsäure, wovon der eigenthümliche Geruch und Geschmack des Käses zum Theil abhängig erscheinen. In den schlechteren Käsesorten, wie im sogenannten Handkäse, rührt der Geruch von schwefel- und ammoniakhaltigen Fäulnisproducten her.

Die Käse werden aus abgerahmter Milch (magere Käse), oder aus nicht abgerahmter (fette Käse) bereitet. Die Milch wird durch Lab bei ungefähr 40° C. coagulirt. Das abgeschiedene Casein wird zur möglichst vollständigen Entfernung der Molken (vergl. S. 579) in Formen geschöpft, die so eingerichtet sind, dass der Rest der Molken abtropfen kann, was man durch Pressen befördert. Hierbei gewinnt der Käsestoff (die Käsematte) allmählich so viel Zusammenhang, dass er aus den Formen herausgenommen und zum Reifen hingestellt werden kann. Letzteres geschieht in kühlen Räumen, Kellern, auch wird während der Periode des Reifens der Käse täglich mit Salz eingerieben. Eine sorgfältige Entfernung der Molken und eine niedrige Temperatur während der Zeit des sogenannten Reifens sind Hauptbedingung zur Bereitung edler Käsesorten.

Dem Casein der Milch sehr ähnliche Albuminate sind im Eidotter (Vitellin), im Blute, in anderen thierischen Flüssigkeiten und in allen contractilen Geweben nachgewiesen. Sie werden auch wohl als Alkalialbuminat oder Serumcasein bezeichnet. Es gehört hierher weiterhin:

Legumin.

Pflanzencasein. Legumin. In den Hülsenfrüchten, den Bohnen, Erbsen und Linsen, ferner in vielen ölreichen Samen, wie den Mandeln, kommt ein Albuminat vor, welches mit dem Casein der Milch alle wesent-

lichen  
Lab,  
Lösun  
Abda  
Stehe  
M  
warm  
verdü  
der d  
I  
versch  
halten  
S. 59

Körp  
schie  
gewi  
gleich  
bei C  
gesch  
misch

stall  
Pulv  
rige  
Fet  
ein  
und  
durc  
durc  
zeig  
den  
und  
mit  
dur  
D u  
mit  
wie  
kon

lichen Eigenschaften gemein hat. Es wird aus seinen Auflösungen durch Lab, durch Essigsäure, durch Alkohol u. s. w. niedergeschlagen und seine Lösung gerinnt beim Sieden nicht, sondern bildet wie die Milch beim Abdampfen eine sich immer wieder erneuernde Haut. Durch längeres Stehen wird sie unter Bildung von Milchsäure sauer.

Man stellt das Legumin dar, indem man Bohnen, Erbsen oder Linsen in warmem Wasser aufquellen lässt, hierauf zu einem Brei zerreibt, mit Wasser verdünnt, das Stärkemehl, die Membranen u. s. w. sich absetzen lässt und aus der decantirten Flüssigkeit das Pflanzencasein durch Essigsäure fällt.

In den Mandeln (den süßeren, wie den bitteren) ist noch ein vom Legumin Emulsin. verschiedenes, durch Säuren und Wärme nicht gerinnbares Albuminat enthalten: Emulsin, welches ein sehr wirksames Ferment für Amygdalin (vergl. S. 590) und Salicin (vergl. S. 583) darstellt.

### H ä m o g l o b i n .

Syn. Hämatoglobulin. Hämatokrystallin.

Unter diesen Bezeichnungen versteht man einen sehr merkwürdigen Hämoglobin Körper, den Hauptbestandtheil der rothen Blutkörperchen, welcher auf verschiedene Weise aus dem Blute erhalten werden kann. Aus Hundeblood gewinnt man ihn durch Vermischen des defibrinirten Blutes mit etwa der gleichen Menge Wasser, Zusatz von Alkohol und 24stündiges Stehenlassen bei 0°. Nach dieser Zeit hat sich das Hämoglobin in Krystallen abgeschieden, welche durch Wiederauflösen in Wasser und abermaliges Vermischen mit Wasser unkrystallisirt werden.

Das Hämoglobin krystallisirt in mikroskopischen rhombischen Krystallen und stellt bei 0° über Schwefelsäure getrocknet ein hell ziegelrothes Pulver dar. Das Hämoglobin ist sehr leicht zersetzbar und seine wässrige Lösung liefert durch Zersetzung zwei Albuminate und flüchtige Fettsäuren. Durch Behandlung mit Säuren und Alkalien spaltet es sich in einen braunen eisenhaltigen Farbstoff: Hämatin (mit 9 Proc. Eisen) und ein dem Globulin ähnliches, oder damit identisches Albuminat. Das durch eine wässrige Hämoglobulinlösung, oder durch verdünntes Blut hindurchgegangene Licht erzeugt ein charakteristisches Spectrum. Dasselbe zeigt nämlich zwei dunkle Streifen (Absorptionsstreifen) zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E des Sonnenspectrums in Gelb und Grün. Leitet man in die Lösung Kohlensäure, oder behandelt man sie mit etwas Ammoniak oder Schwefelammonium, so werden diese Streifen durch einen einzigen schlecht begrenzten breiteren, in der Mitte zwischen D und E liegenden ersetzt. Schüttelt man aber nun die Lösungen wieder mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, so treten die beiden Streifen wieder hervor. Die Fähigkeit, die beiden Absorptionsstreifen zu geben, kommt nur dem sauerstoffhaltigen Blute zu (Oxyhämoglobin). Aus

liefert bei der Zersetzung Albuminate und flüchtige Fettsäuren.

Optisches Verhalten.

Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin.

dem Oxyhämoglobin treibt Kohlenoxyd den Sauerstoff aus und bildet Kohlenoxydhämoglobin.

Das Hämoglobin besitzt in der That die merkwürdige Eigenschaft, sich mit gewissen Gasen, wie Sauerstoff und Kohlenoxyd zu eigenthümlichen losen Verbindungen zu vereinigen, die krystallisirbar sind und diese Gase sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum wieder abgeben.

Das Hämoglobin zersetzt das Wasserstoffsperoxyd unter Sauerstoffentwicklung.

Hämin und  
Hämatin.

Behandelt man Blut, oder Hämoglobin mit Essigsäurehydrat in mässiger Wärme, so scheiden sich aus der schwarzrothen Lösung allmählich dunkelroth gefärbte Krystalle aus (Häminkrystalle), die einer Zersetzung eines Bestandtheils der Blutkörperchen ihre Entstehung verdanken und für die Erkennung des Blutes in medico-legalen Fällen von Wichtigkeit sind. Beim Behandeln mit Alkalien liefern sie Chlormetalle und Hämatin (den eisenhaltigen rothen Blutfarbstoff).

Hämatoidin.

Hämatoidin. Dieser Körper wurde bis nun in dem Blutextravasate, welches in Folge geplatzter Graaf'scher Follikel bei der Menstruation, oder Conception entsteht, in alten Gehirnextravasaten, Hautsugillationen und in Eiterhöhlen der Extremitäten aufgefunden.

Das Hämatoidin erscheint unter dem Mikroskope unter der Gestalt amorpher Körnchen, Kugeln oder zackiger Massen, oder in wohlausgebildeten monoklinometrischen Krystallen. Dieselben sind stark lichtbrechend und durchsichtig, von gelbrother bis rubinrother Farbe. In Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien ist das Hämatoidin unlöslich, löslich aber in Chloroform: die Lösung in Chloroform scheidet beim Verdunsten Krystalle aus, die mit Salpetersäure die Gallenfarbstoffreaction geben. Concentrirte Alkalien lösen es allmählich mit rother Farbe; in Mineralsäuren aber, wenn dieselben concentrirt sind, löst es sich ebenfalls auf, wobei die Farbe zuerst in Braunroth, dann in Grün, Blau und Rosa übergeht, sodann verschwindet.

Das Hämatoidin ist nach diesem Verhalten dem Bilirubin (vergl. S. 696) jedenfalls sehr nahe verwandt, wenn nicht, wie neuere Versuche vermuthen lassen, damit identisch. Es soll sich übrigens von letzterem durch Unlöslichkeit in Alkalien unterscheiden.

#### Albuminoide.

Allgemeiner  
Charakter.

An die Albuminate schliesst sich eine Reihe dem Thierorganismus eigenthümlicher stickstoffhaltiger Stoffe an, die im Allgemeinen dadurch charakterisirt sind, dass sie nicht, wie die eigentlichen Albuminate vorzugsweise in Lösung und als Cytoblastem vorkommen, sondern meist selbst organisirt sind und Bestandtheile der verschiedenen thierischen Gewebe bilden. Man hat sie Albuminoide genannt.

Ihre Zusammensetzung nähert sich einigermaßen jener der Albuminate, doch enthalten sie weniger Kohlenstoff. In ihrem Verhalten unterscheiden sie sich von den eigentlichen Albuminaten vorzüglich durch ihre Nichtfällbarkeit durch Salpetersäure und Ferrocyankalium. Ihre Zersetzungsproducte stimmen im Allgemeinen mit jenen der Albuminate überein.

Ihre Constitution ist unbekannt. Die chemisch besser gekannten sind folgende:

**Knochenleim. Glutin.** Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff <sup>Knochenleim.</sup> 50,76, Wasserstoff 7,15, Stickstoff 18,32, Schwefel 0,56, Sauerstoff 23,21.

Unter dem Namen Leim begreift man Substanzen, die als solche im thierischen Organismus in der Regel keineswegs fertig gebildet vorkommen, sondern sich erst durch die Einwirkung kochenden Wassers auf gewisse thierische Gewebe, die man deshalb leimgebende nennt, bilden. Zu den leimgebenden Geweben gehört das Knorpelgewebe, der Knochenknorpel, das Bindegewebe, das Gewebe der Hornhaut und zum Theil das elastische Gewebe. Durch längeres Kochen gehen alle diese Gewebe unter Zerstörung ihrer histologischen Structur in Leim über.

Mit dem Namen Glutin oder Knochenleim bezeichnen wir den Leim, der durch Kochen der Knochenknorpel, der Sehnen, des Bindegewebes, des Hirschhorns, der Kalbsfüsse und der Fischeschuppen erhalten wird. Ein mit dem Glutin in allen Eigenschaften übereinstimmender Stoff wurde im leukämischen Blute aufgefunden.

Der vollkommen reine getrocknete Knochenleim ist spröde, glasartig durchsichtig, nahezu farblos, ohne Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kaltem Wasser quillt er auf, wobei er seine Durchsichtigkeit verliert, in kochendem löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Wasser, welches nur 1 Proc. Leim enthält, wird beim Erkalten noch gallertartig. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, dasselbe bewirkt concentrirte Essigsäure.

In Alkohol und Aether ist der Leim unlöslich.

Von Alaunlösung, sowie von Silber-, Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxydul- und Eisensalzen werden Glutinlösungen nicht gefällt, ebensowenig durch Ferro- und Ferridcyankalium. Versetzt man aber eine Glutinlösung mit Alaun und hierauf mit mehr Kali, als zur Fällung der reinen Alaunlösung nöthig wäre, so entsteht ein Niederschlag, der eine Verbindung von Leim mit basisch-schwefelsaurer Thonerde ist.

Gerbsäure erzeugt auch in sehr verdünnten Leimlösungen einen starken gelblichen Niederschlag von gerbsaurem Leim. Auch die leimgebenden Gewebe selbst vereinigen sich mit Gerbstoff, den sie aus einer wässrigen Lösung vollständig aufnehmen, zu Verbindungen, die nicht mehr faulnissfähig sind: Leder (vergl. Gerbstoffe S. 592).

Verhalten  
gegen  
Reagentien.

Bei der trockenen Destillation liefert der Leim zahlreiche ammoniakalische Zersetzungsproducte, worunter die Basen Methylamin, Butylamin etc., die Picolin- und die diesen ähnlichen Pyrrolbasen.

An der Luft geht der Knochenleim leichter und rascher in Fäulniss über, als irgend eine andere Thiersubstanz. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert er dieselben Producte wie die Albuminate, mit Schwefelsäure und Alkalien Glycin (vergl. S. 309), woher der Name Leimzucker oder Glycocoll für diesen Körper — und Leucin, nebst anderen nicht näher studirten Producten.

**Gewinnung.** Gewinnung. Der Knochenleim wird als sogenannter Tischlerleim vielfach und in bekannter Weise angewendet. Zu den besseren Sorten verwendet man Pergament oder Thierhäute, zu den schlechteren: Sehnen oder Knochen. Letztere werden vor dem Kochen zur Entfernung der Knochenerde wohl auch mit roher Salzsäure ausgezogen. Die klare Leimlösung lässt man in hölzernen Formen erkalten. Am reinsten erhält man das Glutin, wenn man Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüsse oder Hausenblase bis zur völligen Lösung mit Wasser kocht, heiss filtrirt und durch längeres Behandeln der Gallerte mit kaltem Wasser, von den in kaltem Wasser löslichen Beimengungen befreit.

Der sogenannte Mundleim ist feiner Knochenleim mit Gummi und Zucker. Ausser seinen übrigen Anwendungen als Klebmittel dient der Knochenleim auch als Klärungsmittel für gerbstoffhaltige Flüssigkeiten.

**Knorpel-**  
**leim.**

**Knorpelleim. Chondrin.** Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 49,93, Wasserstoff 6,61, Stickstoff 14,47, Schwefel 0,41, Sauerstoff 28,58.

Diese Leimart bildet sich beim Kochen der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Ossification, der Hornhaut des Auges und vieler pathologischer Geschwülste, insbesondere des sogenannten *Enchondroms* mit Wasser.

**Verhalten**  
**gegen**  
**Reagentien.**

Die Eigenschaften des Chondrins stimmen mit denen des Glutins vielfach überein, namentlich gilt dies für das physikalische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse und die Fähigkeit der Lösungen, beim Erkalten zu gelatiniren. Das Verhalten der Lösungen aber gegen Reagentien ist ein verschiedenes. Während nämlich Chondrin durch Essigsäure, Alaun und Metallsalze gefällt wird, ist dies bei Glutinlösungen nicht der Fall. Umgekehrt bringt Quecksilberchlorid in Glutinlösungen einen starken Niederschlag hervor, während in Chondrinlösungen nur eine Trübung entsteht.

Chondrin soll durch Schwefelsäure zersetzt nur Leucin und kein Glycin geben. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es unter anderen Zersetzungsproducten Traubenzucker.

**Hornstoff.**

**Hornstoff. Keratin.** Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 50,86, Wasserstoff 6,78, Stickstoff 16,98, Schwefel 2,88, Sauerstoff 22,50.

Chemisch rein ist der Hornstoff noch nicht dargestellt und es ist überhaupt die chemische Natur des Horngewebes noch nicht genügend

erforscht. Zum Horngewebe rechnet man verschiedene Theile des thierischen Organismus, die in ihrer histologischen Structur mit jener der Hörner der wiederkäuenden Säugethiere Uebereinstimmung zeigen. Im jugendlichen Zustande bestehen sie alle aus kernhaltigen Zellen, welche aber bei späterer Entwicklung in kernlose Schüppchen oder Blättchen übergehen. Zellenmembran, Inhalt und Kern scheinen anfangs chemisch different zu sein. Es gehören hierher Epithelium, Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Haare, Wolle, Federn, Fischbein und Schildpatt.

Alle diese Gewebe sind ihrem grössten Theil nach unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, geben aber keinen Leim. Werden einige davon unter einem Drucke von mehreren Atmosphären mit Wasser gekocht, so gehen sie grösstentheils in Lösung (Haare). In sehr concentrirter Essigsäure quellen sie gallertartig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare. In Alkalien lösen sie sich leicht auf; die alkalische Auflösung giebt mit Essigsäure versetzt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag. Horn entwickelt schon mit Wasser gekocht Schwefelwasserstoff. Schwefelsäure zersetzt diese Gewebe unter Bildung von viel (4 Proc.) Tyrosin und Leucin. Salpetersäure färbt sie gelb (Xanthoproteinsäure).

Die Vogelfedern und Haare geben eine Asche, die nicht unbeträchtliche Mengen von Kieselerde enthält.

**Fibroin:**  $C_{15}H_{23}N_5O_6$ . Das Fibroin ist ein Bestandtheil der Seide <sup>Fibroin</sup> und der sogenannten Herbstfäden.

Getrocknet stellt es eine weisse, glänzende, zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Essigsäure nur wenig lösliche Masse dar, die sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak löst, ebenso beim Kochen mit kaustischen Alkalien. Wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Fibroin wieder unverändert in Flocken aus. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es ebenfalls auf, aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird es durch Gallustinctur wieder niederschlagen.

Eine Eigenthümlichkeit des Fibroins ist es, dass es aus seinen Lösungen gefällt, stets wieder in Fadenform abgeschieden wird.

Durch längeres Kochen mit Schwefelsäure wird es unter Bildung von Tyrosin, Leucin und Glycin zersetzt.

Am bequemsten erhält man das Fibroin aus Rohseide, indem man dieselbe mit kalter Natronlauge behandelt, die farblos gewordene nach etwa 18 Stunden abpresst, vollständig auswäscht und sie hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand ist Fibroin.

Spongine ist eine ähnliche im Badeschwamm enthaltene Substanz, die <sup>Spongine</sup> aber bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Glycin und Leucin, aber kein Tyrosin liefert.

Seidenleim.

**Seidenleim. Sericin:**  $C_{15}H_{25}N_5O_8$ . Wird erhalten, indem man Seide längere Zeit unter starkem Drucke mit Wasser auskocht, wobei der Seidenleim in Lösung geht. Leimähnliche, gelblich durchscheinende, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse. Die essigsäure Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen grünlichen Niederschlag, die wässrige Lösung wird durch Alkohol, Gerbsäure, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul und Zinnchlorid gefällt.

Durch Schwefelsäure entsteht aus Seidenleim neben Leucin und Tyrosin eine dem Glycin ähnliche Amidosäure, das Serin:  $C_3H_7NO_3$ . Es kann als Glyceraminsäure betrachtet werden.

Schleimstoff.

**Schleimstoff. Mucin.** Mit diesem Namen bezeichnet man gewisse, aus schleimigen thierischen Flüssigkeiten gewonnene Albuminoide. Am genauesten studirt ist das Mucin aus dem schleimig-zähen Inhalt einer Balggeschwulst und jenes aus dem Schleim der Weinbergschnecke. Zusammensetzung und Eigenschaften beider Mucine zeigen aber nicht unbedeutende Abweichungen. Das Mucin besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, den Flüssigkeiten, in welchen es sich, wenn auch in geringer Menge aufgelöst befindet, eine zähe klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen.

Seine Lösung gerinnt beim Kochen nicht, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Essigsäure erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, Mineralsäuren fällen den Schleim ebenfalls aus seinen Lösungen, im Ueberschuss der Säure löst sich aber der Niederschlag wieder auf. Die salzsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt, auch Gerbsäure und Quecksilberchlorid giebt keine Fällung. Die Lösungen des Schleims drehen die Polarisationsenebene des Lichtes nach links. Beim Kochen mit Schwefelsäure liefert der Schleimstoff Leucin und Tyrosin.

## H u m u s s u b s t a n z e n .

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe brauner oder schwarzer, unkrystallisirbarer, wenig scharf charakterisirter Stoffe, die durch einen langsamen, der Verwitterung der Gesteinsarten ähnlichen Verwe-sungsprocess organischer Körper in der obersten Bodenschicht: der Ackererde, gebildet werden, ein Vorgang, den man im Allgemeinen mit dem Namen Humusbildung bezeichnet.

Humus-substanzen.

Humus-bildung.

Diese Substanzen finden sich aber nicht ausschliesslich in der Ackererde, sondern auch im Torf, in Mineralwässern, Braunkohlen, ähnliche entstehen auch bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die allgemeinen Pflanzen- und Thierstoffe.

Ihr allgemeiner Charakter lässt sich in folgender Weise zusammen-fassen:

Allgemeiner Charakter.

Braungelbe bis schwarzbraune, amorphe Materien, nichtflüchtig, wahrscheinlich alle ternär zusammengesetzt, demnach aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, ausgezeichnet durch die Eigen-schaft, Ammoniak zu absorbiren und aus Ammoniaksalzen das Ammo-niak zurückzuhalten. Ihren Löslichkeitsverhältnissen nach sind sie ver-schieden, sie lassen sich von diesem Standpunkte aus eintheilen:

- a. in solche, die für sich schon in Wasser löslich sind;
- b. solche, die erst unter Vermittelung von Alkalien von Wasser ge-löst werden und endlich in
- c. in Wasser absolut unlösliche.

In Alkohol und Aether, sowie in flüchtigen und fetten Oelen sind sie ebenfalls meist unlöslich. Ihrem chemischen Charakter nach sind einige indifferent, andere aber haben den Charakter schwacher Säuren. Sie sind alle geschmack- und geruchlos.

Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen hat man sieben bestimmte Hu-muskörper unterschieden:

Eintheilung.

Quellsäure	}	für sich in Wasser löslich,
Quellsatzsäure		
Ulminsäure		
Huminsäure	}	in Alkalien löslich,
Geïnsäure		
Humïn	}	in Wasser und Alkalien unlöslich.
Ulmin		

Alle diese Körper sind nicht als reine chemische Individuen anzu-sehen, da sie in einer fortwährenden Umsetzung begriffen sind und alle Garantien ihrer Reindarstellung fehlen. Wir werden daher nur zwei die-

ser Substanzen hervorheben, da sie als Bestandtheile der Mineralquellen häufig angeführt werden.

Quellsäure  
und Quellsatzsäure.  
Nachweis  
derselben  
in Mineral-  
quellen.

Die Quellsäure und Quellsatzsäure finden sich in Mineralquellen, ausserdem aber auch in der Ackererde, in vermodertem Holze und im Ocker eisenhaltiger Mineralquellen. In Mineralquellen weist man sie nach und trennt sie von einander, indem man die ockerigen Absätze derselben, oder die Wasserrückstände selbst mit Kalilauge kocht, die kalische Lösung mit Essigsäure versetzt und hierauf essigsäures Kupferoxyd hinzufügt. Der entstehende bräunliche Niederschlag ist quellsatzsaures Kupferoxyd. Aus dem Filtrat fällt kohlenensaures Ammoniak quellsaures Kupferoxyd.

Um die Säuren zu erhalten, werden beide Salze durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Sie sind braune, sauer und etwas zusammenziehend schmeckende amorphe Materien. Die Quellsäure giebt bei der trockenen Destillation Essigsäure. Zu den eigentlichen für sich in Wasser unlöslichen Humus-säuren gehören die Huminsäure und Geinsäure, während die noch in Wasser lösliche Ulminsäure den Uebergang zu diesen bildet. Alle drei kommen in der schwarzen humusreichen Gartenerde vor. Indifferente Humusstoffe sind das Ulmin und Humin.

Merkwür-  
diges Ver-  
halten der  
Ackererde  
gegen Salz-  
lösungen.

Eine merkwürdige Eigenschaft der Ackererde muss, da sie zum Theile wenigstens von dem Gehalte derselben an Humusstoffen abhängig und für die Pflanzenernährung von grosser Wichtigkeit ist, hier noch erwähnt werden. Die Ackererde besitzt nämlich das Vermögen, Salzlösungen, mit denen sie in Berührung kommt, ihre Bestandtheile ganz oder zum Theil zu entziehen und sie, indem sie sich mit ihnen gewissermaassen verbindet, unlöslich zu machen. Namentlich entzieht die Ackererde den Lösungen des kaustischen Ammoniaks und der Ammoniaksalze das Ammoniak vollständig, während die Säuren der Ammoniaksalze dabei in Lösung gehen. Ebenso hält die Ackererde eine beträchtliche Menge Kali und Phosphorsäure aus diese Stoffe enthaltenden Salzlösungen zurück, während die Absorptionsfähigkeit derselben für Natron eine geringere ist und sich gar nicht auf das Chlor, die Schwefelsäure und die Salpetersäure erstreckt. Diese gehen in Form eines Kalk- oder Magnesiumsalzes unabsorbirt durch die Erde durch. Aus Lösungen von kiesel-saurem Kali wird von humusreichen Erden das Kali grösstentheils zurückgehalten, während Kieselsäure fast gar nicht absorbirt wird. Auch die Auflösungen der Salze von Zink, Blei, Kupfer, Quecksilber und anderer schwerer Metalle, erleiden mit Ackererde in Berührung eine Zersetzung, indem die Basen von der Ackererde gebunden werden, während die Säuren an Kalk, Thonerde und andere Basen gebunden in Lösung gehen.

E  
organis  
Elemen  
meinst  
der Pr  
D  
zusam  
sche A  
ment  
Diesel  
mittell  
Natu  
nomm  
I  
ganis  
bevor  
Verbin  
vorha

I  
organ  
bar s  
es an  
geht,  
bindu  
lässt  
Dämp  
obgle  
(Oxal

Kupf  
Misch  
in ein

## Analyse organischer Verbindungen.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns zur Analyse organischer Verbindungen bedienen, gehört nicht in den Bereich eines Elementar-Lehrbuches, wir geben daher in Nachstehendem nur die allgemeinsten Grundzüge derselben und zwar zunächst nur zur Erläuterung der Principien, auf denen diese Methoden fussen.

Der unmittelbare Zweck jeder chemischen Analyse ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile. Stellt sich die chemische Analyse die Aufgabe, die organischen Verbindungen in ihre Elemente oder Grundstoffe zu zerlegen, so heisst sie Elementaranalyse. Dieselbe ist entweder qualitativ oder quantitativ, je nachdem bei der Ausmittelung der Bestandtheile einer organischen Verbindung nur auf die Natur derselben, oder auch auf ihre Gewichtsmenge Rücksicht genommen wird.

Die qualitative Analyse muss, falls es sich um noch unbekannt organische Verbindungen handelt, der quantitativen stets vorangehen, denn bevor man an die Gewichtsbestimmung der Elemente einer organischen Verbindung denken kann, muss man erst wissen, welche Elemente darin vorhanden sind.

## Qualitative Elementaranalyse.

Prüfung auf Kohlenstoff. Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen giebt sich dadurch zu erkennen, dass sie brennbar sind und bei unvollständiger Verbrennung Kohle hinterlassen. Wenn es an Luft nicht mangelt und die Verbrennung vollständig von Statten geht, verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure. Viele organische Verbindungen sind aber in der Wärme ohne Zersetzung flüchtig; bei diesen lässt sich die Abscheidung von Kohle dadurch bewirken, dass man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet; bei einigen wenigen findet aber, obgleich sie nicht flüchtig sind, eine Abscheidung von Kohle nicht statt (Oxalsäure z. B.).

Alle organischen Verbindungen aber geben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, oder anderen leicht reducibaren Metalloxyden Kohlensäure. Mischt man daher die fragliche Substanz mit Kupferoxyd und erhitzt sie in einem Glasrohre zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche,

Elementar-  
analyse.

Prüfung  
auf Koh-  
lenstoff.

in Kalk oder Barytwasser geleitet, durch den gebildeten Niederschlag leicht erkannt wird.

Prüfung  
auf Wasserstoff.

Prüfung auf Wasserstoff. Der Wasserstoff der organischen Substanzen giebt sich dadurch zu erkennen, dass die vollkommen trockne organische Substanz beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt.

Prüfung  
auf Stickstoff.

Prüfung auf Stickstoff. Ein Stickstoffgehalt organischer Verbindungen kann auf mehrfache Weise nachgewiesen werden.

1) Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen den bekannten Geruch verbrannter Haare oder Federn. Nimmt man das Erhitzen in einer trocknen Proberöhre vor und hängt in selbe ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier, so wird letzteres gebräunt.

Empfindlicher aber sind folgende Methoden:

2) Man mischt die wo möglich gepulverte Substanz mit Natronkalk: einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk und erhitzt in einer trocknen Proberöhre. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird der Stickstoff in Ammoniak umgesetzt (vergl. S. 64), welches entweicht; ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchtetes Streifen Filtrirpapier, dann in die Röhre gehängt, wird in Folge der Reduction des Quecksilberoxyduls geschwärzt.

3) Man erhitzt die getrocknete Substanz mit einem Stückchen Natrium oder Kalium in einer vollkommen trocknen Proberöhre, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen des Metalls mit wenig Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxydul-Oxydlösung, lässt ein wenig digeriren und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entsprechende blaue Färbung, oder ein blauer Niederschlag giebt den Stickstoffgehalt zu erkennen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass, wenn man Kalium oder Natrium mit einer stickstoffhaltigen, organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht.

Prüfung  
auf Schwefel.

Prüfung auf Schwefel. Der Schwefel in organischen Verbindungen wird am sichersten dadurch nachgewiesen, dass man die fragliche Substanz mit reinem kohlen-sauren Natron und Salpeter innig gemischt glüht, die Schmelze in Wasser aufnimmt und die Lösung, nach vorgängigem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüft.

Manche schwefelhaltige Substanzen entwickeln übrigens schon für sich geglüht, Schwefelwasserstoff, der sich durch Bleipapier nachweisen lässt; sicherer erfolgt dies beim Kochen derselben mit starker Kalilauge und Uebersättigen mit einer Säure. Schmilzt man sie mit etwas Kalihydrat auf einem Silberbleche, so wird Letzteres in Folge der Bildung von Schwefelsilber geschwärzt.

Ist der Schwefelgehalt nicht zu gering, so führt auch nachstehende

Method  
und de  
glüht s  
mit ein  
stall vo  
wird d

P  
Schwe  
Alkali  
wird.  
phorsä

P  
Sauer  
Kalium  
Wasse  
den S  
mung

tution  
wöhn  
halte  
Verb  
Chlo  
Verb  
Erfol  
tige  
glüh  
glüh  
pete  
Jod  
weit  
kan  
Chl  
nat

Me  
sta  
Re

Methode zum Ziele. Man macht eine Mischung von Soda, Stärkemehl und der auf ihren Schwefelgehalt zu prüfenden organischen Substanz, glüht sie auf Platindraht in der Reductionsflamme, bringt dann die Probe mit einem Tropfen Wasser in ein Uhrglas und setzt einen kleinen Krystall von Nitroprussidnatrium hinzu. War Schwefel vorhanden, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben.

Prüfung auf Phosphor. Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel, indem man die Substanz mit einer Mischung von kohlen saurem Alkali und Salpeter glüht, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. In der wässerigen Lösung der Schmelze lässt sich dann die Phosphorsäure durch die geeigneten Reagentien nachweisen. Prüfung auf Phosphor.

Prüfung auf Sauerstoff. In einzelnen Fällen erkennt man den Sauerstoffgehalt organischer flüssiger Verbindungen daran, dass sie mit Kalium oder Natrium zusammengebracht, dieses oxydiren, wobei der Wasserstoff in Bläschen entweicht; in den meisten Fällen aber kann man den Sauerstoffgehalt organischer Stoffe nur aus der quantitativen Bestimmung der übrigen Elemente erschliessen. Prüfung auf Sauerstoff.

Prüfung auf Chlor, Brom und Jod. In chlorhaltigen Substitutionsproducten organischer Natur lässt sich das Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien an und für sich nicht nachweisen. Ebenso verhalten sich die correspondirenden brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen. Wenn aber die organische Substanz zerstört und das Chlor an ein Metall gebunden wird, mit dem es eine schwerflüchtige Verbindung bildet, so kann man die gewöhnlichen Reagentien mit Erfolg anwenden. Um daher organische chlor-, brom- und jodhaltige Verbindungen auf einen Gehalt an diesen Elementen zu prüfen, glüht man sie, mit Kalk oder Natronkalk innig gemischt, löst die geglühte Masse in verdünnter chlorfreier Salpetersäure auf und setzt salpetersaures Silberoxyd zu. Der Niederschlag, der Chlor-, Brom- und Jodsilber sein kann, ist nach den Regeln der analytischen Chemie weiter zu untersuchen. Auch durch Behandlung mit Natriumamalgam kann vielen chlor-, brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen Chlor, Brom und Jod völlig entzogen und in Chlor-, Brom- und Jodnatrium übergeführt werden. Prüfung auf Chlor, Brom und Jod.

Die Prüfung auf andere nicht flüchtige anorganische Substanzen, auf Metalloxyde etc., geschieht meist nach Zerstörung der organischen Substanz durch Hitze, ebenfalls nach den hier nicht näher zu erörternden Regeln der analytischen Chemie.

### Quantitative Elementaranalyse.

Die quantitative Elementaranalyse bestimmt die Gewichtsmengen, in welchen die Elemente in einer organischen Verbindung enthalten sind. Da wir einen Körper erst dann näher zu studiren im Stande sind, wenn wir seine Zusammensetzung kennen, so ist die Elementaranalyse eine der wichtigsten Operationen und es hat nichts so sehr zu den raschen Fortschritten der organischen Chemie, welche die letzten Decennien kennzeichnen, beigetragen, wie die Ausbildung einer einfachen und leicht ausführbaren Methode der Elementaranalyse, die wir zunächst Liebig verdanken.

Mit dem Namen organischer Elementaranalyse bezeichnet man im engeren Sinne die Bestimmung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs.

Von diesen Bestimmungen wird jene des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer Operation ausgeführt, während jene des Stickstoffs für sich vorgenommen wird.

Bestimmung des Kohlen- u. Wasserstoffs.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. — Man ermittelt das Gewicht des in einer organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs, indem man dieselbe verbrennt, wobei sämtlicher Kohlenstoff in Kohlensäure und sämtlicher Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Nimmt man diese Verbrennung in einer Weise vor, die einerseits ihre Vollständigkeit gewährleistet und andererseits gestattet, die gebildete Kohlensäure und das gebildete Wasser ohne allen Verlust aufzusammeln und mit Genauigkeit zu wägen, so hat man damit alle Bedingungen zur Berechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, vorausgesetzt, dass man eine genau gewogene Menge der vollkommen trocknen organischen Substanz verbrannt hat. Da die Moleculargewichte der Kohlensäure und des Wassers genau bekannt sind, so findet man durch einen einfachen Ansatz die diesen Verbindungen entsprechenden Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in den gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser enthalten sind.

Um den obigen Bedingungen zu genügen, wird die vorher genau gewogene und vollkommen getrocknete organische Substanz mit Kupferoxyd, mit Kupferoxyd und zugeleitetem Sauerstoff, oder endlich mit chromsaurem Bleioxyd innig gemischt, zum Glühen erhitzt, wobei diese Oxyde ihren Sauerstoff an die organische Substanz abgeben und ihren Kohlenstoff in Kohlensäure, ihren Wasserstoff in Wasser verwandeln; man nimmt ferner die Verbrennung in einem Raume, in schwer schmelzbaren Glasröhren (Verbrennungsröhren) Fig. 19 vor, der mit Apparaten in luftdichter Verbindung steht, die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers dienen und deren

Fig. 19.



Gewicht  
den Ve  
El  
die R  
Fig. 20

Rinne  
rückw

A  
Absor  
nende  
das C  
giebt  
calciu

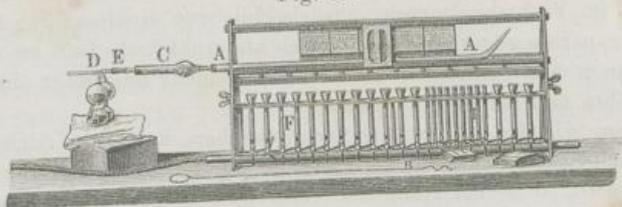
eben  
an.  
appa  
Kalil  
volls  
rate  
rohr

man  
Kup  
nige  
gen

Gewichtszunahme nach der Verbrennung die Gewichtsmenge dieser beiden Verbrennungsproducte ergibt.

Einen sehr allgemein verbreiteten Verbrennungssofen, in welchem die Röhren durch Leuchtgas zum Glühen erhitzt werden, versinnlicht Fig. 20. Die Verbrennungsröhre *A*, liegt im Verbrennungssofen auf einer

Fig. 20.



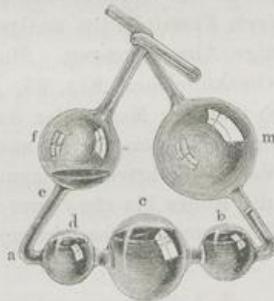
Rinne von Kupferblech und wird durch die Gasbrenner *F* von vorn nach rückwärts schreitend zur Rothgluth gebracht.

An das vordere offene Ende der Verbrennungsröhre sind die zur Absorption des gebildeten Wassers und der gebildeten Kohlensäure dienenden Apparate luftdicht angefügt. Zur Absorption des Wassers dient das Chlorcalciumrohr, dessen zweckmässigste Form Fig. 21 wieder giebt und welches mit Stücken von scharf getrocknetem porösen Chlorcalcium gefüllt ist. An das Chlorcalciumrohr schliesst sich natürlich

Fig. 21.



Fig. 22.



ebenfalls luftdicht der zur Absorption der Kohlensäure dienende Apparat an. Die verbreitetste Form desselben ist die des Liebig'schen Kugelapparates, Fig. 22. Er ist, wie die Zeichnung andeutet, mit starker Kalilauge theilweise gefüllt und garantirt durch seine Gestalt eine vollständige Absorption der Kohlensäure. Die Verbindung dieser Apparate mit dem Verbrennungsrohr versinnlicht Fig. 20 (*C* Chlorcalciumrohr, *E* Kautschukverbindung, *D* Kugelapparat).

Schreitet man zur Verbrennung einer organischen Substanz, so füllt man in das Verbrennungsrohr zuerst eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht von Kupferoxyd, sodann wenn die Substanz fest und pulverisirbar ist, ein iniges Gemenge von Kupferoxyd und etwa 0,28 bis 0,4 Grm. der vorher genau getrockneten und gewogenen organischen Substanz, dann wieder

Kupferoxyd. Man fügt sodann die vorher ebenfalls genau gewogenen Absorptionsapparate an und erhitzt die Röhre allmählich von vorn nach hinten, wobei die Hitze der Gasflammen durch die die Röhre umgebenden Thonplatten (vgl. Fig. 20) zusammengehalten wird. Ist die Verbrennung beendigt, so bricht man die hintere Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt einige Minuten lang kohlenstofffreie Luft durch den Apparat, um die noch im Verbrennungsrohr zurückgebliebene Kohlensäure dem Absorptionsapparate zuzuführen und durch atmosphärische Luft zu verdrängen. Man nimmt dann den Apparat auseinander und wägt die Chlorcalciumröhre und den Kugelapparat.

Wenn, wie das bei schwer verbrennlichen, kohlenstoffreichen Substanzen angemessen ist, die Verbrennung mit chromsaurem Blei vorgenommen wird, so ist der Gang der Verbrennung der gleiche. Verbrennt man aber mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, so verbindet man, wenn die Verbrennung wie gewöhnlich beendigt ist, das hintere Ende der Verbrennungsröhre durch einen Kautschukschlauch mit einem Sauerstoffgasometer und leitet unter fortwährendem schwachen Glühen der Verbrennungsröhre so lange vollkommen getrocknetes, kohlenstofffreies Sauerstoffgas in langsamem Strome durch den Verbrennungsapparat, bis alles reducirte Kupfer und alle unoxydirte Kohle wieder völlig oxydirt sind, was man daran erkennt, dass die aus dem Kugelapparat entweichenden Gasblasen einen glimmenden Span entflammen. Schliesslich verdrängt man das Sauerstoffgas im Apparat durch atmosphärische Luft.

Wenn Flüssigkeiten analysirt werden sollen, so erleidet das Verfahren einige Abweichungen. Man bringt dieselben in vorher gewogene kleine Glaskügelchen, Fig. 23, schmilzt die Spitze hierauf zu und wägt, wodurch man die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Diese Kügelchen wirft man dann, nachdem man ihre Spitzen abgebrochen hat, in die Verbrennungsröhren zum Kupferoxyd oder chromsauren Bleioxyd, womit die Röhre bis etwa zum vierten Theile gefüllt ist und füllt dann reines Kupferoxyd oder chromsaures Blei nach. Bei der Verbrennung

Fig. 23.



Fig. 24.



selbst ist dahin zu achten, dass die Flüssigkeit in dem Kölbchen durch vorsichtiges Erwärmen sehr allmählich austritt, damit die Dämpfe vom Kupferoxyd vollständig verbrannt werden können. Nichtflüchtige Flüssigkeiten und festweiche Körper, die sich nicht pulvern lassen, verbrennt man in Platin- oder Porzellanschiffchen von beistehender Gestalt, Fig. 24.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen gern Stickoxydgas, welches mit Luft gemengt als salpetrige Säure von der Kalilauge des Kugelapparates aufgenommen wird und daher das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Um dies zu vermeiden, bringt man bei der

Verbr  
brennu  
im Wa  
sehen  
und ma

2.  
nach z  
als Gas  
nöthig  
wicht  
stimmt  
thoden  
nur di  
V  
vorgel  
Stickst  
Wasse  
röhre  
halten  
dem S  
genom  
schlies  
eine l  
a bis

a b

und h  
I  
ofen  
wenn  
vorge

verdr  
v. G

Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrom vorher mit einer reinen metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickoxydgas und macht den Stickstoff frei.

2. Bestimmung des Stickstoffs. Der Stickstoff wird zunächst nach zwei Methoden bestimmt. Entweder man sammelt den Stickstoff als Gas auf und misst sein Volumen, woraus sich nach Ausführung der nöthigen Correcturen der Temperatur und des Barometerstandes sein Gewicht berechnen lässt; oder man verwandelt ihn in Ammoniak und bestimmt dieses entweder als Platinsalmiak, oder durch Titriren. Diese Methoden werden nach verschiedenen Modificationen ausgeführt. Wir geben nur die gewöhnlichsten in den allgemeinsten Grundzügen.

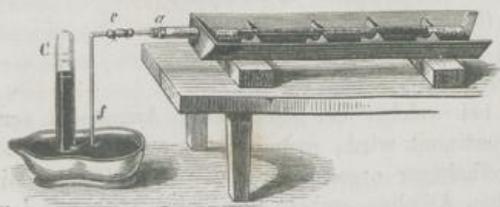
Wenn eine stickstoffhaltige organische Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt wird, so wird sämmtlicher Stickstoff als Gas frei, während der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser verbrannt werden. Da aber die Verbrennungsröhre und die Apparate vor der Verbrennung atmosphärische Luft enthalten, so mischt sich diese bei der gewöhnlichen Art der Verbrennung dem Stickgase bei und es muss die Verbrennung unter Bedingungen vorgenommen werden, die die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausschliessen. In zweckmässiger Weise geschieht dies dadurch, dass man eine lange, hinten rund abgeschmolzene Verbrennungsröhre, Fig. 25, von *a* bis *b* mit doppelt-kohlensaurem Natron, dann von *b* bis *c* mit reinem Kupferoxyd, von *c* bis *d* mit dem Gemische von Kupferoxyd und der gewogenen organischen Substanz, von *d* bis *e* wieder mit reinem Kupferoxyd und hierauf bis *f* mit reinen Kupferdrehspänen füllt.

Fig. 25.



Die so vorgerichtete Röhre legt man hierauf in einen Verbrennungs-Ofen, Fig. 26 (ein derartiger Verbrennungs-Ofen dient zur Verbrennung, wenn dieselbe nicht mit Leuchtgas, sondern durch glühende Holzkohlen vorgenommen wird), befestigt daran mittelst eines gut schliessenden Korkes

Fig. 26.



*a* eine unter einem rechten Winkel gebogene Gasleitungsröhre *cf* und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das doppeltkohlensaure Natron bei *b* durch einige glühende Kohlen und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasserdampf die

Bestimmung des Stickstoffs.

a. dem Volumen nach.

in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber entweicht. Wenn eine Probe dieser entweichenden Luft für sich aufgesammelt, von Kalilauge vollständig absorbiert wird, so kann man sicher sein, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Man bringt nun erst über die Mündung der Gasleitungsröhre eine zum Theil mit Quecksilber, zum Theil mit Kalilauge gefüllte, genau in Cubikcentimeter getheilte Glasglocke *C* und schreitet nun in gewöhnlicher Weise zur Verbrennung. Der gebildete Wasserdampf und die gebildete Kohlensäure werden von der Kalilauge aufgenommen, das Stickgas dagegen sammelt sich in Blasen aufsteigend in der Glocke an. Hat man die ganze Mischung zum Glühen gebracht und ist alle organische Substanz verbrannt, so ist nun die Verbrennungsröhre noch mit Kohlensäure und Stickgas gefüllt, die noch in die Glocke getrieben werden müssen. Dies bewerkstelligt man dadurch, dass man nun den noch unzersetzten Theil des doppelt-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgibt, so dass durch die sich entwickelnde Kohlensäure das noch in der Röhre befindliche Stickgas in die Glocke übergeführt wird.

Die während der Verbrennung entwickelte Kohlensäure, so wie auch die aus dem kohlensauren Natron stammende wurde von der Kalilauge absorbiert und das sich im oberen Theile der Glocke ansammelnde Gas besteht demnach nur aus Stickstoff. Um das Gas zu messen, d. h. sein Volumen zu bestimmen, bringt man die Glocke, durch Quecksilber abgesperrt, in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber untersinkt und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser, lässt die Glocke einige Stunden lang stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben und misst dann das Gas, nachdem man die Temperatur des Wassers und den Barometerstand notirt hat. Man reducirt hierauf das gemessene Gas auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, wobei man die Tension des Wasserdampfes in Rechnung bringt und erfährt nun durch eine einfache Berechnung das Gewicht des Stickstoffs. Ist

$V$  = das Volumen des Stickstoffs in Cubikcentimetern,

$b$  = der Barometerstand in Millimetern,

$t$  = die Temperatur des Wassers nach Graden C.,

$w$  = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur  $t$  in Millimetern,

so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen:

$$= \frac{V \cdot (b - w)}{760 \cdot (1 + 0,0367 t)} \cdot 0,0012562.$$

b. in der  
Form von  
Ammoniak.

Vergl. übrigens Bd. I, 2te Aufl., Seite 144.

Die zweite Methode, bei welcher der Stickstoff in Ammoniak verwandelt und als solcher bestimmt wird, gründet sich auf das Seite 64 erörterte Verhalten stickstoffhaltiger organischer Stoffe beim Glühen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien, wobei sämtlicher Stickstoff derselben in Ammoniak verwandelt wird.

Man verbrennt die vorher vollkommen getrocknete und genau gewogene organische Substanz mit einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk: sogenanntem Natronkalk, in einer Verbrennungsröhre, die kürzer wie die bei Kohlenstoffbestimmungen, sonst aber gerade so gestaltet ist, nachdem die Füllung derselben in ganz ähnlicher Weise wie bei Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt wurde. Mit der Verbrennungsröhre verbindet man mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht den zur Absorption des Ammoniaks bestimmten und mit verdünnter Salzsäure halb gefüllten eigens gestalteten Kugelapparat *a*, Fig. 27 und glüht nun die Röhre in analoger Weise, wie bei Kohlenstoffbestimmungen. Den zusammengestellten Apparat versinnlicht Fig. 27.

Fig. 27.



Das Ammoniak wird von der Salzsäure vollständig absorbiert, während Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe entweichen und Kohlensäure von dem Natronkalk zurückgehalten wird. Nach beendeter Verbrennung bricht man die hintere Spitze ab, saugt Luft durch den Apparat und bringt hierauf den Inhalt des Kugelapparates in eine Porzellanschale, spült denselben mit einem Gemisch von Alkohol und Aether vollständig aus und bestimmt nun das Ammoniak durch Ueberführung desselben in Ammoniumplatinchlorid, indem man die mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzte Lösung im Wasserbade abdampft und den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether extrahiert, welches den Platinsalmiak ungelöst lässt, der nun auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° C. dem Gewichte nach bestimmt wird. Oder man glüht den Platinsalmiak und wägt das rückständige Platin.

Auch kann man das von titrirter Oxalsäure, statt von Salzsäure absorbierte Ammoniak, auf mehrfache Weise titriren.

3. Bestimmung des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelgehalts organischer Verbindungen. Man verfährt dabei genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe, nur mit dem Unterschiede, dass man eine abgewogene Menge der Substanz anwendet und das erhaltene Chlor-, Brom- und Jodsilber, oder den schwefelsauren Baryt ebenfalls wägt.

Bestimmung des Chlors, Broms, Jods und Schwefels.

4. Bestimmung des Sauerstoffs. Derselbe wird immer nur aus dem Verluste bestimmt, da eine genaue Methode zur Bestimmung desselben bisher noch fehlt.

Bestimmung des Sauerstoffs.

### Ableitung der Formeln und der Moleculargewichte aus den Analysen.

Berechnung der Analyse.

Die durch die Analyse gelieferten Zahlen berechnet man zunächst auf 100 Theile. Allein durch die procentische Zusammensetzung erhalten wir keinen Ausdruck, der uns die Anwendung unserer Symbole ermöglicht, denn diese bedeuten uns ja diejenigen Gewichtsmengen der Elemente, welche wir als ihre Atomgewichte bezeichnen. Um aus der procentischen Zusammensetzung das Verhältniss der in der analysirten Substanz enthaltenen Gewichtsmengen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs u. s. w. zu den Atomgewichten dieser Elemente abzuleiten, genügt es allerdings, die durch die procentische Zusammensetzung gegebenen Gewichtsmengen durch die Atomgewichte der bezüglichen Elemente zu dividiren. Die Quotienten werden dieses Verhältniss zum Ausdruck bringen. So ist die procentische Zusammensetzung der Essigsäure nachstehende:

Kohlenstoff	40,00	Gewthle.
Wasserstoff	6,67	"
Sauerstoff	53,33	"
	100,00	Gewthle.

$$\text{Nun ist } \frac{40,00}{12} = 3,3$$

$$\text{" } \frac{6,67}{1} = 6,6$$

$$\text{" } \frac{53,33}{16} = 3,3$$

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome in der Essigsäure stehen daher in dem Verhältniss von 3,3 : 6,6 : 3,3, oder was dasselbe ist, von 1 : 2 : 1, der einfachste Formel-Ausdruck für die Zusammensetzung der Essigsäure ist daher:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , wobei man aber nicht weiss, ob dieser Ausdruck dem Moleculargewicht der Essigsäure entspricht, oder ob letzteres ein Vielfaches dieses Ausdruckes ist. Man muss daher erst das Moleculargewicht der Essigsäure feststellen.

Die Essigsäure ist eine einbasische Säure, in ihren Salzen ist daher ein Atom Wasserstoff durch ein Atom eines einwerthigen Metalls ersetzt. Stellen wir nun das Silbersalz der Essigsäure dar und analysiren wir es, so finden wir, dass in 100 Thln. desselben enthalten sind:

Silber . . . .	64,68	Gewthle.
Rest der Essigsäure	35,32	"
	100,00	Gewthle.

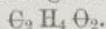
Der mit einem Atom Silber im essigsäuren Silber verbundene Rest der Essigsäure wägt daher 59 Gewthle., denn

$$64,68 : 35,32 = 108 : 59$$

Silber                      Atomgew. des Silbers

Im essigsäuren Silber sind aber an die Stelle von 1 Atom = 1 Gewichtstheil Wasserstoff der Essigsäure 1 Atom = 108 Gewthle. Silber getreten. Das Moleculargewicht der freien Essigsäure ist demnach:  $59 + 1 = 60$ .

Würde die Formel  $C_2H_2O$  das Moleculargewicht der Essigsäure ausdrücken, so wäre es 30, denn:  $12 + 2 + 16 = 30$ ; das Moleculargewicht wurde aber durch den Versuch = 60, d. h. doppelt so gross gefunden und es ist daher die Moleculargewichtsformel der Essigsäure:



In ähnlicher Weise ermittelt man das Moleculargewicht und die Formel der organischen Basen, indem man ein neutrales Salz derselben darstellt und dazu eine Säure von genau bekanntem Moleculargewichte wählt.

In anderen Fällen wählt man zur Moleculargewichtsbestimmung der organischen Basen ihre Platindoppelsalze, die dem Ammoniumplatinchlorid analog zusammengesetzt sind und wobei das hohe Atomgewicht des Platins die Schärfe der Bestimmung erhöht.

Bei indifferenten organischen Verbindungen sucht man das Moleculargewicht derselben in vielen Fällen dadurch zu ermitteln, dass man sie in Verbindungen von bekanntem Moleculargewicht zerlegt, oder man verwandelt sie in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich kann die Bestimmung der Dampfdichte derselben, so wie sie eine Controle für die Richtigkeit der Analyse abgibt, auch dazu dienen, das Moleculargewicht derselben festzustellen, wenn man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass das Molecularvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen = 2 ist, d. h. dass der Raum, welchen den Moleculargewichten entsprechende Gewichtsmengen der Dämpfe flüchtiger organischer Verbindungen einnehmen, doppelt so gross ist, wie der von 1 Gewthl. oder einem Atom Wasserstoff erfüllte, oder eben so gross, wie der von 1 Mol. (2 At.) Wasserstoff erfüllte.

Bestimmung der Dampfdichte.

Ueber die Methoden, die man bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes organischer Verbindungen anwendet, müssen die Lehrbücher der Physik und die unten verzeichneten Werke nachgesehen werden. Wir wollen hier nur den Werth und die Anwendung derselben an einem Beispiele zeigen, wobei wir uns auf das im I. Bde. dieses Werkes über die Raumverhältnisse chemischer Verbindungen Gesagte beziehen.

Wir schreiben bekanntlich die Formel des Alkohols



