

Die Magnesia scheidet übrigens nicht alles Gold ab, so dass man, wenn das ungefällte Gold nicht verloren gehen soll, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern und das Gold darauf mit Eisenvitriol metallisch ausfällen muss. Auch wäre es nach dem, was ich im vorigen Jahresberichte über das Verhalten des fein zertheilten Goldes gegen Salpetersäure angeführt habe, wohl möglich, dass die mit Salpetersäure bewirkte Lösung der Magnesia auch ein wenig Gold aufgenommen haben könnte, so dass man sie ebenfalls nicht ungeprüft und eventuell nicht unausbeutet beseitigen sollte.

## D. Pharmacie organischer Körper.

### I. Allgemeine Verhältnisse.

In der *Jodwasserstoffsäure* hat Mills (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. II, 153 und III, 319) ein eben so einfaches als vortreffliches Mittel entdeckt, um die sogenannten

*Nitroverbindungen* zu ihren ursprünglichen Materialien, z. B. *Nitroglycerin* zu Glycerin, *Knallmannit* zu Mannit etc. zu reduciren. Für die officinellen Körper der Art werde ich diese Reduction, so weit sie bei denselben bereits wirklich mit der Jodwasserstoffsäure ausgeführt worden ist, specieller vorlegen. Bemerken will ich hier nur noch im Allgemeinen, dass man die Nitroverbindungen für die Reduction mit einer Jodwasserstoffsäure von 1,5 bis 1,7 spec. Gewicht mehr oder weniger und höchstens auf  $+100^{\circ}$  zu erhitzen hat, dass sich dabei die Jodwasserstoffsäure spaltet in Jod, was sich ausscheidet, und in Wasserstoff, der sich mit der Säurestufe des Stickstoffs in den Nitroverbindungen umsetzt einerseits zu Wasser, was theils in einer hinreichenden Anzahl von Atomen zur Regeneration der ursprünglichen Materialien eintritt und theils ausgeschieden wird, und andererseits entweder zu Stickoxyd oder zu Ammoniak, und will es dabei so ganz den Anschein gewinnen, dass  $\ddot{N}$  in den Nitroverbindungen existirt, bei denen der Wasserstoff ausser Wasser nur Stickoxyd =  $\ddot{N}$  erzeugt, aber  $\ddot{N}$  oder  $\ddot{N}$  in denen, bei welchen der Wasserstoff ausser Wasser das Ammoniak =  $NH^3$  hervorbringt; denn dass nicht alle Nitroverbindungen, wie man meistens annimmt,  $\ddot{N}$  oder  $\ddot{N}$  einschliessen, sondern offenbar auch  $\ddot{N}$ , dafür spricht wohl schon ganz entscheidend das von Guignet (Jahresb. für 1864 S. 197) gefundene Verhalten der Schiesswolle =  $C^{12}H^{14}O^7 + 3\ddot{N}$  gegen Ammoniak, welches damit viel salpetersaures Ammoniak erzeugt, was doch nicht stattfinden könnte, wenn  $N$  oder  $\ddot{N}$  darin enthalten wäre.

Ob eine Nitroverbindung  $\ddot{N}$  oder  $\ddot{N}$  und  $\ddot{N}$  enthält, würde man also aus den Zersetzungsproducten derselben mit Jodwasserstoff vielleicht sicher erfahren können.

## 2. Organische Säuren.

*Entstehung der organischen Säuren.* Darüber hat Persoz (Annal. de Ch. et de Phys. 4 Ser. VII, 323) eine sehr interessante Abhandlung herausgegeben, worin er die chemische Constitution und die damit im Zusammenhange stehende Bildung der organischen Säuren nach einem ganz neuen und seiner Ansicht nach völlig begründeten Princip vorlegt, und welche daher noch so ganz der speculativ forschenden Chemie angehört.

*Acidum formicicum.* Auf die im vorhergehenden Jahresberichte, S. 139, mitgetheilten Erfahrungen über die practische Hervorbringung der *Ameisensäure* aus Oxalsäure hat Lorin (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. II, 292) die Resultate von Versuchen folgen lassen, welche derselbe auf Veranlassung von Berthelot in dem Laboratorium desselben anstellte, um die

*Aether der Ameisensäure* mit verschiedenen Aetheroxyden für ihre, namentlich technische Verwendung (Jahresb. für 1852 S. 182) viel einfacher und billiger herzustellen, als solches bisher möglich war, und ist ihm dieses angeblich auch vortrefflich und zwar dadurch geglückt, dass er die Erzeugung der Aether mit der der Ameisensäure zu einer Operation vereinigte, indem er diese Säure im Bildungsmomente auf die verschiedenen Alkohole einwirken liess, um sich damit in Wasser und die jenen Alkoholen entsprechenden Säure-Aether umzusetzen.

In der Praxis versetzt man also die Lösung der Oxalsäure in Glycerin mit dem Alkohol, dessen Säure-Aether man darstellen will, und man erhält diesen dann einfach durch Destillation der Mischung. Da allemal 2 Atome Oxalsäure nur 1 Atom Ameisensäure liefern, so setzt man auf jene Quantität von Oxalsäure auch nur 1 Atom von dem Alkohol zu, besser etwas weniger, weil sich eine geringe Menge von Oxalsäure der Verwandlung entziehen kann, um den Aether gleich möglichst frei von dem Alkohol zu erzielen. Zweckmässig ist es, wenn man die Mischung anfangs vorsichtig und so erhitzt, dass die Dämpfe immer wieder condensirt werden und zurückfliessen können, und die eigentliche Destillation nicht eher zu beginnen, als bis die Oxalsäure in der Mischung völlig verwandelt worden ist. Die Reinigung des übergegangenen Säureäthers geschieht schliesslich in der gewöhnlichen Weise.

Nach diesem Verfahren bekam Lorin z. B. mit Amyl-Alkohol nahezu eben so viel

*Ameisensaures Amyloxyd* =  $C^{10}H^{22}O + C^2H^2O^3$ , als er von dem Amyl-Alkohol angewandt hatte.

Stinde (Polyt. Centralblatt 1866, S. 1399) bereitet den Ameisenäther für den Handel (d. h. zur Fabrikation von Rum, Arac, Wein etc.) auf die Weise, dass er eine Mischung von 9 Pfund Stärke und 29 Pfund Braunstein (der wenigstens 85 Proc. Superoxyd enthält) mit einer erkalteten Mischung von 28 Pfund Schwe-

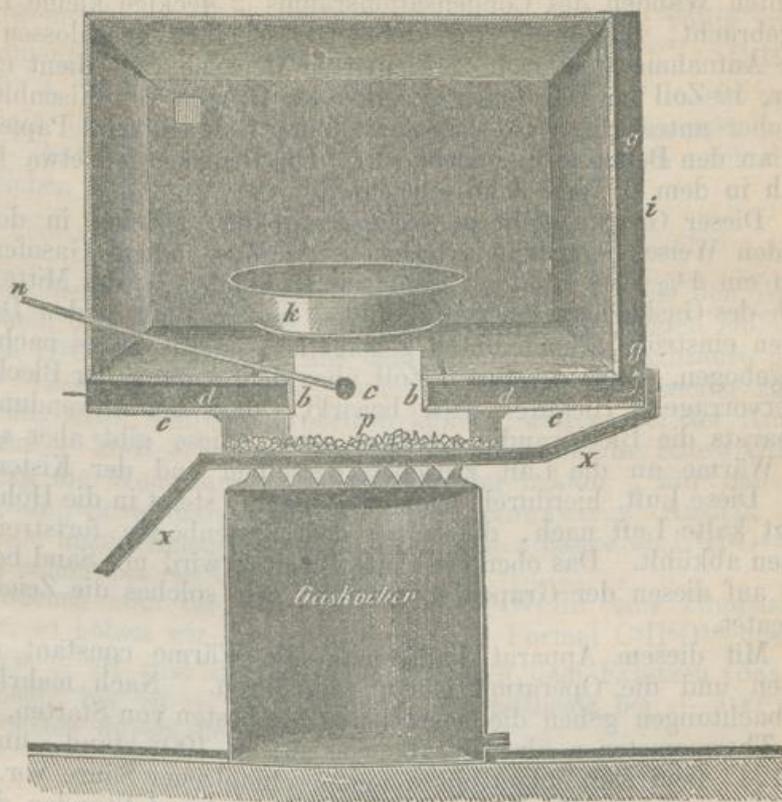
felsäure, 5 Pfund Wasser und 15 Pfund 84procentigem Alkohol übergiesst und destillirt das Gemisch in einem geeigneten Apparat mit denselben Vorsichtsregeln, wie bei der Ameisensäure, und ist die Destillation einmal vorsichtig in den Gang gebracht, so geht sie auch hier, wie bei jener, von selbst und bis zur gänzlichen Ueberführung des Ameisensäure-Aethers vor sich, so bald nur der Apparat die gehörige Construction dazu hat, und treibt man, wenn die Selbstdestillation aufhört, noch etwas durch Erhitzung über, was man aber mit Natron sättigt und durch Abdunsten zu ameisen-saurem Natron verarbeitet, weil es zu viele freie Ameisensäure enthält.

Die von selbst übergegangene Flüssigkeit ist der Ameisenäther des Handels; er enthält etwas freie Ameisensäure und etwas unveränderten Alkohol, die man wohl noch daraus entfernen könnte, die ihn aber zu den erwähnten technischen Anwendungen eher zweckmässiger als schlechter machen sollen.

Hier ist also die Erzeugung des Ameisenäthers mit der der Ameisensäure in eine Operation vereinigt, gleichwie im Vorhergehenden nach Lorin, aber welche Erzeugung der Ameisensäure dazu die vortheilhaftere ist, ob also direct aus Oxalsäure mit Alkoholen oder aus Stärke etc. darüber kann natürlich nur die Praxis im Grossen entscheiden.

*Acidum benzoicum.* In einer käuflichen, schwach gelblich grauen und daher noch nicht völlig reinen, auf nassem Wege bereiteten *Benzoesäure* hat Casselmann (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 357) auf die Weise einen Gehalt an Zimmetsäure gefunden, dass er eine Lösung derselben mit der Lösung von übermangansaurem Kali versetzte, worauf sogleich der charakteristische Geruch nach Bittermandelöl (vergl. Jahresb. für 1861 S. 34) auftrat. Er ist daher der Ansicht, dass ein solcher Gehalt wohl öfterer gefunden werden dürfte. Darin liegt eine Aufforderung an die Apotheker, ihre vorräthige Benzoesäure darauf zu prüfen.

Für die *Bereitung* der Benzoesäure aus der Benzoe durch Sublimation hat Brauns (Archiv der Pharmac. CLXXVI, 214) einen augenscheinlich noch zweckmässigeren Apparat, wie Matekowitz nach Wittstock (Jahresb. für 1858 S. 139), erprobt und für Operationen im Kleinen als auch im Grossen empfohlen, weil er in beiden Fällen in Rücksicht auf Quantität und Qualität sehr gute Resultate hat erzielen lassen, und weil er einen an dem Wittstock'schen Apparate noch vorhandenen Mangel abhilft, welcher darin besteht, dass die Abkühlung und Condensirung der Benzoesäure wegen der kalten Luft, die durch die zwei seitlichen Löcher in den Raum zwischen den beiden Böden des Auffange-Apparats eindringt, nur unvollkommen erreicht wird. — Der neue Apparat stellt sich in der folgenden Figur vor:



Derselbe besteht aus einer dünnwandigen, 12<sup>o</sup> Zoll hohen, 16 bis 18 Zoll breiten und 12 Zoll tiefen Holzkiste. In der Mitte des Bodens befindet sich ein 4eckiges Loch C von 5 Zoll Durchmesser, welches durch 1 Zoll lange Seitenwände b b mit einem zweiten Boden zusammenhängt. Dieser zweite Boden ist mit dem eigentlichen Boden der Kiste ausserdem noch an den Breitseiten durch Holzleisten d d dicht verbunden. Auf der rechten Seite ragt der äussere Boden e e etwa  $\frac{3}{4}$  Zoll hervor und trägt auf beiden Seiten mit der Kiste fest verbunden  $\frac{3}{4}$  Zoll breite Leisten g g; diese beiden Leisten werden nun mit dem äusseren Doppelboden e e durch ein dünnes Blech i verbunden, so dass der mit der Atmosphäre in Verbindung stehende Luftraum zwischen den Doppelböden mit dem zwischen diesem Blech und der Wand des Condensationsraums communicirt. Innerhalb der Kiste wird über die 4eckige Oeffnung C ein Dreifuss von Glas gestellt und auf diesen wiederum eine Porcellanschale k von 10 Zoll Durchmesser, um zu verhindern, dass die am Deckel der Kiste sich ansetzenden Krystalle in den Benzoe-Gräben p zurückfallen. Ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Zoll über dem oberen Boden der Kiste wird ein Thermometer n schräg eingesteckt, damit derselbe auf der Wand der 4eckigen Oeffnung C aufliegend die Temperatur  $1\frac{1}{2}$  Zoll über dem Benzoeharze angebe. Um den Gang der Operation genau zu beobachten, sind in den 2 langen senk-

rechten Wänden des Condensationsraums 2 4eckige kleine Lucken angebracht, die durch angeklebte Glasscheiben geschlossen sind. Zur Aufnahme des grob zerkleinerten Benzoecharzes dient ein flacher, 10 Zoll im Durchmesser haltender Grapen von Eisenblech P, welcher unterhalb der 4eckigen Oeffnung C vermittelst Papierstreifen an den Boden e angeklebt wird. Die Benzoe wird etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll hoch in dem Grapen flach ausgebreitet.

Dieser Grapen steht in einem Sandbade, welches in der folgenden Weise hergestellt worden ist: Ueber einem Gasofen legt man ein  $1\frac{1}{2}$  Fuss breites Eisenblech x, welches in der Mitte oberhalb des Gaskochers horizontal, links, wo die Luft in den Doppelboden einströmt, nach unten geneigt ist, rechts ist es nach oben zu gebogen, damit es etwa 1 Zoll über dem Anfang der Blechwand i hervorrage. Hiedurch wird bewirkt, dass bei Anwendung des Apparats die Blechwand i erwärmt wird, diese gibt aber schnell die Wärme an die Luft zwischen derselben und der Kistenwand ab. Diese Luft, hierdurch leichter gemacht, steigt in die Höhe und saugt kalte Luft nach, die unter dem Kistenboden fortstreichend diesen abkühlt. Das oben erwähnte Blech x wird mit Sand bedeckt und auf diesen der Grapen so gestellt, wie solches die Zeichnung andeutet.

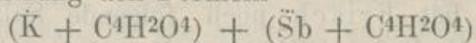
Mit diesem Apparat kann man die Wärme constant unterhalten und die Operation genau controliren. Nach mehrfachen Beobachtungen gehen die Operationen am besten von Statten, wenn das Thermometer n über der Benzoe auf  $+ 100^\circ$  stand, und bei  $+ 124^\circ$  fand sich schon ein wenig geschmolzener Säure vor. Bei  $+ 100^\circ$  wurden mit diesem Apparate in 3 bis 4 Stunden durchschnittlich 10,5 bis 11 Procent einer tadelfreien, glänzend weissen und grossblättrigen Säure aus der Benzoe erzielt, und wenn also der Wittstock'sche Apparat 20 bis 22 und selbst 25 Procent geliefert hat, so muss darin damals eine ganz vorzügliche Benzoe bearbeitet worden seyn.

Dass aber der neue Apparat den Gehalt an Säure aus der Benzoe möglichst vollständig liefert, wurde dadurch constatirt, dass Brauns die bei der Sublimation zurückgebliebene Benzoeharzmasse nach 2 Methoden auf nassem Wege behandelte, und dass er dadurch nur noch 1 Procent Benzoessäure daraus abzuschneiden vermochte.

*Acidum tartaricum.* Ueber die schon oft ventilirte Frage: ist Weinsäure eine einbasische Säure =  $C^4H^4O^5$  oder eine zweibasische Säure =  $C^6H^8O^{10}$ ? sind von Frisch (Journal für pract. Chemie XCVII, 278) einige Versuche angestellt worden mit Resultaten, welche dem in neuester Zeit von den meisten Chemikern angenommenen zweibasischen Character der Säure nicht günstig erscheinen, sondern ihr vielmehr das Attribut einer sogar vierbasischen Säure vindiciren.

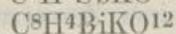
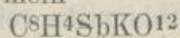
Zu dieser Erforschung wählte Frisch zunächst das schon früher von Schwarzenberg dargestellte und dem allbekanntem

Brechweinstein =  $(\dot{K} + C^4H^4O^5) + (\ddot{S}b + C^4H^4O^5)$  völlig analog zusammengesetzte weinsaure Wismuthoxyd-Kali =  $(\dot{K} + C^4H^4O^5) + (\ddot{B}i + C^4H^4O^5)$ , weil dasselbe schon bei  $+ 100^\circ$  in ein analoges Salz übergeht, wie es Berzelius aus dem Brechweinstein erst bei  $+ 200^\circ$  bekam. Beide Salze zeigen sich nämlich nach dieser ungleichen Erhitzung den Formeln

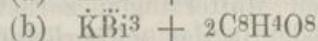
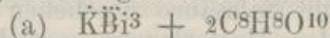


entsprechend zusammengesetzt, woraus Berzelius für den Brechweinstein den Schluss zog, dass die Weinsäure in beiden einfachen Salzen  $H^2O$  oder 1 Atom aus dem Complex der Weinsäure gebildetes Wasser verloren habe, welches sie sich aber wieder zu der ursprünglichen Säure incorporiren könne, weil er bei der Analyse des auf  $+ 200^\circ$  erhitzten Brechweinsteins nicht die Säure  $C^4H^2O^4$  sondern die Weinsäure =  $C^4H^4O^5$  wieder bekam. Für das Wismuthsalz würde daher im Sinne von Berzelius' Ansicht ganz dasselbe anzunehmen seyn, die Bildung der Säure =  $C^4H^2O^4$  aber darin schon bei  $+ 100^\circ$  erfolgen.

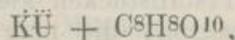
Nimmt man die Weinsäure =  $C^4H^4O^5$  für eine zweibasische Säure, so haben wir ihr Atom durch die Formel  $C^8H^8O^{10}$  oder =  $C^8H^4O^8 = 2\dot{H}$  und die beiden Salze nach dem Erhitzen (das Antimonsalz bis zu  $+ 200^\circ$  und das Wismuthsalz bei  $+ 100^\circ$ ) am einfachsten durch die Formeln



auszudrücken, und nach der letzteren Formel fand auch Frisch das bis zu  $+ 100^\circ$  erhitzte Wismuthsalz zusammengesetzt. Wie schon Schwarzenberg fand nun auch Frisch, dass sich dieses Wismuthsalz mit Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt, und als er dann diese Zersetzungsweise gründlich verfolgte, fand er, dass das Wasser nur saures weinsaures Kali aufgelöst enthielt ohne Spur von Wismuthoxyd, und dass das ungelöste angeblich basische Salz nach dem Trocknen bei  $+ 100^\circ$  (a) und bei  $+ 200^\circ$  (b) den folgenden Formeln



entsprach, wonach er es als ein zweibasisches Salz betrachtet. — Dann bereitete Frisch in ähnlicher Weise wie beim Brechweinstein, aus Weinstein und Uranoxyd ein Doppelsalz und fand dasselbe nach der Formel



zusammengesetzt, die wir auch =  $(\dot{K} + C^4H^4O^5) + (\ddot{U} + C^4H^4O^5)$  schreiben können, um deutlich zu erkennen, dass sie völlig der des Brechweinsteins entspricht.

Nun stellte Frisch ein schon von Erdmann und von Heintz erhaltenes Salz der Weinsäure mit 4 Atomen Bleioxyd dar, jedoch in einer anderen Weise, welche die Annahme der Bildung eines

basischen Salzes ausschliesst, nämlich dadurch, dass er saures weinsaures Kali mit der Lösung von Bleizucker 8 bis 12 Stunden lang kochte und das dann gebildete ungelöste Bleisalz analysirte, wobei er es nach der Formel  $Pb^4 + C^8H^4O^8$  zusammengesetzt fand. Durch ein nicht so lange fortgesetztes Kochen hatte sich ein Bleisalz von der Formel  $Pb^3 + C^8H^6O^9$  gebildet.

Endlich so hat Frisch noch folgende Salze dargestellt:  $Zn^4 + C^8H^4O^8 + H$ ,  $Ba^2 + C^8H^8O^{10} + H$  und  $Ca^2 + C^8H^8O^{10} + H$ .

Ob aus diesen Resultaten die vierbasische Beschaffenheit der Weinsäure folgt, möge jeder Leser selbst daraus auffassen. Für unsere pharmaceutische Praxis hält Ref. es für einfacher, nach wie vor die Weinsäure mit  $C^4H^4O^5$  und dem Atomgewicht = 825,44, das Kali mit der Formel  $KO$  oder  $\bar{K}$  und dem Atomgewicht = 588,86, den Brechweinstein mit der Formel  $(\bar{K} + C^4H^4O^5) + (\bar{S}b + C^4H^4O^5) + H$  oder kürzer  $\bar{K}\bar{T} + \bar{S}b\bar{T} + H$ , und in gleicher Art auch andere weinsaure Salze auszudrücken, indem diese Formeln positiv ausweisen, was wir in Händen haben, und lasse es dahin gestellt seyn, welche Veränderungen die weinsauren Salze beim Erhitzen etc. erfahren und welche Erklärung man darüber für gut findet.

*Acidum citricum.* Die Erfahrung der Citronensäure-Fabrikanten, dass auch der citronensaure Kalk, wie er aus dem Saft der Citronen hergestellt wird, um dann die reine krystallisirte *Citronensäure* daraus zu bereiten, einer Zersetzung unterworfen ist, hat Perret (Bullet. de la Soc. chimique 1866) zu Versuchen veranlasst, die Kalkerde dabei durch Magnesia zu ersetzen, und zwar angeblich mit gutem Erfolg. Natürlich geschieht die Behandlung des Citronensafts mit der Magnesia in der Wärme, um die unlösliche citronensaure Magnesia (Jahresb. für 1865 S. 113) hervorzubringen. Aber wie dann die Citronensäure aus diesem Salz wieder abgeschieden werden soll, ist nicht angegeben worden. Hager, welcher diese angebliche Verbesserung in seiner „Pharmac. Centralhalle VII, 209“ mittheilt, ist der Meinung, dass diese Abscheidung doch wohl nur mit Salzsäure geschehen könne, indem man die zuletzt noch in den Mutterlaugen zurückbleibende Citronensäure mit Magnesia wieder in das schwerlösliche Salz verwandele, so dass am Ende darin nur noch Chlormagnesium übrig bleibe (vergl. Jahresb. für 1863 S. 130).

Bei der Citronensäure kommt es ferner in neuerer Zeit nicht selten vor, dass in den Krystallstücken kleine dunkle Partikelchen von metallischem Blei einsitzen, die man schon beim genaueren Ansehen darin bemerken kann, offenbar hineingekommen durch die Gefässe von Blei, worin man das Krystallisiren im Grossen auszuführen angefangen hat, was also der Beachtung zu empfehlen ist. Dieser Gehalt ist auch schon anderweitig bemerkt worden, und so sandte mir der aufmerksame Apotheker Ommen auf Nordernei vor einiger Zeit solche Krystalle zu, worin die Bleipartikelchen

deutlich zu sehen waren. Natürlich wird dadurch eine Prüfung auf citronensaures Blei, was man an den Krystallen direct nicht sehen kann, in bekannter Weise nicht ausgeschlossen.

*Acidum lacticum.* Das über die *Milchsäure* Mitzutheilende betrifft für dieses Mal nur die sogenannte

*Milchsäure-Gährung.* Bekanntlich (Jahresb. für 1844 S. 135) findet diese Gährungsart, so wie auch die unmittelbar darauf folgende

*Buttersäure-Gährung* statt, wenn man Glucosine (Jahresb. für 1858 S. 152 oder andere Kohlehydrate, welche sich unter denselben Umständen zunächst in Glucosine verwandeln, dem gleichzeitigen Einfluss von Käse und Kreide aussetzt, und hat man der Kreide keine andere Function dabei zugeschrieben, als dass sie die aus den Glucosinen entstehende Milchsäure und später Buttersäure neutralisire, weil man glaubte, dass diese Säuren, wenn davon eine gewisse Menge entstanden, die weitere Gährung verhinderten. Bechamp (Compt. rend. LXIII, 451) glaubt nun einen anderen Grund dieses für die Gährung nothwendigen Zusatzes der Kreide gefunden zu haben. In der Kreide selbst will er nämlich unter einem Mikroskop nicht allein unorganische Reste von mikroskopischen Geschöpfen erkannt haben, sondern auch ganze Generationen von noch lebenden Organismen, welche er

*Microzyma Cretae* nennt, und welche viel kleiner, als wie alle bisher bekannt gewordenen, sein sollen. Dieselben Organismen will er ferner als Begleiter anderer Fermente, in gewissen Mineralwässern und in cultivirten Erbsen aufgefunden haben. In mit Wasser angerührter Kreide sollen sie unter einem Mikroscope als zahlreiche, glänzende und in lebhaft zitternder Bewegung befindliche Punkte erscheinen. Bei einer weiteren Prüfung hinterliess die Kreide beim Auflösen in Salzsäure 1,15 Proc. Rückstand, der wiederum aus 90,36 Proc. Mineralstoffen, 2,47 Proc. Wasser und 7,17 Proc. organischer Substanz gemengt war, und welcher bei der Elementar-Analyse 1,053 Proc. Kohlenstoff, 0,74 Proc. Wasserstoff und 0,128 Proc. Stickstoff auswies, welche Grundstoffe als von den lebenden Organismen herrührend betrachtet werden.

Diese lebenden Organismen sollen einerseits fähig sein, sich von den verschiedenartigsten organischen Substanzen zu ernähren, und andererseits das kräftigste Ferment betreffen, was also auch als solches bei der Milchsäure-Gährung eine so wesentliche Rolle spielt, wie sie Béchamp aus den Resultaten der folgenden Versuche nachgewiesen zu haben glaubt:

Zunächst machte er eine Mischung eines aus 20 Grammen Stärke und 420 Grammen Wasser bereiteten Kleisters mit 30 Grammen Kreide und 4 Tropfen Kreosot, und eine zweite Mischung derselben Art aber, anstatt mit Kreide, mit reinem künstlichen kohlen-sauren Kalk. Am folgenden Tage waren beide Mischungen noch unverändert, am dritten Tage die mit künstlichem kohlen-sauren Kalk auch noch, aber die mit Kreide bereits schon ganz flüssig,

und nun ging diese letztere mit Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff in Gährung über, nach welcher sie Alkohol, Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure enthielt, worauf sie aber erst nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren geprüft wurde.

Dann machte Béchamp eine Mischung von Rohrzucker, Kreide und Kreosotwasser, und nach etwa 6—7 Wochen enthielt dieselbe ebenfalls Alkohol, Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure, während unter diesen Umständen mit reinem künstlich bereitetem kohlen-sauren Kalk diese Producte nicht entstanden, wenn dabei die Luft abgeschlossen war; inzwischen soll es Fälle geben, wo das Kreosot die Gährung nicht verhindert, und daraus zu folgern sein, dass in der Luft auch Organismen existiren, welche selbst in Kreosotwasser leben können.

Die angestellten und mit ihren Ergebnissen vorgeführten Versuche mögen immerhin thatsächlich richtig sein, dass aber die angeblich in der Kreide aufgefundenen lebenden Organismen keine nothwendige Bedingung sind, und dass die Abstumpfung der entstehenden Milchsäure durchaus erforderlich ist, folgt schon aus der Erfahrung, dass die Gährung wohl beginnt, aber bald wieder aufhört, wenn man die Säure nicht von Zeit zu Zeit sättigt, und dass man die Kreide auch durch kohlen-saures Natron (Jahresb. für 1844 S. 135) gleichwohl ersetzen kann, es sei denn, dass diese *Microzyma Cretae* auch den Käse begleitet und das eigentliche Milchsäure-Gährungs-Ferment oder Pasteur's Milchsäurehefe (Jahresber. für 1858 S. 138) wäre.

*Acidum uricum.* Wie schon Fritzsche gezeigt hat, scheidet sich aus einer Lösung der *Harnsäure* in warmer concentrirter Schwefelsäure eine

*Schwefelsaure Harnsäure* in ziemlich grossen und derben Krystallen ab. Diese Krystalle sind nun von Löwe (Journ. für pract. Chemie XCVII, 108) genauer untersucht worden. Löwe stellte diese merkwürdige Verbindung auf die Weise her, dass er die in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzte Harnsäure allmählig und unter Umrühren mit Schwefelsäurehydrat versetzte, bis sie sich völlig aufgelöst hatte. Nach einigen Tagen der Ruhe hatte sich dann die neue Verbindung reichlich in Gestalt einer derben Krystallmasse daraus abgesetzt. Die immer noch Harnsäure aufgelöst enthaltende saure Lauge darüber wurde nun möglichst davon abfliessen gelassen, die Krystallmasse auf porösen und wiederholt gewechselten Thonplatten im Exsiccator liegen gelassen, bis sie völlig trocken geworden war.

Nach den nun damit ausgeführten Analysen ist die schwefelsaure Harnsäure nach der Formel  $C^{10}H^8N^4O^6 + 4H\ddot{S}$  zusammengesetzt, während Fritzsche darin gerade doppelt so viel Schwefelsäurehydrat gefunden zu haben angab, jedoch mit dem Bemerkten, dass der Gehalt daran wahrscheinlich zu hoch gefunden sei, zumal die frei anhängende Schwefelsäure sehr schwer davon ganz zu trennen wäre.

Diese schwefelsaure Harnsäure zieht aus der Luft begierig Wasser an und zersetzt sich damit in abgeschiedene Harnsäure und in verdünnte Schwefelsäure. Zugesehtes Wasser bewirkt daher diese Verwandlung sofort. Sie schmilzt ohne Gewichtsverlust schon bei  $+ 60$  bis  $70^\circ$  und erstarrt darauf beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Aber bei  $+ 110$  bis  $115^\circ$  färbt sich die geschmolzene Verbindung gelblich, indem sich daraus gasförmige schweflige Säure entwickelt. Nach 4stündiger Behandlung in jener Temperatur erstarrte das rückständige Liquidum zu einer dunkelgelben Masse, woraus Wasser noch 41 Proc. Harnsäure abschied und nach einer 12stündigen Behandlung zu einer orangefarbigem und amorphen Masse, woraus Wasser ein gelbes Pulver abschied, mit welchem Löwe verschiedene Versuche anstellte, ohne aber über die chemische Bedeutung desselben völlige Aufklärung zu gewinnen.

Auf der Bildung dieser schwefelsauren Harnsäure beruht nun die kurz vorher (Journ. für pract. Chemie XCVI, 408) von Löwe angegebene

*Bereitung der Harnsäure* aus Peru-Guano, zu welchem Endzweck man 1 Theil englischer Schwefelsäure in einer Porcellanschale auf einem Wasserbade erhitzen und dann 1 Theil des bei  $+ 100^\circ$  getrockneten und zerriebenen Peru-Guano's in kleinen Portionen und unter Umrühren eintragen soll. Dabei entwickeln sich viel Kohlensäure- und Salzsäuregas, und man erhält den entstandenen Brei so lange auf dem Wasserbade, als sich noch diese Gase daraus entwickeln. Nun verdünnt man ihn mit der 12 bis 15fachen Menge Wasser und lässt die Flüssigkeit ruhig stehen, wobei sich die Harnsäure als ein gelbes Pulver daraus absetzt. Zur weiteren Reinigung kann man dieselbe nach dem Abfiltriren und Auswaschen entweder in Kalilauge lösen und durch Salzsäure wieder ausfällen, oder sie aufs Neue in concentrirter Schwefelsäure auflösen und durch Wasser daraus wieder ausfällen, nun aber mit nur so viel Wasser, dass sie sich gerade daraus niederschlägt, weil sie bei mehr Wasser sonst gelblich ausfällt, indem sich dann auch der Farbstoff wieder mit ausscheidet.

Aus den besseren Peru-Guano-Sorten kann man auf diese Weise 14 bis 20 Procent von einer noch etwas gelblichen, bei  $+ 100^\circ$  getrockneten Harnsäure erhalten.

### 3. Organische Basen.

*Diagnose organischer Basen.* Das Verhalten des Ammoniaks und 5 organischer Basen gegen mehrere Reagentien ist von Mayer („Americ. Journ. of Pharmac. XXXVII, 209“ und Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 233) geprüft und nach dem Befunde übersichtlich aufgestellt worden:

Das *Ammoniak* in Gestalt von Liquor entfärbt *Kaliumbiodid*, verändert aber dasselbe nicht in Gestalt von Salzen; *Gerbsäure* verändert (soll wohl „fällt“ heissen, indem sich bekanntlich eine

solche Mischung rasch braun färbt) Ammoniakliquor nicht, bringt aber in concentrirten Lösungen von Ammoniaksalzen einen Niederschlag hervor; *Quecksilberchlorid* fällt Ammoniaksalze weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* fällt Ammoniakliquor allein nicht, aber mit einem Zusatz von Kalilauge orangebraun, dagegen eine Lösung von Ammoniaksalzen weissgelb; *Bleizucker* wird durch Ammoniakliquor weiss gefällt; der Ammoniakliquor wird durch *salpetersaures Silber* bräunlich, durch *Goldchlorid* röthlich gelb und durch *Platinchlorid* gelb und in Wasser sehr löslich gefällt.

Das *Trimethylamin* wird sowohl frei, als auch in Gestalt von Salzen durch *Kaliumbijdodid* orange gelb gefällt; *Gerbsäure* bildet nur in neutralen oder alkalischen Salzlösungen einen weissen käsigen Niederschlag; *Quecksilberchlorid* fällt die Lösung der Base in Wasser weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* bringt in der Wasserlösung einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag, aber in Salzlösungen eine aus blassgelben Krystallen bestehende, lockere, in Jodkalium und Kalilauge leicht auflösliche und durch Wasser zersetzbare Ausscheidung hervor; *Bleizucker* fällt die Wasserlösung weiss, *salpetersaures Silberoxyd* graulich (in Salpetersäure löslich), *Goldchlorid* graulich gelb (in Salzsäure löslich) und *Platinchlorid* gelblich und in Wasser sehr löslich.

Das *Coniin* gibt sowohl frei, als auch in Gestalt von Salzen mit *Kaliumbijdodid* einen blass braunrothen und mit *Gerbsäure* einen weisslichen, in Säuren löslichen Niederschlag; *Quecksilberchlorid* fällt die Wasserlösung weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* gibt in der Lösung sowohl der freien Base als auch ihrer Salze einen gelblichen, im Ueberschuss schwer, aber in Kalilauge leicht löslichen Niederschlag; durch *Bleizucker* wird die Wasserlösung weiss, durch *salpetersaures Silberoxyd* weiss und bald braun werdend, durch *Goldchlorid* weisslich, in Salzsäure unlöslich, und durch *Platinchlorid* gelblich, auf Wasser schwimmend und darin wenig löslich gefällt.

Das *Nikotin*, in Wasser frei oder in Gestalt von Salzen aufgelöst, gibt mit *Kaliumbijdodid* einen braunrothen, mit *Gerbsäure* einen weissen in Säuren löslichen Niederschlag; *Quecksilberchlorid* fällt die Wasserlösung weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* bildet in der Lösung sowohl der freien Base als auch ihrer Salze einen gelblichen, im Ueberschuss schwer, aber in Kalilauge leicht löslichen Niederschlag; *Bleizucker* fällt die Wasserlösung der freien Base weiss, *salpetersaures Silberoxyd* erst beim Erwärmen bräunlich schwarz, *Goldchlorid* gelblich, käsig, in Salzsäure unlöslich, und *Platinchlorid* gelblich, in Wasser untersinkend und darin nur wenig löslich.

Das *Lobelin* wird in der Lösung sowohl der freien Base als auch ihrer Salze durch *Kaliumbijdodid* braunroth, durch *Gerbsäure* weiss in Ammoniak löslich, dagegen nicht durch *Quecksilberchlorid* gefällt, aber *Kalium-Quecksilberjodid* bildet darin einen blassgelben, im Ueberschuss oder in Kalilauge wenig löslichen Niederschlag; die Lösung der freien Base in Wasser wird durch *Blei-*

zucker weiss, durch *salpetersaures Silberoxyd* weiss, in Ammoniak und in Salpetersäure löslich, durch *Goldchlorid* blassgelb, in Salzsäure unlöslich, und durch *Platinchlorid* gelblich, auf Wasser schwimmend und darin wenig löslich gefällt.

Das *Anilin* in Wasser gelöst gibt mit *Kaliumbiodid* eine braune Färbung (nach längerem Ruhen auch wohl eine braune Ausscheidung), mit *Gerbsäure* und mit *Quecksilberchlorid* keine Fällung, aber mit *Kalium-Quecksilberjodid* einen weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss und in Jodkalium löst und dann durch Kalilauge wieder erscheint und im Ueberschuss davon auf's Neue gelöst wird; die Lösung des Anilins in Wasser wird durch *Bleizucker*, *salpetersaures Silberoxyd* und *Goldchlorid* nicht gefällt, aber *Platinchlorid* bildet darin einen gelblichen, auf Wasser schwimmenden und in demselben wenig löslichen Niederschlag.

Den Reagentien, wodurch man im Allgemeinen die Gegenwart von organischen Basen erkennen, diese aber dann nicht weiter bestimmt unterscheiden kann, wozu bekanntlich Alkalien, Gerbsäure, Jod, Platinchlorid, Phosphormolybdänsäure, Kalium-Quecksilberjodid etc. gehören, hat ferner Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 82) ein neues und, wie es scheint, sehr beachtenswerthes Reagens hinzugefügt, nämlich das früher von Arppe dargestellte

*Kalium-Wismuthjodid* =  $\text{BiJ}_3 + 2\text{KJ}$  in einer Lösung, die mit überschüssigem Jodkalium versetzt worden ist, und Dragendorff bereitet dieses Reagens auf die Weise, dass er zunächst das Jodwismuth =  $\text{BiJ}_3$  nach Schneider's Vorschrift aus einem innigen Gemenge von 32 Theilen Schwefelwismuth und 47,5 Theilen Jod in einer an einem Ende zugeschmolzenen und mit dem anderen etwa 2 Zoll höher liegenden Ende in eine tubulirte Vorlage mündenden Glasröhre durch ähnliches Erhitzen von Vorn nach Hinten, wie bei einer organischen Analyse, sublimirt darstellte, das dann in der Vorlage condensirte Jodwismuth zerrieb, mit einer concentrirten Lösung von Jodkalium im Wasserbade bis zur Sättigung digerirte, den ungelösten Rest abfiltrirte und das Filtrat mit einem gleichen Volum einer concentrirten Lösung von Jodkalium vermischte.

Dieses Reagens ist eine orangefarbige Flüssigkeit, die sich unverändert aufbewahren lässt, aber nach dem Verdünnen mit Wasser langsam orangefarbige Flocken absetzt, deren Abscheidung jedoch durch ein wenig verdünnter Schwefelsäure verhindert wird. Will man nun mit dieser Flüssigkeit eine Reaction auf organische Basen machen, so löst man von denselben z. B. 1 Milligramm in 10 Cub. Centimeter Wasser mit 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf und setzt zu dieser Lösung eine angemessene Menge von dem Reagens. Mit den folgenden Basen:

Coniin	Caffein	Hyoscyamin
Nikotin	Chinin	Delphinin
Morphin	Chinidin	Physostigmin
Narkotin	Cinchonin	Chelidonin

Codein	Atropin	Piperin
Thebain	Aconitin	Curarin
Strychnin	Berberin	Colchicin
Brucin	Bebeerin	

entsteht fast momentan ein flockiger und dem Goldschwefel ähnlich gelbroth gefärbter Niederschlag, der bei keiner jener Basen krystallinisch ist oder wird, der ferner von allen Basen sich beim Erhitzen etwas zusammenballt und dann langsam ganz auflöst, worauf er beim Erkalten theilweise wieder ausgeschieden wird. Beim Strychnin hat sich Dragendorff überzeugt, dass dasselbe vollständig in den Niederschlag übergeht. Eine Analyse der Niederschläge von diesen Basen hat Dragendorff nicht gemacht, aber er hat gezeigt, wie man die Basen daraus auf die Weise abscheiden und gewinnen kann, dass man sie mit Ammoniakliquor oder Kalilauge oder Natronlauge bis zur Zersetzung schüttelt und nun die dadurch freigemachten Basen mit Benzin, oder Amyl-Alkohol oder Aether oder Chloroform durch Schütteln in bekannter Weise auszieht, und zweckmässig ist es, diese Ausscheidung nicht zu lange auszusetzen, weil die Verbindungen der Basen mit dem Wismuth und Jod einer langsamen Selbstzersetzung unterliegen, wie solches ja auch bei den Niederschlägen von Basen mit Kalium-Quecksilberjodid der Fall ist.

So bestimmt für die organischen Basen redende Reactionen, wie z. B. die Phosphormolybdänsäure hervorbringt, gibt jedoch dieses Reagens nicht, indem

Veratrin	Papaverin	Theobromin
Solanin	Narcein	Digitalin

nur eine sehr geringe Trübung damit hervorbringen, und endlich die folgenden Körper:

Ammoniak	Harnstoff	Asparagin
Kali	Alloxan	Hippursäure
Natron	Kreatin	Glycocoll
Propylamin	Kreatinin	Mekonin

gar nicht dadurch gefällt werden.

Was die Empfindlichkeit der Reaction auf die oben genannten Basen mit dem neuen Reagens anbetrifft, so führt Dragendorff nach seinen Versuchen an, dass von *Strychnin*  $\frac{1}{50000}$  Gramm eine schwache und  $\frac{1}{25000}$  Gramm eine deutliche Trübung, von *Brucin*  $\frac{1}{25000}$  Gramm eine schwache Trübung und  $\frac{1}{10000}$  Gramm einen flockigen Niederschlag, von *Atropin*  $\frac{1}{16000}$  Gramm eine schwache Trübung und  $\frac{1}{10000}$  Gramm einen flockigen Niederschlag, von *Morphin*  $\frac{1}{5000}$  Gramm eine schwache Trübung und  $\frac{1}{2500}$  Gramm einen geringen Niederschlag, und vom *Chinin*  $\frac{1}{50000}$  Gramm eine starke Trübung damit hervorbringe.

Zur Vermeidung von Irrthümern ist es endlich nach Dragendorff erforderlich, dass die mit dem neuen Reagens angemessen zu versetzende Lösung 1 Milligramm der Base auf 10 C. C. Wasser und 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die letztere also in einem bestimmten Ueberschuss enthält, und dass in der Lösung

auch keine grössere Mengen von Alkohol, Aether und ähnlichen Substanzen vorkommen.

Dragendorff hat ferner auch *Iridiumchlorid-Chlorammonium*, *Iridiumsesquichlorid-Chlorammonium* und *Rhodiumchlorid-Chlorkalium* als Reagentien auf organische Basen angewandt, und es will den Anschein gewinnen, dass weitere Erforschungen darüber auch noch brauchbare Resultate geben könnten, während eine Lösung von Antimonjodid in überschüssigem Jodkalium keinen befriedigenden Erfolg herausstellte.

Ueber die Erkennung und Unterscheidung der giftigen organischen Basen und neutralen Stoffe auf mikroskopischem Wege ferner hat Erhard (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 129—144; 193—202; 283—293; XXVI, 9—20; 129—157) unter Beihülfe von Leibendinger eine eben so interessante als wichtige Untersuchung ausgeführt und mitgetheilt.

Die für diese Untersuchung angewandten Materialien waren aus der Fabrik des Herrn Merck in Darmstadt bezogen und wurden nicht bloss die reinen Substanzen, sondern auch die wichtigsten ihrer Verbindungen mit Säuren untersucht: 1) auf ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol, 2) auf ihre Krystallform unter einem Mikroscope und 3) auf die Beschaffenheit des Rückstandes unter einem Mikroscope, welchen ein Tropfen der Lösung beim Verdunsten auf einer Glasplatte hinterlässt.

Diese Untersuchung geschah bei allen Basen und Salzen derselben a) im durchgehenden Lichte; b) in auffallendem Lichte; c) im polarisirten Lichte; d) bei verschiedenen Temperaturen; e) bei ungleicher Vergrösserung; f) gleich nach der Verdunstung des Tropfens; g) mehrere Tage nach der Verdunstung, und h) die Krystalle mit dem Mikrometeroculare.

Zu diesen Untersuchungen diente ein Mikroskop von Oberhäuser grösster Gattung (grand modèle N<sup>o</sup> 5) mit Camera clara, Polarisations-Apparat, Compressorium, Beleuchtungslinse und Mikrometeroculare.

Für sämtliche Beobachtungen ist nicht bloss speciell das Verfahren angegeben, sondern es sind auch allen denselben die Gesichtsfelder unter dem Mikroscope in schönen Holzschnitten versinnlicht hinzugefügt worden.

Mit diesen Nachweisungen über den Inhalt dieser werthvollen Arbeit muss ich mich hier leider begnügen, weil sie zu umfangreich ist und wegen der so zahlreichen Holzschnitte zu kostspielig werden würde, um sie hier in diesem Jahresberichte unverkürzt aufnehmen zu können, und weil sie nur in ihrer Ganzheit mit allen Einzelheiten und Holzschnitten den, besonders bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in Betracht kommenden Nutzen gewähren kann, der mit ihr beabsichtigt wurde. Es ist daher recht sehr zu wünschen und zu hoffen, dass der Verfasser dieser Abhandlung und der Redacteur der genannten Zeitschrift einen Separat-Abdruck derselben aus dieser herstellen lassen und in den Buchhandel bringen, um denselben zur bequemen Benutzung allen Denen in

die Hände zu geben, welche derartige Untersuchungen auszuführen haben. Denselben Wunsch habe ich S. 110 in der Pharmacognosie auch wegen einer Arbeit von Deane & Brady über das Opium ausgesprochen.

In № 8 der „L'Union pharmaceutique von 1866“ hat endlich Maury in ähnlicher Art, wie man für unorganische Substanzen die Reactionen derselben tabellarisch so zusammenstellt, um jene aus diesen zu erkennen, die wichtigsten Reactionen der gebräuchlichsten Alkaloide in einer Flüssigkeit, theils wenn nur eins und theils wenn mehrere darin enthalten sind, tabellarisch aufgestellt. Inzwischen glaube ich nicht, dass hiermit bei den Alkaloiden dieselbe Sicherheit erzielt werden kann, wie bei den unorganischen Körpern, und weise ich daher hier auf die Abhandlung hin.

Eine ähnliche, aber beschränktere systematisch-tabellarische Aufstellung ist auch von Kletzinsky (Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 1866 S. 100) verfasst und vorgelegt worden.

*Abscheidung und Darstellung organischer Basen.* Zu diesem Endzweck hat Scheibler (Journ. für pract. Chemie LXXX, 211) in der *Metawolframsäure* schon vor 6 Jahren ein Reagens nachgewiesen, welches dann kaum beachtet worden zu seyn scheint (offenbar wegen der beiläufigen Angabe in seiner Abhandlung über die wolframsauren Salze mit unorganischen Basen) sich nun aber bei der Darstellung des Corydalins (S. 101) schon glänzend bewährt hat, in Folge dessen ich Veranlassung habe, über die Bereitung des betreffenden Reagenzes und die allgemeinen Angaben davon nachträglich zu referiren.

Die *Metawolframsäure* betrifft eine in Wasser lösliche Modification von der gewöhnlichen darin unlöslichen Wolframsäure, so dass, wenn man diese letztere mit  $\alpha\text{W}$  bezeichnet, jene mit  $\beta\text{W}$  auszudrücken seyn würde.

Die Metawolframsäure entsteht aus der gewöhnlichen Wolframsäure auf mehrfache Weise und am besten für diesen Zweck, wenn man das Hydrat der Wolframsäure in Natronlauge auflöst, einen Ueberschuss von dem Hydrat zusetzt, nun anhaltend oder so lange kocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Säuren weiss oder gelb gefällt wird, und filtrirt. Das Filtrat ist dann eine Lösung von metawolframsauren Natron, welches beim Verdunsten in schönen Octaëdern krystallisirt, und zur Ausscheidung des Corydalins wandte Wicke eine Lösung dieses Salzes an.

Versetzt man nun eine warme concentrirte Lösung dieses metawolframsauren Natrons mit einer angemessenen Menge von Chlorbarium, so schießt daraus beim Erkalten metawolframsaurer Baryt in schönen, grossen, fettglänzenden und schweren octaëdrischen Krystallen an, und fällt man aus deren Lösung in warmem Wasser den Baryt mit Schwefelsäure genau aus, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit eine Lösung von reiner freier Metawolframsäure, und von dieser Lösung sagt Scheibler, dass sie ein vortreffliches Fällungsmittel für alle organischen Basen sey, indem sie sämmtlich dadurch

in weissen Flocken gefällt würden; ferner dass sie in ihrer Empfindlichkeit die Phosphormolybdänsäure übertreffe und z. B. in sauren Lösungen von  $\frac{1}{200000}$  Chinin oder Strychnin noch eine Trübung und nach 24 Stunden eine Abscheidung von Flocken bewirke. Zu diesen Reactionen ist nach Scheibler selbst die freie Metawolframsäure nicht rein erforderlich, sondern man kann auch jedes Salz derselben lösen und die Lösung mit einer Mineralsäure ansäuern, ja auch eine Lösung von wolframsaurem Natron mit Phosphorsäure so lange versetzen, als sich die ausscheidende Wolframsäure noch wieder löst, weil nach seinen Versuchen die Phosphorsäure dem Salz einen Theil der Base entzieht und dadurch ein metawolframsaures Salz erzeugt, was auch mit jeder anderen starken Mineralsäure erfolgt.

Auch hat Wicke anstatt des reinen metawolframsauren Natrons der Einfachheit wegen später eine Lösung von phosphorwolframsaurem Natron mit demselben Erfolge angewandt, die erhalten wird, wenn man die Lösung des rohen metawolframsauren Natrons so lange mit phosphorsaurem Natron versetzt, bis die Flüssigkeit durch Säuren nicht mehr getrübt wird. — Aber bei der Anwendung hat man nach Wicke immer dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit, woraus man damit eine Base fällen will, stark sauer ist und bleibt, weil nur dadurch diese Art der Fällung einen Vorzug vor anderen Fällungsmethoden zu bieten scheine.

Wie dann die Base aus dem Niederschlage mit Kreide abzuschcheiden ist, so kann die Bereitung des erwähnten Corydalins als Norm dafür dienen.

Zur Abscheidung, quantitativen Bestimmung und Nachweisung der festen und nicht flüchtigen organischen Basen hat ferner Wagner (Journ. für pract. Chemie XCVII, 510) das folgende und, wie es scheint, alle Beachtung verdienende Verfahren erprobt und sowohl für gerichtlich chemische Untersuchungen als auch zu pharmaceutischen Darstellungen empfohlen.

Man versetzt nämlich die extractive organische Körper enthaltende aber völlig klare Flüssigkeit (z. B. klares Bier, einen filtrirten Auszug von Pflanzentheilen etc.), worin man eine Base entdecken und abscheiden will, angemessen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, wodurch sich die Base niederschlägt (bekanntlich in Gestalt eines kermesfarbigen Substitutionsproducts), besonders wenn man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert hat. Man lässt absetzen, sammelt den Niederschlag, löst ihn in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (wodurch die Base von Jod befreit und regenerirt wird), filtrirt, fällt wieder durch überschüssige Jodlösung, sammelt den Niederschlag, löst ihn in etwas überschüssig bleibender schwefliger Säure wieder auf und verdunstet (die Base war also noch einmal in das kermesfarbige Substitutionsproduct und dieses wieder durch die schweflige Säure in Jodwasserstoff und schwefelsaures Salz der Base verwandelt) wobei daher der Jodwasserstoff und die überschüssige schweflige Säure weggehen und die

Base als reines schwefelsaures Salz zurückbleibt, so dass sie dann durch ihre Reactionen sicher nachgewiesen werden oder auch bei Darstellungen grösserer Mengen nach allgemeinen Regeln daraus rein abgeschieden und zu anderen Salzen verarbeitet werden kann.

Bei der Anwendung zu Darstellungen im grösseren Maasstabe kann man natürlich aus der ersten Flüssigkeit, woraus die Base durch Kaliumbijdodid gefällt worden war, durch Verdunsten das Jodkalium wieder gewinnen.

*Ausmittlung und Bestimmung organischer Basen.* Die im vorigen Jahresberichte S. 38 und 142 speciell für Strychnin und Brucin aufgestellte Abscheidung und quantitative Bestimmung erscheint nach weiteren Mittheilungen von Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 77) auch für viele andere organischen Basen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen in gleicher Art anwendbar. Nachdem nämlich Derselbe die Methode von Graham & Hoffmann (durch Uebertragung der Basen auf Kohle und Wiederausziehung aus derselben), von Stas (Jahresb. für 1856 S. 126; für 1857 S. 131, und von Erdmann & v. Uslar (Jahresber. für 1861 S. 146 und 150; für 1862 S. 148) in ihrer Ausführung und in ihren Mängeln besprochen, gibt er nach seinen Erfahrungen der von Erdmann und v. Uslar allerdings den Vorzug, jedoch mit der Abänderung, dass man darin den Amyl-Alkohol durch ein echtes und so beschaffenes Benzin ersetzt, wie ich dasselbe weiter unten beim „Benzinum“ characterisiren werde und im Uebrigen damit völlig gleich verfährt. Auch abgesehen von dem widrigen Geruch und der reizenden Einwirkung auf die Respirationsorgane etc. hat der Amylalkohol einen so hohen Siedepunkt, dass dieser bei Gegenwart von flüchtigen organischen Basen sehr in Betracht gezogen werden muss, und dass er bei einer langsamen Verdunstung möglicherweise auch feuerbeständige Zersetzungsproducte (aus ihm selbst oder aus den organischen Basen?) in Gefolge haben könnte, so dass, wenn man ihn doch wählen würde, die Verdunstung jedenfalls bei Abschluss der Luft vorgenommen werden müsse. Das Benzin dagegen besitzt diese Uebelstände nicht und soll ausserdem noch andere Vorzüge haben.

Bei dieser Gelegenheit bespricht Dragendorff auch noch 1) einige Reactionen des Strychnins, die ich nachher bei dieser Base aufführen werde und 2) die Beschaffenheit der Härchen auf den Brechnüssen, in so fern dadurch in organischen Untersuchungsmassen nachgewiesen werden kann, ob dieselben etwa gefundenes Strychnin als solches oder in Gestalt von Pulvis nucum vomicarum eingeschlossen enthalten. Die Beschaffenheit der Härchen habe ich schon S. 73 im Artikel „Strychnos Nux vomica“ mitgetheilt.

In einer zweiten mit „Ueber Abscheidung von organischen Basen bei forensisch-chemischen Untersuchungen, insonderheit über die Ermittlung des Strychnins“ überschriebenen und in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland V, 85—92“ ganz speciell mitgetheilten Abhandlung, der sich dann von S. 92 bis 104 auch

noch eine ausführliche Untersuchung über die Abscheidung des Atropins (Daturins), Hyoscyamins und Aconitins angeschlossen findet, hat Dragendorff nun schon ganz bestimmt angegeben, welche organischen Basen nach der Methode von Erdmann & v. Uslar, aber mit Benzin (anstatt mit Amyl-Alkohol) sicher ausgezogen erhalten und dann nachgewiesen werden können. Dieselben sind:

Coniin.	Codein.	Aconitin.
Nikotin.	Thebain.	Chinin.
Atropin.	Narkotin.	Chinidin.
Veratrin.	Papaverin.	Cinchonin.

Erforderlich ist es jedoch, das Ausziehen mit Benzin in einer Temperatur von + 50 bis 60° vorzunehmen, wenigstens beim Atropin und namentlich beim Cinchonin, indem dieses letztere z. B. zwar leicht in warmem, aber so schwer in kaltem Benzin löslich ist, dass es aus einer heissen Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisirt.

Dagegen können die folgenden Basen etc. mit Benzin in gleicher Weise nicht ausgezogen erhalten werden:

Morphin.	Colchicin.	Caffein.
Narcein.	Curarin.	Theobromin.
Solanin.	Berberin.	Piperin u. Cubebin,

weil 1) Morphin, Solanin und Theobromin in Benzin fast ganz unlöslich sind, 2) weil Curarin, Narcein und Berberin aus der Flüssigkeit nicht in das Benzin übergehen und 3) weil Caffein, Colchicin, Piperin und Cubebin schon aus einer nicht zu sauren Flüssigkeit in das Benzin und zwar in die dritte und vierte Extraction so rein übergehen, dass sie beim Verdunsten schon als reine Basen zurückbleiben. (Man würde also diese letzteren 4 verlieren, wenn man die saure Lösung zur Reinigung mit Benzin schüttelnd behandeln, dann die Base darin frei machen und nun erst mit Benzin ausziehen wollte). Wegen des Curarins sehe man auch S. 74 dieses Berichts den Art. „Strychnos gujanensis“ etc.

Ein specielles Referat über diese sehr wichtige und beachtenswerthe Arbeit muss ich übrigens hier der Toxicologie überweisen.

Eine weitere Verfolgung dieser Abscheidung der organischen Basen mit Benzin von Kubly ist in der „Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 457 bis 473“ mitgetheilt worden. Auch sie gehört so ganz in den Bereich der Toxicologie.

*Anilinum.* Die verschiedenen Methoden von Bolley, Nicholson und Gilbee (Jahresb. für 1863 S. 138), das von diesem Anilin derivirende und im Wasser unlösliche

*Anilinblau* durch Behandlung mit einer Schwefelsäure von 1,842 specif. Gewicht bei + 130 bis 150° in die *in Wasser lösliche Modification* zu verwandeln, sind von Vogel (Journal für pract. Chemie XCVII, 87) geprüft worden, und es hat sich dabei herausgestellt, dass man es dadurch nur einem, je nach der Menge von Schwefelsäure, Dauer und Temperatur der Behandlung, ungleich grossen Theil nach in die lösliche Form verwandelt bekommt. Da-

gegen hat er gefunden, dass es durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure seiner ganzen Quantität nach in Wasser auflöslich gemacht werden kann.

Zu diesem Endzweck löst man 1 Theil des unlöslichen Anilinblaus in 8 Theilen rauchender Schwefelsäure auf und setzt die Lösung 6 Stunden lang einer Temperatur von  $+ 130^{\circ}$  aus. Wird dann die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, die Säure mit Natron gesättigt und mit Kochsalz versetzt, so scheidet sich das lösliche Anilinblau daraus ab. Wie es dann aber von den Bestandtheilen der Flüssigkeit völlig befreit werden kann, ist nicht bemerkt worden. Vogel giebt an, dass das Anilinblau durch die Schwefelsäure eine geringe Veränderung erfahren habe und daher nicht mehr so schön blau sey, wie vorher, aber ganz in Wasser löslich. Eine andere Behandlung, als die mit Schwefelsäure, soll nach ihm noch nicht entdeckt worden seyn, um das unlösliche Anilinblau in das lösliche zu verwandeln.

Inzwischen bemerkt Jacobsen (Journal für practische Chemie XCVII, 191) in Bezug auf obige Angaben von Vogel, dass die Bereitung des löslichen Anilinblaus mit rauchender Schwefelsäure wohl noch nicht in der Journal-Literatur mitgetheilt worden wäre, dass sie aber den Fabrikanten nicht mehr unbekannt sey, und dass dieselben nach dem folgenden Verfahren das lösliche Anilinblau darstellten:

Es wird 1 Theil gut ausgetrocknetes Anilinblau mit 4 bis 6 Theilen rauchender Schwefelsäure unter stetem Umrühren auf  $+ 120$  bis  $130^{\circ}$  1 bis 2 Stunden oder so lange erwärmt, bis die Masse als ein gleichförmiger und keine Körnchen von Anilinblau mehr zeigender Syrup erscheint, von dem eine kleine abgenommene Probe mit einer zur Neutralisation der Schwefelsäure mehr als ausreichenden Menge von kohlensaurem Natron in Wasser gebracht und zum Sieden erhitzt sich möglichst ganz auflöst. Dann giesst man das syrupförmige Liquidum in eine grössere Menge von Wasser, erhitzt das Ganze noch einmal kurze Zeit, lässt völlig sedimentiren und sättigt die klar abgeschiedene Flüssigkeit möglichst genau mit kohlensaurem Natron, wobei sich das lösliche Anilinblau daraus abscheidet, was man dann absetzen lässt und nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit gut auspresst und trocknet.

Ungeachtet ein Theil des Anilinblaus durch die Schwefelsäure dabei zerstört wird und abgesehen davon, dass ein Theil des entstandenen Glaubersalzes in dem löslichen Anilinblau zurückbleibt, weil man dieses wegen seiner Löslichkeit in Wasser nicht auswaschen kann, so erhält man doch mehr lösliches Anilinblau als unlösliches davon angewandt wurde, und hat dieses darin seinen Grund, dass das lösliche Product keine isomerische Modification von dem unlöslichen ist, sondern ganz so, wie unter denselben Umständen der Indigo das bekannte indigoschwefelsaure Natron liefert, ein analoges

*Anilinblauschwefelsaures Natron* betrifft, welche Entdeckung Hofmann gemacht und deren Mittheilung derselbe Jacobsen er-

laubt hat. Je nach der Beschaffenheit des angewandten unlöslichen Anilinblaus und je nach der Vorsicht, mit welcher die Behandlung mit Schwefelsäure geleitet wird, fällt das anilinblauschwefelsaure Natron mehr oder weniger gut, röthlicher oder weniger roth, reiner oder schmutziger im Farbenton aus, und ein völlig rothfreies Nachtblau, wie man solches ohne Schwierigkeit als nur in Alkohol löslich erhalten kann, scheint auf diese Weise nicht darstellbar zu seyn, wenigstens wollte es Jacobsen nicht glücken.

*Morphinum.* Die im Jahresberichte für 1864, S. 174, nach Dragendorff mitgetheilte Reaction auf *Morphin* durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bei Gegenwart von metallischem Kupfer ist von Demselben bei weiteren Versuchen (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 414) als von dem Morphin unabhängig und daher dasselbe nicht kennzeichnend befunden worden, indem die prächtig blaue Farbe auch eben so schön auftritt, wenn man 8 C. C. reiner Schwefelsäure mit 4 bis 6 Tropfen Salpetersäure vermischt, einen Streifen Kupferblech hineinbringt, bis zur starken Gas-Entwicklung erhitzt und nach dem Aufhören derselben ruhig stehen lässt, wobei sich dann in der Mischung allmählig ebenfalls schön königsblaue Streifen entwickeln, ohne dass also Morphin dieselben bedingt.

Die Ursache dieser Färbung sucht Dragendorff in einer ähnlichen Reaction oder einer Verbindung des Stickoxyds mit schwefelsaurem Kupferoxyd, wie sie das Stickoxyd bekanntlich mit Eisenoxydulsalzen (Jahresber. für 1856 S. 108) hervorbringt, weil die Färbung beim Erhitzen sogleich verschwindet, und weil schon Desbassins beobachtet hat, das Stickoxydgas, wenn man es in eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol in Schwefelsäurehydrat leitet und davon absorbiren lässt, dieselbe schön blau färbt. Jacquelaïs konnte zwar unter diesen Umständen die blaue Färbung nicht hervorbringen, aber schon Gmelin und nun auch Dragendorff haben sie wieder ganz richtig befunden.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Reactionen, welche Morphin bekanntlich mit Jodsäure, Salpetersäure, Mangansuperoxyd, Chromsäure etc. hervorbringt, auf einer Oxydation des Morphins und einer damit zusammenhängenden Reduction des Reagens beruhen, und dass daher auch andere noch nicht angewandte reducibare Körper vielleicht charakteristische Reactionen auf Morphin geben könnten, versuchte ferner Fröhde (Archiv der Pharmac. CLXXVI, 54) zunächst die *Molybdänsäure* in geeigneter Weise darauf wirken zu lassen, und hat er auch damit eine eben so empfindliche als charakteristische Reaction auf Morphin gefunden.

Für die Verwendung der Molybdänsäure zu diesem Endzweck benutzt man eine Lösung derselben in Schwefelsäurehydrat, welche weder zu stark noch zu verdünnt seyn darf, und welche am zweckmässigsten erhalten wird, wenn man allemal 5 Milligrammen molybdänsaures Natron in 1 Cub. Centimeter Schwefelsäurehydrat = H<sub>2</sub>S auflöst.

und Tropft man nun diese Lösung auf festes Morphin, mag dasselbe frei seyn oder in Gestalt von essigsaurem, schwefelsaurem oder salzsaurem Salz vorliegen, so erzeugt sich eine *prächtig violette Färbung*, welche später in Blau und dann in Schmutziggrün übergeht, zuletzt aber fast farblos wird. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man durch sie die kleinsten Spuren und selbst kaum bemerkbare Stäubchen von Morphin entdecken kann. Bei deutlicheren Mengen, besonders vom salzsauren Morphin, geht die violette Färbung in Schwarzgrün oder Olivengrün, an einzelnen Stellen in ein schönes Grasgrün über. Besonders schön werden diese Färbungen erhalten, wenn man die Lösung allmählig auf das Morphin oder dessen Salze fließen lässt, oder wenn man eine geeignete Mischung von Morphin so wie dessen Salze und molybdänsaurem Natron tropfenweise mit Schwefelsäurehydrat zusammenbringt.

Man kann das Morphin in Schwefelsäure auflösen und 1 Tropfen dieser Lösung mit 1 Tropfen der molybdänsäurehaltigen Schwefelsäure versetzen, um in kurzer Zeit eine violettrothe Färbung entstehen zu sehen, selbst noch erkennbar, wenn man 4 Milligrammen essigsaures Morphin in 1 Cub. Centim. Schwefelsäure auflöst und von dieser Lösung einige Tropfen mit gleich vielen Tropfen von der molybdänsäurehaltigen Schwefelsäure versetzt.

Bringt man ferner die schwefelsaure Lösung des Morphins auf feste *salpetersaure Salze* (z. B. von Kali, Natron, Silberoxyd und Quecksilberoxyd, aber auch, wiewohl weniger zweckmässig, von Baryt, Strontian etc.), so bildet sich nach einiger Zeit eine blutrothe Zone um das Salzstückchen, eine Reaction, die aber nicht ganz so empfindlich ist, wie die mit der Molybdänsäure.

Bringt man die Lösung des Morphins in Schwefelsäure zu einer Lösung der salpetersauren Salze von Kali, Natron, Silberoxyd und den Quecksilberoxyden, so entstehen je nach der Concentration der Lösungen violette, braunrothe oder braungelbe Färbungen in dem Gemisch, und nimmt man von beiden Lösungen immer nur einzelne Tropfen, so kann man auch mit einer sehr geringen Menge von Morphin sehr viele Reactionen ausführen.

*Kalumeisencyanid* und *Nitroprussidnatrium* geben sowohl fest als gelöst violett- oder blutrothe Zonen oder Färbungen.

*Zinnoxid* bekommt beim Befeuchten mit der Lösung des Morphins in Schwefelsäure eine violette Zone.

Fröhde behält sich vor, diese Reactionen, namentlich die mit der Molybdänsäure, auch bei anderen Basen zu verfolgen.

Auf einen eigenthümlichen und nicht leicht erwarteten, aber doch gewiss sehr wichtigen Fall, in welchem man Morphin nachweisen will und dabei auf Schwierigkeiten und Unsicherheiten stossen kann, macht Haselden (*Pharmac. Journ. and Transact.* 2 Ser. VIII, 252) aufmerksam, darin bestehend, dass Nelken einige Bestandtheile (Oel, Gerbsäure, Harz) enthalten, welche mit Salpetersäure und Eisenchlorid ganz ähnliche Reactionen geben, wie das Morphin, und dass man dadurch um so mehr getäuscht werden

könne, als die Nelken so vielfach als Gewürz benutzt würden. — Das kann alles gewiss nicht in Abrede gestellt werden, aber dann könnte man auch wohl noch mehrere andere Dinge auffinden, wodurch eine solche Täuschung vorkommen würde, und wollen wir daher zur Vermeidung irgend einer solchen Täuschung an dem Princip festhalten, nach welchem wir ein Gift, welches wir nachweisen wollen, erst völlig rein isoliren und dasselbe erst dann durch Reactionen constatiren.

*Strychninum.* Die Bereitung des *Strychnins*, wie ich sie im vorigen Jahresberichte, S. 143, nach Bouis, Boutron etc. vorgelegt habe, ist von Wittstein (Vierteljahresschrift XV, 19) praktisch geprüft worden, und hat sie sich dabei so unausführbar herausgestellt, dass derselbe Andere vor deren Anwendung warnt. Die Unausführbarkeit hat ihren Grund in einem so grossen Gehalt an Bassorin in den Brechnüssen, dass dieselben, wenn man sie nach dieser Vorschrift zerkleinert und 2 Stunden lang mit blossem Wasser kocht, einen so gallertartigen Schleim hervorbringen, wie der Traganth, und der sich weder filtriren und pressen lässt, noch bei mehrtägiger Ruhe absetzt und klärt.

Nachdem ferner Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift f. Russland V, 80) darauf aufmerksam gemacht hat, wie *Strychnin* durch die schon öfter besprochene Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder den Superoxyden von Mangan und Blei (Jahresbericht für 1861 S. 151 und für 1862 S. 152) gegenwärtig aus dem Grunde nicht mehr sicher festgestellt werden könne, weil auch das Curarin (Jahresb. für 1865 S. 37) damit eine bis zum Verwechsell ähnliche Färbung hervorbringe, bezeichnet er die Reactionen auf Strychnin mit den folgenden Reagentien als charakteristische: 1) Mit *Kalium-Quecksilberjodid* (Jahresber. für 1863 S. 135 und für 1865 S. 38), welches in einer von Alkohol, Essigsäure und Ammoniak freien Lösung des schwefelsauren Strychnins einen amorphen gelben Niederschlag hervorbringt. 2) Mit *Gerbsäure*, die darin eine weisse amorphe Fällung bewirkt. 3) Mit *Platinchlorid* und *Goldchlorid*, wodurch darin eine grauliche Abscheidung erfolgt, und 4) mit *Chlorwasser*, welches darin einen weissen Niederschlag bildet.

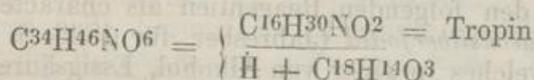
Im Jahresberichte für 1862, S. 154, endlich ist angeführt worden, wie Morphin die Reaction auf Strychnin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure undeutlich machen und ganz verhindern kann. Rodgers (Journ. de Méd. de Bruxelles; Mars 1866 p. 247) rath daher in einem solchen Falle, wo man Strychnin mit Morphin vor sich zu haben glaubt, das vermuthete Gemisch mit Benzin zu behandeln, welches das Strychnin daraus auflöse und beim Verdunsten frei von Morphin zurücklasse, während das Morphin fast ganz unlöslich in Benzin sey und daher ungelöst zurückbleibe.

*Atropinum.* Kruijsse (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. 4 Ser. II, 437) hat die verschiedenen Methoden der Darstellung des Atropins aus der Belladonnawurzel einer vergleichenden

Prüfung unterworfen und dabei gefunden, dass man nach der ursprünglichen Vorschrift von Mein sicher ein gutes Resultat erhält und zwar allemal eine Drachme eines reinen und krystallisirten Atropins aus 1 Pfunde Belladonnawurzeln, dieselbe also offenbar den anderen Vorschriften vorgezogen zu werden verdient. Er empfiehlt jedoch die ersteren Operationen darin rasch nach einander auszuführen und, wenn man damit so weit gekommen, dass aus der concentrirten Lösung des schwefelsauren Atropins durch etwas kohlen-saures Kali fremde Stoffe ausgeschieden und diese abfiltrirt worden sind, nun in folgender Art fortzufahren:

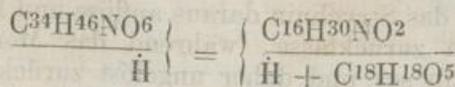
Man vermischt die Flüssigkeit, welche bis dahin von 224 Theilen Belladonnawurzel erhalten worden, mit 2 Theilen Chloroform und einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali, schüttelt die Mischung während einiger Stunden häufig gut durch einander, scheidet das nun Atropin-haltige Chloroform völlig ab, behandelt die Masse noch einmal so mit Chloroform, fügt diese Portion der ersteren zu, destillirt die Hälfte des Chloroforms ab, und lässt die andere Hälfte freiwillig abdunsten. Dabei wird eine bräunlich gelbe, glasartige Masse erhalten, die man nun in Alkohol löst, die Lösung durch Thierkohle (wendet man hier nicht besser frisches reines und noch feuchtes Schwefelblei an?) entfärbt und dann nach dem Filtriren freiwillig verdunsten lässt.

Im vorigen Jahresberichte S. 147 habe ich ferner nach Mittheilung der Resultate, welche Kraut bei einer neuen Erforschung der Verwandlungsproducte vom *Atropin* durch Alkalien und Säuren erhalten hatte, eine kurze vorläufige Notiz von Lossen hinzugefügt, worin Derselbe angibt, dass bei der Zersetzung des Atropins neben dem Tropin nach



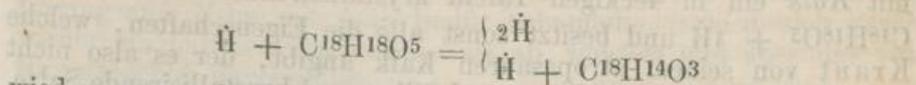
nicht, wie Kraut nur gefunden hatte, bloss eine einzige Säure, nämlich die interessant erscheinende

*Atropasäure* =  $\text{H} + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}_3$  entstehe, sondern dass er dabei die Erzeugung von drei Säuren beobachtet habe, und darüber gibt nun Lossen (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVIII, 230) ausführliche und thatsächliche Nachweisungen, woraus klar hervorgeht, dass Kraut's Atropasäure allerdings dabei auftreten kann, dass sie aber kein directes Spaltungsproduct ist, was in ungewöhnlicher Weise aus dem Atropin ohne Mitbetheiligung von Wasser auftreten sollte, sondern dass dabei das Atropin sowohl durch den Einfluss von Alkalien als auch von Salzsäure zunächst nach



mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser umgesetzt wird in das *Tropin* =  $\text{C}^{16}\text{H}^{30}\text{NO}_2$  und in eine neue Säure, welche Lossen

*Tropasäure* =  $\text{H} + \text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}_5$  nennt, und dass erst diese Säure dann durch einen weiteren Einfluss von Alkalien oder von Salzsäure nach



wiederum gespalten wird in 2 Atome Wasser und in den Complex  $\text{H} + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}_3$ , welcher nun je nach den Umständen in Gestalt von 2 isomerischen Modificationen auftreten kann, nämlich als Kraut's Atropasäure oder als eine nur in den Eigenschaften davon verschiedene Form, welche Lossen

*Isatropasäure* nennt, die erstere vorzugsweise, wenn die Verwandlung des Atropins durch Barythydrat geschieht und diese Isatropasäure vorwaltend, wenn die Verwandlung durch Salzsäure bewirkt wird, und ist es klar, dass diese 3 Säuren: Tropasäure, Atropasäure und Isatropasäure bei der Zersetzung des Atropins neben dem Tropin immer, aber je nach den Umständen in ungleichen relativen Verhältnissen erhalten werden können und müssen, und die Trennung derselben geschieht dann auf folgende Weise:

Hat man das Atropin in der im vorigen Jahresberichte näher angegebenen Art durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf + 120 bis 130° völlig verwandelt, so findet sich die Masse in 2 flüssige Schichten getheilt: die untere halbflüssige enthält die Säuren und die obere das salzsaure Tropin und einen Theil der Säuren, welche beim Verdünnen mit Wasser daraus auch noch ausgeschieden werden, aber so, dass doch ein Theil der Tropasäure neben dem salzsauren Tropin aufgelöst bleibt. Aus dieser Flüssigkeit kann man dann durch schüttelndes Behandeln mit Aether die Tropasäure ausziehen und durch Verdunsten des Aethers isoliren. Löst man ferner jenes ausgeschieden erhaltene Säuregemisch in einer verdünnten Lösung von kohlsaurem Natron und übersättigt dann die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich die in Wasser fast unlösliche Isatropasäure ab, welche man sammelt. Aus der davon abgeschiedenen Kochsalz-haltigen Flüssigkeit werden die beiden anderen Säuren durch Schütteln mit Aether ausgezogen und davon dann beim Verdunsten zurückgelassen, und wird ihr Gemenge mit einem unter + 100° siedenden Benzin behandelt, so löst sich darin die Atropasäure, welche nun beim Verdunsten des Benzins krystallinisch zurückbleibt und dann durch Umkrystallisiren mit Wasser weiter gereinigt wird, gleichwie man auch die vom Benzin ungelöste Tropasäure durch Umkrystallisiren mit Wasser reinigt. Die vorhin erhaltene Isatropasäure reinigt man durch Waschen mit wenig Aether, Auflösen in Alkohol, Versetzen der Lösung mit Wasser bis zur milchigen Trübung und ruhiges Hinstellen, wobei sie dann daraus anschießt.

Die *Tropasäure* schießt aus einer heiss gesättigten Lösung in Wasser beim Erkalten in farblosen, prismatischen, concentrisch zu halbkugeligen und blumenkohlähnlichen Massen vereinigten Krystallen an, schmeckt schwach sauer, löst sich in Alkohol, Aether

und in 49 Theilen Wasser von  $+ 14,^{\circ}5$ . Sie schmilzt bei  $+ 117$  bis  $118^{\circ}$ , zersetzt sich dann und ist also nicht flüchtig. Sie bildet mit *Kalk* ein in 4eckigen Tafeln krystallisirendes Salz =  $\text{Ca} + \text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^5 + 4\text{H}$  und besitzt sonst alle die Eigenschaften, welche *Kraut* von seinem atropasäuren *Kalk* angibt, der es also nicht war. Auch gibt sie mit *Baryt* und *Silberoxyd* krystallisirende Salze.

Die *Atropasäure* besitzt alle die Eigenschaften, welche *Kraut* für seine Säure dieses Namens angegeben hat. *Lossen* hat sie auch direct durch Erhitzen der reinen *Tropasäure* mit *Baryt* hervorgebracht. Mit *Kalk* bildet sie ein Salz =  $\text{Ca} + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^3 + 2\text{H}$ , welches nicht in Tafeln anschießt, sondern erst nach einer starker Verdunstung theilweise in kleinen Nadeln auskrystallisirt, worauf der Rest der Flüssigkeit zu einer undeutlichen Krystallmasse austrocknet.

Die *Isatropasäure* unterscheidet sich von der mit ihr isomerischen *Atropasäure* schon dadurch, dass sie sich in kaltem Wasser fast gar nicht und selbst in siedendem Wasser nur wenig auflöst, dass sie von *Aether* nur schwierig und auch von *Alkohol* viel schwieriger aufgelöst wird. Während ferner die *Atropasäure* bei  $+ 106^{\circ}$  schmilzt und wenig darüber sich sublimirt, kann die *Isatropasäure* stundenlang auf  $+ 120^{\circ}$  erhitzt werden, ohne dass sie schmilzt oder am Gewicht verliert, und sie schmilzt erst bei  $+ 200^{\circ}$ . Wird ihre Lösung in *Alkohol* bis zur Trübung mit Wasser versetzt und ruhig gestellt, so setzt sie sich daraus in kleinen mikroskopischen rhombischen Blättchen ab. Dieselbe Säure hat *Lossen* auch direct aus der *Tropasäure* durch mehrstündiges Erhitzen mit *Salzsäure* auf  $+ 140^{\circ}$  erhalten.

*Aethyl-Atropin* =  $\text{C}^{34}\text{H}^{44}$ ,  $\text{C}^4\text{H}^{10}$ ,  $\text{NO}^6$  oder *Atropin*, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Atom *Aethyl* =  $\text{C}^4\text{H}^{10}$  ausgewechselt worden ist, hat *Lossen* (*Annal. der Chemie und Pharmac.* CXXXVIII, 239) dadurch dargestellt, dass er eine Lösung von *Atropin* und *Aethyljodür* =  $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{J}$  in einer Mischung von *Alkohol* und *Aether* im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit erhitzte, wodurch zunächst

a) *Jodwasserstoffsäures Aethyl-Atropin* =  $\text{C}^{34}\text{H}^{44}$ ,  $\text{C}^4\text{H}^{10}$ ,  $\text{NO}^6 + \text{HJ}$  entstand, was sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten krystallinisch abscheidet, und woraus er das entsprechende

b) *Chlorwasserstoffsäures Aethyl-Atropin* =  $\text{C}^{34}\text{H}^{44}$ ,  $\text{C}^4\text{H}^{10}$ ,  $\text{NO}^6 + \text{HCl}$  durch Behandeln mit *Chlorsilber* hervorbrachte, dessen Lösung nach dem Abfiltriren des *Jodsilbers* mit *Platinchlorid* ein schwerlösliches Doppelsalz =  $(\text{C}^{34}\text{H}^{44}, \text{C}^4\text{H}^{10}, \text{NO}^6 + 2\text{HCl}) + \text{PtCl}_2$  abscheidet und welches mit heissem Wasser zu orangefarbigem Blättchen umkrystallisirt werden kann, und woraus er nun endlich auch eine Lösung des

c) *Freien Aethyl-Atropins* dadurch bekam, dass er das jodwasserstoffsäures *Aethyl-Atropin* mit *Silberoxyd* digerirend zersetzte. Die abfiltrirte Flüssigkeit trocknete aber nur zu einem Syrup ein, ohne Krystalle von der neuen substituirten Base zu liefern, der

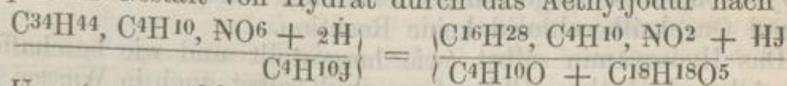
daher nur einem Hydrat von der Base zu entsprechen scheint =  $C^{34}H^{44}, C^4H^{10}, NO^6 + 2H$ .

Als Lossen dann dieses Product in Alkohol löste und die Lösung aufs Neue mit Aethyljodür behandelte, schied sich rasch wieder ein jodwasserstoffsäures Salz ab, welches nun aber das von Kraut schon dargestellte

*Aethyl-Tropin* =  $C^{16}H^{28}, C^4H^{10}, NO^2$  enthielt; denn als er dasselbe mit Chlorsilber in das entsprechende salzsaure Salz verwandelte und dessen Lösung mit Platinchlorid versetzte, gab es erst auf Zusatz von Alkohol ein Platindoppelsalz, welches ganz die von Kraut angegebene Zusammensetzung des von ihm dargestellten

*Salzsauren Aethyl-Tropin-Platinchlorids* hatte, und welches völlig mit dem übereinstimmte, was jetzt auch Lossen nach der von Kraut angegebenen Methode aus Tropin zur Vergleichung bereitet hatte.

Lossen glaubt daher, dass bei der Behandlung des Aethyl-Atropins in Gestalt von Hydrat durch das Aethyljodür nach



eine Umsetzung erfolge zu jodwasserstoffsäurem Aethyl-Tropin, und zu tropasäurem Aethyloxyd, und dass man auf diesem Wege vielleicht die Tropasäure direct aus dem Atropin werde herstellen können, ohne sie weiter in Atropasäure und Isatropasäure zu verwandeln.

*Hyoscyaminum.* Ueber dieses *Hyoscyamin* sind, offenbar weil es als Heilmittel immer mehr Anerkennung zu finden und die Anwendung desselben nur durch seine schwierige und kostspielige Herstellung beschränkt zu werden scheint, mehrere namentlich die Bereitung desselben betreffende Arbeiten mitgetheilt worden, die jedoch sämmtlich noch kein recht befriedigendes Resultat gegeben haben.

Tilden (*Pharmac. Journ. and Transact.* 2 Ser. VIII, 127) suchte es zunächst nach der von dem Entdecker Geiger angegebenen Methode aus Bilsensamen darzustellen, bekam aber dabei ein ganz zweifelhaftes Resultat. Dann versuchte er es aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten und durch Erhitzen und Filtriren von Eiweiss befreiten Saft der Pflanze durch phosphormolybdänsäures Natron auszufällen, um dann den Niederschlag mit Baryhydrat zu zersetzen, die dadurch frei gemachte Base mit Alkohol auszuziehen etc. Allein dabei machte Tilden die Erfahrung, dass durch den kaustischen Baryt das Hyoscyamin in Ammoniak etc. zersetzt worden und also kein Hyoscyamin daraus mehr zu erhalten war. Darauf versuchte er prüfend das folgende Verfahren:

Er löste  $\frac{1}{2}$  Pfund frisch und sorgfältig bereitetes Bilsenkraut-extract (welches etwa 14 Pfund frischem Kraut entspricht) in  $3\frac{1}{2}$  Pfund Wasser, dem eine kleine Menge Kalkmilch zugesetzt worden war, versetzte die filtrirte Flüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction mit kohlen-säurem Kali und zog sie dann durch schüttelnde

Behandlung mit Chloroform aus. Das dann wieder abgesonderte Chloroform hatte eine grüne Farbe. Nun entzog er demselben das Hyoscyamin durch Schütteln mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser, was dann nach der Abscheidung des Chloroforms mit phosphormolybdänsaurem Natron einen reichlichen Niederschlag gab, den er nun aber nach dem Auswaschen mit kohlen-saurem Kali (anstatt mit dem zersetzend wirkenden Barythydrat) alkalisch machte und durch Schütteln mit Aether auszog, der das Hyoscyamin nun ohne Färbung auflöste. Statt aber diese Lösung in Aether verdunsten zu lassen, behandelte er sie mit angesäuertem Wasser, in welches das Hyoscyamin aus dem Aether wieder als Salz überging. Nach dem Entfernen des Aethers gab diese Lösung in säurehaltigem Wasser nach dem Neutralisiren durch Kalibicarbonat mit *Gerbsäure* einen schmutzig weissen Niederschlag, der sich in Essigsäure löste; mit *Goldchlorid* eine gelbe Färbung; mit *Jodhaltiger Jodwasserstoffsäure* eine braune Ausscheidung, und mit *Chlorjod* einen orangegelben Niederschlag, dagegen mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid keine Reaction.

Das Hyoscyamin selbst (wie hergestellt und wie beschaffen?) ist in Alkohol, Aether, Chloroform und selbst auch in Wasser sehr löslich. Die Lösung in Wasser schmeckt sehr bitter und scharf und gibt das Hyoscyamin beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure unter einer Glocke zuweilen in sternförmig gruppirten Nadeln, gewöhnlich aber in Gestalt einer amorphen gummiartigen Masse. Es reagirt bestimmt alkalisch. Durch kaustische Alkalien und Erden wird es, besonders in der Wärme, leicht und mit Entwicklung von Ammoniak zerstört (was also bei allen weiteren Nachforschungen zu einer zweckmässigen und sicheren Bereitung sehr wohl zu berücksichtigen ist).

Da ferner die Bereitung des *Hyoscyamins* nach der von dessen Entdecker Geiger gegebenen Vorschrift sehr umständlich ist und dennoch, wie Derselbe auch selbst bemerkt, oft nur sehr wenig von dieser Base erzielen lässt, und da die Ursache dieser geringen Ausbeute möglicherweise in einer Veränderung derselben durch die dabei angewandten Reagentien begründet sein könnte, so hat Ludwig (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 102) von Kemper die Darstellung nach einer einfacheren und nicht so tief zersetzend eingreifenden Methode versuchen lassen, sowohl aus dem Kraut als auch aus dem Samen, mit dem Erfolge, dass man es nach derselben aus dem Samen krystallisirt, aber aus dem Kraut nur amorph erhalten kann. Die erhaltene Ausbeute ist in beiden Fällen nicht bestimmt worden.

Von dem getrockneten *Bilsenkraut* wurden 2 Pfund mit 85-volumprocentigem Alkohol extrahirt, von dem abgeschiedenen, sauer reagirenden Auszuge  $\frac{1}{3}$  des Weingeists abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt, auf einem Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols erhitzt und nach dem Erkalten durch mit Wasser befeuchtetes Papier filtrirt. Das Filtrat wurde nun mit einer Lösung von 10 Grammen Kalihydrat in Wasser versetzt, wodurch

sich darin sogleich ein starker, dem Methylamin ähnlicher Geruch entwickelte, und dann 2 Mal nach einander mit 60 Grammen Chloroform gehörig durchgeschüttelt, dieses nach der Wieder-Absonderung gesammelt, von beiden Behandlungen vermischt und das Chloroform vorsichtig abdestillirt, wobei ein geringer Rückstand blieb, in welchem sich keine Krystalle bildeten. Derselbe wurde daher mit Salzsäure behandelt, der ungelöst bleibende, ölig harzige Rückstand entfernt, die Lösung mit Kalihydrat und Chloroform geschüttelt, das wieder abgesonderte Chloroform mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, und diese nach der Entfernung des dadurch erschöpften Chloroforms verdunstet. Der Zweck, auf diese Weise reines, salzsaures Hyoscyamin zu erhalten, wurde nicht erreicht, indem statt dessen ein syrupartiges Liquidum ohne Krystallbildung zurückblieb. Eine Lösung desselben in Wasser gab mit Platinchlorid einen flockigen und mit Goldchlorid einen starken, zähen Niederschlag und mit Jodwasser nur langsam eine dunkle Fällung.

Als jener amorphe Rückstand wieder mit Kalilauge und Chloroform geschüttelt und das dann abgesonderte Chloroform verdunstet wurde, hinterliess es einen zähen, sehr brennend und hinten nach bitter schmeckenden Rückstand, von dem sich nur ein Theil in Aether und der Rest in Chloroform löste. Die Lösung in *Aether* liess beim Verdunsten hellbraune, stechend bitter schmeckende und nach Nikotin riechende Tropfen, deren Lösung in Wasser alkalisch reagirte und mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Gerbsäure, Pikrinsalpetersäure und Jodwasser starke Niederschläge gab. Die Lösung in *Chloroform* gab beim Verdunsten einen geruchlosen, aber sehr bitter schmeckenden Rückstand, welcher ähnliche Reactionen gab, wie der aus Aether. — Weitere Untersuchungen konnten mit der erhaltenen Menge von Base nicht ausgeführt werden.

Die durch Chloroform von dieser Base befreite alkalische Flüssigkeit scheint Methylamin zu enthalten, wenigstens wurde bei geeigneter Isolirung derselben eine salzsaure Lösung erhalten, die danach roch und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag gab, der 42,41 Proc. Platin enthielt. Salzsaures Methylamin-Platinchlorid verlangt nach der theoretischen Berechnung 41,7 und Platinsalmiak 44,3 Proc. Platin.

Von den *Bilsensamen* wurden ebenfalls 2 Pfund mit 85volumprocentigem Alkohol ausgezogen und von dem Auszuge  $\frac{3}{4}$  des Alkohols abdestillirt, worauf sich der Rückstand in 2 Schichten getrennt hatte. Derselbe wurde 4 Mal nach einander längere Zeit mit Wasser geschüttelt, und dieses jedesmal von der ölig-harzigen Schicht wieder abgesondert. Diese wässrigen Auszüge wurden vermischt, auf etwa 4 Unzen verdunstet, durch befeuchtetes Papier filtrirt, das Filtrat mit einer Lösung von 10 Grammen Kalihydrat vermischt und 3 Mal nach einander mit Chloroform tüchtig schüttelnd ausgezogen. Die 3 vermischten Auszüge gaben beim Abdestilliren des Chloroforms und nachherigem gelinden Austrocknen einen stark nach Taback riechenden, schwach gelb gefärbten und 0,7 Grammen betragenden Rückstand von noch unreinem Hyoscyamin.

min, was sehr scharf und bitter schmeckte und dessen Lösung in Wasser durch Gerbsäure einen starken flockigen, durch Goldchlorid einen gelblich weissen, durch Quecksilberchlorid einen weissen und durch Jodwasser einen kermesrothen Niederschlag hervorbrachte, aber durch Platinchlorid nicht gefällt wurde. Durch Auflösen desselben in Salzsäure und Verdunsten der Lösung lieferte das unreine Hyoscyamin einen unkrystallisirbaren Syrup, dessen Lösung durch molybdänsaures Ammoniak stark und weiss, so wie auch durch Kalilauge gefällt wurde. Wurde die Lösung der Base in Salzsäure mit Kalilauge versetzt und die dadurch frei gemachte Base wieder durch Schütteln mit Chloroform ausgezogen, so blieb beim Verdunsten des Chloroforms die Base fast farblos, aber noch immer nicht krystallisirt, sondern als eine zähe und wachsartige Masse zurück, die sich unzersetzt destilliren liess. Dieselbe löste sich in Benzol (Benzin) und aus dieser Lösung schoss die Base beim langsamen Verdunsten unter einer Glasglocke in schönen, weissen Krystallen an, welche alle die Eigenschaften besaßen, welche Geiger von dem Hyoscyamin angibt.

Man sieht also, dass das Hyoscyamin in dem Hyoscyamus niger so beschaffen existirt, wie Geiger dasselbe beschrieben hat, und dass es auf dem von Ludwig & Kemper eingeschlagenen neuen Wege daraus erhalten werden kann und, sollte man auch denken, seiner ganzen darin vorhandenen Quantität nach, aber, dies zugegeben, in so geringer Menge, dass es so kostspielig fällt, um kaum an eine medicinische Verwendung desselben denken zu können, und dass die Methode der Isolirung von Ludwig & Kemper vielmehr ein Interesse für gerichtlich-chemische Untersuchungen darbietet, weshalb ich sie so ausführlich mitgetheilt habe. Bei dem getrockneten Kraut dürfte man dadurch zu keinem klaren Resultat gelangen können, indem daraus nach dem neuen Verfahren eine befriedigende Isolirung nicht gelang. Aber möglich wäre es, dass das frische Kraut zu einem Resultat führen könnte, dass es sich also mit dem Hyoscyamin beim Trocknen des Krauts ungefähr eben so verhalten werde, wie mit dem Gentiopikrin in der Enzianwurzel (Jahresber. für 1862 S. 32—33), dass es sich also beim Trocknen der Blätter in eine amorphe Modification verwandelt, was wohl erforscht zu werden verdient.

Aus dem Bilsensamen erhielt Kemper ausser dem Hyoscyamin noch *ein fettes Oel* und einen chromgelben, stickstoffhaltigen harzigen *Farbstoff*, worüber das Weitere in der Abhandlung nachzulesen ist.

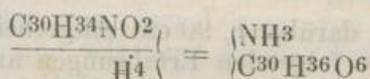
Kletzinsky (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866, S. 85) giebt endlich folgende Bereitungsweise des Hyoscyamins an:

Man zieht das zerstoßene frische Bilsenkraut mit rectificirtem Spiritus, dem 2 Procent Schwefelsäure zugesetzt worden sind, durch eintägige Digestion bei  $+ 50^{\circ}$  aus, presst den Auszug ab, vermischt ihn filtrirt mit kaustischem Baryt bis zur schwach alkalischen Reaction, digerirt eine kurze Zeit, filtrirt wieder, fällt aus dem Filtrat den darin aufgelösten Baryt durch Schwefelsäure und

destillirt, damit noch schwach angesäuert, den Alkohol ab. Das rückständige nun Alkoholfreie Liquidum wird mit kohlen saurem Kali neutralisirt, der dabei entstehende Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat völlig mit kohlen saurem Kali übersättigt und wiederholt schüttelnd mit Aether ausgezogen. Die abgeschiedenen Aetherauszüge werden vermischt, der Aether davon abdestillirt, der Rückstand in siedendem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit einer Mischung von 1 Theil Porcellanthon, 1 Th. Holzkohlenpulver und 2 Th. reiner Thierkohle zum Brei angerührt und dieser dünn ausgestrichen an der Sonne getrocknet. Der trockne Rückstand wird mit Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen, die Auszüge vermischt, filtrirt, durch Destillation der Aether davon abgezogen, der Rückstand gelinde bis zum Schmelzen erhitzt und dann mit siedendem Alkohol krystallisirt, wobei man das Hyoscyamin in schneeweissen und seideglänzenden Krystallen erhält, und nur auf die erwähnte Weise soll das Hyoscyamin nicht durch die Kohle zersetzt und überhaupt das angegebene Resultat erzielt werden können. Wie gross die Ausbeute von dem so schönen Hyoscyamin war, ist nicht bemerkt worden.

Das Hyoscyamin war bisher noch nicht analysirt worden, aber diese Lücke scheint jetzt Kletzinsky ausgefüllt zu haben, indem er nach der Verbindung des salzsauren Hyoscyamins mit Goldchlorid die Formel =  $C^{30}H^{34}NO^2$  für das reine Hyoscyamin und das Atomgewicht für dasselbe = 2840,82 berechnet. Wegen Kletzinsky's Vergleichung dieser Formel mit denen des Atropins und Solanins siehe die letztere Base weiter unten.

Kletzinsky will auch gefunden haben, dass sich das Hyoscyamin, wenn man es mit reiner Natronlauge unter  $1\frac{1}{2}$  Atmosphären-Druck anhaltend erhitzt, mit 3 Atomen Wasser gerade auf in Ammonik und in Santonin verwandelt, wie folgende Gleichung ausweist:



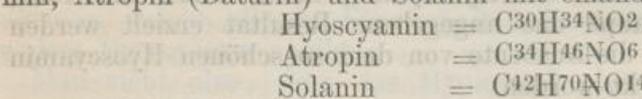
Das Santonin scheidet sich nach vollbrachtem Erhitzen durch Säuren aus der Natronlauge ab, und es soll dann alle Eigenschaften des Santonins aus Wurmsamen besitzen. Diese Umsetzung erscheint sehr interessant und fordert zu Versuchen auf, das Hyoscyamin auch umgekehrt aus Santonin und Ammoniak zu regeneriren, also daraus künstlich darzustellen.

*Solaninum.* Das *Solanin* =  $C^{86}H^{140}NO^{32}$  ist von Kletzinsky (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866, S. 86) mit der doppelten Menge von starrem Natrium-Amalgam genau durch einander verrieben und die Mischung mit Wasser befeuchtet sich selbst überlassen worden. Allmählig entwickelte sie den Geruch nach *Nikotin* und nach einer gewissen längeren Zeit konnte diese Base von der Mischung abdestillirt werden, worauf der Rückstand einen Gehalt an *Buttersäure* herausstellte. Diese Producte sind interessant, aber es müssen sich daneben doch noch andere Körper bilden,

indem jene beiden Producte weniger betrogen, als eine wahrscheinliche einfache Spaltung des Solanins voraussetzt, was aber nicht weiter verfolgt wurde.

Als damit zusammenhängend giebt Kletzinsky ferner an, dass er eine Mischung von Zucker und Kreide mit faulem Käse und einem Zusatz von Solanin der sogenannten Buttersäure-Gährung (Jahresber. für 1844 S. 137) überlassen und dass er dabei ausser der Bildung der Buttersäure auch die gleichzeitige Erzeugung von Nikotin bestimmt erkannt habe, worin er nicht bloss eine Bestätigung einer früheren Angabe, zufolge welcher bei der faulen Gährung der Kartoffelkeime und Kartoffelschalen (Jahresber. für 1852 S. 47) auch Nikotin entstehen sollte, sondern auch einen chemischen Zusammenhang zwischen den beiden Pflanzengattungen *Solanum* und *Nicotiana* gefunden zu haben erklärt.

Kletzinsky hat endlich die Zusammensetzung von Hyoscyamin, Atropin (Daturin) und Solanin mit einander verglichen:



und er findet sie um die Atomgruppe  $\text{C}^1\text{H}^{12}\text{O}^4$  in der Art homolog, dass das Atropin durch directe Vereinigung derselben mit 1 Atom Hyoscyamin erzeugt werde, und dass das Solanin wiederum aus dem Atropin durch Assimilation von 2 Atomen jener Atomgruppe hervorgehe, in Folge dessen also zwischen Atropin und Solanin noch ein Glied fehlt, welches durch Vereinigung von Atropin mit nur 1 Atom der Atomgruppe resultirt.

Inzwischen hat das Solanin nach Zwenger & Kind (Jahresb. für 1861 S. 155) eine Zusammensetzungsformel  $= \text{C}^{86}\text{H}^{140}\text{NO}^{32}$ , welche sich mit der von Kletzinsky dafür angenommenen  $= \text{C}^{42}\text{H}^{70}\text{NO}^{14}$  in keiner Weise äquilibriren lässt.

*Chinabasen.* Den darüber S. 90 etc. mitgetheilten Verhältnissen habe ich hier noch die folgenden Erfahrungen anzuschliessen:

*Erkennung und Unterscheidung der Chinabasen.* Für diesen Endzweck hatte bekanntlich Delffs (Jahresb. für 1864 S. 172) als ein neues Reagens das Kalium-Platincyanür  $= \text{KCy} + \text{PtCy}$  empfohlen, wiewohl dasselbe schon von Schwarzenbach (Jahresb. für 1857 S. 128 und für 1859 S. 114) für diese und auch noch andere Basen anwendbar befunden worden war, ohne aber dessen Angaben zu erwähnen.

Delffs wollte nämlich gefunden haben, dass durch das Kalium-Platincyanür die Salze von Cinchonin und Chinidin ( $\beta$ Chinin) gefällt, dagegen die von Chinin und Cinchonidin ( $\beta$ Cinchonin) nicht gefällt würden. Van der Burg (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 436) hat nun gefunden, dass diese Angabe unrichtig ist und dass alle jene 4 Chinabasen dadurch niedergeschlagen werden, und hat derselbe die Niederschläge von allen derselben dargestellt, beschrieben und analysirt (was Schwarzenbach nur mit dem Niederschlage vom Chinin — Jahresb. für 1859 S. 120 — und Delffs

mit dem vom Cinchonin gethan hatte. Auch Schwarzenbach hatte schon gefunden, dass die Chininsalze durch Kaliumplatincyanür gefällt werden.

1. *Neutrales Chinin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N^{2}O^4 + H\text{Cy}) + \text{PtCy} + 2\text{H}$  scheidet sich aus einer warmen und ohne Säurezusatz gemachten Lösung von salzsaurem Chinin durch Kaliumplatincyanür als eine ölig-harzige Masse ab, die sich wie frischer amorpher Schwefel zu dünnen fluorescirenden Fäden ausziehen lässt, und welche weder durch Auflösen in heissem Wasser noch in heissem Alkohol zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

2. *Saures Chinin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N^{2}O^4 + 2H\text{Cy}) + 2\text{PtCy} + 2\text{H}$  schlägt sich nieder, wenn man schwefelsaures Chinin in Wasser mit bekannter Beihülfe von Schwefelsäure auflöst, die Lösung erwärmt und mit Kaliumplatincyanür versetzt, in Gestalt einer harzigen Masse, welche nach dem Auflösen in heissem Wasser beim Erkalten in breiten, gestreiften, tafelförmigen Krystallen anschießt, die bei  $+ 150^\circ$  noch kein Wasser verlieren, aber darüber zerstört werden. Dies ist offenbar das von Schwarzenbach beschriebene und analysirte Salz.

3. *Neutrales Chinidin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N^{2}O^4 + H\text{Cy}) + \text{PtCy} + 3\text{H}$  wurde aus salzsaurem Chinidin eben so dargestellt, wie das entsprechende Chininsalz und zeigte sich auch ganz ähnlich beschaffen.

4. *Saures Chinidin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N^{2}O^4 + 2H\text{Cy}) + 2\text{PtCl} + 3\text{H}$  ist ein krystallinischer in verdünnter Schwefelsäure nicht merklich löslicher Niederschlag, den Kaliumplatincyanür in einer mit Schwefelsäure bereiteten Lösung von schwefelsaurem Chinidin bildet.

5. *Neutrales Cinchonin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N^{2}O^2 + H\text{Cy}) + \text{PtCy}$  ist wasserfrei, mag man es bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze aus einer Lösung von einem neutralen Cinchoninsalze gefällt und selbst mit Alkohol krystallisirt haben, während Delffs darin  $3\text{H}$  fand.

6. *Saures Cinchonin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N^{2}O^2 + 2H\text{Cy}) + 2\text{PtCy}$  scheidet sich aus einer heissen und mit etwas Schwefelsäure bereiteten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin durch Kaliumplatincyanür ab, in Gestalt einer ölig-harzigen Masse, welche aus einer Lösung in heissem Alkohol beim langsamen Erkalten in grossen und prächtig federartig vereinigten Parallelepipeden anschießt.

7. *Neutrales Cinchonidin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N^{2}O^2 + H\text{Cy}) + \text{PtCy} + (2\text{H}?)$  ist im Ansehen von dem neutralen Chinin- und Chinidin-Doppelsalze nicht zu unterscheiden.

8. *Saures Cinchonidin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N^{2}O^2 + 2H\text{Cy}) + 2\text{PtCy} + 3\text{H}$  ist theils harzig und theils krystallinisch, aber aus einer Lösung in heissem Alkohol vollständig krystallisirt.

Wie man sieht, so liegen in diesen Niederschlägen gerade keine sehr kennzeichnende Merkmale für die Chinabasen, dagegen schon

etwas mehr in ihrer ungleichen Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether; zur Lösung bedarf nämlich

Das *neutrale Chininsalz* 1852 Theile kaltes, (18°) und 50 Theile siedendes *Wasser*, kaum 5 Theile 99procentigen *Alkohol* bei 18° und in der Siedhitze noch ungleich viel weniger, während *Aether* nur Spuren davon auflöst.

Das *saure Chininsalz* 1351,3 Theile kaltes und 20 Theile siedendes *Wasser*, 1270 Theile 99procentigen *Alkohol* bei + 19° und 834 Theile in der Siedhitze. Von *Aether* wird es weder kalt noch warm aufgelöst.

Das *neutrale Chinidinsalz* 2273 Theile kaltes (20°) und 91 Theile siedendes *Wasser*, kaum 3,5 Theile kalten 99procentigen *Alkohol* und in der Siedhitze noch ungleich viel weniger. Von *Aether* wird es dagegen weder kalt noch warm aufgelöst.

Das *saure Chinidinsalz* 1923 Theile kaltes (19°,5) und kaum 4 Theile siedendes *Wasser*, 2353 Theile kalten 99procentigen *Alkohol* und 1371 Theile in der Siedhitze, aber *Aether* löst es weder kalt noch warm.

Das *neutrale Cinchoninsalz* 10000 Theile kaltes (18°) und 204,5 Theile siedendes *Wasser*, 952,4 Theile kalten 99procentigen *Alkohol* und 198,5 Theile in der Siedhitze, während *Aether* kalt und warm nur Spuren davon auflöst.

Das *saure Cinchoninsalz* 909 Theile kaltes (16°) und 13 Theile siedendes *Wasser*, 6660 Theile kalten (17°) und 2000 Theile siedenden *Alkohol*, während kalter und heisser *Aether* nichts davon auflösen kann.

Das *neutrale Cinchonidinsalz* ist unlöslich in *Aether*, und die Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist nicht angegeben worden.

Das *saure Cinchonidinsalz* 961 Theile kaltes (20°) und kaum 4 Theile siedendes *Wasser*, 727,2 Theile kalten (19°) und 600 siedenden 99procentigen *Alkohol*, und wird von *Aether* weder kalt noch warm aufgelöst.

*Chininum chloricum* =  $(C^{40}H^{48}N^2O^4 + H\ddot{E}l)^4 + 14H$  wird nach Tichborne (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 135) erhalten, wenn man 310 Theile chlorsauren Baryt in wenig heissem Wasser löst und diese Flüssigkeit mit einer ohne Säurezusatz gemachten Lösung von 60 Theilen schwefelsaurem Chinin in 360 Theilen Wasser von 90° vermischt, nach völliger Umsetzung die Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt digerirt, bis auf der Oberfläche derselben ein dünnes öliges Häutchen erscheint, nun filtrirt und verdunsten lässt.

Das chlorsaure Chinin scheidet dann in pilzartigen, aus rein weissen und fadenförmigen Krystallen bestehenden Massen ab. Aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser scheidet sich das Salz in kleinen, die Flüssigkeit milchig machenden Tröpfchen ab, welche später erstarren. Von Alkohol wird es dagegen leicht aufgelöst, und schießt daraus das Salz leicht und mit demselben Wassergehalt an. Es schmilzt beim vorsichtigen Erhitzen und

dann wird es zerstört, oft auch explosionsähnlich. Das Salz enthält 73,65 Procent Chinin.

*Chinidinum* (v. Heijningen's  $\beta$ Chinin). Nach einer brieflichen Mittheilung hat Prof. De Vrij bei seinen Versuchen das

*Oxalsaure Chinidin* auch auf die Löslichkeit in Wasser geprüft und gefunden, dass es sich bei  $+ 16^\circ$  schon in 312,5 Theilen Wasser auflöst. Wenn es daher Stenhouse (Jahresber. für 1864 S. 73) in Wasser fast unlöslich fand, so ist dessen Angabe mit der von De Vrij zu berichtigen.

*Chinoidinum*. Ueber das *Chinoidin* sind von De Vrij (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie. 4 Ser. II, 33—40) mehrseitige sehr aufklärende Erfahrungen mitgetheilt worden, welche a) die *Reinigung* des käuflichen Chinoidins, b) den ungleichen *Gehalt* an  $\beta$ Chinin in demselben, c) die *Prüfung* des zuerst von Winckler aufgestellten reinen Chinoidins (amorphen Chinins), und d) die *Verbindung* des Chinoidins mit Chinovasäure betreffen, und wegen welcher ich hier in den folgenden 4 Sätzen referiren werde:

a. *Chinoidinum depuratum*. Da das Chinoidin des Handels wohl nur selten einmal die von Pharmacopoeen etc. mit Recht verlangten Attribute gehörig besitzt, so suchte De Vrij (am angef. Ort S. 33) eine Methode zu ermitteln, nach welcher dasselbe von nicht dazu gehörigen Beimischungen und Verfälschungen einfach, billig und vollständiger, als durch das empfohlene Auflösen in verdünnter Essigsäure und Wiederausfällen mit Ammoniakliquor zu erreichen seyn dürfte, befreit und dadurch vorschriftsmässig beschaffen gemacht werden könne, und indem er dabei von der schon von Pasteur (Jahresber. für 1853 S. 110) gemachten Erfahrung ausging, zufolge welcher Chinicin und Cinchonin selbst bei gewöhnlichen Temperaturen aus Ammoniaksalzen das Ammoniak auszutreiben und sich mit den Säuren derselben zu vereinigen vermögen, hat er auch in der Behandlung des nicht richtig beschaffenen Chinoidins mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak in Wasser eine vortreffliche Reinigungsmethode gefunden, weil sich ein richtig beschaffenes Chinoidin vollständig darin auflöst, die Chinabasen desselben mit der Oxalsäure also lösliche Salze bilden, und weil die Oxalsäure auch einen gewöhnlichen Gehalt an Kalk ausscheidet. Die Behandlung des Chinoidins mit der Lösung von oxalsaurem Ammoniak kann allerdings schon in der Kälte geschehen, indem man es pulverisirt mit derselben übergiesst und so lange oft wiederholt durcharbeitet, bis die Masse nicht mehr nach Ammoniak riecht, aber wegen der langen Dauer operirt man zweckmässiger in der Wärme auf folgende Weise:

Man übergiesst allemal 9 Theile des zu Pulver zerriebenen Chinoidins in einem eisernen Topfe (ist eine Porcellanschale nicht zweckmässiger?) mit der verdünnten Lösung von 2 Theilen oxalsaurem Ammoniak in Wasser und kocht damit so lange, bis sich aus der Flüssigkeit kein Ammoniak mehr entwickelt, indem man

von Zeit zu Zeit das wegduftende Wasser wieder ersetzt, damit die unlösliche, aus fremden Substanzen bestehende und sich harzig an die Seitenwände des Kochgefässes ansetzende Masse stets von der Flüssigkeit überdeckt bleibt und diese daraus alle dem wahren Chinoidin angehörigen Körper ausziehen kann. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem ungelösten fremden Rückstande abgeklärt, derselbe mit Wasser knetend nachgewaschen, die Lösung mit Wasser versetzt und damit so lange fortgefahren, als sich dadurch noch etwas ausscheidet, nun filtrirt und mit kaustischer Natronlauge ausgefällt. Das dadurch abgeschiedene Chinoidin wird mit der Flüssigkeit gelinde erwärmt, bis es darin zu einer klebrigen Masse zusammengeflossen ist, die Flüssigkeit davon abgegossen, mit Wasser knetend nachgewaschen und endlich in einer Wärme von + 100 bis 110° halb flüssig erhalten, bis es nach dem Erkalten hart und pulverisirbar geworden ist.

Offenbar kann das Chinoidin hierdurch von vielen fremden, theils in Wasser löslichen und theils sowohl darin, als auch in dem oxalsauren Ammoniak unlöslichen Beimischungen sehr schön befreit werden aber, wie es scheint, nicht von dem weiter unten erwähnten, gegenwärtig sehr häufigen, zu grossen und dadurch die Wirkungen des Chinoidins gewiss sehr beeinträchtigenden Gehalt an Cinchonin.

Um zu zeigen, wie verschiedene Fabriken das Chinoidin in einer für die medicinische Anwendung sehr beachtenswerthen Weise ungleich rein liefern, führt De Vrij an, dass dasselbe aus der Fabrik von Zimmer in Frankfurt nach seiner Reinigungsmethode nur 3,5, dagegen aus einer anderen Fabrik über 30 Proc. fremder Beimischungen herausgestellt habe, und fordert er daher, dass dasselbe immer und am besten nach seiner Methode gereinigt werde, wenn man es mit möglichst gleichem Erfolge als Arzneimittel anwenden wolle.

Bei dieser Gelegenheit glaube ich insbesondere daran erinnern zu sollen, dass das Chinoidin ein Gemisch betrifft, welches vom Anfang seines Auftretens an oft wiederholt ein anderes geworden und auch jetzt noch so wechselndes ist, um wohl nur nach vorgängiger Untersuchung für jede Probe einen einigermaassen gültigen Begriff darüber geben zu können, und dass absichtliche Verfälschungen ein noch viel bunteres Allerlei vorführen.

Für das Präparat, welches Sertürner 1829 unter dem Namen *Chinoidinum* als eine grosse Eroberung für die praktische Heilkunde proclamirte, gab derselbe in seinen „Annalen für das Universalsystem der Elemente. Bd. 3. Heft 2. S. 269“ eine seltsame Bereitungsweise an, die ich hier, da jene Zeitschrift selbst kaum bekannt geworden ist und ihr Inhalt über diesen Gegenstand meist nur eben so kurz als unsicher angedeutet wird, aus derselben wörtlich vorlegen will:

„20 Pfund gröblich zerstossene gelbe Chinarinde (worunter offenbar die schon damals von der Hannöverschen Pharmacopoe vorgeschriebene *China regia* verstanden werden muss W.) werden

mit gewöhnlichem Wasser zu einem dünnen Brei angemischt, und mit so viel Aetzkalilauge versetzt, dass die Flüssigkeit das Curcuma schwach braun färbt, dann eine Viertelstunde gelinde gekocht und sofort mit kaltem Wasser abgespült, um die anhängende mit Extractivstoff-Theilen geschwängerte Kalilauge zu entfernen. Diese Procedur wird, um die färbenden Theile möglichst zu entfernen, noch ein Mal wiederholt.“

„Die so mit Kalilauge erschöpfte Rinde wird hierauf mit 16 Theilen Wasser zum Kochen gebracht und mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass die Flüssigkeit das Lakmus röthet, alsdann schnell gepresst und dieselbe Extraction mit Schwefelsäure noch 2 Mal wiederholt. Hierauf werden sämtliche Laugen gemischt und erwärmt so lange mit Kreide versetzt, als noch Aufbrausen erfolgt, worauf man, um ganz sicher zu gehen, noch eine gute Portion Kreide (ungefähr den 20 bis 30sten Theil der schon angewandten) zusetzt. Die Flüssigkeit wird so, wie sie ist und ohne die Kreide zu scheiden, noch warm mit frisch (aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Aetznatron) bereitetem Eisenoxydul (circa  $\frac{1}{2}$  Unze des breiartigen Oxyduls auf 1 Pfund Chinarinde) versetzt, wodurch das Fluidum eine graue tintenartige Färbung erhält, und nun weder durch Absetzen noch durch Filtriren geklärt werden kann. Das Ganze wird daher kalt oder warm mit dem geschlagenen Eiweiss von 20 bis 40 Eiern versetzt und zum Sieden gebracht, wodurch die tintenartige Eisenverbindung mit dem geronnenen Eiweiss zu Boden fällt. Dass hier von keiner bloss mechanischen (netzartigen) Einwirkung des (alkalischen) Eiweisses die Rede ist, ergibt sich daraus, dass die Klärung für sich nicht stattfindet, auch nicht durch wenig, sondern nur mit viel Eiweiss bewirkt werden kann. Denn wenn die Flüssigkeit nicht völlig klar erscheint und noch einen schwärzlichen Anstrich besitzt, so muss diese Behandlung erneuert werden. Hierauf wird durch Aetzkali präcipitirt und der Niederschlag ausgewaschen.“

„Dieser aus den verschiedenen Alkaloiden und Erden mit wenig färbenden Theilen bestehende Niederschlag wird noch feucht mit einer mit 5 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure so lange vorsichtig versetzt, bis die Auflösung und Zertheilung erfolgt, die Säure aber vorsticht. Ist dieses geschehen, so wird die durch Gyps etc. getrübe, syrupartige und schwach gefärbte Solution durch Kreide neutralisirt, und nach mehrstündiger Ruhe einige Male mit kleinen Portionen kaltem Wasser (und wiederholtem Reiben des geronnenen Salzes) behandelt, wodurch das sehr auflöslche schwefelsaure Chinoidin sich mit dem wenigen Wasser verbindet, und das mit Kreide, Gyps und schwefelsaurem Chinin und Cinchonin Verbundene, in kaltem Wasser schwer auflöslche zurückbleibt. Letztere Basen werden wie bekannt durch Kochen mit gesäuertem Wasser, abermaliger Sättigung mit Kreide und Krystallisation etc. gewonnen. Die erwähnte mit kaltem Wasser erhaltene Solution des schwefelsauren Chinoidins wird alsdann mit Aetzkali präcipitirt und der an freier Luft, nicht in der Wärme, getrocknete

Niederschlag in Alkohol aufgelöst, um noch erdige und färbende Theile zu trennen. Die Auflösung wird mit concentrirter Essigsäure neutralisirt und, mit einigen Pfunden Wasser versetzt, durch Destillation völlig von Alkohol befreit, der mit recht vielem Wasser verdünnte, durch Absetzen und Filtriren geklärte Rückstand aber durch Aetzkali präcipitirt, wodurch ein weisser Niederschlag erfolgt, der, wenn die Flüssigkeit nicht gehörig verdünnt, oder zu viel Hitze bei der ersten Behandlung mit schwefelsauren Salzen nicht vermieden worden war, nach Art der Harze eine grosse Neigung zum Zusammensintern (zu einem gelblichen Harze) zeigt, und welcher nun das unter dem Namen Chinoidinum einzuführende Arzneimittel repräsentirt.“

Sertürner betrachtete dieses Product als eine neu entdeckte, neben Chinin und Cinchonin in der *China regia* vorkommende, amorphe, zwar noch nicht ganz absolut, aber für den medicinischen Gebrauch völlig befriedigend reine Chinabase, welche in ihren Wirkungen gegen Wechselfieber höher stehe, wie Chinin und Chinarinde selbst, welche ferner stets sicher wirke und seltener Recidive aufkommen lasse, und welche auch nicht die dem Chinin und selbst der Chinarinde nachgesagten schädlichen Nebenwirkungen im Gefolge habe.

So viel mir bekannt, ist ein streng nach dieser, in allen Beziehungen offenbar sehr unpraktischen Vorschrift hergestelltes Präparat vielleicht Anfangs wohl nur stellenweise einmal medicinisch angewandt, aber niemals speciell chemisch auf seine Natur erforscht worden, sondern man hat nach einigen Versuchen damit, wie die Geschichte ausweist, sehr bald die schwarzbraune harzige und amorphe Masse, welche bekanntlich in Chininfabriken durch Ausfällen der Mutterlauge von schwefelsaurem Chinin und Cinchonin mit Ammoniakliquor oder kohlen-saurem und gegenwärtig wohl allgemein mit ätzendem Natron als Nebenproduct erhalten wird, und welche sich damals in denselben wegen mangelnder Kenntniss irgend einer Verwendungsfähigkeit massenhaft angehäuft vorfand, mit dem Chinoidin von Sertürner als gleichwerthig betrachtet, die Wirksamkeit desselben bewährt gefunden und daher allgemein unter demselben Namen als ein eben so billiges wie schätzbares Fiebermittel in Gebrauch gezogen und auch bis jetzt erhalten, und in dieser Substitution dürfte auch wohl kein erheblicher Fehlgriff gemacht worden seyn, indem nach den Resultaten so überaus zahlreicher chemischer Bearbeitungen der Chinarinden und der darin gefundenen Bestandtheile die Annahme nicht ungerechtfertigt erscheint, dass nach Sertürner's Vorschrift ungefähr dasselbe Product erhalten werden müsse, nach derselben aber reiner, heller gefärbt und, insbesondere wegen der vorbereitenden Behandlung durch Kalilauge, mit grossem Verlust sowohl an dem Product selbst als auch an Chinin und Cinchonin.

Das auf die angeführte Weise in Fabriken erhaltene Nebenproduct ist demnach als das von Anfang an so gut wie allein nur therapeutisch angewandte und erprobte Präparat und daher allein

nur als das *officinelle Chinoidin* zu betrachten, und auf ein solches sind auch nur die Resultate über die Natur des Chinoidins zu beziehen, welche bei chemischen Erforschungen eines Chinoidin genannten Präparats erhalten und mitgetheilt worden sind: Winckler (Jahresb. für 1843 S. 299) kam bei seinen Untersuchungen ungefähr zu demselben Resultat, wie Sertürner, nur dass es ihm gelang, mit concentrirter Schwefelsäure das Färbende daraus zu entfernen und dasselbe fast farblos herzustellen, worauf er es *reines Chinoidin* und später (Jahresb. für 1847 S. 175), nachdem Liebig (Jahresb. für 1846 S. 100) die schwarzbraune Masse der Fabriken direct analysirt und dieselbe nach den erhaltenen Resultaten ihrer ganzen Quantität nach für Chinin in einer unkrystallisirbaren Modification erklärt hatte, auch *amorphes Chinin* nannte. Dieses Resultat sah nicht sehr wahrscheinlich aus, weil schon frühere Versuche auf eine sehr gemengte Beschaffenheit einer solchen Masse hatten schliessen lassen, indem z. B. schon Geiger, Henry & Delondre und Guibourt, so wie auch Winckler noch Reste von  $\alpha$ Chinin und  $\alpha$ Cinchonin, und die ersteren auch harzige Stoffe darin erkannt hatten, wie solches dann auch 1849 van Heyningen (Jahresb. für 1849 S. 143) viel gründlicher, wie alle seine Vorgänger, nachwies. Derselbe fand nämlich darin 50 bis 60 Procent von dem krystallisirbaren  $\beta$ Chinin (dem Chinidin von Henry & Delondre, Pasteur und De Vrij), 3 bis 4 Procent von dem natürlichen  $\alpha$ Chinin, 6 bis 8 Procent des natürlichen  $\alpha$ Cinchonins und 29 bis 41 Procent von einer das Krystallisiren jener 3 Chinabasen verhindernden farblosen *harzigen Substanz* mit mehr oder weniger von einem aus derselben durch den Sauerstoff der Luft entstandenen schwarzbraunen und die ganze Mischung färbenden *Oxydationsproducte*. Auch liegen noch anderseitige Andeutungen vor, nach denen sich diesen Körpern wahrscheinlich noch etwas  $\beta$ Cinchonin (das Chinidin von Winckler, Leers und Hesse — Jahresb. für 1865 S. 152 — oder das Cinchonidin von Pasteur) anschliesst, und aus den weiter unten im Artikel „Chinoidinum purum“ mitgetheilten Angaben von De Vrij will es selbst scheinen, wie wenn wir die von van Heyningen aufgestellte farblose, harzige Substanz in der That als eine wirklich amorphe und eigenthümliche Chinabase zu betrachten haben werden.

Ein nach den angeführten Verhältnissen mit diesen Bestandtheilen ausgestattetes und die davon abhängigen Eigenschaften ausweisendes Chinoidin kann aber wohl nur in der oben erwähnten Weise aus der *China regia* einigermaassen constant erzielt werden, welche auch etwa bis zum Jahr 1855 in Fabriken allgemein zur Bereitung von Chinin und Cinchonin verwandt worden ist, aber seitdem, wenigstens ausschliesslich, wohl nur noch in sehr wenigen Fabriken, wie z. B. in der Fabrik von Zimmer in Frankfurt, in Folge dessen es leicht erklärlich wird, wie das aus derselben herstammende Chinoidin bekanntlich wegen seiner Wirkungen sich allgemein als die vorzüglichste Sorte hat geltend machen können, und zeigt ein seit jener Zeit aus dem Handel bezogenes Chinoidin

die von van Heyningen aufgestellten Attribute mehr oder weniger nicht, so darf man demselben wohl nicht sogleich bei seiner Erforschung begangene Fehler vorwerfen, wie solches bereits geschehen (Jahresb. für 1849 S. 146 und für 1859 S. 121), sondern vielmehr muss davon die Ursache in anderen Verhältnissen gesucht werden, welche den, hauptsächlich wohl von dem grossen Gehalt an  $\beta$ Chinin abhängigen medicinischen Werth des Chinoidins in denselben entsprechenden Graden herabsetzen und selbst ganz illusorisch machen können, namentlich 1) dass man andere Chinarinden einzeln oder gemengt fabrikmässig auf Chinin und Cinchonin bearbeitet, welche zwar dieselben Bestandtheile, wie die *China regia*, enthalten können, aber jedenfalls nach anderen und selbst sehr wesentlich abweichenden relativen Verhältnissen; 2) dass man in den Fabriken verschiedenartige Abfälle bei der Gewinnung mit benutzt; 3) dass man vor der Fällung des Chinoidins nicht erst das bisher kaum beachtete schwefelsaure Cinchonin möglichst aus der Mutterlauge vom schwefelsauren Chinin auskrystallisiren lässt, um dasselbe durch das Chinoidin mit zu Gelde zu bringen, wodurch natürlich unverhältnissmässig mehr und selbst so viel  $\alpha$ Cinchonin in das Präparat gelangt, wie z. B. Schwabe (Jahresb. für 1860 S. 148 und für 1862 S. 166) darin fand und 4) dass man, worüber in den vorhergehenden Jahresberichten vielfache Nachweisungen vorliegen, das Chinoidin betrügerischer Weise mit verschiedenen ganz fremden Stoffen versetzte oder verfälschte.

Diesemnach ist die oben angeführte Reinigungsmethode von De Vrij offenbar höchst zweckmässig und geeignet, die fremden Stoffe aus dem Chinoidin zu entfernen und damit auch in demselben den Gehalt an  $\beta$ Chinin zu concentriren; ob dieses aber auch mit dem zu grossen und die Wirkungen gewiss sehr beeinträchtigenden Gehalt an  $\alpha$ Cinchonin der Fall ist, scheint mir noch nicht so ausgemacht, und dürfte dessen Entfernung wohl noch eine anderweitige Behandlung nöthig machen, um fehlerhafte oder verfälschte Proben des Chinoidins einigermaassen mit den Anforderungen an dasselbe in Uebereinstimmung zu bringen. — Aus den vorhin angeführten Verhältnissen wird es ferner leicht erklärlich, wie De Vrij (am angef. O. p. 35) in der letzteren Zeit den

b. *Gehalt an  $\beta$ Chinin* in dem Chinoidin des Handels oft so geringfügig oder so maskirt antreffen konnte, dass er es darin durch die in den Jahresberichten für 1857 S. 43, f. 1859 S. 122 und für 1860 S. 42 nach ihm angegebene einfache Reaction mit Jodwasserstoff oder Jodkalium nicht direct zu erkennen vermochte, und er daher anfangs vermuthete, man könne daraus vielleicht den grösseren Theil desselben nach dem Anschliessen des Chinins und Cinchonins zu einer lukrativeren Verwerthung auskrystallisiren gelassen und das erst alsdann ausgefällte Chinoidin in den Handel gebracht haben. Offenbar waren aber diese Chinoidin-Proben nur arm an  $\beta$ Chinin und dieses ausserdem durch nicht dazu gehörige Stoffe maskirt, denn als De Vrij dieselben mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak siedend ausgezogen, die filtrirte Lösung durch

Verdunsten concentrirter gemacht, dann eine concentrirte Lösung von Jodkalium dazu gesetzt und den dadurch entstandenen klebrigen Niederschlag durch tropfenweise hinzugefügten Alkohol möglichst ohne Ueberschuss wieder in Lösung gebracht hatte und nun die Flüssigkeit in ähnlicher Weise, wie man krystallinischen Weinstein aus Kalilösungen mit Weinsäure zur Ausscheidung bringt, mit einem Glasstabe rieb, bekam er aus allen solchen Proben das jodwasserstoffsäure  $\beta$ Chinin in Gestalt eines sandigen Pulvers ausgeschieden, wiewohl nicht immer sogleich, aber doch jedenfalls nach einigen Stunden.

c. *Chinoidinum purum* will ich das farblose Präparat nennen, welches Winckler (Jahresb. für 1847 S. 146) aus dem schwarzbraunen, aber sonst ganz richtig aus China regia gewonnenen Chinoidin mit concentrirter Schwefelsäure darzustellen gelehrt und dann, wie oben schon angeführt, *reines Chinoidin* und *amorphes Chinin* genannt hat. De Vrij (am angef. O. p. 36) hatte davon aus Winckler's Händen eine von demselben selbst bereitete Probe erhalten und dadurch Gelegenheit, die Genauigkeit einiger der Angaben sowohl von Winckler als auch von van Heijningen bis zu einem gewissen Grade zu constatiren. Die Probe war nämlich hell bernsteingelb, leicht zerreiblich, bei  $+100^\circ$  schmelzbar, in Alkohol völlig und in Aether fast ganz löslich, gab nach dem Auflösen in Säuren mit Chlorwasser und Ammoniak die bekannte (Jahresb. für 1854 S. 3) Chinin-Reaction, zeigte in ihrer Lösung mit Alkohol ein nur sehr schwaches Rotationsvermögen nach Rechts, während  $\alpha$ Chinin eine starke Rotation nach Links besitzt, und gab bei der vorhin in b speciell angeführten Behandlung mit oxalsauerm Ammoniak (worin sie sich bis auf eine sehr geringe Menge von einer braunen, harzigen Substanz auflöste) und schliesslich mit Jodkalium beim Rühren einen sandigen Niederschlag von jodwasserstoffsauerm  $\beta$ Chinin, und daraus zieht De Vrij nun den Schluss, dass das reine Chinoidin von Winckler eine Mischung betreffe von  $\beta$ Chinin, welches die erwähnte Färbung mit Chlorwasser und Ammoniak bedingt, und von einer neuen wirklich amorphen und amorphe Salze bildenden Chinabase, welche auch das Krystallisiren des damit gemengten  $\beta$ Chinins verhindert. Während also Winckler darin nicht das  $\beta$ Chinin bemerkte, hat van Heijningen die letztere amorphe Chinabase übersehen, worüber jedoch für beide wegen der Zeit, wo sie damit experimentirten, ein Vorwurf wohl nicht zu rechtfertigen sein würde. Als De Vrij dann die neue amorphe Chinabase daraus für eine genauere Untersuchung zu isoliren versuchte, wollte ihm eine völlige Trennung noch nicht glücken, und bleibt eine genauere Kenntniss derselben noch neuen Studien zu erforschen vorbehalten, gleichwie auch die Nachweisung, ob die von Mehreren und namentlich von van Heijningen in dem Chinoidin angenommene farblose, harzige Masse, wie wohl möglich, diese amorphe Chinabase betrifft oder nicht. Das Weitere über die neue amorphe Chinabase ist bereits S. 90 in diesem Jahresberichte referirt worden.

d. *Chinoidinum chinovicum*. Bei dem weiteren Verfolge seiner im Jahresberichte für 1864 S. 75 bereits mitgetheilten, sehr erfolgreichen Bestrebungen, der bis dahin ganz vernachlässigten Chinovasäure die ihr offenbar gebührende Anerkennung und Verwendung als Heilmittel zu verschaffen, ist De Vrij (am angef. O. S. 39) in Erwägung des Umstandes, dass sowohl von ihr als auch von dem Chinoidin in einigen Chinin-Fabriken grosse Massen unbenutzt lagern, aber auch, namentlich die erstere, noch reichlicher gewonnen werden könnten und daher sehr billige Nebenproducte betreffen, auf den Gedanken gekommen zu versuchen, ob man nicht durch Verbindung beider Körper ein noch zweckmässigeres Fiebermittel herstellen könne, als sie es schon für sich sind, zumal das Chinoidin wegen seiner Klebrigkeit manche Unbequemlichkeit bei der Dispensation herbeiführt, und hat derselbe auch dadurch seinen Zweck erreicht, dass er 9 Theile echtes Chinoidin des Handels durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von 2 Theilen Salmiak in Wasser auflöste und die erkaltete und filtrirte Flüssigkeit mit einer kalten Lösung von chinovasaurer Kalkerde versetzte. Es entsteht dann ein voluminöser, flockiger Niederschlag, den man abtropfen lässt, auspresst, wiederholt mit Wasser auswäscht, zwischen Papier presst, in gelinder Wärme trocknet und zu Pulver zerreibt, welches nun sehr bequem sowohl in Pulvern als auch Pillen dispensirt werden kann, und welches die tonischen und fieberwidrigen Wirkungen der China in sich vereint besitzt. Die Chinovasäure dazu kann der Apotheker auch leicht selbst aus den Rückständen der Chinarinden sowohl von Decocten als auch von Extracten gewinnen, indem dieselben durch kaltes Behandeln mit verdünnter Kalkmilch und Filtriren eine sogleich anwendbare Lösung von chinovasaurom Kalk geben. Zum reinigenden Auflösen des Chinoidins hierzu darf selbstverständlich kein oxalsaures Ammoniak angewandt werden.

Es ist klar, dass das neue Präparat eine Mischung der Salze von Chinovasäure mit allen den Chinabasen, welche das Chinoidin einschliesst, nach den Verhältnissen ist, wie sie in dem letzteren vorkommen.

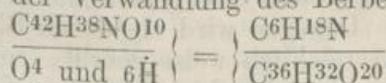
Bei dieser Gelegenheit hat De Vrij auch die Beschaffenheit und Löslichkeit von sowohl

*Chinovasaurom  $\alpha$  Chinin* als auch von *chinovasaurom  $\beta$  Chinin* geprüft. Beide schlagen sich völlig amorph nieder, wenn man eine neutrale Lösung von einem chinovasaurom Alkali mit der Lösung von Salzen dieser beiden Chinabasen versetzt. Das chinovasaurom  $\alpha$  Chinin ist so schwer löslich, dass eine kalte Lösung von dem gewöhnlichen schwefelsaurom Chinin in Wasser, welche bekanntlich nur wenig aufgelöst enthält, mit einem chinovasaurom Alkali noch einen reichlichen Niederschlag hervorbringt. (Vergl. den Artikel „Sitz der Chinabasen“ in der Pharmacognosie S. 82).

*Berberinum*. Das *Berberin* ist von Kletzinsky (Schweiz. Wochenschrift f. Pharmac. 1866 S. 86) mit unterchlorigsaurem Na-

tron einer Destillation unterworfen worden, und hat er dabei *Propylamin* erhalten, während in der Retorte ausser Kochsalz noch eine stickstofffreie organische Substanz zurückgeblieben war, die aber wegen ihrer leichten Zersetzung nicht isolirt werden konnte. Inzwischen ist er doch schon der Ansicht, dass das Auftreten des Propylamins ganz ungezwungen zu der Annahme führe, dass jene Substanz, ein gelber Farbstoff, die *Moringersäure* betreffe und dass daher das Berberin mit

*Moreapropylamin* zu bezeichnen sey. Seiner Ansicht nach würde der Process der Verwandlung des Berberins so verlaufen:



mithin aus 1 Atom Berberin mit 4 Atomen Sauerstoff und 6 Atomen Wasser 1 Atom Propylamin und 1 Atom Moreagerbsäure hervorgehen, und behält sich Kletzensky vor, das Auftreten der letzteren noch weiter ausser Zweifel zu setzen.

Inzwischen hat die Moreagerbsäure zwar nach Wagner die angenommene Zusammensetzung, aber nicht nach Hlasiwetz & Pfaundler (Jahresb. für 1863 S. 20), und dürfte sich daher die Zersetzungsweise bei der angekündigten genaueren Erforschung wohl noch anders ergeben.

*Ureum*. Der *Harnstoff* kann sich, wie jetzt Dr. Lehmann (Buchn. N. Repert. XV, 224) gefunden hat, mit Phosphorsäure zu einem in schönen, luftbeständigen, grossen, glänzenden und in Wasser leicht löslichen rhombischen Krystallen anschliessenden Salze von der Formel  $C^2H^8N^2O^2 + H^3P$  verbinden. Ob dasselbe auch Beachtung in der Heilkunde finden wird, steht zu erwarten.

#### 4. Eigenthümliche neutrale organische Körper.

*Alloxanum*. Ein 4 Jahre lang aufbewahrt gewesenes *Alloxan* fand Otto (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. IV, 256) vollständig zersetzt und grossentheils in Alloxantin verwandelt. Die Nebenproducte konnten wegen zu geringer Menge nicht verfolgt werden (diese Zersetzungsweise ist jedoch schon von Heintz — Jahresber. für 1861 S. 162 — gründlich erforscht worden, dessen Resultate Otto nicht bekannt gewesen zu seyn scheinen).

*Pepsinum*. Veranlasst durch den im vorigen Jahresberichte, S. 162, mitgetheilten Commissionsbericht über das *Pepsin* von Guibourt hat Lemkes (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie. 4 Ser. II, 164) seine über diesen merkwürdigen Körper gemachten Erfahrungen mitgetheilt, welche ausweisen, dass er der Reindarstellung desselben wenigstens sehr nahe gekommen ist und dass daher auch die von ihm daran gefundenen Eigenschaften mit denen von Anderen dafür angegebenen nicht übereinstimmen. Leider hat er seine Bereitungsweise noch nicht mitgetheilt, sondern

nur erst eine Portion von dem danach dargestellten Pepsin an die „Academie impériale de Médecine“ nach Paris gesandt, und jedem Gelehrten, welcher Nachprüfungen damit machen will, eine Probe davon mitzutheilen versprochen.

Dieses nach seiner Methode bereitete Pepsin besitzt folgende Eigenschaften:

Es bildet ein fast farbloses und geschmackloses Pulver, giebt mit Wasser eine neutral reagirende Lösung, welche Milch bei  $+40^{\circ}$  zum Gerinnen bringt, und weder durch Salpetersäure noch durch Kaliumeisencyanür und Quecksilberchlorid gefällt oder sichtbar verändert wird. Dagegen wird sie durch Bleizucker und noch mehr durch Bleiessig reichlich weiss gefällt, so wie sie auch mit Gerbsäure, Platinchlorid und Goldchlorid so gefärbte Niederschläge giebt, wie diese Reagentien selbst gefärbt sind.

Vertheilt man ferner 25 Grammen (= 400 Gran) eines feuchten Fibrins, welche bei  $+100^{\circ}$  getrocknet 5,5 Grammen (= 88 Gran) trocknen Fibrins geben würden, in 50 Grammen (= 800 Gran) Wasser, dem so viel Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht (0,54 Grammen oder  $8\frac{3}{4}$  Gran) zugesetzt worden ist, als 0,19 Grammen (= 3 Gran) wasserfreies kohlenstoffsaures Natron zur Sättigung gebrauchen, und bringt man in die Mischung 0,1 Gramm (16 Gran) des von Lemkes bereiteten und bei  $+40$  bis  $45^{\circ}$  getrockneten Pepsins, so hat binnen 2 Stunden eine klare und vollständige Lösung des Fibrins stattgefunden, während unter denselben Umständen, aber ohne Zusatz von dem Pepsin, das Fibrin durch die blosse Salzsäure in Zeit von 6 Stunden keinerlei Veränderung erfuhr. Eben so ist 0,1 Gramm des Pepsins fähig, 25 Grammen coagulirtes Eiweiss in 12 Stunden zur Auflösung zu bringen.

Dieses Pepsin besitzt also in einer 6 Mal geringeren Quantität eine 38 Mal so grosse verdauende Kraft, wie das der französischen Commission, und daher zu bedauern, dass er uns nicht auch schon die Bereitung lehrt.

Die französische Commission hatte ferner angegeben, dass man durch Salpetersäure erfahren könne, ob die Lösung des Fibrins oder Albumins durch die dabei angewandte Säure oder durch das Pepsin erfolgt sey, indem sie nämlich in der mit Säure hervorgebrachten Lösung einen weissen Niederschlag hervorbringe, aber nicht in der mit Pepsin bewirkten Lösung. Dieser nach der französischen Commission bei der Prüfung des Pepsins nothwendig zu berücksichtigende Umstand wird nun aber durch Lemkes Beobachtungen sehr in Frage gestellt, theils schon dadurch, dass sich das Fibrin ohne das Pepsin durch dieselbe relative Menge von Salzsäure weder veränderte noch auflöste, theils aber auch dadurch, dass er in der mit Pepsin bewirkten Lösung mit Salpetersäure zwar einen reichlichen weissen Niederschlag bekam, der sich aber in hinzugefügtem Wasser wieder auflöste, dann durch mehr Salpetersäure wieder erschien und durch Wasser nochmals aufgelöst wurde. Eine verdünnte Lösung würde also mit wenig Salpetersäure keinen und eine concentrirte Lösung einen beliebig immer in Was-

ser wieder löslichen Niederschlag geben, woraus Lemkes gewiss richtig folgert, dass man mit Salpetersäure nicht sicher erfahren könne, ob die Lösung (Verdauung) des Fibrins oder Albumins durch Säure oder durch Pepsin bewirkt worden sey, und dass also diese Probe nothwendig einer Revision unterzogen werden müsse.

*Santoninum.* Das *Santonin* =  $C^{30}H^{36}O^6$  absorbirt, wie Sestini (Bullet. de la Soc. chim. V, 202) gefunden hat, sehr leicht Chlorgas, wenn man es in Wasser suspendirt und dieses Gas hineinleitet, indem es sich dabei in eine weisse voluminöse Masse verwandelt dadurch, dass das Chlor daraus Wasserstoff wegnimmt und diesen in äquivalenter Menge ersetzt, und dass es also einerseits Salzsäure und andererseits verschiedene chlorhaltige Substitutionsproducte hervorbringt. Je nach der Art und Dauer der Einwirkung des Chlors war dieses chlorhaltige Product entweder

*Trichlorsantonin* =  $C^{30}H^{30}Cl^3O^6$ , welches aus Alkohol in durchsichtigen geschobenen Prismen krystallisirt, oder

*Bichlorsantonin* =  $C^{30}H^{32}Cl^2O^6$ , welches in kleinen zu milchweissen Warzen vereinigten Blättchen krystallisirt und welches 1847 schon von Heldt dargestellt worden war, oder

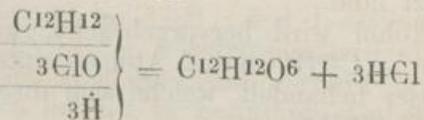
*Monochlorsantonin* =  $C^{30}H^{34}ClO^6$ , welches schwer rein und frei von noch unverändertem Santonin erhalten werden konnte.

Eine künstliche Bildung des Santonins ist bei der Zersetzung des Hyoscyamins bereits S. 271 mitgetheilt worden.

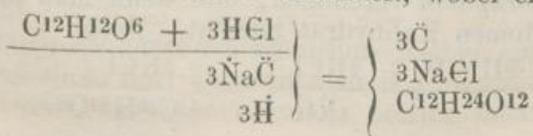
## 5. Alkohole.

a) *Sechsatomige Alkohole.* Nachdem es Carius (Jahresber. für 1865 S. 164) geglückt war, das erste Beispiel für einen 4 atomigen Alkohol (den Propylphycit) künstlich hervorzubringen, hat er jetzt (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVI, 323) auch einen sechsatomigen Alkohol hervorgebracht und diesen

*Phenose* genannt. Derselbe ist nach der Formel  $C^{12}H^{24}O^{12}$  zusammengesetzt, also mit dem Traubenzucker polymerisch, und er wird erhalten, wenn man zunächst 1 Atom Benzin ( $C^{12}H^{12}$ ) mit 3 Atomen Unterchlorigersäure ( $1 = ClO$ ) und 3 Atomen Wasser zusammenbringt, wobei sie sich nach



direct in das in Blättchen krystallisirbare *Trichlorhydrin* =  $C^{12}H^{12}O^6 + 3HCl$  verwandeln, und diesen Körper nun mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natron behandelt, wobei er sich nach

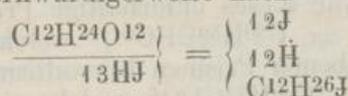


unter Entwicklung von Kohlensäuregas ganz einfach in Chlornatrium und in Phenose verwandelt.

Diese Phenose ist eine feste, amorphe, an der Luft zerfliessliche, schwach süß und hintennach scharf schmeckende Masse, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst. Beim Erhitzen bis zu  $+ 100^\circ$  beginnt sie schon sich mit einem Geruch nach Caramel zu zersetzen und dann wird sie ganz zerstört.

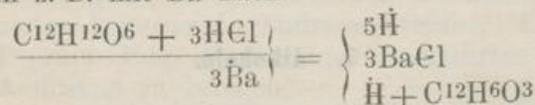
Dass diese Phenose ein 6atomiger Alkohol ist, folgt schon aus der Zusammensetzung einer daraus mit Bleioxyd hervorgebrachten Verbindung =  $C^{12}H^{12}O^6 + 6Pb$ , zu welcher also in der Phenose  $6H$  gegen  $6Pb$  ausgewechselt worden waren. Sie ist nicht gährungsfähig.

Mit Jodwasserstoff bildet diese Phenose unter Abscheidung von Wasser und Jod merkwürdigerweise nach



*Capronyljodür* =  $C^{12}H^{26}J$ , und aus allen diesen Thatsachen folgert Carius, dass nicht allein diese Phenose, sondern auch alle Zuckerarten sechsatomige Alkohole seyen, und dass diese offenbar mit den Fetten im chemischen Zusammenhang ständen.

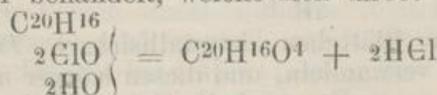
Wird das Trichlorhydrin dagegen sogleich in der Wärme mit Alkalien behandelt, so entsteht wenig oder keine Phenose, sondern statt derselben z. B. mit Ba nach



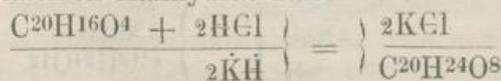
*Benzensäure* =  $H + C^{12}H^6O^3$ , welche sich um  $C^2H^4$  weniger von der Benzoesäure unterscheidet und mit derselben also homolog ist.

b. *Vieratomige Alkohole.* Dem ersten Beispiel von vieratomigen Alkoholen, dem *Propylphycit* von Carius (Jahresber. für 1865 S. 164), hat bereits Neuhoff (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVI, 342) ein zweites Glied hinzugefügt, welches derselbe *Naphten-Alkohol* nennt und den er nach der Formel  $C^{20}H^{24}O^8$  zusammengesetzt fand.

Dieser Alkohol wird hervorgebracht, wenn man zunächst 1 Atom Naphtalin =  $C^{20}H^{16}$  mit 2 Atomen unterchloriger Säure und 2 Atomen Wasser behandelt, welche sich direct nach



zu *Naphtendichlorhydrin* vereinigen, und wenn man darauf diesen Körper mit 2 Atomen Kalihydrat zersetzt. Nach



entsteht dann daraus ganz einfach nur Chlorkalium und der vieratomige Naphten-Alkohol.

Dieser Alkohol krystallisirt in wohl ausgebildeten Prismen, wird an der Luft leicht braun, schmilzt leicht, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber kaum in Wasser, liefert mit Bleioxyd eine Verbindung =  $C^{20}H^{16}O^4 + 4Pb$ , bei deren Bildung also 4H gegen 4Pb ausgewechselt werden, und bei der Oxydation mit Salpetersäure eine *Naphtoxalsäure* =  $C^{20}H^{16}O^{12}$ .

Die Bereitungsweise und weiteren Eigenschaften sowohl dieser Benzensäure als auch der vorstehenden Phenose müssen in der Abhandlung nachgelesen werden.

Sollten nicht die Kohlehydrate von der Formel  $C^6H^{10}O^5$  oder  $C^{12}H^{20}O^{10}$  (Stärke, Dextrin, Rohrzucker etc.), oder die vielleicht auf künstlichem Wege in ähnlicher Art, wie Phenose, darstellbaren analogen Körper die noch fehlende Klasse von fünfatomigen Alkoholen betreffen?

c. *Dreiatomige Alkohole.* Besonders im Jahresberichte für 1856, S. 139. habe ich mitgetheilt, wie es Berthelot geglückt ist, aus dem Zellstoff, der Stärke, dem Dextrin, Arabin und den Zuckerarten bis zu 3 Atomen Wasser auszuschneiden und dieselben durch eben so viele Atome von Säuren, namentlich organischen, in der Art zu ersetzen, dass daraus dem essigsauren Aethoxyd völlig analoge Producte (Säure-Aether) hervorgehen, welche jenen Substanzen die Bedeutung von dreiatomigen Alkoholen zu vindiciren völlig geeignet waren.

Was diese Säure-Aether mit Essigsäure anbetrifft, so stellte sie Berthelot aus jenen Substanzen durch Erhitzen mit Essigsäurehydrat =  $H + C^4H^6O^3$  dar, und zeigt nun Schützenberger (Journ. de Pharmacie et de Chemie 4 Ser. II, 376), dass damit wohl der Zweck erreicht werden kann, aber nur bei einem sehr zeitraubenden (40 bis 50 Stunden langen) Erhitzen und auch dadurch nur mit Erzielung einer verhältnissmässig geringen Menge von dem Säure-Aether, dass dagegen mit wasserfreier Essigsäure =  $C^4H^6O^3$  der Process eben so leicht und rasch als mit völliger Verwandlung jener Substanzen in Essigsäure-Aether ausgeführt werden kann, und meist bedarf es dabei keiner stärkeren Erhitzung als die wasserfreie Essigsäure zum Sieden erfordert.

Ungefähr bei + 138 bis 140°, und höchstens bei + 160° fangen jene, gewöhnlich in der wasserfreien Essigsäure unlöslichen 3atomigen Alkohole an, von derselben corrodirt und aufgelöst zu werden, indem sie sich mit ihr in Essigsäure-Aether und in Essigsäurehydrat umsetzen, unter Entwicklung von so vieler Wärme, dass der einmal begonnene Process sich von selbst durch die ganze Masse hindurch fortsetzt und schon in einigen Minuten vollendet ist.

Alle die so entstehenden Essigsäure-Aether sind in dem Essigsäurehydrat löslich, aber je nach dem angewandten 3atomigen Alkohol in Wasser entweder ebenfalls löslich oder unlöslich. In

dem letzteren Falle braucht man nur die syrupdicke Lösung des Säure-Aethers in dem Essigsäurehydrat in Wasser zu zertheilen und den abgeschiedenen Aether mit Wasser auszuwaschen, um denselben rein zu erhalten. In dem ersteren Falle dagegen verdünnt man die syrupdicke Lösung mit Wasser, entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle und verdunstet im luftleeren Raume über Kalk, wobei dann der in Wasser lösliche Säure-Aether rein zurückbleibt.

Der *essigsäure Zellstoff* entsteht erst bei  $+ 160^{\circ}$  und bildet im reinem Zustande eine weisse, feste und amorphe Masse, die sich weder in Wasser noch in Alkohol löst, und welche sich beim Erhitzen mit Kalilauge in essigsäures Kali und regenerirten Zellstoff umsetzt.

Von *essigsaurer Stärke* existiren zwei farblose und feste Producte, welche ungleich viel Wasseratome gegen Essigsäure-Atome ausgewechselt enthalten. Der *eine* Aether, welcher am meisten Essigsäure enthält, ist in Wasser löslich und schmeckt bitter, während der *andere* Aether in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol auflöst. Beide erzeugen mit Kalilauge sehr leicht essigsäures Kali und Dextrin.

Die Essigsäure-Aether von *Rohrzucker*, *Glucose*, *Lactose*, *Mannit* und *Dulcit* sind in Wasser löslich, fest oder doch sehr steif und von bitterem Geschmack.

Aehnliche Producte oder Säure-Aether hat Schützenberger ferner auch bei der Behandlung der sogenannten

*Glucoside* und verschiedenen Farbstoffe beim Erhitzen mit wasserfreier Essigsäure erhalten.

Durch Erhitzen aller dieser Säure-Aether mit kaustischem Ammoniak sollen stickstoffhaltige, den organischen Basen angehörige Verwandlungsproducte entstehen.

Analysen der bereits erhaltenen Producte und die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes stellt Schützenberger in Aussicht.

*Gossypium*. Während man wohl jede Art von sonst nur guter und reiner *Baumwolle* für die Bereitung von

*Gossypium fulminans* gleich zweckmässig hätte halten können, hat Dawson (Polytechn. Centralblatt 1866, S. 75) nun gefunden, dass man langfasrige Baumwolle dazu anwenden muss, wenn es sich um die sichere Herstellung einer in Aether völlig löslichen und damit ein gut haftendes Collodium gebenden *Schiesswolle* handelt, namentlich wenn das Collodium davon in der Photographie angewendet werden soll.

Die langfasrige Baumwolle scheint wohl die Samenhaare von *Gossypium arboreum* zu betreffen.

*Collodium morphinatum* wird nach Dr. Caminiti (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 132) erhalten, wenn man 1 Theil salzsaures Morphin in 30 Theilen Collodium elasticum auflöst.

*Saccharum canneum*. Bei seinen im Auftrage der Polizei-Behörde zu Dublin vorgenommenen Prüfungen der am meisten ge-

bräuchlichen Nahrungsstoffe nahm Cameron (Journ. de Ch. méd. 3 Ser. I, 413) auch die wohlbekannte in London etc. sehr viel benutzte

*Moscovade* (Cassonade, Rohrzucker, Thomaszucker, Sandzucker etc.) der Specereiläden vor, und wurde er dabei nicht wenig überrascht, als er unter einem Mikroscope darin Millionen von kleinen Insecten entdeckte, welche theils Scarabaeen und theils Acaroiden (Milben) waren, von denen darin die ersteren als Fleischfresser nur auf Kosten der letzteren zu leben und daher auf diese eine unaufhörliche Jagd zu machen scheinen.

Die *Scarabaeen* erscheinen in dem Zucker unter einer Loupe oder besser Mikroscope zunächst als röthlichen Staubkörnern ähnliche und sich bewegende Punkte, an denen man dann aber bei einer genaueren Betrachtung scharfe Kiefer, schuppige Köpfe mit 2 sich stets bewegenden und federbuschähnlichen Fühlhörnern, eine bronzefarbige Körperdecke und mit spitzen Krallen versehene Füße erkennt. Im Innern einiger Zuckerklumpen kann man auch die in eine raue Hülle eingeschlossenen Larven und Puppen dieser *Scarabaeen* auffinden.

Die *Acaroiden* treten unter einem Mikroskop so zahlreich hervor, dass der Zucker durch sie förmlich belebt erscheint, und sollen sie so hässliche Thierchen sein, wie man sie sich nur vorstellen könnte, und auf dem ersten Blick den Krätzmilben ähnlich aussehen, aber länger, rauhaariger und mit grösseren Krallen versehen sein. Sie haben 8nervige, feste, von harten und glänzenden Schienen umgebene und in wahre gekrümmte, scharfe Dolche auslaufende Beine. Der Kopf besteht aus einem Apparate von gegen einander gerichteten Zangen, welche Röhren und zum Einfangen von Nahrungsstoffen bestimmt zu sein scheinen. Sie zeigen sich fast halberstart, wenigstens so unbeweglich, dass sie ihre Beine und Saugrüssel kaum ein wenig rühren, jedoch nicht immer, indem sie, wenn man sie unter einem Mikroskop betrachten will, auf der Glasplatte so rasch zu entfliehen suchen, dass man ihnen auf dieser Flucht kaum folgen kann, und besitzen sie ein so zähes Leben, dass sie zwischen 2 Glasplatten eingeschlossen erst nach 1 bis 2 Stunden sterben. Ihre Vermehrung scheint eben so, wie bei anderen *Acarus*-Arten, ohne besondere Befruchtung der Weibchen stattzufinden, die Mutter denselben also schon bei der Geburt diese Fähigkeit ertheilt zu haben. — Dr. Hassall soll schon 1863 bei der Prüfung von 72 Rohrzuckerproben 100,000 solcher Thierchen in 1 Pfunde des Zuckers oder 200 in 1 Gramm (= 16 Gran) beobachtet haben, während Cameron 84, 200, 536 und selbst 1000 Stück derselben in allemal 1 Gramm von 4 verschiedenen Zuckerproben dieser Art zählte.

Diese Zuckermilben sind so begierig nach Menschenfleisch, dass sie aus dem Zucker auf die Haut der Personen, welche mit demselben handeln oder ihn anwenden, übergehen und in derselben, wiewohl nur an den mit dem Zucker eine gewisse Zeit lang in Berührung gewesenen Körpertheilen, diejenige Art von Krätze hervor-

rufen, welche z. B. Handlungsdienern unter dem Namen *Zuckerkrätze* nicht unbekannt ist, und dürfte man daher auch wohl anzunehmen berechtigt sein, dass der Genuss des mit einer solchen Unzahl von lebenden und so lebenszähnen Zuckermilben gemengten Zuckers im Innern des Organismus nicht ohne nachtheilige Folgen für die Gesundheit sein kann.

Im gereinigten Rohrzucker kann man dagegen nur stellenweise einige Reste der Häutung, aber keine lebendige Zuckermilben auffinden, offenbar weil ihnen darin die so nöthige stickstoffhaltige Nahrung fehlt.

Zur Unterscheidung zwischen Rohrzucker und Traubenzucker (Glucose) scheint Nicklés (Buchn. N. Repert. XV, 359) in dem *zweifach Chlorkohlenstoff* =  $\text{CCl}_2$  oder  $\text{C}^2\text{Cl}^4$  ein sicheres Mittel gefunden zu haben.

Schliesst man nämlich den Rohrzucker mit diesem Chlorkohlenstoff in eine Röhre ein, und setzt man diese dann einige Stunden lang einer Temperatur von nahe  $+100^\circ$  aus, so bedeckt sich der Zucker allmählig mit braunen Flecken, die sich dann immer weiter vergrössern und zuletzt zusammenfliessen, so dass die ganze Zuckermenge eine dunkle Färbung bekommt und zuletzt in eine theerartige Masse übergeht, aus welcher man durch Wasser dann Traubenzucker ausziehen kann.

Stellt man denselben Versuch mit Traubenzucker an, so bleibt dieser ganz unverändert, und Nicklés ist daher der Ansicht, dass der Chlorkohlenstoff mit dem Rohrzucker eine kleine Menge Salzsäure erzeuge, welche den Rohrzucker in bekannter Weise in Traubenzucker verwandele und einen Theil zu einem humusartigen Körper zersetze, indem schon Boullay gezeigt habe, wie leicht die Salzsäure den Rohrzucker schwärze, und indem die Schwärzung des Rohrzuckers nicht zum Vorschein komme, wenn man denselben mit etwas Magnesia vermische und dann mit dem Chlorkohlenstoff erhitze, und führt Nicklés dann noch die Resultate von mehreren Versuchen an, welche seine Ansicht völlig bestätigen.

Die Nichtschwärzung des Traubenzuckers (welcher bekanntlich auch durch Salzsäure zerstört und geschwärzt wird) erklärt Nicklés mit der Annahme, dass dazu die sich erzeugende Menge von Salzsäure zu gering, die Temperatur zu niedrig, und dass bei dem Versuch kein Wasser zugegen sei, der Traubenzucker überhaupt also weniger leicht durch Salzsäure zersetzt und geschwärzt werde, als der Rohrzucker.

Ebenso hat Nicklés gefunden, dass auch Bleisuperchlorid bei einer ähnlichen Anwendung den Rohrzucker schwärzt, unter welcher sich der Traubenzucker nicht dadurch färbt.

*Saccharum grumosum.* Die in den Jahresberichten für 1857 S. 146 und für 1858 S. 154) nach Böttger mitgetheilte Reaction des *Traubenzuckers* auf Bismuthum subnitricum zur Erkennung desselben, namentlich im diabetischen Harn, fällt nach Francqui & Van de Vyvere (Journ. de Pharm. d'Anvers XXI, 264) sicherer

und deutlicher aus, wenn man eine durch nicht flüchtige, organische Körper (Zucker, Dextrin, Weinsäure) bewirkte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in einem Ueberschuss von Kalilauge, anstatt jenes Wismuthpräparats, anwendet und demzufolge am zweckmässigsten eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit vieler Kalilauge versetzt, das Gemisch erwärmt und eine Lösung von Weinsäure tropfenweise zusetzt, bis sich das ausgeschiedene Wismuthoxyd gerade wieder aufgelöst hat, was schon viel früher erfolgt, als die überschüssige Kalilauge durch die Weinsäure gesättigt worden ist. Diese alkalische Flüssigkeit ist nun das Reagens auf Traubenzucker, und setzt man zu einer Lösung desselben, z. B. zu diabetischem Harn, einige Tropfen, so erfolgt beim Kochen der Mischung alsbald Reduction und Abscheidung von metallischem Wismuth in Gestalt eines schwarzen krystallinischen Pulvers an der Wand des Glases.

Von den Körpern, welche der Harn natürlich enthält und auch widernatürlich enthalten kann, kommen hier nur Albumin und Schwefelwasserstoff, als für dessen Prüfung mit diesem Reagens hinderlich, in Betracht, indem bei Gegenwart des ersteren sich die Mischung braun färbt und bei der des letzteren schwarzbraunes Schwefelwismuth gefällt wird; man entfernt sie deshalb vorher durch einfaches Erhitzen und Abfiltriren des dabei coagulirten Albumins.

Braun (Zeitschrift für analyt. Chemie IV, 187) hat ferner gefunden, dass sich eine Lösung von Traubenzucker, wenn man sie am besten mit Kalilauge oder Natronlauge, aber auch mit Barytwasser, Kalkwasser und selbst mit kohlsaurem Natron vermischt und erhitzt, citronengelb färbt, und dass diese Färbung, wenn man in die gelbe Flüssigkeit eine Lösung von *Pikrinsalpetersäure* eintröpfelt, in tief Blutroth übergeht, und dass also eine Lösung von 1 Theil *Pikrinsalpetersäure* in 250 Theilen Wasser, auf die sich daraus von selbst ergebende Weise angewandt, ein brauchbares Entdeckungsmittel für Traubenzucker ist. Will man also eine Flüssigkeit auf diesen Zucker prüfen, so versetzt man sie mit etwas Natronlauge, erhitzt sie damit auf  $+ 90^{\circ}$ , setzt einige Tropfen der *Pikrinsalpetersäure*-Lösung zu und erhitzt nun zum Kochen: war die Traubenzuckerlösung verdünnt, so tritt eine tiefrothe und, war sie concentrirter, eine tief blutrothe Färbung ein. Dieselbe Reaction zeigen auch Fruchtzucker und Milchzucker, aber nicht Rohrzucker und Mannit.

Braun empfiehlt diese Reaction zur Entdeckung des Traubenzuckers in dem Harn der an Diabetes mellitus Leidenden und bemerkt, dass er wiederholt mit einem solchen Harn die Reaction sehr schön erhalten habe.

Inzwischen mag diese Reaction für Traubenzucker immerhin ganz characteristisch sein, dass sie aber beim Harn nicht angewandt werden kann, hat gleich darauf Dr. Mankiewicz (Hager's Pharmaceut. Centralhalle VII, 137) gezeigt, indem Derselbe bei seinen Nachprüfungen gefunden hat, dass auch gesunder, Trau-

benzucker-freier Harn unter jenen Umständen dieselbe blutrothe Färbung hervorbringt, der Harn also einen Körper normal enthalten muss, welcher sie, gleichwie der Traubenzucker hervorbringt. Der Harnstoff des Harns bedingt sie nicht, aber welcher Bestandtheil desselben sie hervorbringt, will Mankiewicz weiter verfolgen. Braun (Pharmac. Centralhalle VII, 161) hat diese Angaben auch bereits schon als richtig anerkannt und gefunden, dass die Reaction weder von Harnstoff noch von Harnsäure bedingt werde, überlässt aber damit Mankiewicz die versprochene weitere Verfolgung mit dem Bemerkens, dass seine Reaction so höchst empfindlich sei, um die geringe Menge von Traubenzucker, welche jeder normale Harn enthalte, ausweisen zu können.

Mankiewicz (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 443) hat nun auch schon die Körper im Harn gefunden, welche sich unter Mitwirkung von Alkalien durch Pikrinsalpetersäure tief blutroth färben; sie sind nämlich *Kreatin* und *Kreatinin*, welche im Harn nach geringen und variirenden Quantitäten vorkommen.

Eine neue Unterscheidung des Traubenzuckers von Rohrzucker ist schon bei diesem letzteren angegeben worden.

*Mel depuratum.* Bei der seit 25 Jahren oft wiederholten Reinigung des Honigs hat Heugel (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 23) mehrere der bekanntlich sehr zahlreichen Vorschriften dazu angewandt, ist aber mit keiner derselben befriedigt worden, selbst nicht mit der von Rebling (Jahresb. für 1858 S. 156) mit Gerbsäure und Kalkwasser, oder nach Harb (Jahresb. für 1862 S. 174) mit Kreide, weil ein mit Gerbsäure gereinigter Honig beim Verordnen mit Eisenpräparaten immer eine tintenartig gefärbte Mischung hervorbringe, wenn man nicht so wenig von der Gerbsäure anwende, dass die Absonderung des Niederschlags erst durch langes Kochen bewirkt werden könne, was aber auch ohne die Gerbsäure bei Anwendung von vielem Wasser und anhaltendes Kochen eben so gut zu erzielen sei, so dass also durch die Gerbsäure nichts gewonnen werde, und seiner Ansicht nach ein Zusatz von Gerbsäure so lange für unerlaubt erklärt werden müsse, als man den Honig auch ohne dieselbe und mit nicht nachtheiligen Mitteln zu reinigen im Stande sei. Ausserdem hält er die von Rebling neben der Gerbsäure empfohlene Anwendung von Kalkwasser für unpractisch, weil man davon eine grosse Menge zur Sättigung der freien Säure des Honigs anwenden müsse und dadurch eine entspreckend grosse Menge von Flüssigkeit erhalte (man kann auch wohl noch hinzufügen, dass der Honig um so dunkler gefärbt erhalten wird, je länger man ihn kocht, ganz insbesondere stark gefärbt, wenn man einen Ueberschuss von Kalkwasser zugesetzt haben sollte, in welcher Beziehung sich also wohl Kreide etwas besser eignen würde.)

Dagegen glaubt nun Heugel in der Magnesia carbonica ein vortreffliches Klärungsmittel für den Honig gefunden zu haben, indem man ihr seiner Ansicht nach jene und anderweitige Vorwürfe nicht würde machen können, wenn damit in der folgenden Weise operirt wird:

Man löst 25 Pfund rohen Honig in 12 Pfund reinem Brunnenwasser, erhitzt zum Kochen, entfernt den entstehenden Schaum, rührt 10 Drachmen pulverförmige Magnesia carbonica hinein und setzt das Erhitzen noch etwas fort. In wenigen Minuten ist der Honig dann so vollkommen geklärt, dass er sich nun von den ausgeschiedenen flockigen Massen selbst durch ein dichtes Colatorium abcoliren und bis zur richtigen Consistenz völlig klar bleibend abdunsten lässt.

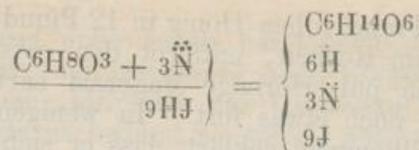
Gegen diesen Vorschlag dürfte sich vielleicht kein anderer Einwand machen lassen, als dass durch die Sättigung der, bekanntlich das Klären des Honigs so sehr erschwerenden Säuren (Milchsäure, Essigsäure etc.) mit Magnesia lösliche und daher in den Honig gelangende, purgirend wirkende Magnesia-Salze hervorgebracht würden. Bei einem guten Honig, wie er überhaupt in Apotheken nur als zulässig angesehen werden kann, dürfte der Gehalt an Säuren und mithin der ihrer Salze von Magnesia in dem Honig aber wohl kaum eine Bedeutung haben. — Sollte nicht Thonerdehydrat dieselbe Wirkung wie Magnesia carbonica besitzen, und jenen Verwurf dabei nicht im Gefolge haben? (Vergl. auch „Jahresbericht für 1860 S. 159“).

Diese Reinigungsweise ist übrigens bereits von Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 381) geprüft worden, und hat Derselbe gefunden, dass sie nichts zu wünschen übrig lasse, wenn man sie nur noch dadurch verbessern wolle, dass man allemal 25 Pfund Honig nicht in 12, sondern in 20 Pfund Wasser löst, und dass man nicht, wie Heugel, colirt, sondern durch Papier filtrirt.

Frederking hat ferner die Beobachtung gemacht, dass der Honig, wenn er bei dem Abdampfen ein specif. Gewicht von 1,45 erreicht hat, kein höheres specif. Gewicht mehr erlangt, wiewohl er bei einem weiteren Verdunsten doch noch  $\frac{1}{5}$  seines Gewichts verliert, aber dabei auch bedeutend dunkler gefärbt wird (der Verlust dürfte jedoch wohl nur Wasser seyn, aber wegen der dunkleren offenbar durch Zersetzung des Zuckers bedingten Färbung dürfte es doch zweckmässig erscheinen, ein so weit gehendes Verdunsten nicht zu fordern).

*Mannitum* (Mannazucker) =  $C_6H^{14}O_6$ . In den Jahresberichten für 1849 S. 154, für 1850 S. 112 und für 1855 S. 124, ist angegeben worden, wie der Mannit mit Salpetersäure einen heftig explodirenden und daher sehr gefährlichen

*Nitromannit* (Knallmannit) =  $C_6H^{14}O_3 + 3\ddot{N}$  hervorbringt, einfach dadurch, dass der Mannit  $3H$  gegen  $3\ddot{N}$  auswechselt. Mills hat nun, wie schon S. 242 im Allgemeinen bemerkt wurde, gezeigt, wie dieser Körper durch Jodwasserstoffsäure wieder zu dem ursprünglichen Mannit regenerirt werden kann. Erhitzt man den Nitromannit mit einer angemessenen Menge Jodwasserstoffsäure von 1,603 spec. Gewicht auf  $+ 81^\circ$ , so erhält man nach



unter Entwicklung von Stickoxydgas und unter Abscheidung von Wasser und von Jod den ursprünglichen Mannit =  $C^6H^{14}O^6$  regenerirt. (Vergl. den Art. „Glycerinum“ in diesem Bericht).

Die Differenz in den Angaben der chemischen Lehrbücher wegen der Frage, ob *Mannazucker* die Fehling'sche alkalische Kupferlösung reducire oder nicht, hat Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XV, 268) veranlasst, reinen Mannazucker darzustellen und denselben sorgfältig auf jene Fähigkeit zu prüfen, und er ist dabei zu demselben Resultat gekommen, wie Ludwig (Jahresber. für 1855 S. 124), nämlich dass er diese Fähigkeit nicht besitzt, und dass, wenn er sie zeigt, die Annahme einer beigemengten, auf das Kupfer reducirend wirkenden Substanz, namentlich Traubenzucker, völlig gerechtfertigt erscheint.

*Glycerinum.* Die neuen Erscheinungen über das Glycerin betreffen nur folgende Derivate desselben:

a. *Glonoinum* s. *Nitroglycerinum*. Dieses interessante Mittel (Jahresber. für 1863 S. 156) hat bekanntlich die beachtenswerthe Eigenschaft, dass es beim Erwärmen und durch einen Schlag mit höchst zerstörenden Wirkungen explodirt, so gewaltsam, dass man es zum Zersprengen von Steinmassen etc. im Grossen zu bereiten angefangen hat, wegen dieser Gefährlichkeit bei der Aufbewahrung und Versendung jedoch auch auf leicht erklärliche Schwierigkeiten gestossen ist.

Nun aber hat Nobel nach einem Bericht in dem „Hamburger Gewerbeblatt 1866 Nr 21“ von Stinde die Entdeckung gemacht, dass das Glonoin, wenn man es mit Methyl-Alkohol vermischt, weder beim Erhitzen noch durch den Schlag explodirt, dasselbe in dieser Mischung also ohne Gefahr aufbewahrt und versandt werden kann, am zweckmässigsten in Flaschen von Blech fest eingeschlossen.

Wird dann eine solche Mischung oder Lösung in Methyl-Alkohol mit dem 2 bis 3fachen Volumen Wasser vermischt, so scheidet sich das Glonoin mit allen seinen früheren Eigenschaften begabt wieder aus, und es kann dann zu allen Zwecken mit gleichen Erfolgen angewendet werden.

Das für technische Zwecke bestimmte Glonoin wird gewöhnlich Nitroglycerin oder

*Sprengöl* genannt, und daher nennt Stinde die nicht explodirende Lösung desselben in Methyl-Alkohol

*Anexplosives Nitroglycerin.* Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 241) bemerkt dazu, dass das Glonoin in gewöhnlich käuflichem Methyl-Alkohol so schwer löslich sey, dass man denselben zu diesem Endzweck erst wiederholt über Kalk rectificiren müsse, um weniger davon für die Lösung nöthig zu haben. In Betracht,

dass der Methyl-Alkohol noch eine seltene Waare sey, rãth er ferner, dass man einmal absoluten Alkohol erproben möge, ob damit nicht derselbe Zweck erreicht werden könne, zumal das Glonoin sich darin viel leichter löse, was aber doch wohl nicht der Fall zu seyn scheint.

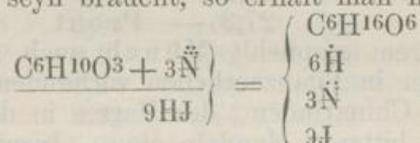
Kaum bedarf es noch erwähnt zu werden, dass man aus der Flüssigkeit, in welcher sich das Glonoin durch Wasser wieder ausgeschieden hat, den Methyl-Alkohol als auch Aethyl-Alkohol durch Destillation wieder gewinnen kann.

Aus Erkundigungen und weiteren eignen Nachforschungen über einen Fall, wo das Nitroglycerin sich zersetzt und schliesslich das Gefäss zersprengt hatte, zieht List (Polyt. Centralblatt 1866 S. 468) die folgenden beiden Schlüsse:

1. Das Nitroglycerin ist, gleichwie die Schiesswolle, einer freiwilligen Zersetzung unterworfen, die aber gefahrlos ist, wenn man dafür sorgt, dass das bei der Zersetzung sich entwickelnde Gas ungehindert weggehen kann. Beim ruhigen Stehen kann dieses durch losen Verschluss, bei Versendungen durch leicht anzubringende Sicherheits-Ventile geschehen. Weitere Untersuchungen müssen noch ergeben, ob die Zersetzung durch Vermeiden einer Erwärmung verhindert werden kann.

2. Das Nitroglycerin wird durch einen *allmählig* vermehrten Druck nicht zum Explodiren veranlasst, selbst wenn derselbe zu einer sehr grossen Kraft anwächst. Wird aber ein solcher Druck durch einen momentanen Stoss ausgeübt, so wird er ohnfehlbar eine Explosion der ganzen Masse zur Folge haben.

Wie schon im Vorhergehenden (S. 242) im Allgemeinen angedeutet wurde, ist es Mills geglückt, das Nitroglycerin =  $C^6H^{10}O^3$  +  $3\ddot{N}$  ganz einfach durch Jodwasserstoffsäure zu dem ursprünglichen Glycerin wieder zu reduciren. Erwärmt man es nämlich mit einer angemessenen Menge von Jodwasserstoffsäure, deren spec. Gewicht nur 1,5 zu seyn braucht, so erhält man nach



unter Entwicklung von Stickoxydgas und unter Abscheidung von Wasser und von Jod das ursprüngliche Glycerin wieder. (Vergl. im Vorhergehenden den Artikel „Mannitum“).

b. *Pinguedines*. Ueber die *Fette* sind die folgenden neuen Erfahrungen mitgetheilt worden:

*Quantitative Bestimmung der Fette, namentlich fetter Oele in Pflanzentheilen*. Dieselbe ist bei vielen derselben von Münch (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 8) auf die einfache Weise ausgeführt worden, dass er 5 Grammen von dem zu untersuchenden Pflanzentheile in eine 36 Centimeter lange und 18 Millimeter weite, unten zugeblasene Glasröhre brachte, dann 25 Grammen Aether darauf

goss, den Stand des Aethers aussen an der Röhre genau bezeichnete, dieselbe nun mit ihrem Inhalte gelinde erhitzte, verschloss und die Masse darin 6 bis 8 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln maceriren liess, den dabei etwa verflüchtigten Aether nach dem Erkalten genau bis zum früheren Stand ersetzte und nach dem Durchschütteln ruhig klären liess. Wägt man dann von der geklärten Lösung des Fetts in Aether z. B. 10 Grammen ab und lässt man den Aether davon auf einem tarirten Glasschälchen verdunsten, so kann die Menge des zurückbleibenden Fetts sehr leicht auf die angewandten 5 Grammen Substanz und dann auf Procente von derselben berechnet werden.

Auf diese Weise erhielt er aus den folgenden Pflanzenstoffen die beigesetzten Procente an Fett, verglichen mit denen anderer Chemiker:

Süssen Mandeln	55,4	—	Boullay	54,0
Bitteren Mandeln	52,0	—	Vogel	28,0
Weissen Mohnsamen	49,4	—	Berjot	46,0
Hanfsamen	35,5	—	„	28,0
Muskatnüssen	40,6	—	Schrader	32,0
Cacaokernen	47,4	—	Lampadius	46,0
Leinsamen	29,6	—	Berjot	34,0
Rübsamen	43,4	—	„	43,0
Senfsamen	31,8	—	Hofmann	24,0
Weissen Senfsamen	28,2	—	Robiquet	30,0
Crotonkernen	43,4	—	Brandes	17,0
Ricinuskernen	46,0	—	Geiger	46,1
Lorbeeren	31,8	—	Bonastre	21,0
Muskatblüthe	25,5			
Wallnusskernen	64,8	—	Berzelius	50,0
Haselnusskernen	59,4			
Mariendistelsamen	20,8	—	Bucholz	19,0
Baumwollsamem	18,4			
Eidottern	27,8	—	Prout	28,0

Dieses Verfahren empfiehlt Münch auch zur quantitativen Bestimmung anderer in Pflanzentheilen vorhandener Körper, z. B. der Chinabasen in Chinarinden, des Harzes in der Jalapenwurzel, des Amygdalins in bitteren Mandeln etc. — Inzwischen dürfte dabei beachtet werden müssen, dass der Aether auch andere Körper nicht auflöst, welche mit bestimmt werden sollen, wie z. B. Cinchonin etc., so dass also der Rückstand des Aethers, wenn dessen Bestimmung auch für die Fette ohne Weiteres immerhin genügen mag, doch in anderen Fällen noch genauer zu verfolgen seyn würde. — Aus der

*Jalapenwurzel* bekam Münch nach seinem einfachen Verfahren 12,8 Procent Rückstand, aus welchem kaltes Wasser 2,6 Proc. aufnahm, während Diehl (Jahresber. für 1865 S. 27) nur 1 Procent in Wasser löslicher Stoffe erhielt.

*Veränderung der fetten Oele im Verkehr mit der Luft*, aus der sie bekanntlich Sauerstoff aufnehmen, dabei an Gewicht zu-

nehmen, mehr oder weniger gefärbt, sauer, übelriechend und überhaupt, wie man zu sagen pflegt, *ranzig* werden. Ueber die dabei stattfindende Zunahme im Gewicht hat nun Cloez (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. II, 345) Versuche mit Sesamöl und mit Mohnöl angestellt und gefunden, dass sie sich je nach der Dauer der Berührung mit der Luft, besonders aber je nach der Farbe des Glases, durch welches man das Licht darauf mit influiren lässt oder ganz ausschliesst, sehr verschieden verhält. Er wog von beiden Oelen 6 Mal 10 Grammen auf tarirten flachen Glasschälchen, in deren jedes ein kleiner Glasstab zum öfteren Durchrühren eingelegt worden war, genau ab, stellte von beiden 1 Schälchen ganz ins Dunkle und die übrigen 5 der Reihe nach unter eine *farblose, rothe, gelbe, grüne* und *blaue* Glasglocke vom 16. July bis 12. December 1864, also 150 Tage lang, während welcher alle Oelportionen in bestimmten Zwischenräumen gewogen wurden.

Das *Sesamöl* hatte im Gewicht nach Procenten zugenommen unter der Glocke von

Tage:	farblosem Glas:	rothem Glas:	gelbem Glas:	grünem Glas:	blauem Glas:	im Dunklen:
10	1,26	0,09	0,12	0,05	0,80	0,00
20	2,58	0,27	0,41	0,23	2,45	0,01
30	3,17	0,48	1,03	0,76	3,32	0,02
40	3,26	0,82	1,84	1,39	3,76	0,03
60	2,98	1,78	3,19	2,69	3,88	0,07
80	2,72	2,84	3,88	3,54	3,70	0,13
100	2,61	3,38	4,17	4,01	3,57	0,18
120	2,73	3,76	4,42	4,38	3,60	0,24
150	3,00	4,41	4,74	4,85	3,99	0,35

Das *Mohnöl* hatte dagegen im Gewicht nach Procenten zugenommen unter der Glocke von

Tage:	farblosem Glas:	rothem Glas:	gelbem Glas:	grünem Glas:	blauem Glas:	im Dunklen:
10	2,08	0,04	0,06	0,02	0,74	0,00
20	4,59	0,11	0,32	0,08	3,65	0,03
30	5,21	1,24	2,68	1,16	5,49	0,05
40	5,20	3,22	4,71	3,07	6,13	0,08
60	4,61	5,98	6,67	6,09	5,87	0,18
80	4,12	6,59	6,68	7,01	5,58	0,72
100	4,11	6,72	6,84	7,29	5,60	2,04
120	4,42	6,98	7,08	7,54	5,80	3,77
150	4,98	7,26	7,33	7,86	6,18	6,38

Diese Resultate scheinen die folgenden Schlüsse im Allgemeinen recht wohl zu rechtfertigen:

Die trocknenden Oele absorbiren nicht allein rascher sondern auch viel mehr Sauerstoff, wie die schmierig bleibenden.

Die Aufnahme des Sauerstoffs erfolgt im Dunklen unverhältnissmäßig langsam und, was interessant ist, hinter rothem, gelbem, grünem und blauem Glase anfangs zwar langsamer, als hinter farblosem Glas, aber nach einer gewissen Zeit um so viel rascher,

dass die Gewichtszunahme hinter dem farblosem Glase selbst auffallend übertroffen wird.

Die Wirkung des Sauerstoffs erscheint nicht bloss darin zu bestehen, dass er zur Bildung von Oxydationsproducten verbraucht und in Gestalt derselben zurückgehalten wird, sondern auch darin, dass er die Bildung flüchtiger Körper, als Wasser, Kohlensäure etc., veranlasst und in Gestalt dieser theilweise wieder austritt, indem z. B. das Sesamöl im Gewicht bis zu 40 Tagen allmählig zu- dann wieder ab- und erst nach 100 Tagen von Neuem zunahm.

Einige andere Versuche mit einem trocknenden Oel bestätigen ferner die längst bekannte und practisch angewandte Thatsache, dass die das Trocknen begründende Veränderung des Oels nach einem grösseren Erhitzen desselben in Folge der dadurch bereits eingeleiteten Absorption von Sauerstoff viel rascher vor sich geht und fortschreitet, und dass diese Beschleunigung des Trocknens auch durch Vermischen des nicht erhitzten Oels mit einer Portion desselben, aber angemessen erhitzten Oel bewirkt werden kann, worin das sogenannte Firniss-Kochen und das Versetzen des Firnisses oder auch des noch nicht erhitzten Oels mit dem wohlbekannten Siccativ seine Erklärung findet.

Durch länger fortgesetzte Versuche hat ferner Groves (Pharmac. Journ. and Transact. VI, 156 und 249) sowohl die schon früher gemachte Angabe, dass eine Digestion der Fette mit angemessenen Mengen von Benzoe oder von frischen Pappelknospen das Ranzigwerden derselben in beachtenswerther Weise verlangsame, bestätigt gefunden, als auch dieselbe zu erklären gesucht, und er ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass es die ätherischen Oele in jenen Substanzen sind, welche durch ihre Wirkung auf die Proteinstoffe in den Fetten den schon von Pelouze (Jahresber. für 1865 S. 134) nachgewiesenen, das Ranzigwerden der Fette ausserordentlich befördernden Einfluss der Proteinstoffe vernichten und nur dadurch die Aufnahme von Sauerstoff verzögern oder, richtiger gesagt, auf den natürlichen Fähigkeitsgrad von *reinen* Fetten reduciren.

Zu dieser wahrscheinlich richtigen Erklärung ist Groves dadurch gelangt, dass er Fett auch mit anderen ätherischen Oelen (nämlich von Fenchel, bitteren Mandeln, Bergamotten, Zimmetcassie, Terpenthin, Lavandel, Orangenblüthen, Citronen, Rosen, Rosmarin, Kümmel, Muskatnuss, Sadebaum, Nelkenpfeffer, römischem Kümmel, Nelken, Sassafrasholz) so wie auch mit Kreosot und Perubalsam angemessen vermischte, dann sowohl mit dem dadurch aromatisirten als auch mit dem nicht dadurch aromatisirten Fette die rothe Quecksilberoxyd-Salbe unter gleichen Verhältnissen bereitete und aufbewahrte, und dass dann das bekannte, mit dem Eintritt des Ranzigwerdens des Fetts beginnende Verfärben der Salbe erst viel später anfang, wenn das Fett mit jenen Oelen versetzt worden war. Für diese Versuche vermischte er 1 Unze Fett mit 4 Tropfen von den Oelen, und am wirksamsten zeigten sich Kreosot, Perubalsam und die Oele von Nelken, Nelkenpfeffer und von

Sassafrasholz, und in Folge dieser Resultate hält es Groves auch für eben so zeitgemäss als zweckmässig, dass ein solcher Zusatz bei Salben, wo ein leichtes Ranzigwerden derselben sehr unange-nehm wird, von Aerzten und Pharmacopoeen gestattet werde, zu- mal wenn man dazu ein solches harmloses Oel auswähle, wie es das Oel aus dem bekannten Nelkenpfeffer ist, welches er dazu am geeignetsten hält.

Bei diesen Versuchen hat Groves auch die Erfahrung gemacht, dass ein Fett um so eher beginnt ranzig zu werden, in je höherer Temperatur man dasselbe aus seinen Zellen ausschmilzt, und rath er daher, bei diesen Ausschmelzen niemals eine grössere Hitze an- zuwenden, als sie ein Wasserbad gibt.

*Fette geruchlos und haltbar* zu machen. Dieses wird nach Hirzel (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1866 S. 367) er- reicht, wenn man z. B. 14 Pfund Fett mit 2 Loth Kochsalz und 1 Loth Alaun versetzt und dann erhitzt, bis sich auf der Ober- fläche ein Schaum von geronnenem Eiweiss etc. erzeugt, den man abnimmt. Das klare geschmolzene Fett lässt man darauf erkalten, wäscht es wiederholt knetend mit Wasser aus, bis dieses kein Salz daraus mehr aufnimmt, erhält es nun so lange geschmolzen, bis alles Wasser davon abgedunstet worden ist, und lässt endlich er- kalten und erstarren.

Eine auf diese Weise behandelte Mischung von 2 Theilen Schweineschmalz und 1 Theil Rindsfett soll sich vortrefflich zu Pomaden eignen.

*Verseifung.* Bei einer Untersuchung über das Verhalten der Fette mit kaustischen Alkalien bei Gegenwart von Alkohol hat Bjorklund (Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 448) gefunden, dass wenn man frische oder ranzige *Kuhbutter* mit blossen Alko- hol der Destillation unterwirft, der Weingeist unverändert davon abdestillirt, dass derselbe aber, wenn die Destillation mit einem Zusatz von kaustischem Kali oder Natron geschieht, der überge- hende Weingeist eine nicht unbedeutende Menge von Buttersäure- Aether mit überführt, was in so fern unerwartet erscheint, als sonst solche Säure-Aether durch Alkalien in bekannter Weise zer- setzt werden, woraus es sich auch erklärt, dass Bjorklund bei der Destillation der Salze von Essigsäure, Valeriansäure und But- tersäure mit fixen Alkalien sowohl mit Alkohol allein als auch mit einem Zusatz von überschüssigem Alkali nur reinen Alkohol über- gegangen bekam, und dass er auch dasselbe Resultat erhielt, als er die Lipyloxyd-Verbindungen von Essigsäure und Valeriansäure mit Alkohol, allein oder mit einem Zusatz von Alkali, der Destil- lation unterwarf, in welcher letzteren Beziehung, d. h. mit einem Zusatz von Alkali, also das in der Butter vorkommende Butyrin eine interessante Ausnahme macht (die Ursache scheint wohl in einer besonders grossen Verwandtschaft der Buttersäure zum Aethyl- oxyd zu liegen).

*Elainsäure* =  $\dot{H} + C^{36}H^{66}O^3$ . Das Verhalten der Elainsäure gegen Brom und andere Agentien ist unter Mitwirkung des Prof. Bayer von Overbeck (Annal. der Chemie und Pharmac. CXL, 39) mit sehr interessanten Resultaten studirt worden.

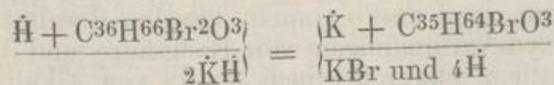
In der ersten Beziehung ist Overbeck zu anderen Resultaten gekommen, wie Burg (Jahresb. für 1864 S. 205). Setzt man nämlich Brom in kleinen Portionen nach einander zu gut abgekühlt erhaltener Elainsäure, so löst es sich rasch und ohne Entwicklung von Bromwasserstoffsäure auf, bis 2 Aequivalente Brom zu 1 Atom Elainsäure gekommen sind, und dann hat man

*Bibromelainsäure* =  $\dot{H} + C^{36}H^{66}Br^2O^3$ , in Folge welcher Zusammensetzung sich also beide Körper direct und ohne Ausscheidung von Bromwasserstoff, dessen Auftreten dabei Burg beobachtet haben wollte, mit einander vereinigt haben. Ist Brom in Ueberschuss hinzugekommen, so hat die ölige Bibromelainsäure eine braune Farbe, und man befreit sie davon dadurch, dass man sie mit Kalilauge versetzt, bis gerade sowohl das überschüssige Brom als auch die neue Säure an Kali gebunden ist, löst die weisse Seifenmasse in Alkohol und versetzt die filtrirte Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss. Die Säure scheidet sich dann als ein schweres Oel ab, welches mit Wasser gewaschen und durch Erhitzen von einem dabei secundär gebildeten Aether befreit wird.

Sie ist dann ein gelbliches, syrupdickes, in Wasser untersinkendes und darin unlösliches Liquidum, was sich aber leicht in Alkohol und Aether löst und bei  $+100^\circ$  kaum verändert, aber darüber hinaus braun gefärbt und bei  $+200^\circ$  zerstört wird. An der Luft verändert sie sich nicht, an welcher bekanntlich die Elainsäure so leicht oxydirt wird. Mit Basen bildet sie gummiartige und zu einer Analyse untaugliche Salze. Sie riecht angenehm fruchtartig, welcher Geruch aber wohl von noch anhängendem Aether herrührt.

Unter Umständen scheint die Elainsäure aber auch Substitutionsproducte mit Entwicklung von Bromwasserstoff zu erzeugen, und so erhielt Overbeck einmal einen krystallisirbaren Körper =  $\dot{H} + C^{36}H^{64}Br^2O^3$ , der aber ebenfalls von dem von Burg erhaltenen Product verschieden war, welches inzwischen wohl eine Mischung von diesem Körper und der Bibromelainsäure gewesen sein könnte.

Löst man diese Bibromelainsäure in Alkohol und versetzt man diese Lösung für jedes Atom derselben mit 2 Atomen Kalihydrat, so verwandelt sie sich damit nach



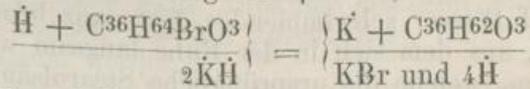
unter Ausscheidung von Bromkalium in eine Lösung von monobromelainsäurem Kali, woraus Salzsäure die

*Monobromelainsäure* =  $\dot{H} + C^{36}H^{64}BrO^3$  abscheidet, welche als ein Substitutionsproduct, d. h. als eine Elainsäure auftritt, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Brom ausgewech-

selt worden ist. Wegen ihrer leichten Bildung darf auch bei der zur Reinigung der Bibromelainsäure angegebenen Behandlung mit Kalilauge kein Ueberschuss von dieser angewandt werden.

Mit Wasser gewaschen und entwässert ist diese Säure ein hellgelbes, dünnflüssiges, öliges und in Wasser untersinkendes Liquidum, das sich in Wasser nicht auflöst, aber leicht in Alkohol und Aether. Sie riecht ebenfalls angenehm fruchtartig.

Erhitzt man eine Lösung dieser Monobromelainsäure in Alkohol mit wenigstens 2 Atomen Kalihydrat in einer verschlossenen Flasche 6 bis 8 Stunden lang bei  $+ 100^\circ$ , so scheidet sich nach



noch einmal Bromkalium ab, und die davon befreite Flüssigkeit enthält dann das Kalisalz von einer neuen bromfreien Säure, welche Overbeck

*Stearolsäure* nennt, zusammengesetzt nach der Formel  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3$ , und welche dann durch Salzsäure daraus abgeschieden werden kann. Man wäscht sie nun mit Wasser, löst sie in heissem Alkohol und lässt sie aus der filtrirten Lösung krystallisiren.

Diese Säure bildet ziemlich starke und bis 1 Zoll lange, weisse und seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei  $+ 48^\circ$ , löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, aber leicht in heissem Alkohol und in Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen bis zu  $+ 260^\circ$  lässt sie sich grösstentheils unverändert destilliren.

Mit Kali- und Natronlauge bildet sie einen sogenannten Seifenleim, wodurch die beiden *Alkalisalze* nur schwer zu krystallisiren sind, aber aus einer Lösung der Säure in heissem Ammoniakliquor scheidet sich das *Ammoniaksalz* in perlmutterglänzenden Schuppen und beim langsamen Verdunsten in grossen rhombischen Tafeln ab. Aus der Lösung dieses Ammoniaksalzes schlagen Chlorbarium und essigsaurer Kalk das *Barytsalz* =  $\text{Ba} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3$  und das *Kalksalz* =  $\text{Ca} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3 + \text{H}$  nieder, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol lösen und daraus in Prismen krystallisiren. Das *Silbersalz* =  $\text{Ag} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3$  ist der körnige, weisse Niederschlag, welchen salpetersaures Silber mit der Lösung der Stearolsäure in Alkohol hervorbringt.

Wiewohl diese Stearolsäure durch Entziehung von Wasserstoff aus der Elainsäure entstanden ist, so kam sie durch nascirenden Wasserstoff eben so wenig wieder in Elainsäure zurückgebracht werden, wie sich diese Elainsäure =  $\text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{O}_3$  durch nascirenden Wasserstoff in Stearinsäure =  $\text{C}^{36}\text{H}^{70}\text{O}_3$  verwandeln lässt.

Overbeck hat ferner das Verhalten von Brom auch auf diese Stearolsäure und die Monobromelainsäure weiter verfolgt.

Aus der *Stearolsäure* hat er dabei durch Brom erhalten:

a) *Bibromstearolsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{Br}_2\text{O}_3$ , welche ebenfalls direct daraus durch Aufnahme von 2 Aeq. Brom mit Wärmeentwicklung entsteht, ohne Bildung von Bromwasserstoff. Durch

Auswaschen, Auflösen in Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure erhält man dann diese Säure rein. Sie ist ein farbloses, dickflüssiges, in Wasser untersinkendes öliges Liquidum, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether.

Die Bibromstearolsäure wird, wenn man sie in Alkohol löst und die Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat versetzt, in der Kälte nicht verändert, und aus einer concentrirten Mischung scheidet sich nur bibromstearolsaures Kali, aber kein Bromkalium ab. Erhitzt man aber die Mischung 10 Stunden lang auf  $+ 160^{\circ}$ , so scheidet sich Bromkalium aus, und Salzsäure fällt dann aus der Flüssigkeit ein gelbes, auf Wasser schwimmendes, fast ganz bromfreies, öliges Liquidum aus, aus dem sich in der Ruhe langsam weisse Krystallkörner absetzen, welche die ursprüngliche Stearolsäure sind, während das davon abgegossene ölige Liquidum eine durch Entziehung von Wasserstoff aus der Stearolsäure entstandene Säure zu seyn scheint, was nichts weiter verfolgt wurde.

b) *Tetrabromelainsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{Br}^4\text{O}^3$  entsteht, wenn man die Stearolsäure wenigstens mit 4 Aequivalenten Brom versetzt und die Vereinigung unter dem Einfluss vom Sonnenlicht vor sich gehen lässt. Es hat sich dann eine feste Masse erzeugt, von der man einen etwaigen Ueberschuss an Brom abdunsten lässt, um sie dann in Kalilauge zu lösen und durch Salzsäure wieder auszufällen. Aus einer Lösung in heissem Alkohol schießt sie in grossen weissen und glänzenden Blättern an, die beim Zerreiben weich und schmierig werden, bei  $+ 70^{\circ}$  schmelzen und dann nur langsam wieder erstarren.

Das Verhalten der Tetrabromelainsäure gegen Kalihydrat in alkoholischer Lösung konnte Overbeck noch nicht gründlich aufklären, aber es entsteht dabei keine regenerirte Stearolsäure, sondern nur eine flüssige an Wasserstoff ärmere Fettsäure, die nicht genauer untersucht worden ist.

Aus der *Monobromelainsäure* bekam Overbeck dagegen mit 2 Aequivalenten Brom die

*Tribrom-elainsäure* oder, wie er diese Säure nennt, das *Bibromid* der *Monobromelainsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{Br}^3\text{O}^3$ . Die Vereinigung mit dem Brom erfolgt leicht und ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. In ähnlicher Weise, wie die Monobromelainsäure, gereinigt ist die neue Säure ein helles, dickflüssiges, in Alkohol und Aether leichtlösliches Liquidum.

Wird diese Säure in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt, so scheidet sich schon in der Kälte sehr bald Bromkalium ab, worauf die Flüssigkeit wahrscheinlich

a) *Bibromstearolsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{64}\text{Br}^2\text{O}^3$  enthält. Aber bald darauf scheidet sich wieder mehr Bromkalium ab, nun enthält die Flüssigkeit

b) *Monobromstearolsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{Br}\text{O}^3$  und, wird die Flüssigkeit dann wenigstens 8 Stunden lang auf  $+ 170^{\circ}$  erhitzt,

so enthält die Flüssigkeit unter neuer Abscheidung von Bromkalium die bromfreie

c) *Stearolsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}^3$ . Für die beiden ersten Säuren war also allemal der Reihe 1 Atom Bromwasserstoff durch das Kali in Bromkalium und Wasser verwandelt, für die letztere aber nur 1 Aequivalent Brom weggenommen worden, wiewohl diese einfache Wegnahme von Brom auch schon bei der ersten Säure stattgefunden haben kann, in welchem Falle die Bibromstearolsäure =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{Br}^2\text{O}^3$ , die Monobromstearolsäure =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{61}\text{BrO}^3$  seyn würde, und diese letzte Annahme erscheint wahrscheinlicher. Alle 3 Säuren können aus den Flüssigkeiten durch Salzsäure abgeschieden erhalten werden.

Dann hat Overbeck das Verhalten der Stearolsäure mit rother rauchender Salpetersäure studirt und gefunden, dass wenn man diese tropfenweise zu der Fettsäure setzt, jedesmal eine heftige Reaction mit Selbsterhitzung und Entwicklung rother Dämpfe erfolgt, dass nach vollendeter Reaction eine grünliche Flüssigkeit erhalten wird, aus welcher sich eine körnige Masse absetzt, und dass dabei überhaupt 3 neue Körper aus der Stearolsäure gebildet worden sind:

a) *Stearoxylsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}^3$  zu 15 bis 20 Procent von der Stearolsäure. Um diese Säure zu erhalten, wird die entstandene halb feste Masse mit warmem Wasser gewaschen, welches daraus die folgende zweite Säure auszieht, und darauf in heissem Alkohol gelöst, woraus dann beim Erkalten die Stearoxylsäure anschießt. Dieselbe bildet etwas gelbgefärbte, glänzende, bei Vergrößerung als rhombische Tafeln erscheinende Blätter. Schmilzt bei  $+ 86^\circ$ , verändert sich bei  $+ 200^\circ$  nur erst wenig, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Die Salze dieser Säure von *Baryt* =  $\text{Ba} + 2(\text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}^3) + 2\text{H}$  und *Silberoxyd* =  $\text{Ag} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}^3$  sind von Overbeck dargestellt und beschrieben worden.

b) *Azelsäure* =  $\text{H}^2 + \text{C}^{18}\text{H}^{28}\text{O}^6$  ist dieselbe Säure, welche Arppe und Grote (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXIV, 86 und CXXX, 207) bei der Oxydation des Ricinusöls erhalten und beschrieben haben. Dieselbe ist durch die Salpetersäure nur erst in geringer Menge gebildet in dem Wasser enthalten, womit man das ganze Oxydationsproduct gewaschen hatte. Aber aus der Mutterlauge, aus welcher sich die Stearoxylsäure abgesetzt hat, scheidet sich langsam nachher als Hauptproduct der Oxydation der Stearolsäure mit Salpetersäure ein dunkelgelbes Oel ab, welches durch Destillation mit Wasser farblos erhalten werden kann, und welches Overbeck als den

c) *Aldehyd der Azelsäure* betrachtet, weil er es nach der Formel  $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^6$  zusammengesetzt fand und es sich leicht in Azelsäure verwandeln lässt. Dieser Aldehyd ist dünnflüssig, riecht eigenthümlich ätherisch, schwimmt auf Wasser, löst sich nicht darin, aber leicht in Alkohol und Aether, verbindet sich nicht mit

Alkalien und wird durch rauchende Salpetersäure nicht weiter verändert. Dagegen löst es Brom leicht auf und verwandelt sich damit langsam in Bromwasserstoff und in die

*Azelsäure*, welche theils in Nadeln und theils in Tafeln krystallisirt, sich wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether auflöst. Sie schmilzt bei  $+ 105^{\circ}$ , erstarrt dann beim Erkalten blättrig-krystallinisch, schmeckt und reagirt sauer.

Durch Behandeln der Bibrom- und Monobromelainsäure mit Silberoxyd und Wasser bekam Overbeck eine harte Masse und fand er darin 2 andere Säuren gebildet, nämlich

a) *Oxyelainsäure* =  $\dot{H} + C^{36}H^{66}O^5$ , welche erhalten wird, wenn man jene harte Masse mit Wasser auskocht und die erhaltene Lösung mit Salzsäure zersetzt, wobei sie sich abscheidet. Löst man nun in Aether und lässt man die filtrirte Lösung verdunsten, so bleibt sie als ein goldgelbes, dickflüssiges Oel zurück, welches langsam weisse Körner absetzt. Sie ist dieselbe Säure, welche schon von Burg (Jahresber. für 1864 S. 205) dargestellt worden ist. Und

b) *Isodioxystearinsäure* =  $\dot{H} + C^{36}H^{70}O^7$ , welche also so zusammengesetzt ist, dass man sie als eine Verbindung von Stearinsäure mit 4 Atomen Sauerstoff ansehen kann, woraus sich ihr Name erklärt. Bei der Oxydation ist sie nur erst in geringer Menge gebildet, aber man kann sie aus der Oxyelainsäure leicht in grösserer Menge erzielen, wenn man dieselbe in Kalilauge auflöst, die Lösung verdünnt und anhaltend kocht. Die Oxyelainsäure incorporirt sich dann 2 Atome Wasser und tritt damit als diese Isodioxystearinsäure auf, welche hierauf durch Salzsäure ausgeschieden wird. Nach dem Auflösen in heissem Alkohol erhält man sie beim Erkalten in weissen glänzenden Krystallblättern angeschossen. Sie schmilzt bei  $+ 126^{\circ}$ , erstarrt darauf zu einer alabasterartigen nicht krystallinischen Masse und zersetzt sich erst bei  $+ 260^{\circ}$ . In Aether und heissem Alkohol löst sie sich leicht auf. Overbeck hat auch mehrere Salze dieser Säure dargestellt und beschrieben. — Endlich so hat derselbe aus der bekanntlich mit der Elainsäure isomerischen

*Elaidinsäure* nach der schon von Burg (Jahresber. für 1864 S. 205) angegebenen Methode auch die

*Bibromelaidinsäure* =  $\dot{H} + C^{36}H^{66}Br^2O^3$  dargestellt und dabei alle Angaben von Demselben darüber bestätigt gefunden, aber er hat sie auch in Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt und gefunden, dass sie sich dadurch nicht so, wie die Bibromelainsäure, in der Kälte verändert, sondern dass sie sich damit erst nach längerem Erhitzen bei  $+ 180^{\circ}$  in Bromkalium, Wasser und Stearolsäure umsetzt, mithin zu denselben Producten, wie die Tribromelainsäure, aber viel schwieriger.

Bei der Bereitung der hierzu verwandten festen Elaidinsäure hat Overbeck die Erfahrung gemacht, dass man aus der reinen

Elainsäure durch salpetrige Säure viel leichter und in ungleich grösserer Menge die Elaidinsäure bekommt als aus der rohen. Dagegen hat es ihm auf keine Weise gelingen wollen, sowohl aus der rohen als aus der reinen Elainsäure weder durch schweflige Säure noch durch saure schweflige Alkalien die Elaidinsäure hervorzubringen. (Gewöhnlich stellt man bekanntlich die Elaidinsäure mit salpetriger Säure her, und will es demnach fast scheinen, wie wenn die schon vor vielen Jahren gemachte Angabe, dass schweflige Säure dieselbe Wirkung ausübe, einen Irrthum involvire, der sich nun ungeprüft in der Literatur forterbte).

*Crotonsäure.* An die in den Jahresberichten für 1863 S. 48 und für 1864 S. 206) mitgetheilten Verhandlungen über die Crotonsäure reihen sich Resultate neuer Versuche, welche Bulk (Annal. der Chemie und Pharmacie CXXXVX, 62) zur Erledigung der noch offen gebliebenen Fragen angestellt hat: ist die von dem, bei der Bildung des flüchtigen Senföls aus myronsaurem Kali auftretenden Cyanallyl nach Will & Körner darstellbare krystallisirte Crotonsäure, wie Claus gefunden haben wollte, völlig identisch mit der, welche nach Liecke aus dem künstlich hervorgebrachten Cyanallyl (woraus Will und Körner dieselbe Säure nicht herstellen konnten) bei gleicher Behandlung erhalten werden soll, ist also auch diese dieselbe isomerische Modification von der natürlichen *flüssigen* Crotonsäure im Crotonöl? Kann ferner die Crotonsäure durch Incorporirung von Wasserstoff in Buttersäure verwandelt werden, und ist die eventuell daraus hervorgehende Buttersäure mit der in der Butter enthaltenen und bekanntlich durch Gährung von Zucker entstehenden Buttersäure (Jahresb. für 1844 S. 136) identisch? Wie verhält sich Brom gegen die Crotonsäure?

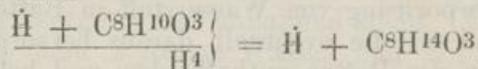
Wegen der *ersten* Frage hat nun Bulk die Angaben von Claus richtig befunden und also bestätigt, dass sowohl mit dem Cyanallyl aus dem myronsauren Kali als auch mit dem aus Allyljodür durch Kalihydrat nur einerlei Crotonsäure und zwar die feste Modification derselben entsteht, und zeigt sie folgende Eigenschaften:

Sie schießt aus einer concentrirten Lösung in heissem Wasser beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen an, welche beim Verdunsten aus einer Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure viel schöner und grösser erhalten werden. Sie riecht der Buttersäure ähnlich und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich stark, schmilzt aber erst bei  $72^{\circ}$ , siedet und destillirt erst bei  $+183^{\circ},8$  und färbt sich dabei nur wenig. 1 Theil Crotonsäure bedarf 12,07 Theile Wasser von  $+15^{\circ}$  zur Lösung. Sie bildet mit Basen denen der Buttersäure ähnliche Salze, löst sich in kohlenensaurem Natron, die völlig neutrale Lösung scheidet beim Kochen kein basisches Salz ab und gibt beim Verdunsten eine perlmutterglänzende Krystallmasse, die sich in 72,6 Theilen 95procentigem Alkohol löst. Das *Kaliumsalz* verhält sich ähnlich, ist aber an der Luft zerfliesslich. Das *Barytsalz* ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet nach dem Verdunsten eine strahlige Krystallmasse.

Die Crotonsäure löst kohlen-saures Zinkoxyd auf, die Lösung wird nicht durch Alkohol getrübt, setzt aber beim Kochen ein weisses Pulver ab, welches ein basisches *Zinkoxydsalz* zu sein scheint, und dann lässt die Lösung beim Verdunsten perlmutterglänzende Krystallschuppen zurück, die sich in Wasser nur theilweise, aber mit einem Zusatz von Crotonsäure ganz lösen. In der Lösung von crotonsäurem Natron bringt Bleizucker einen weissen Niederschlag hervor, der in Wasser etwas schwer löslich ist und dessen Lösung beim langsamen Verdunsten wasserklare Krystallnadeln von crotonsäurem Bleioxyd absetzt, die beim Trocknen trübe und weiss werden. Ferner gibt die Lösung des crotonsäuren Natrons mit Kupfervitriol einen blaugrünen, mit Eisenchlorid einen orangefarbenen und mit salpetersäurem Silberoxyd einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher letztere sich am Lichte leicht schwärzt, sich auch in heissem Wasser löst und daraus beim Erkalten in dendritischen Krystallen wieder absetzt.

Bulk fand diese Crotonsäure, gleichwie seine Vorgänger nach der Formel  $\dot{H} + C^8H^{10}O^3$  zusammengesetzt. Das Silbersalz =  $\dot{Ag} + C^8H^{10}O^3$ .

In Bezug auf die *zweite* Frage fand Bulk, dass diese Crotonsäure metallisches Zink mit Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst und dabei crotonsäures Zinkoxyd hervorbringt, dass aber, wenn man dabei von Zeit zu Zeit etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt, die Crotonsäure nach



mit dem bei der Erzeugung von Zinkoxyd auf Kosten von Wasser resultirenden Wasserstoff vollständig in Buttersäure übergeht und nun buttersäures und schwefelsäures Zinkoxyd, bei mehr Schwefelsäure aber nur das letztere neben freier Buttersäure entsteht. Dieselbe Verwandlung findet auch statt, wenn die Lösung der Crotonsäure in Wasser mit Natriumamalgam behandelt, und die überhaupt so durch  $H^4$  aus Crotonsäure entstehende Buttersäure ist völlig identisch mit der aus der Butter oder der durch Gährung von Zucker erzeugten Buttersäure. Die Bildung der Buttersäure aus Brom-Crotonsäure durch Natriumamalgam war schon von Kekulé nachgewiesen worden. (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. II, 99—100).

In Rücksicht auf die dritte Frage hat Bulk gefunden, dass wenn man eine Lösung von Crotonsäure in Wasser mit Brom versetzt, das Brom immer sogleich verschwindet und die Flüssigkeit wieder farblos wird, bis eine gewisse grössere Menge hinzukommt, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe beibehält, und dass bis zu diesem Punkte 2 neue bromhaltige Säuren darin entstanden sind, von denen ich jedoch hier nur die folgenden Verhältnisse angeben kann. Dieselben sind nämlich:

*Monobrom-Crotonsäure* =  $C^8H^8BrO^3 + \dot{H}$ , welche flüssig ist und nicht krystallisirt, und

*Bibrom-Crotonsäure* =  $C^8H^6Br^2O^3 + H$ , welche in wasserhellen Krystallen angeschossen erhalten werden kann, und welche sich nur allein erzeugt, wenn man Bromdampf auf die krystallisirte Crotonsäure einwirken lässt. Diese Säure ist auch von Körner (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVII, 233) in der letzteren Art dargestellt und dann auch durch eine gewisse Behandlung mit Alkalien zu der Monobrom-Crotonsäure reducirt worden.

Zu allen diesen Versuchen diente die aus Cyanallyl künstlich hervorgebrachte krystallisirbare Crotonsäure, und ob daher auch die natürliche flüssige Crotonsäure im Crotonöl dieselben Verwandlungs-Reactionen gibt, ist noch nicht vergleichend geprüft worden.

*Olea unguinosa.* In Betreff der *fetten Oele* sind für die folgenden einige Beobachtungen mitgetheilt worden:

*Oleum Amygdalarum.* Nach Nicklès (Bullet. de la Soc. de Mulhous. XXXIII, 88) wird das *Mandelöl* seit einiger Zeit mit dem Oel aus Aprikosenkernen verfälscht, welches billiger als Mandelöl erzielt werden kann. Im Geruch und Geschmack findet kein auffallender Unterschied statt, aber mit trockenem Kalkhydrat soll es sich dadurch unterscheiden und erkennen lassen, dass es beim Schütteln damit eine allmählig salbenartig dick werdende Emulsion hervorbringt, während das Mandelöl damit keine solche Emulsion bildet, sondern sich nach dem Durchschütteln in der Ruhe unverändert wieder abscheidet, so dass man dadurch selbst eine Scheidung beider Oele bewirken kann.

Dieselbe Eigenschaft wie Mandelöl zeigen auch Olivenöl und Rüböl gegen Kalkhydrat, aber alle übrigen fetten Oele bilden damit eine Emulsion. Mit Kalkwasser verwandeln sich jedoch sämmtliche fetten Oele in eine Emulsion.

*Oleum Ricini.* Die über die Production des *Ricinusöls* in Italien nach dem vorigen Jahresberichte, S. 174, durch Attfield in Aussicht gestellten Nachrichten von Groves sind nun erfolgt und im „Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 250) mitgetheilt worden, und veranlassen sie mich, ausser was Phillips darüber schon angegeben hat, daraus noch die folgenden Verhältnisse hervorzuheben.

In Italien kommen nur zwei Spielarten von *Ricinus communis* L. verwildert vor, nämlich

*Ricinus africanus* Willd. und

*Ricinus lividus* Willd.

Die Zeit, in welcher diese beiden Staudengewächse nach Italien zur Acclimatisirung gebracht worden sind, konnte Groves nicht ermitteln, allein der Anbau derselben zur Erzielung von Ricinusöl für den Handel und Export hat erst vor etwa 12 Jahren begonnen und sich dann ziemlich allgemein, selbst im Kirchenstaate ausgebreitet, wird aber vorzugsweise in der Provinz Verona so betrieben, dass wir aus ihr sowohl mit Samen als auch Oel versorgt werden. In den südlichen Theilen von Verona cultivirt man die *schwarz-*

*samige* oder ägyptische und die *rothsamige* oder amerikanische Spielart der Staude. Die Samen der ersteren, welche einen fruchtbaren Boden verlangen, liefern allerdings mehr, aber nicht so farbloses Oel, wie die der letzteren, welche mit einem trocknen Boden an sonnigen Orten vorlieb nehmen.

Die Pflanzung der sorgfältig ausgewählten Samen geschieht im Monat Mai, indem man sie zu je 3 etwa  $3\frac{1}{2}$  Fuss von einander entfernt zu Reihen in den gut bearbeiteten Boden einpflanzt. Nach 15 bis 20 Tagen, wo dann die Pflanzen bereits aus der Erde gekommen sind, werden aus jeder Pflanzstelle die schwächsten Schösslinge entfernt. Nach weiteren 14 Tagen, wo die Pflanzen zu etwa 8 Zoll herangewachsen sind, wird die Erde zwischen den Reihen durch einen von Ochsen gezogenen Pflug zu beiden Seiten an den Pflanzen so hoch aufgebracht und von nachgehenden Frauenzimmern daran geebnet, dass nur die Blätter davon unbedeckt bleiben, welche Behandlung die *Incalzation* genannt wird, worauf man die Pflanzen sich ihrer weiteren Entwicklung überlässt.

Die Früchte der 10 bis 15 Fuss hoch werdenden Stauden reifen Anfangs September und werden sie dann von allen denselben nach und nach in dem Maasse, wie sie daran reif erscheinen, eingesammelt und auf Böden ausgebreitet trocknen gelassen. Aus diesen nun trocknen Früchten (*Ricino investito*) werden die Samen darin von ihren Kapseln auf die Weise befreit, dass man sie auf einem Dielenboden dünn ausbreitet und ein Mann mit ausgezogenen Schuhen ein eignes Instrument über die Oberfläche der Früchte so fest andrückend hin und her schiebt, dass gerade die Kapseln zersprengt werden (dieses Instrument besteht aus einer dicken, mit einer Handhabe versehenen, 20 Zoll breiten und langen Holzplatte, an die auf der Unterseite eine 2 Zoll dicke Schicht von Kork befestigt worden ist), damit die Samen weder durch die benagelten Schuhsoolen noch durch das Instrument beschädigt werden.

Die entfruchteten Stauden werden eingeerntet, getrocknet, in Bündel gebunden und als ein Brennmaterial angewandt, wozu auch, namentlich in Stubenöfen, die entsamten Hülsen dienen (welche, wie alle übrigen Theile der Stauden, eine gewisse Menge Fett enthalten, was sie zu einem vortrefflichen Brennstoff befähigt) oder dem Stalldünger einverleibt.

Auf diese erwähnte Weise werden in der Provinz Verona alljährlich über 10 Millionen Pfund Ricinussamen gewonnen, welche Quantität aber doch noch nicht dem Bedarf der Oelfabriken entspricht, daher diese auch noch anderswoher Ricinussamen dazu beziehen.

Die Gewinnung des Oels aus den Samen wird mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Zunächst werden dieselben dadurch enthülset, dass man sie zwischen 2 rotirenden hölzernen Walzen durchgehen lässt, wodurch die bekanntlich dünnen und spröden Schalen derselben in Stücke zersprengt und diese durch ein daran zugleich angebrachtes Windrad von den schweren Samenkernen sogleich entführt werden. Darauf lässt man diese letzteren von kleinen

Mädchen von verdorbenen oder ranzigen oder noch mit Schalstückchen versehenen so genau auslesen, dass man nur ganz gesunde und reine Kerne für das Auspressen des Oels bekommt, zu welchem Endzweck man sie zerstampft und in Räumen von etwa 22° in länglichen starken Pressbeuteln von Hanf zwischen eisernen und auf + 32 bis 33° erhitzten Platten der Wirkung einer hydraulischen Presse aussetzt. Das Oel, was auf diese Weise erzielt wird, betrifft die *erste Qualität* des Ricinusöls, und eine *zweite Qualität* wird daraus erhalten, indem man die Presskuchen der ersteren wieder zerstampft und zwischen auf + 38 bis 40° erhitzten eisernen Platten noch einmal ausspresst.

Auf diese Weise liefern die enthülseten Kerne von beiden Oelarten zusammen im Durchschnitt 40 Procent Ricinusöl.

Das Oel erster Qualität lässt man dann mehrere Tage lang an einem temperirten Orte (im Sommer auf dem Boden unter dem Dache) sedimentiren, um es dann von ausgeschiedenem Schleim etc. durch grosse Filtrirsäcke zu befreien.

Das auf diese Weise gewonnene und geklärte Oel kann weder im Geschmack noch im Ansehen übertroffen werden; es setzt bei gewöhnlichen Temperaturen kein körniges Fett ab, und wo darüber Klagen geführt worden sind, hat ein durch Auspressen in höherer Temperatur bereitetes Oel vorgelegen (die zweite Qualität?)

Die grossen Dosen bis zu 2 Unzen, welche man in Italien von diesem Oel zum Purgiren anwenden muss, scheinen wohl auszuweisen, dass Geschmacklosigkeit und Schönheit des veroneser Ricinusöls auf Kosten seiner purgirenden Kräfte erreicht worden seyn können, und da Groves erfahren hat, dass Chinesen das Ricinusöl selbst zum Salat gebrauchen sollen, so ist er der Ansicht, dass die schwache Wirkung des Ricinusöls eine zweifache Ursache haben dürfte, darin bestehend, dass der wirksame Bestandtheil durch verschiedene terrestische und cosmische Einflüsse auf die die Pflanzen zu ungleichen Mengen in dem Samen erzeugt werden und dass er auch durch eine sorgfältige Bereitung des Oels nur theilweise aus demselben in dasselbe gelangen könne, und aus beiden Ursachen sucht Groves die sehr milde Wirkung des italienischen Ricinusöls zu erklären.

Die Presskuchen von dem Ricinusöl hat man zerrieben auch als Mandelkleie anzuwenden gesucht, aber mit wenig Glück, weil diese Kleie einen Reiz auf der Haut hervorbringt, so dass Groves die Frage aufstellt, ob man die Ricinuskleie nicht zu milde reizenden Cataplasmen nützlich verwenden könne?

Wenn diese Angaben mit denen von Phillips im vorigen Jahresberichte nicht übereinstimmen, so hat dies offenbar darin seinen Grund, dass Phillips über die Verhältnisse in Neapel, dagegen Groves über die in Verona berichtet.

*Oleum Sesami.* Wie schon S. 66 in der Pharmacognosie angeführt worden ist, so kann man jetzt das *Sesamöl* als ein officinelles fettes Oel ansehen, weil es in die Pharmacopoea helvetica

aufgenommen worden ist, aber auch, weil man es, wie Shinn (Jahresber. für 1863 S. 158) berichtet, in Nordamerika (und vielleicht noch anders wo) anstatt Olivenöl allgemein zu pharmaceutischen Präparaten verwendet. Besondere Beachtung verdient es aber auch wegen seiner Verwendung zu Verfälschungen und Substitutionen anderer theurerer fetten Oele, worüber ich in den letzteren Jahresberichten schon mehrere Male einige Mittheilungen zu machen Gelegenheit hatte. Und endlich dürfte es selbst für seinen schon allgemein bekannten öconomischen Gebrauch mit anderen billigeren Oelen verfälscht und substituirt werden. Kurz eine genaue Kenntniss desselben ist ein Bedürfniss der Zeit.

Flückiger gibt über dieses Oel das Folgende an: es gehört zu den nicht trocknenden Oelen, hat eine schön hellgelbe Farbe, 0,9191 spec. Gewicht bei  $+ 23^{\circ}$ , erstarrt erst bei  $- 5^{\circ}$ , und schmeckt nicht kratzend, sondern milde, aber nicht so fein, wie Mandelöl und Olivenöl. Dann bestätigt F. die schon 1852 von Behrens (Mittheilungen des Schweizer Apothekervereins 1852, S. 117) für Sesamöl angegebene höchst charakteristische Reaction mit einer erkalteten Mischung von gewöhnlicher Salpetersäure und Schwefelsäure zu gleichen Theilen. Schüttelt man nämlich gleiche Volumina von dieser Mischung und von Sesamöl durch einander, so nimmt das letztere eine vorübergehende schöne grüne Färbung an (die aber mit blosser Schwefelsäure nicht auftritt), während Arachisöl dadurch eine rothe bis braunrothe Färbung bekommt, was auch der Fall ist mit Mandelöl und den meisten anderen Oelen (vergl. auch Jahresb. für 1865 S. 170). Olivenöl färbt sich dadurch anfangs nur sehr wenig. Die Gegenwart von  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{4}$  Sesamöl in anderen Oelen ruft schon die grüne Färbung hervor.

Für die pharmaceutische Anwendung empfiehlt sich dieses Oel allerdings durch seine Haltbarkeit, durch seinen niederen Gefrierpunkt und durch seine Wohlfeilheit, aber ob der von der Pharmacopoea helvetica getroffene Wechsel des Olivenöls gegen Sesamöl ein glücklicher Gedanke war, muss noch dahin gestellt bleiben, indem die bis jetzt dagegen erhobenen Tadel nicht hinreichend begründet erscheinen. So soll z. B. das Sesamöl (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1866, S. 301) nach Wyss schlechtere gekochte Oele und Pflaster geben, nach Lindt kein so gutes Bleipflaster liefern und nach Ladé weniger gut gebundene Cerate hervorbringen, als Olivenöl. Der Letztere hält dafür, dass das Sesamöl jedenfalls dem feinsten Olivenöl nachzusetzen, aber den geringeren Sorten von Olivenöl vorzuziehen sey.

Das Sesamöl ist noch nicht genau chemisch untersucht worden, aber Fl. glaubt, dass die fetten Säuren desselben wohl kein besonderes Interesse gewähren dürften. Inzwischen ist Ref. der Ansicht, dass eine genauere Bestimmung des relativen Verhältnisses derselben darin am besten den Unterschied von Olivenöl herausstellen und damit die Verwendbarkeit am sichersten beurtheilen lassen würde.

*Oleum jecoris Aselli.* Die Gewinnung des *Gadusleberthrans* geschieht, wie Soubeiran (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 161) bei seinem Aufenthalt in Bergen (Norwegen) genauer zu beobachten Gelegenheit gehabt hat, gegenwärtig anders wie früher, also nicht allgemein mehr so, dass man die Lebern über einander schiebt und sich das von ihnen eingeschlossene Fett selbst ausdrücken lässt, um den sich dann oben auf ansammelnden Thran zu mehreren Arten nach einander abzuschöpfen (Jahresb. für 1843 S. 7), bis beim Eintritt der Fäulniss noch der braune Thran durch Braten daraus erhalten wird; auch nicht mehr oder nur noch in einigen kleineren Anstalten, wie nachher einzuführen gesucht wurde, in der Art, dass man ausgewählte gesunde Lebern (Jahresber. für 1845 S. 396) zerschneidet, hierauf durch einströmende Wasserdämpfe auf  $+ 49$  bis  $55^{\circ}$  erwärmt, den dann daraus hervortretenden milchig trüben Thran aufsammelt und sich klären lässt, wobei er auch viel starres Fett absetzt, denn wiewohl der nach dem letzteren Verfahren bereitete Thran nicht allein um vieles heller gefärbt, sondern auch angenehmer im Geruch und Geschmack war und deshalb auch als viel besser gepriesen wurde, wie nach der ursprünglichen Methode (bei welcher sich verschiedene, durch den Verkehr mit der Luft und durch Fäulniss aus den Bestandtheilen sowohl des Thrans als auch der Lebermasse erzeugte Zersetzungsproducte dem Leberthran mehr oder weniger beimischen mussten) erzielte, so verlor er doch bald wieder den ihm anfangs eingeräumten Vorzug, nachdem sich die wohl nicht unbegründete Ansicht verbreitet hatte, dass das heisse Wasser, welches man zur Ausscheidung des Thrans in die Lebermassen einströmen lasse, Jodüre, Bromüre etc. aus dem Thran ausziehe, und derselbe dadurch wesentlich verschlechtert werde.

Dagegen hat die gegenwärtig in Bergen, auf Tromsø etc. schon fast allgemein eingeführte Gewinnungsweise des Leberthrans zum Zweck, einerseits die Luft von den Lebern und dem Thran möglichst abzuschliessen und das Aussondern des Thrans aus den Lebern durch Wärme zu befördern, ohne dass Wasser gewisse Bestandtheile aus dem Thran ausziehen, und ohne dass die Wärme nachtheilig darauf wirken kann, und der so gewonnene Leberthran ist offenbar der, welcher in der jüngsten Zeit unter dem Namen

*Dampfleberthran* in den Handel gekommen ist. Soubeiran nennt diesen Thran *blonden Leberthran* und beschreibt den dazu gebrauchten Apparat, versinnlicht durch einen Holzschnitt, und die Operationsweise mit demselben.

Der Apparat ist ein Dampfkessel von Eisenblech mit doppelten Böden, zwischen welche der heisse Wasserdampf zur nöthigen Erwärmung der Lebern einströmen gelassen wird. Die Lebern, welche frisch sein müssen, werden auf dem oberen Boden des Dampfkessels über einander geschichtet und der Thran immer in dem Maasse, wie er sich bei dem Erhitzen daraus absondert, davon abgeschöpft.

Der so abgeschöpfte Thran ist milchig trübe; man lässt ihn sich klären und bringt ihn zum Aufbewahren in Gefässe von Weissblech, weil er sich in hölzernen Gefässen leicht färben soll.

Wenn die erwärmten Lebern keinen milchig trüben Thran mehr absondern, so erhitzt man sie in einem anderen Kessel von Gusseisen unter Umrühren etwas stärker, wobei sie einen *blonden Thran* abgeben, den man zum Brennen auf Lampen gebraucht, und durch ein noch stärkeres Erhitzen wird schliesslich daraus ein nur zu gewissen technischen Zwecken anwendbarer Thran erzielt, worauf die erschöpfte Lebermasse als ein Düngstoff, besonders auf Wiesen, benutzt wird.

In einem Nachtrage zu diesen Nachweisungen (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. IV, 324) theilt Soubeiran auch specielle Nachrichten über die Gewinnungsweise des Leberthrans in Dänemark mit, zufolge welcher der Thran von den dortigen Fischern aus den Lebern der gefangenen Gadusarten zwar in ähnlicher Art unter Zuhülfenahme von Wärme, aber viel sorgfältiger und in reinlicherer Art erzielt wird.

Die aus den gefangenen Fischen gewonnenen Lebern werden nämlich zunächst in 3 Gruppen sortirt: a) in völlig gesunde, runde und vorzugsweise ölfreiche; b) in graulich gefärbte, längliche oder eckige, weniger ölfreiche von nicht gut entwickelten Fischen und c) in ölfarme und mit Geschwüren oder rothen und grünen Flecken versehene von kranken Fischen.

Das Oel aus den Lebern der *ersten* Gruppe ist sehr hell gefärbt und betrifft die erste Qualität des Thrans; das aus denen der *zweiten* Gruppe ist dunkler gefärbt, und das aus denen der *dritten* Gruppe ist braungrün und widrig riechend.

Das Oel aus den Lebern der dritten Gruppe wird wenig geachtet und nur zu gewissen technischen Zwecken verwandt; das Oel aus den Lebern der zweiten Gruppe dient zum Einschmieren von Leder etc., und das Oel aus den Lebern der ersten Gruppe ist ausschliesslich zur Anwendung als Arzneimittel bestimmt, wie schon angeführt in 2 Sorten.

Eine andere lobenswerthe Sorgfalt besteht darin, dass die Ansammlung der Lebern sowohl als auch die Zubereitung des Oels und dessen Aufbewahrung in Gefässen von Glas oder von Eisen geschieht, weil diese leicht gereinigt werden können, während hölzerne Tonnen einen Theil des Oels einsaugen, was darin ranzig wird und dem darin zuzubereitenden oder aufbewahrten Oel einen ranzigen Geruch mittheilt.

Für die Erzielung des Oels aus den Lebern dienen 2 Cylinder von Glas oder Eisen, welche an dem einen Ende offen und an dem anderen Ende mit einem nach aussen gewölbten Boden geschlossen sind, so dass man sie mit gewöhnlichen hohen Glasglocken in umgekehrter Haltung vergleichen kann, und sind sie natürlich aus einem Stück geblasen oder (von Eisen) gegossen. Der eine derselben ist kaum halb so lang und weit wie der andere und hat zu einer besseren Reinigung im Mittelpunkte seiner Wölbung eine

mit einem Kork verschliessbare Tubulatur. Dieser kleinere Cylinder ist vom oberen offenen Ende an bis zu  $\frac{2}{3}$  seiner Länge an 2 entgegengesetzten Seiten, ähnlich wie bei einem Sedimentirtopfe, mit je 4 Tubulaturen über einander versehen, in welche die Hälse von Retorten ähnlich gestalteten Behältern so eingesteckt und befestigt sind, dass das aus den Lebern aussickernde Oel in dieselben einfließen und sich darin ansammeln kann. So vorgerichtet wird dieser kleinere Cylinder nun in den grösseren eingehangen und befestigt, dass er diesen weder unten noch an den Seiten berührt, und dass auch zwischen seinem oberen offenen Ende und dem oberen offenen Ende des grösseren Cylinders noch ein Raum bleibt, kurz so, dass er mitten in dem grösseren auf in diesem angebrachten Streben ringsum mit Luft umgeben frei schwebt. Dieser kleinere Cylinder wird mit den Lebern bis oben an den Rand gefüllt und mit seinen Deckeln geschlossen, und darauf wird nun auch der grössere Cylinder darüber mit seinem Deckel verschlossen.

Für die nun nöthige Erhitzung des mit Lebern gefüllten inneren Cylinders ist der grössere Cylinder unten in seiner Wölbung in zweckmässigen Entfernungen mit 2 oder 3 Tubulaturen versehen und in jeder derselben die Mündung des Halses eines blasenartigen Behälters mit Wasser befestigt, so dass, wenn diese Behälter erhitzt werden, was mit Spirituslampen geschieht, der Wasserdampf in den leeren Raum zwischen beiden Cylindern strömt und den inneren Cylinder mit seinen Lebern erwärmt. Die zweckmässigste Temperatur zur Aussickerung des Oels aus den Lebern ist  $+ 40^{\circ}$ , welche mit den Spirituslampen auch leicht zu regeln ist und zu deren Beobachtung zwischen beiden Cylindern im Innern ein Thermometer angebracht worden ist.

Das Oel, welches die Lebern dann bei  $+ 40^{\circ}$  in den ersten 2 Stunden entlassen, und welches sich in den, Retorten ähnlichen Behältern ansammelt, ist die beste Sorte oder die erste Qualität von Leberthran; das Oel, was darauf innerhalb 12 Stunden nachkommt, betrifft die zweite, etwas dunkler gefärbte Qualität und wird auch diese häufig als Heilmittel gebraucht, aber das Oel, was nun noch daraus erzielt werden kann, wird dem Oel aus der zweiten Gruppe der Lebern zugefügt und mit diesem zum Einschmieren von Leder etc. benutzt.

Die an Fett endlich so erschöpften Lebermassen dienen zur Fabrikation eines Düngers mit kaustischem Kalk etc.

*Oleum jecoris Aselli ferratum.* Bei seinen mehrjährigen Beobachtungen über dieses Präparat hat auch Waeber (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 104) ungefähr dieselben Erfahrungen gemacht, wie Ricker und Hager (Jahresb. für 1864 S. 213), dass nämlich der Leberthran das Eisen nur in Folge seines Gehalts an freien Säuren aufnimmt, eben daher in sehr veränderlicher Menge und mit sehr verschiedenen Färbungen, je nachdem durch die Bereitungs- und Aufbewahrungsweisen das anfangs aufgenommene Eisenoxydul sich in Eisenoxyd verwandelt, und dass das Eisen-

oxydul darin nur beim völligen Abschluss der Luft zu erhalten ist, aber sonst in Oxyd übergeht. Ebenso war auch Waeber schon früher, gleichwie Ricker und Hager, auf den Gedanken gekommen, ein fettsaures Eisenoxydul zu bereiten und dieses in dem Thran aufzulösen, aber an Versuchen darüber verhindert worden, bis ihm Hager's Angaben bekannt geworden waren. In Folge derselben bereitete er nun stearinsaures Eisenoxydul, fand dasselbe aber in der Kälte fast ganz unlöslich in dem Thrane, wiewohl es sich beim Erhitzen darin löste, jedoch beim Erkalten wieder ausschied und den Thran trübe und missfarbig machte. Dagegen erhielt er ein sehr günstiges Resultat, als er, gleichwie Ricker, dessen Angaben ihm nicht bekannt zu seyn scheinen, elainsaures Eisenoxydul auf die Weise dazu herstellte, dass er käufliches Olein (Jahresber. für 1864 S. 205) mit Kalilauge verseifte, die Seife durch Kochsalz und etwas kohlenaures Natron ausschied und nach dem Sammeln mit Aether behandelte, welcher das elainsaure Kali auflöste und die Seifen der anderen Fettsäuren zurückliess. Die Aetherlösung wurde abfiltrirt, der Aether abdestillirt, der Rückstand zur Verflüchtigung eines Rests vom Aether in heissem Wasser gelöst, und die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, wodurch elainsaures Eisenoxydul in Gestalt einer schmutzig weissen Masse niederfiel, welche nach dem Abfiltriren in der Luft sehr rasch eine dunkle und fast schwarzbraune Farbe annahm und zu einer pflasterartigen Masse zusammenbackte, die beim knetenden Auswaschen mit lauwarmem Wasser eine gleichmässige dunkelbraune Farbe bekam.

Diese Masse betrachtet nun Waeber als ein elainsaures Eisenoxydulhydrat, welches in allemal 9 Theilen nahezu 1 Theil Eisenoxydulhydrat enthalte. Sie löst sich bei Anwendung von Wärme nach allen Verhältnissen in Leberthran völlig klar und mit dunkelbrauner Farbe auf, so dass man im Stande ist, mit ihr einen eisenhaltigen Leberthran von beliebiger Stärke herzustellen, was er daher auch anrät, indem er sich selbst erbiethet, sie für Collegen mit zu bereiten.

Nach neuen Angaben von Ricker (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVI, 158) wird auf folgende Weise ein eisenhaltiger Leberthran ohne alle fremdartigen Beimischungen erhalten:

Man verseift 100 Grammen des besten Leberthrans auf einem Wasserbade mit 70 Grammen Natronlauge von 1,33 spec. Gew., löst die Seife in 350 Grammen Wasser, setzt 100 Grammen einer Lösung von 1 Theil Kochsalz in 3 Theilen Wasser hinzu und kocht bis zur völligen Abscheidung der Seife, die man auf einem Tuche von Leinwand sammelt, mit Wasser auswäscht und ausspresst. So erhält man etwa 230 Grammen von der Leberthranseife, die man aufbewahren kann, um davon je nach Bedürfniss z. B. 30 Grammen in 500 Theilen Wasser zu lösen und der Flüssigkeit eine Lösung von 15 Grammen schwefelsauren Eisenoxyduls zuzusetzen, wodurch sich nun die entsprechende Eisenseife abscheidet, die man auf einem leinenen Tuche abtropfen lässt, gut auswäscht und zwischen den Händen stark presst, wodurch sie sich zu einer pflasterähnli-

chen, grau- bis grünlichweissen Masse zusammenballt, die an der Luft bald dunkler wird und ungefähr 30 Grammen beträgt. Löst man nun diese 30 Grammen Eisenseife durch allmähliges Zusetzen in 500 Grammen Leberthran auf einem Wasserbade, und filtrirt schliesslich die Lösung, so ist dieselbe ein dunkelbrauner eisenhaltiger Leberthran, von dem 30 Grammen oder 1 Unze gerade 1 Gran metallisches Eisen in Gestalt von Eisenoxydoxydul enthalten.

*Oleum jecoris Aselli cum Jodeto ferroso.* Für eine solche, vielleicht sehr beachtenswerthe Arzneiform (eine Lösung von Eisenjodür in Leberthran) gibt Sinimberghi in Rom (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 277) die folgende Vorschrift:

Man reibt 6,5 Theile reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und 5,15 Theile völlig neutrales Jodkalium mit einem Zusatz von 1 Theil Eisenfeile und unter starkem Befeuchten mit reinem Glycerin in einem Mörser bis zur völligen Umsetzung zu schwefelsaurem Kali und Eisenjodür zusammen, von denen sich das letztere in dem Glycerin auflöst und dadurch, so wie durch die Eisenfeile gegen eine Verwandlung in Eisenjodid geschützt wird. Daneben stellt man eine Mischung von 30 Theilen blanken Leberthran und 1 Theil Aether her und wägt ausserdem noch 970 Theile blanken Leberthran ab, und theilt beide wiederum in ungefähr 3 gleiche Theile, um mit beiden 3 Mal nach einander jene Salzmischung in der Weise zu behandeln, dass man diese zuerst mit einem Theil des ätherhaltigen Thrans und darauf mit einem Theil des reinen Thrans zusammenreibt, klären lässt, die klare Lösung abgiesst und den Rückstand in gleicher Art mit den folgenden Portionen behandelt. Die Lösung in dem Leberthran wird dann filtrirt und in angefüllten und gut schliessenden Gläsern aufbewahrt. Der Aether vermittelt die Uebertragung des Eisenjodürs auf den Thran aus dem Glycerin, ohne dass eine Erwärmung nöthig wäre. Während des Filtrirens geht der Aether davon wieder grösstentheils weg.

Das Präparat enthält ungefähr 4 Gran Eisenjodür in 1 Unze Oel. Dasselbe ist gelblich orange, klar, schmeckt fast wie unveränderter Leberthran, und hält sich sehr gut.

*Oleum jecoris Aselli balsamicum.* Ist ein Fabrikat von Chevrier in Paris, ein durch Zusätze angeblich dahin verbesserter Leberthran, dass er angenehmer schmecke und leichter assimilirbar sey, in Folge welcher Eigenschaften derselbe von vielen Pariser Aerzten dem gewöhnlichen Leberthran vorgezogen werden soll. Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 138) giebt dafür die folgende Vorschrift:

R. Picis liquidae e ligno	P. 1
Bals. Tolutani	P. 3
Syrup. Sacchari	
Spir. V. rectificatiss. ana	P. 4

Digere per aliquot horas, interdum agitando. Mixtioni adhuc calidae inter fortem agitationem admisce

## Olei jecoris Aselli P. 1000

Dein se pone loco frigido per hebdomadem, ut liquorem oleosum limpidum decanthare possis.

*Oleum jecoris Aselli saccharatum.* Erscheint als ein von Frankreich ausgehender Schwindel, indem Attfield (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 306) diesen angeblich *gezuckerten Leberthran* sehr genau untersucht und darin weiter nichts als reinen Milchzucker (!) erkannt hat. In einem brieflich an Attfield erhobenen Protest (Ebendas. 386) entdeckt sich der Fabrikant in der Person des Dr. Thiere mit der Erklärung, dass das Präparat sowohl Phosphor als auch Jod und Brom in Gestalt von unterphosphorigsaurem Natron, Jod- und Bromkalium enthalte, deren Gehalt aber Attfield (das. S. 407) ebenfalls auch nicht darin hat auffinden können.

*Olea siccativa.* Ueber die sogenannten *trocknenden Oele* sind von Mulder (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 452) sehr aufklärende Forschungen ausgeführt worden. Nachdem nämlich das dahin gehörige Leinöl von Sacc (Jahresb. für 1844 S. 150) als eine Verbindung von Lipyloxyd mit einer eigenthümlichen, flüssigen fetten Säure, der sogenannten

*Leinölsäure* =  $H + C_{32}H_{54}O_3$  (welche Zusammensetzung jedoch erst nachher Schüler — Jahresb. für 1857 S. 155 — richtig ermittelte) erkannt und dadurch nur eine auf das Leinöl beschränkte Erklärung über den Unterschied zwischen trocknenden (an der Luft fest werdenden) und schmierig bleibenden Oele gefunden worden war, konnte man allerdings wohl folgern, dass auch die übrigen trocknenden Oele (Mohnöl, Hanföl, Wallnussöl) dieselbe Säure enthalten würden, allein diese Folgerung war bisher auffallend genug nur eine durch keine Thatfachen weiter unterstützte Vermuthung geblieben. Nun aber hat Mulder die erwähnten trocknenden Oele einer Elementar-Analyse unterworfen und in allen derselben einen so nahe zu gleichen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und mithin auch Sauerstoff gefunden, dass er darin einerlei fette Säure, d. h. die Leinölsäure anzunehmen sich berechtigt glaubt. In diesen trocknenden Oelen, so weit er sie, wie im Folgenden vorkommen wird, specieller untersuchte, hat er aber auch ausser dem leinölsauren Lipyloxyd einen nicht unbedeutenden Gehalt an den Verbindungen des Lipyloxyds mit Elainsäure (Elain), Palmitinsäure (Palmitin), Myristinsäure (Myristin) und Laurostearinsäure (Laurostearin) gefunden und, abgesehen von fremden, namentlich färbenden Stoffen würde daher nur ein ungleicher Gehalt an diesen Fetten die trocknenden Oele von einander unterscheiden lassen, wie solches auch der Fall ist bei den schmierig bleibenden Oelen, welche elainsaures Lipyloxyd anstatt leinölsaures Lipyloxyd enthalten.

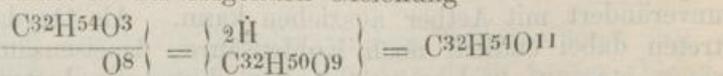
Nennen wir nun das so verbreitet vorkommende elainsaure Lipyloxyd schon immer allgemein und nicht nach einer einzigen Quelle sehr zweckmässig *Elain* und die Säure darin *Elainsäure*, so erscheint es nunmehr auch gerechtfertigt, das leinölsaure Lipyloxyd

kurz *Olein* und die Säure darin *Oleinsäure* zu nennen, weil beide nicht bloss mehr im Leinöl vorkommen, während die Namen *Oel* und *Oelsäure* dann als allgemeine Ausdrücke für flüssige Fette und flüssige Fettsäuren, ohne deren Natur damit anzudeuten, reservirt bleiben können.

Die *Oleinsäure* bekam Mulder aus Leinöl nach der von Schüler angegebenen Methode und er fand sie auch eben so beschaffen und zusammengesetzt, wie dieser. Von den Salzen derselben lösen sich nur die mit Alkalien in Wasser, die von Baryt und Kalk in siedendem Alkohol, und die von den Oxyden vom Calcium, Zink, Kupfer und Blei auch in Aether. Lässt man ferner die Lösung des Bleisalzes in Aether auf einer Glastafel verdunsten, so bleibt ein weisser Rückstand, in welchem sich die *Oleinsäure* bereits durch Oxydation in eine neue Säure verwandelt hat, welche Mulder

*Leinoxylsäure* (Oleoxylsäure) nennt und nach der Formel  $C_{32}H_{50}O_9$  zusammengesetzt fand, zu deren Bildung also 1 Atom *Oleinsäure* 8 Atome Sauerstoff aufgenommen hatte, von denen 2 mit  $2H$  in Gestalt von Wasser austraten, während die übrigen 6 eingetreten waren. Vertheilt man dann das Bleisalz =  $Pb + C_{32}H_{50}O_9$  in Alkohol und zersetzt es darin durch Schwefelwasserstoff, so gibt die abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten die reine *Leinoxylsäure* in Gestalt einer farblosen, terpenthinartigen, klebenden, in Alkohol und Aether löslichen Masse. Erhitzt man dieselbe, so geht sie in eine *blutrothe* Modification über, welche auch entsteht, wenn man der *Oleinsäure* an der Luft den Sauerstoff absorbiren lässt, in welchem Falle das rothe Product =  $H_3 + C_{32}H_{50}O_9$  ist. Die rothe *Leinoxylsäure* wird rein erhalten, wenn man das weisse Bleisalz mit heisser verdünnter Salzsäure zersetzt, dann Alkohol zufügt, das ausgeschiedene Chlorblei entfernt und den Alkohol wegduftet. Sie ist dann eine rothbraune, harzige und leicht schmelzbare Masse, die sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe auflöst und sauer reagirt. Setzt man diese rothe Modification in dünnen Schichten dem Einfluss der Sonne aus, so kehrt sie in die farblose Modification wieder zurück. Lässt man diese *Leinoxylsäure* dem Einfluss der Luft weiter ausgesetzt stehen, bis sie ganz fest und trocken geworden ist, so hat sie 2 Atome Wasser aufgenommen und sich damit in

*Leinoxyn* =  $C_{32}H_{54}O_{11}$  verwandelt, welches neutral und in Aether unlöslich ist, und welches beim Erhitzen bis zu  $+ 100^\circ$  diese 2 Atome Wasser wieder abgibt, unter Regeneration der ursprünglichen *Leinoxylsäure*. Die Veränderung, welche die *Oleinsäure* bei dem Festwerden oder dem sogenannten Trocknen an der Luft erfährt, findet in der folgenden Gleichung



ihre Erklärung, in Folge welcher sie also zunächst mit 8 Atomen Sauerstoff 2 Atome Wasser und 1 Atom *Leinoxylsäure* hervorbringt,

welche letztere sich dann die 2 Atome Wasser assimilirt und damit das trockne Leinoxyn erzeugt. Denselben Process erfährt sie auch in ihrer Verbindung mit Lipyloxyd, welche die Hauptmasse von

*Oleum Lini* ausmacht, weil dieses *Leinöl* bekanntlich an der Luft fest wird, allein um Vieles langsamer, theils wegen ihrer Verbindung mit dem Lipyloxyd darin und theils weil das durch Auspressen erhaltene *Leinöl* mehrere andere nicht trocknende Fette nach Mulder in einer unerwartet grossen Menge beigemischt enthält.

Als Mulder nämlich das *Leinöl* verseifte, bekam er daraus ausser der Oleinsäure etwa 5 Proc. Palmitinsäure, 5 Proc. Myristinsäure und 10 Procent Elainsäure, wonach das Oel über 10 Proc. fester Fette und über 10 Proc. Elain enthalten würde, die sämmtlich nicht trocknende Fette sind. Die Palmitinsäure und Myristinsäure werden erhalten, wenn man das aus der Seife durch Säure abgeschiedene Fettsäuren-Gemisch in Alkohol auflöst und die Lösung verdunsten lässt, wobei zuerst die Palmitinsäure und darauf die Myristinsäure daraus anschießt, und bereitet man dann aus der Oleinsäure, welche sich zuletzt ölförmig ausscheidet, ein Bleisalz, und lässt man dasselbe sich so oft wiederholt in Aether lösen und durch Verdunsten wieder ausscheiden, bis sich der Verdunstungs-Rückstand ganz wieder in Aether löst, so hat sich das oleinsäure Bleioxyd in ein in Aether unlösliches Oxydationsproduct (*Leinoxyn*) verwandelt (von dem jedes Mal nach dem Verdunsten beim Behandeln mit Aether eine Portion zurückbleibt), und man hat nur noch eine Lösung von elainsäurem Bleioxyd in Aether, worin aber auch die Elainsäure in eine Art von *oxydirter Elainsäure* (*Brenzölsäure?*) übergegangen ist, indem sie nach der Abscheidung mit salpetriger Säure nicht mehr völlig feste Elaidinsäure, sondern nur noch eine butterartige Masse liefert. Aus einem an der Luft ganz fest gewordenen *Leinöl* kann man mit Aether dieselbe veränderte Elainsäure und ausserdem Palmitinsäure und Myristinsäure ausziehen.

An der Luft absorbiert das rohe *Leinöl* allerdings auch Sauerstoff und wird fest, aber es entstehen dabei wegen des Gehalts an Lipyloxyd in dem Olein, Elain, Palmitin und Myristin und einer vorgängigen Verseifung derselben mit dem Wasser der Luft noch verschiedene andere nähere und secundäre Producte, zunächst also Glycerin und die freien Fettsäuren; aus dem Glycerin entstehen weiter Glycerinsäure, Acrylsäure etc.; von den Fettsäuren zunächst aus der Oleinsäure die Leinoxylsäure und aus dieser wiederum das *Leinoxyn*; dann aus der Elainsäure die *Brenzölsäure* (*Sebacylsäure*), während die Palmitinsäure und Myristinsäure sich am längsten dem sogenannten Ranzigwerden widersetzen, so dass man sie, wie schon angeführt, aus dem festen Rückstande des *Leinöls* noch theilweise unverändert mit Aether ausziehen kann. Als Oxydationsproducte treten dabei endlich noch Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure etc. auf und was von allen diesen Producten flüchtig ist, geht natürlich bei dem Festwerden des *Leinöls* an der Luft weg, so dass der feste Rückstand davon im Wesentlichen immer das

Leinoxyn ist, gemengt mit grösseren oder geringeren Resten von den festen Fettsäuren, von Brenzölsäure und dem Glycerin etc. Alle diese Prozesse gehen unter dem Einflusse des Sonnenlichts rascher vor sich.

Die Herstellung eines rascher festwerdenden Leinöls: *Leinölfirnis* und *Siccativ*, hat danach die Aufgabe, alle darin liegende Hindernisse zu beseitigen, und ein einfaches Hilfsmittel besteht bekanntlich in dem Erhitzen mit Bleioxyd, welches eine partielle Verseifung bewirkt und die festen Fettsäuren daraus wegnimmt, während die Oleinsäure durch die Wärme in die leichter oxydirbare, wasserfreie Oleinsäure übergeht. Noch besser wird der Zweck befördert, wenn man dazu die schon etwas oxydirend wirkende Mennige mit dem Leinöl erhitzt, und hält man allemal 100 Theile Leinöl mit 3 Theilen Mennige an der Luft 2 Stunden lang im gelinden Sieden, so hat man nach dem Absetzenlassen und klaren Abgiessen ein sehr rasch trocknendes Siccativ.

Wird nämlich Leinöl für sich einer sehr langsam trocknen Destillation unterworfen, so gehen Acrolein, Acrylsäure, Brenzölsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure weg, und bei einem gewissen Grade der Destillation hat man fast nur noch wasserfreie Oleinsäure zurück, welche an der Luft rasch in Leinoxylsäure und dann in Leinoxyn übergeht, die aber bei zu langer und zu starker Erhitzung in Kohlwasserstoffe, feste und flüssige Körper zerfallen.

*Oleum Papaveris*. Nach dem, was im Vorhergehenden über die trocknenden Oele im Allgemeinen und über das Leinöl insbesondere mitgetheilt worden ist, habe ich aus der Arbeit von Mulder für das *Mohnöl* speciell noch Folgendes hervorzuheben:

Gleichwie demnach das Leinöl, so ist auch das Mohnöl im Wesentlichen nur *Olein* mit einem Gehalt nach Mulder's Bestimmung von 14 Proc. *Myristin*, 6 Proc. *Laurostearin*, 8 Proc. *Elain* und nur sehr geringen Mengen von *Palmitin*. Gleichwie das Leinöl, enthält auch dieses Mohnöl kein Stearin. (Vergl. Jahresber. für 1863 S. 159).

Das Mohnöl zeigt daher auch ganz ähnliche chemische Verhältnisse, wie das Leinöl, nur trocknet es langsamer, wie dieses, und der Unterschied des Mohnöls vom Leinöl besteht also nur in dem ungleichen und summarisch grösseren Gehalt an anderen Fetten (weshalb es langsamer trocknet) und in dem jedenfalls geringeren und viel weniger färbenden Gehalt an ganz fremden Substanzen, in Folge welcher das Mohnöl bekanntlich fast farblos und geruchlos ist, während das Leinöl braun gefärbt und widrig riechend ist. In allen diesen Verhältnissen stimmt dagegen mit dem Mohnöl viel mehr das Oel aus Wallnusskernen, das

*Oleum nucum Juglandis* überein, indem dasselbe auch fast farblos und geruchlos ist, und indem Mulder darin, ausser *Olein* als Hauptbestandtheil, 10 Proc. *Myristin*, 20 Proc. *Laurostearin* und 6 Proc. *Elain*, aber weder *Palmitin* noch *Stearin* fand.

Myristin, Laurostearin und Elain waren bisher wohl kaum vermuthete Bestandtheile der trocknenden Oele, und die grosse Menge derselben darin ist eben so auffallend als interessant. Da diese trocknenden Oele auch beim starken Abkühlen kein starres Fett absetzen, so folgt daraus, dass Myristin und Laurostearin in dem Olein und Elain sehr auflöslich sind und daher bisher der Beobachtung sich entzogen, während bekanntlich die viel Stearin und Palmitin enthaltenden Elaine schon häufig bei gewöhnlicher Temperatur viel starres Fett absetzen.

d. *Zweiatomige Alkohole.* Von den Resultaten der vielen Arbeiten über diese interessanten Körper dürfte in pharmaceutischer Beziehung nur die Erfahrung erwähnt zu werden verdienen, welche ein Derivat des

*Aethyl-Glycols* =  $C^4H^{12}O^4$  betrifft, nämlich die diesem Glycol bekanntlich (Jahresb. für 1863 S. 159) angehörige

*Glycolsäure* oder Homolactinsäure =  $H + C^4H^6O^5$ . Dieselbe ist nämlich von Erlenmeyer (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 639) in den Früchten von

*Vitis vinifera* natürlich gebildet nachgewiesen worden. Die Weintrauben enthalten davon jedoch nur eine kleine Menge und zwar, wie es scheint, immer nur so lange, als dieselben noch unreif sind, woraus folgt, dass sie beim Reifen darin verschwindet, und ist Erlenmeyer der Ansicht, dass sie nach ihrer Erzeugung darin stets auch sogleich weiter verwandelt werde.

e. *Einatomige Alkohole.* Von den Resultaten sehr zahlreicher neuer Untersuchungen über diese wichtige und interessante Körperklasse scheinen mir nur die folgenden hier vorgeführt werden zu müssen.

1. *Melissyl-Alkohol* =  $C^{60}H^{124}O^2$  und 2. *Cerotyl-Alkohol* =  $C^{54}H^{112}O^2$ . Das bekanntlich aus palmitinsäurem Keryloxyd (Myricin) und freier Cerotinsäure (Cerin) gemengte

*Cera apiaria* oder *Bienenwachs* ist, gleichwie schon mehreren Anderen (Jahresb. für 1864 S. 207) jetzt auch Payen (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. I, 466) sehr stark mit Paraffin verfälscht vorgekommen, welcher Betrug demselben noch neu erschien. Nach ihm kann man diese Beimischung schon durch einen niederen Schmelzpunkt erkennen, indem reines Bienenwachs bei  $+ 61$  bis  $+ 62^\circ$ , dagegen die verschiedenen Arten von Paraffin einen Schmelzpunkt von  $+ 33^\circ$  bis höchstens  $+ 49^\circ$  haben, der Schmelzpunkt also mehr oder weniger unter  $61^\circ$  fallen muss.

Da aber ein solcher niedrigerer Schmelzpunkt nicht bloß Paraffin, sondern auch Talg etc. ausweisen kann, so ist jedenfalls die folgende von Payen angegebene Prüfung sicherer und bestimmter: Man verseift das verdächtige Wachs mit Kalilauge, verdunstet die Masse bis zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether, der nun das nicht verseifbare Paraffin auszieht und dann beim Verdunsten dasselbe zurücklässt, während die verseifte Wachsmasse

sich nicht in dem Aether löst. Dieses Verfahren erscheint als eine Verbesserung der Methode von Dullo (Jahresb. für 1864 S. 207). Der dann aus dem Aether zurückbleibende Rückstand zeigte nun alle die Eigenschaften des Paraffins, und das, was Payen aus dem Wachs auf diese Weise bekam und als Paraffin betrachtet, schmolz bei  $+ 47^{\circ}$ .

Indem Wittstein die Angaben von Payen in seiner „Vierteljahresschrift für Pharmacie XV, 443“ mittheilt, knüpft er daran die Nachweisung, dass nicht Reichenbach der Entdecker des Paraffins sei, sondern der Weil. Hofr. u. Prof. Buchner, welcher (dess. Repert. f. d. Pharmac. IX, 290) schon 1820 das Erdöl von Tegernsee untersucht und daraus eine *Bergfett* genannte Substanz erhalten habe, von dem Reichenbach jedenfalls keine Ahnung gehabt hätte, als er sein „Paraffin“ aufstellte.

Inzwischen erscheint es noch gar nicht ausgemacht zu sein, dass Reichenbach's Paraffin aus Buchentheer nicht einen eigenthümlichen Körper betreffe, welchem demnach nur dieser Name zukäme, und dass also die ähnlichen Körper, welche man nachher aus künstlichen und natürlichen Theer- und Erdöl-Arten, aus Steinkohlen, Torf etc. etc. erhalten und ebenfalls Paraffin genannt hat, nicht allein von Reichenbach's Paraffin, sondern auch wieder unter sich verschieden seien, wie solches auch Dullo (am angef. O.) bemerkt.

Eine andere Nachweisung des Paraffins in Wachs, welche auch zur quantitativen Bestimmung geeignet erscheint, ist von Liès-Bodart (Compt. rend. LXII, 749) angegeben worden. Sie besteht darin, dass man das verdächtige Wachs in Amyl-Alkohol auflöst, verdünnte rauchende Schwefelsäure hinzufügt, so lange erhitzt, als noch Blasen entwickelt werden und dann erkalten lässt. Die erstarrte Masse besteht nun aus Paraffin, Melissyl-Alkohol, cerotinsaurem und palmitinsaurem Amyloxyd. Man erhitzt sie nun mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch etwa in 2 Stunden alle jene Körper mit Ausnahme des Paraffins verkohlt sind. Diese kohlige Masse zieht man mit heissem Amyl-Alkohol aus, versetzt die vermischten und filtrirten Auszüge mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, wodurch der Amyl-Alkohol sich in Amylschwefelsäure verwandelt und dadurch die Eigenschaft verliert, das Paraffin aufgelöst zu erhalten, so dass es sich beim Erkalten ganz ausscheidet, aber nicht ganz rein und daher noch nach gewöhnlichen Vorschriften gereinigt werden muss, wenn man es ganz rein haben will.

Nach Liès-Bodart werden von einem solchen mit Paraffin verfälschten Wachse grosse Mengen aus Amerika importirt.

3. *Aethyl-Alkohol* =  $C^4H^{10}O^2$ . Eine mehrseitige und dadurch noch vortheilhaftere Verwerthung der Holzfaser oder des Zellstoffs, wie die von Cramer (Jahresb. für 1857 S. 161) zur blossen Fabrikation von Weingeist, scheint eine Gesellschaft in Genf (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1150) in Betrieb setzen zu wollen, wenigstens ist es bereits bekannt geworden, dass sie die Sägespäne so mit

Schwefelsäure zu behandeln gelernt haben, dass sie daraus erzielen *einerseits* Zucker, um durch Gährung desselben, wie auch Cramer, Weingeist zu produciren, dessen Ausbeute schon allein die Kosten der Materialien und des Betriebs decken soll, und *anderseits* eine Fasermasse, um daraus Papier in verschiedenen Sorten zu verfertigen, welches alle Producte der Art, wie sie gegenwärtig aus verschiedenen anderen Substanzen, als aus Lumpen, fabricirt werden, übertreffen und selbst den aus dem letzteren sehr nahe kommen soll.

*Gährung.* Hallier hat die Pilze, welche bekanntlich die verschiedenen Gährungsarten bedingen sollen, einer sehr eingehenden naturhistorischen Erforschung unterworfen und die Resultate derselben vorgelegt. Wegen ihrer hauptsächlich botanischen Bedeutung habe ich sie bereits S. 20 in der Pharmacognosie mitgetheilt, um hier darauf hinweisen zu können.

Naunyn (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 181) hat ferner gezeigt, dass reines Benzin (Benzol) den die Weingährung verhindernden Substanzen angehört. Die darüber vorgelegten Versuche mit Traubenzucker etc. weisen solches völlig aus.

*Trockenhefe.* Die amerikanische Trockenhefe wird nach dem „Polyt. Centralblatt 1866 S. 478“ auf folgende Weise bereitet:

Man übergiesst 6 Loth Hopfen und  $3\frac{1}{2}$  Pfund Roggenmehl mit 4 Quart heissem Wasser, colirt den lauwarm gewordenen Auszug, setzt  $\frac{1}{4}$  Quart Bierhefe zu und lässt die Mischung gähren; am folgenden Tage setzt man 7 Pfund Mehl von Mais, Gerste oder Erbsen hinzu, knetet daraus einen gleichförmigen Teig, rollt diesen zu  $\frac{1}{2}$  Zoll dicken Kuchen aus, theilt denselben am besten mit einem Glassmesser in kleinere Stücke und trocknet diese in warmen Räumen oder an der Sonne unter häufigem Umwenden.

In verschlossenen Gefäßen kann diese Hefe beliebig lange aufbewahrt werden, und für die Anwendung bricht man etwas von dem Kuchen ab, weicht in heissem Wasser ein, lässt 24 Stunden lang an einem warmen Orte stehen und benutzt dann die Masse wie gewöhnliche Hefe.

*Alkohol absolutus.* Mit besonderer Genauigkeit und wissenschaftlicher Umsicht hat Mendelejeff (Zeitschrift f. Chemie 2 Ser. I, 257) den absolut *wasserfreien Weingeist* darzustellen gesucht, um dann verschiedene Verhältnisse desselben, als specifisches Gewicht, Ausdehnung in der Wärme, Siedepunkt, Vereinigung mit Wasser etc., damit zeitgemäss zu revidiren und festzustellen.

Von dem absolut ganz rein und wasserfrei dargestellten Weingeist glaubt Mendelejeff annehmen zu können, dass er ganz *geruchlos* sey, indem der Geruch bei den wiederholten Rectificationen immer schwächer wurde, jedoch nicht völlig verschwand, aber doch so, dass wenn am Ende auch noch eine Spur eines Riechstoffes darin zurückgeblieben seyn sollte, dieselbe doch keinen Einfluss auf die folgenden Bestimmungen ausüben konnte.

Den *Siedepunkt* des wirklich wasserfreien Weingeists fand Mendelejeff =  $78^{\circ},303$  und das *specifische Gewicht* desselben =

0,80625	bei	0°
0,80207	„	+ 5°
0,79788	„	+ 10°
0,79367	„	+ 15°
0,78945	„	+ 20°
0,78522	„	+ 25°
0,78096	„	+ 30°

Das relative *Volum-Verhältniss* des wirklich wasserfreien Weingeistes bei den verschiedenen Temperaturen wird demnach durch folgende Zahlen ausgedrückt:

1,00000	bei	0°
1,01049	„	10°
1,01585	„	15°
1,02128	„	20°
1,03238	„	30°

Die grösste *Contraction*, welche bekanntlich der Weingeist beim Vermischen mit Wasser erfährt, besitzt ein Gemisch von 45,88 Gewichtstheilen wirklich wasserfreiem Weingeist und 54,12 Gewichtstheilen Wasser, welches ziemlich genau der Formel  $C^4H^{12}O^2 + 6H$  entspricht und daher als eine Art chemischer Verbindung von 1 Atom Weingeist und 6 Atomen Wasser angesehen werden könnte.

Nach den Bestimmungen des *specifischen Gewichts* der *Mischungen* des wirklich wasserfreien Weingeistes mit 5 zu 5 Procenten Wasser bei verschiedenen Temperaturen und bezogen auf Wasser von  $4^{\circ} = 1,0000$  hat endlich Mendelejeff die folgende Tabelle hergestellt, worin die erste Reihe von Zahlen die Procentgehalte an wasserfreiem Weingeist und die folgenden 4 Reihen die specifischen Gewichte der Mischungen bei den darüber gesetzten Temperaturgraden ausdrücken:

Procente.	Bei 0°	Bei + 10°	Bei + 20°	Bei + 30°
0	0,99988	0,99975	0,99831	0,99579
5	0,99135	0,99113	0,98945	0,98680
10	0,98493	0,98409	0,98195	0,97892
15	0,97995	0,97816	0,97527	0,97142
20	0,97566	0,97263	0,96877	0,96413
25	0,95115	0,96672	0,96185	0,95628
30	0,96540	0,95998	0,95403	0,94751
35	0,95784	0,95174	0,94514	0,93813
40	0,94939	0,94255	0,93511	0,92787
45	0,93977	0,93254	0,92493	0,91710
50	0,92940	0,92182	0,91400	0,90577
55	0,91848	0,91074	0,90275	0,89456
60	0,90742	0,89944	0,89129	0,88304
65	0,89595	0,88790	0,87961	0,87125
70	0,88420	0,87613	0,86781	0,85925
75	0,87245	0,86427	0,85580	0,84719

Procente.	Bei 0°	Bei +10°	Bei +20°	Bei +30°
80	0,86035	0,82515	0,84366	0,83483
85	0,84789	0,83967	0,83115	0,82232
90	0,83482	0,82665	0,81801	0,80918
95	0,82119	0,81291	0,80433	0,79553
100	0,80625	0,79788	0,78945	0,78096.

Wie dieser Aethyl-Alkohol auf eine Verfälschung mit Methyl-Alkohol geprüft werden kann, wird nachher bei diesem letzteren mitgetheilt werden.

*Aether sulphuricus.* Procter (Pharmac. Journ. and Transact. VII, 195) hat gefunden, dass wenn man gleiche Volumen von starkem Ammoniakliquor und Aether durch einander schüttelt, das Gemisch in ein heftiges Aufwallen geräth, und dass man, wenn das Durcheinanderschütteln in einer verschlossenen Flasche geschieht, eine zähe opalisirende Masse erhält, welche beim Oeffnen der Flasche unter Gasentwicklung aus derselben hervorgeschleudert wird, was aber nicht mehr stattfindet, wenn man die beiden Flüssigkeiten sich durch ruhiges Stehen wieder von einander trennen und über einander hat schichten lassen. Ueber die Bildung jener Masse und die heftige Gasentwicklung hat Procter nichts weiter angeführt als die Vermuthung, dass dabei die Bildung einer Art von Emulsion im Spiele seyn dürfte.

Zur Ermittlung der Frage: ob ein Schwefeläther mit einem mit Methyl-Alkohol verfälscht gewesenen Weingeist bereitet gewesen ist, und derselbe in Folge dessen eine entsprechende Beimischung von Methyl-Aether bekommen hat, empfiehlt Young (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 278) die schön rothe Lösung von 1 Gran übermangansaurem Kali in 568 Gran Wasser, von der man 10 Tropfen zu 284 Gran des verdächtigen Schwefeläthers setzt: Ist der Schwefeläther rein, so bekommt er eine schön blassrothe Farbe, die er sehr lange Zeit behält, während der mit Methyl-Aether gemengte Schwefeläther jene Farbe schon in 1 Minute in eine blassbraune verwandelt.

Durch jene Lösung des übermangansauren Kalis kann man auch erfahren, ob der

*Spiritus nitrico-aethereus* mit einem mit Methyl-Alkohol verfälschten Weingeist bereitet worden ist, ob also dieses Präparat die analogen Derivate von Methyl-Alkohol enthält, welche er nur von Aethyl-Alkohol besitzen soll. Zu diesem Endzweck hat man nur vorher das Präparat mit einer entsprechenden Menge von Natronhydrat bis zur Verwandlung zu digeriren (Jahresb. für 1865 S. 180), dann die Flüssigkeit zu destilliren und das Destillat nun derselben Prüfung mit der Lösung des übermangansauren Kali's zu unterwerfen, wie direct den Aethyl-Alkohol oder den Schwefeläther. Eine sofortige oder baldige braune Färbung weist also dann die unrichtige Bereitung aus.

*Vinum rubrum.* Die aus dem Rothwein sich häufig absetzenden Krystalle sind bekanntlich meist als Weinstein betrachtet

worden. Auch Phipson (Compt. rend. LXII, 230) hatte sie schon 1858 nach einer oberflächlichen Prüfung dafür gehalten. Inzwischen bekam derselbe vor etwa 1 Jahr von einer englischen Compagnie ein aus 7200 Flaschen des rothen Bordeauxweins abgesetztes und daraus gesammeltes Krystallpulver zur Untersuchung, welches er mit dem früher von ihm selbst gesammelten völlig gleich beschaffen fand. Die Krystalle erkannte Phipson unter einem Mikroscope als achteckige Tafeln, welche durch den Farbstoff des Rothweins etwas gefärbt waren. Das daraus bereitete Kalksalz bildete theils rhombische Prismen mit den Flächen des Octaëders und theils vollständige Octaëder, und es war sowohl in kalter als auch in warmer Essigsäure unlöslich, woraus er auf das Vorkommen von Traubensäure in den krystallinischen Absatz des Rothweins schloss, und bei einer genauern Untersuchung zeigte sich derselbe bestehend aus:

Zweifach-traubensaurem Kali	88,8
Neutralem weinsaurem Kalk	6,2
Rothem Farbstoff, Fermentsubstanz etc.	5,0
	100.

Unter dem Mikroskop bemerkte er in dem Absatze allerdings auch einige prismatische Krystalle, welche saures weinsaures Kali zu seyn schienen, die Menge derselben war aber so gering, dass sie keinen Einfluss auf das Resultat der Analyse haben konnten. Phipson ist dabei der Ansicht, dass in den Absätzen von Weinen bisher noch kein saures traubensaures Kali ohne Weinstein gefunden worden sey.

Die rothen Weine, woraus sich dieses saure traubensaure Kali abgesetzt hatte, zeichneten sich durch eine vorzügliche Qualität aus.

Wenn aber das saure traubensaure Kali bei der Reinigung des rohen Weinstains in den Mutterlaugen bleibt (Jahresber. für 1853 S. 105—106) und daher der gereinigte Weinstein kein traubensaures Kali mehr enthalten soll, so lässt sich diese Angabe von Phipson wohl nur damit erklären, dass etwas Alkohol (bis zu 10 Procent) enthaltendes Wasser sich gegen saures traubensaures und weinsaures Kali ganz anders verhält wie reines Wasser.

Nach Artus (Polytechn. Centralblatt. 1866 S. 1296) geben echte Rothweine beim Schütteln einen weissen Schaum, aber einen röthlichen Schaum, wenn sie mit Hollunderbeeren, Heidelbeeren, Klatschrosen, Malvenblumen und Hartringelbeeren künstlich gefärbt sind.

Eine andere, mit einem Mikroscope ausführbare Unterscheidung des echten Rothweins vom künstlich gefärbten wird im „Böttger's polyt. Notizblatt. XIX, 176“ angegeben.

Man lässt 1 Tropfen davon abdunsten und betrachtet den Rückstand mit einem Mikroscope: von dem echten Rothwein zeigt der Rückstand eine homogene Mischung seines Farbstoffs mit den übrigen zurückgebliebenen Bestandtheilen des Weins, während der Rückstand vom gefärbten Wein dagegen Farbkügelchen von verschiedenen Formen erkennen lässt, je nachdem er mit Kirschen,

Hollunderbeeren, Malvenblüthen etc. gefärbt worden war. Ein solcher Wein hat also seinen Farbstoff nicht schon durch den Gährungsprocess assimilirt bekommen.

Jene getrennte Ablagerung der künstlichen Farbstoffe kann man auch schon auf Papier bei starker Beleuchtung und Vergrößerung erkennen. (Echter Rothwein färbt daher bekanntlich ein weisses Tischtuch oder Serviette kaum röthlich, gefärbter dagegen sehr stark).

Die im vorigen Jahresberichte, S. 178, nach Miller mitgetheilte Prüfung des Aethyl-Alkohols auf eine Verfälschung mit

4. *Methyl-Alkohol* =  $C^2H^5O^2$  ist von Demselben (Pharmaceut. Journ. and Transact. VII, 318) für die Praxis noch so vereinfacht worden, dass sie nicht mehr eine Destillation nöthig macht, wenn sie in der folgenden Weise ausgeführt wird:

Man löst in einer kleinen Flasche 20 Gran zweifach-chromsaures Kali in 3 Drachmen Wasser auf, setzt 20 Tropfen Schwefelsäurehydrat und darauf  $\frac{1}{2}$  Drachme von dem zu prüfenden Alkohol hinzu, lässt nach gehörig schüttelnder Vermischung 10 Minuten lang ruhig stehen, fügt so viel Kalkmilch hinzu, dass die Flüssigkeit gerade alkalisch reagirend wird, erwärmt, filtrirt und wäscht mit  $\frac{1}{2}$  Unze warmem Wasser nach. Aus dem Filtrat fällt man noch restirende Chromsäure exact durch essigsäures Bleioxyd, erwärmt gelinde und filtrirt. Das nun klare, neutrale und völlig farblose Filtrat wird in gelinder Wärme bis auf 2 Drachmen verdünnet, in ein Proberohr gegossen, darin mit 1 Tropfen Acetum concentratum und der Lösung von 1 Gran salpetersaurem Silberoxyd in 30 Tropfen Wasser versetzt, dann allmähig bis zum Sieden erhitzt und 2 bis 3 Minuten lang schwach sieden gelassen. Eine dabei eintretende dunklere Färbung der Flüssigkeit selbst rührt von Aethyl-Alkohol her, auch wenn derselbe frei von Methyl-Alkohol ist, und bietet daher eine weniger zuverlässige Andeutung auf diesen Alkohol dar, als wenn man, wie nach der früheren Angabe, die Oxydationsproducte durch Destillation abgeschieden hatte. Dagegen entscheidet die Belegung der Innenseite der Proberröhre die Frage dahin dass, wenn diese Innenseite nach dem Herausgiessen der Flüssigkeit und Wiederauffüllen der Röhre mit Wasser gegen weisses Papier gehalten, rein und ungefärbt gesehen wird, kein Methyl-Alkohol vorhanden, dass aber, wenn die Innenseite *braun* belegt erkannt wird, darin ein Beweis für die Gegenwart von Methyl-Alkohol vorliegt. Auf diese Weise kann man eine Beimischung von Methyl-Alkohol in Aethyl-Alkohol entdecken, selbst wenn sie nur  $\frac{1}{50}$  von dem letzteren beträgt.

Young (Pharm. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 278) hat in dem krystallisirten *übermangansauren Kali* ein für die Unterscheidung von Aethyl-Alkohol und Methyl-Alkohol, sowohl isolirt als auch in ihren Vermischungen und in Gestalt von Aether und dem Spiritus nitrico-aethereus, wie es scheint, eben so einfaches als zuverlässiges Mittel entdeckt und bei der Anwendung bewährt gefunden:

Für die Prüfungen verwendet derselbe eine Lösung von 1 Gran übermangansaurem Kali in 568 Gran Wasser.

Vermischt man nun 10 Tropfen dieser Lösung mit 284 Gran reinem *Aethyl-Alkohol*, so bekommt das Gemisch eine schöne, blassrothe Farbe, welche es wenigstens 10 Minuten lang beibehält, worauf sie dann aber allmählig von selbst verschwindet.

Stellt man denselben Versuch mit *Aethyl-Alkohol* an, dem vorher nur 2 Procent Methyl-Alkohol zugesetzt worden sind, so erhält das Gemisch sogleich eine matte hellbraune Färbung, und enthält der *Aethyl-Alkohol* einen Zusatz von 10 Procent Methyl-Alkohol (wie der „Methylatad Spirit“ der Engländer — Jahresb. für 1865 S. 179 —), so bekommt die Mischung sofort eine dunkelbraune Farbe.

Auf diese Weise kann man selbst den Gehalt von 1 Theil Methyl-Alkohol in 300 Theilen rectificirtem Spiritus entdecken. — Die Prüfung des *Aethyl-Alkohol-Aethers* auf Methyl-Alkohol-Aether und die des Spiritus nitrico-aethereus auf eine Bereitung desselben mit einem mit Methyl-Alkohol verfälscht gewesenen Weingeist habe bereits unter dem Artikel „*Aethyl-Alkohol*“ im Vorhergehenden S. 324 mitgetheilt.

*Chloroformum*. Da sich die früheren Klagen über eine freiwillige Zersetzung des *Chloroforms* auch in der jüngsten Zeit häufig wiederholen, so scheint Hager (Pharmac. Centralblatt VII, 426) seinen früheren Angaben entgegen doch etwas Wahres daran zu sein, und nach seiner eigenen Erfahrung der Einfluss des Lichts (Jahresb. für 1863 S. 165 und für 1865 S. 180) dieselbe nicht allein zu bedingen. Hager hatte nämlich ein Chloroform eingekauft, welches 1,496 spec. Gew. bei  $+ 17^{\circ},5$  besass und auch sonst eine gute Beschaffenheit auswies. Er hatte dasselbe in einem Schranke an einem dem Tageslichte unzugänglichen Orte verwahrt und fand es dennoch nach etwa  $\frac{1}{4}$  Jahr schon so sauer geworden, dass es bestimmt Salzsäuregas exhalirte. Durch Schütteln mit Magnesia verlor es den erstickenden Geruch nach Salzsäure nicht ganz, und bei einer Rectification ging es immer sauer und nach Salzsäure riechend über, mit Zurücklassung einer geringen Menge von Flüssigkeit, welche 1,5 spec. Gewicht hatte, und welche Hager für Parachloralid zu halten geneigt ist. In dem mit dem sauer gewordenen Chloroform geschüttelten Wasser fand Hager viel Salzsäure, wenig Ameisensäure und Chloressigsäure.

In Folge dieser Verhältnisse glaubt Hager, dass sich das Chloroform mit dem Sauerstoff der Luft oxydiren könne, oder dass es von vorn herein mit Chloralid, (wahrscheinlicher aber wohl Chloral =  $C^4H^2Cl^3O^2$ , einer Flüssigkeit von 1,502 specif. Gewicht, weil Chloralid bekanntlich ein krystallisirbarer fester Körper ist) verunreinigt gewesen sei.

Wiewohl Ursache und Zersetzungsweise des Chloroforms sich jetzt noch nicht mit Sicherheit angeben lassen, so rath Hager doch eine grosse Vorsicht bei der Aufbewahrung und Dispensirung

des Chloroforms zu handhaben. Die Aufbewahrung eines bei der Prüfung sich völlig bewährten Chloroforms soll zu 2 bis 3 Unzen vertheilt in ganz angefüllten und gut schliessenden Gläsern an einem kühlen und dunklen Orte geschehen, weil das Sauerwerden wahrscheinlich nicht gleich rasch jede Portion treffen werde, und selbstverständlich darf ein sauer gewordenes Chloroform niemals dispensirt werden, und hat man dasselbe also häufig und besonders noch vor jeder Dispensation sorgfältig zu prüfen.

Eben so gibt auch Städeler (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXII, 329) an, dass gegenwärtig ein Chloroform im Handel vorkomme, welches sich in fortwährender Veränderung befinde, welches ferner durch Behandeln mit etwas Kali und Rectificiren den Geruch des reinen Chloroforms erlange, aber dann doch rasch wieder sauer werde und den Geruch nach Phosgengas (Chlorkohlenoxyd) annehme. Städeler hat ferner bemerkt, dass ein solches in Zersetzung begriffenes Chloroform das Bilirubin (Gallenroth) nicht mit gelber oder orangerother Farbe, sondern mit grüner Farbe auflöse, und dass dasselbe auch eine gelbe Lösung von Bilirubin in gutem Chloroform rasch grün färbe, in Folge dessen er das Bilirubin für ein vortreffliches Reagens erklärt, um ein solches unrichtiges Chloroform von einem richtigen zu unterscheiden, indem schon weniger als 1 Milligramm Bilirubin hinreicht, die grüne Färbung hervorzurufen, selbst wenn die Veränderung des Chloroforms erst so eben begonnen hat und dasselbe noch nicht einmal nach dem Phosgengas riecht. Dieselbe grüne Färbung ruft auch Chlor mit dem Bilirubin hervor, denn wenn man eine gelbe Lösung von Bilirubin in gutem Chloroform mit wenig Chlorwasser durchschüttelt, so färbt sie sich prächtig grün, aber durch mehr Chlorwasser wird sie dann ganz entfärbt.

Bei einem guten und regelrecht aus Weingeist bereitetem Chloroform hat Städeler eine solche Veränderung nie beobachtet.

Das Bilirubin für die obige Prüfung wird sehr leicht erhalten, wenn man dunkelgefärbte Gallensteine zerreibt, das Pulver durch Behandeln mit Aether völlig von Fett befreit, den Rückstand eine Zeitlang mit Salzsäure digerirt, die dunkelblaugrüne Masse völlig mit Wasser auswäscht, trocknet, den trocknen Rückstand mit Chloroform erschöpft, die filtrirte Lösung verdunstet und den Rückstand durch absoluten Alkohol von Bilifuscin befreit und das zurückbleibende Bilirubin trocknet. Es ist dann schon brauchbar, aber noch nicht völlig rein, und will man es völlig rein haben, so muss man es wieder in Chloroform lösen, die filtrirte Lösung verdunsten, den Rückstand mit Aether und Alkohol behandeln, das dabei zurückbleibende Bilirubin noch einmal in Chloroform lösen, die Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung des Bilirubins verdunsten und nun dasselbe durch Alkohol ausfällen, damit waschen und trocknen. Es ist dann ein orangefarbiges Pulver, was sich in Chloroform mit derselben Farbe löst.

Noch einfacher erhält man ein für diese Reaction hinreichend reines Bilirubin, wenn man nach Dragendorff (Pharmac. Zeit-

schrift für Russland) Ochsen-galle auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit rectificirtem Schwefelkohlenstoff auszieht, den geklärten Auszug verdunsten lässt, den Rückstand wiederholt mit Alkohol und dann mit Aether behandelt, wobei das hinreichend reine Bilirubin als ein rother krystallinischer in Alkohol und Aether schwer löslicher Körper zurückbleibt, und noch rascher kann man ein kleines Quantum von einem zu obiger Reaction brauchbaren Bilirubin erhalten, wenn man frische Ochsen-galle mit Wasser verdünnt, ein wenig Salzsäure hinzufügt, nun mit rectificirtem (also schwefelfreien) Schwefelkohlenstoff schüttelt, den klar wieder abgeschiedenen Schwefelkohlenstoff verdunstet und den Rückstand mit Alkohol und Aether behandelt, wobei das anwendbare Bilirubin zurückbleibt.

Dragendorff sowohl als auch Neubauer (Zeitschrift für analyt. Chemie V, 213) haben die vorhergehenden Angaben von Städeler völlig richtig befunden, und Ref. kann hinzufügen, dass er ein vor mehr als 15 Jahren aus Weingeist selbst bereitetes und namentlich zur Reinigung auch mit concentrirter Schwefelsäure behandeltes Chloroform besitzt, welches seitdem an einem schattigen Orte aufbewahrt, sich auch noch jetzt unverändert und gut zeigt.

Bei der grossen Bedeutung des Chloroforms als Heilmittel liegt hier offenbar ein höchst wichtiger Gegenstand für eine gründliche und wissenschaftliche Erforschung vor. So viel steht aber wohl schon fest, dass ein richtig hergestelltes, reines und der Formel  $C_2H_2Cl_3$  entsprechendes Chloroform sich beim Aufbewahren nicht verändert, wenn man es nur gegen Sonnenlicht und gut auch gegen Tageslicht schützt, und fragen wir also nun, wie und aus welchen Materialien wird jenes so leicht zersetzbare Chloroform hergestellt? ist dasselbe wahres Chloroform und sind es nur fremde Beimischungen, auf deren Kosten nur allein unter allen Umständen die erwähnten Zersetzungsphänomene stattfinden? welche Körper betreffen die fremden Beimischungen und welche Producte gehen daraus bei der Selbstzersetzung hervor?

Diese Fragen werden gewiss von nun alle Kräfte in Bewegung setzen. Wäre es dabei nicht einfach und sehr erleichternd, den Weg, welchen ein solches veränderliches Chloroform im Handel bis zu unseren Händen nimmt, bis zur Quelle, d. h. bis dahin zu verfolgen, wo es bereitet wird, um hier zu sehen, wie die Fabrication geschieht, und wie es in Folge derselben beschaffen seyn kann?

So hat auch schon Hager (dessen Centralhalle VII, 441) wieder einen Nachtrag zu seinen vorhin mitgetheilten Angaben geliefert, worin wir über obige Fragen aber noch keine wünschenswerthe Aufklärung erhalten. Derselbe berichtet nämlich, dass ihm in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten her Mittheilungen über ein zur Zersetzung geneigtes Chloroform gemacht worden seyen, woraus er nur folgern könne, dass da nicht einerlei Chloroform vorgelegen habe, und dass auch die Ursache der Zersetzung dieser Chloroformproben eine verschiedene gewesen zu seyn scheine, und daraus

schliesst Hager wiederum weiter, dass einerlei Reinigungs- und Verbesserungsmethode nicht auf alle solche unrichtigen Chloroformproben gleich gut anwendbar sey, bei der einen also wohl den Zweck erreichen lasse, bei einer anderen aber wieder auch nicht. So hat ihm Stelzner mitgetheilt, dass er ein eingekauftes und zur Zersetzung geneigtes Chloroform dadurch richtig beschaffen erhalten hätte, dass er es mit Wasser und Kalilauge geschüttelt und nach der Absonderung davon rectificirt habe, während diese Behandlung bei dem Hager vorliegenden Chloroform den Zweck verfehlte.

Zufolge einer Mittheilung aus Petersburg war dort ein solches Chloroform vorgekommen, welches Schwefelsäure beim Schütteln damit braun färbte etc.

Hager hat ferner wahrscheinlich Recht, wenn er der Ansicht ist, dass ein so zur Zersetzung geneigtes Chloroform höhere Chlorsubstitutionsproducte enthalten, die sich freiwillig zersetzten, und welche, da sie alle einen höheren Siedepunkt als Chloroform hätten, bei einer vorsichtigen Rectification am Ende zurückbleiben würden und dann erkannt werden könnten.

Die düstere Vorstellung von einem stabilen und von einem zur Zersetzung geneigten Chloroform ist übrigens nicht mehr neu, und hat sie selbst schon einmal eine wunderliche Annahme zur Erklärung gefunden (Jahresb. für 1849 S. 158—160 und für 1851 S. 137); sie ist nur seitdem durch Lieferung eines guten Chloroforms von Seiten der Fabrikanten in Vergessenheit gerathen und wäre auch gewiss eingeschlafen geblieben, wenn Apotheker nach den damals und gleich darauf noch weiter gründlich erprobten Regeln das Chloroform selbst bereitet hätten.

Jedenfalls ist ein sich veränderlich zeigendes Chloroform für die Aufnahme in Apotheken unbedingt unzulässig!

5. *Amyl-Alkohol* =  $C^{10}H^{24}O^2$ . Die Derivate oder Verwandlungsproducte von dem diesen Alkohol angehörig

*Amylen* =  $C^{10}H^{20}$  durch Chlor sind von Bauer (Sitzungsberichte der K. K. Acad. der Wissens. zu Wien LIII, 692) genauer studirt worden, und glaube ich hier die Resultate vorführen zu müssen, weil dieser Körper selbst einmal medicinische Anwendung gefunden hat (Jahresb. für 1857 S. 173), und weil die durch das Chlor daraus entstehenden Substitutionsproducte bei dem jüngst am Chloroform gemachten Beobachtungen (S. den Artikel im Vorhergehenden „Chloroformum“ und Jahresber. für 1849 S. 158 und für 1853 S. 122) vielleicht eine Rolle spielen könnten.

Schon vor 6 Jahren hatte Guthrie gefunden, dass das Amylen das Chlorgas absorbire und dabei Salzsäuregas entwickle, aber er hatte die Producte davon nicht weiter verfolgt, und Bauer hat nun darüber die folgenden Resultate erhalten:

Das Amylen absorbirt schon bei  $-15^{\circ}$  grosse Mengen von Chlorgas, aber ohne dass dabei eine bedeutende Entwicklung von Salzsäuregas stattfindet. Nachdem dann so bei jener niederen Tempera-

tur mit dem Einleiten des Chlorgases lange Zeit fortgefahen war, wurde das Einleiten noch unter Umgebung des Gefässes mit nur kaltem und zuletzt mit siedendem Wasser fortgesetzt, wodurch am Ende eine Flüssigkeit entstand, welche nach dem Abwaschen mit alkalischem und dann mit reinem Wasser und nach dem Entwässern mit Chlorcalcium bei  $+ 40^\circ$  anfang zu siedem, ihren Siedepunkt dann aber allmählig so erhöhte, dass er über  $+ 240^\circ$  hinaufging. Das Destillationsproduct wurde dann einer fractionirten Rectification unterworfen und durch diese daraus erhalten:

a. *Monochloramylen* =  $C^{10}H^{18}Cl$  oder Amylen, worin 1H gegen 1Cl ausgewechselt worden ist. Dasselbe ist eine sehr bewegliche, zwischen  $+ 90$  und  $95^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche 0,9992 spec. Gewicht bei  $0^\circ$  hat. Dasselbe betrug nur relativ sehr wenig.

b. *Amylenchlorid* =  $C^{10}H^{20} + 2Cl$  oder eine directe Verbindung des Amylens mit 2 Aequivalenten Chlor, welches auch schon von Guthrie aus dem Amylen durch Phosphorchlorid erhalten worden ist. Es siedet bei  $+ 145^\circ$ , und hat 1,2219 specif. Gewicht bei  $0^\circ$ . Es beträgt die grösste Menge von dem Product des Amylens durch Chlor und erklärt, warum das Amylen viel Chlor absorhirt, aber nur wenig Salzsäuregas dabei entwickelt.

c. *Chloramylenchlorid* =  $C^{10}H^{18}Cl + 2Cl$  oder eine Verbindung von Monochloramylen mit 2 Aequivalenten Chlor, welches aus dem Theil des Destillats, welcher bei  $+ 160$  bis  $+ 190^\circ$  übergegangen war, sich in weissen, federartig zusammenhängenden Krystallen beim Abkühlen ausschied. — Die davon abgeschiedene Flüssigkeit scheint dieselbe Verbindung zu seyn, aber isomerisch verschieden und daher flüssig.

d. *Bichloramylenchlorid* =  $C^{10}H^{16}Cl_2 + Cl_2$  oder eine Verbindung von 2 Aequivalenten Chlor mit einem Amylen, worin 2H gegen 2Cl ausgewechselt worden sind. Dasselbe bildet sich in ansehnlicher Menge durch das Chlor am Ende bei  $+ 100^\circ$ . Es ist eine wasserhelle, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei  $+ 220$  bis  $230^\circ$  siedet, 1,4292 specif. Gewicht bei  $0^\circ$  hat und mit grünesäumter Flamme verbrennbar ist.

Ob aber diese Körper, was für ihr mögliches Vorkommen in Chloroform zu erfahren von Interesse gewesen wäre, sich leicht und mit Bildung von Salzsäure zersetzen, ist nicht erforscht worden.

6. *Capryl-Alkohol*. Da die Resultate der Untersuchungen über die Producte der trocknen Destillation des ricinölsauren Natrons von Bouis, Städeler, Limpricht etc., wie sie in den Jahresberichten für 1858 S. 184 und für 1861 S. 195 nachgelesen und aus denselben zurückverfolgt werden können, so verschieden ausgefallen waren, dass man nicht sicher sagen konnte, ob dabei dieser Capryl-Alkohol =  $C^{16}H^{36}O^2$  oder der

*Oenanthyl-Alkohol* =  $C^{14}H^{32}O^2$  gebildet würde, so hat Chopmann (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. III, 290) neue Versuche darüber angestellt, und glaubt derselbe sicher gefunden zu haben,

dass unter gewissen Umständen dabei beide Alkohole zugleich auftreten können, wenigstens hat er aus dem Destillat beide Alkohole isolirt erhalten.

7. *Benzyl-Alkohol* =  $C^{14}H^{16}O^2$ . Dieser Alkohol ist von Lippmann (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVII, 252) dadurch künstlich hervorgebracht worden, dass er Chlorbenzoyl =  $C^{14}H^{10}ClO^2$  bei völligem Ausschluss von Wasser mit flüssigem Natriumamalgam in einem langsamen Strom von Salzsäuregas behandelte. Nach



hatte sich dann zuerst Bittermandelöl und aus diesem wiederum der Benzyl-Alkohol erzeugt. Das Natrium-Amalgam allein liess das Chlorbenzoyl selbst bei mehrtägiger Berührung unverändert.

8. *Styryl-Alkohol* (Styron) =  $C^{18}H^{20}O^2$ . Aus der diesem Alkohol angehörigen

*Zimmetsäure* =  $H + C^{18}H^{14}O^3$  hat van Rossum (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 361) die folgenden Derivate dargestellt:

a. *Zimmetsäure-Amid* =  $C^{18}H^{14}O^2 + NH^2$ , indem er die Zimmetsäure zuerst in Chlorzimmetsäure =  $H + C^{18}H^{14}ClO^2$  verwandelte und diese mit starkem Ammoniakliquor behandelte, wodurch ein weisser, aus Salmiak und dem neuen Amid bestehender Brei entstand, woraus der erstere mit Wasser ausgewaschen wurde, um dann das Amid mit heissem Wasser zu krystallisiren, wobei es in glänzenden, weissen, blättrigen Krystallen anschoss.

b. *Zimmetsäure-Nitril* =  $C^{18}H^{14}N$  oder  $C^{16}H^{14} + Cy$ , dadurch dass er das Zimmetsäure-Amid mit Phosphorsuperchlorid =  $PCl^5$  behandelte, das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirte und den Rückstand mit Kalilauge behandelte, wobei sich das Nitril bildet und abscheidet. Es ist eine farblose Flüssigkeit, siedet zwischen  $+ 254$  und  $255^\circ$ , erstarrt beim Abkühlen, schmilzt aber schon wieder bei  $+ 11^\circ$ , ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. — Leitet man in die mit etwas Ammoniak versetzte Lösung in Alkohol reichlich Schwefelwasserstoff, verdunstet die Lösung auf  $\frac{1}{4}$  ihres Volums, löst den sich dann ausscheidenden Niederschlag in siedendem Wasser und filtrirt unzersetzt gebliebenes Nitril ab, so schießt daraus beim Erkalten das

c. *Thiozimmetsäure-Amid* =  $C^{18}H^{14}S^2 + NH^2$  in prächtigen, goldgelben und glänzenden blättrigen Krystallen an.

d. *Nitrozimmetsäure* =  $C^{18}H^{12}NO^3$  entsteht, wenn man die Zimmetsäure zu kleinen Portionen nach einander in ein gut abgekühlt erhaltenes Gemisch von 1 Theil starker Salpetersäure und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure einträgt und dann Wasser zusetzt. Es ist dabei nicht nöthig, dass man nach Mitscherlich, der diese Säure entdeckt und beschrieben hat, eine von niederen Säurestufen freie Salpetersäure anwendet.

e. *Nitrozimmetsäure-Aether* =  $C^4H^{10}O + C^{18}H^{12}\overset{\cdot\cdot}{N}O_3$  bildet sich, wenn man zimmetsaures Aethyloxyd in starker Salpetersäure auflöst. Nach bisherigen Angaben sollte dies nicht der Fall seyn.

9. *Phenyl-Alkohol*. (Phenylsäure, Carbolsäure etc.). Die bekanntlich für diesen Alkohol =  $C^{12}H^{12}O^2$  als so charakteristisch aufgestellte und dessen völlig entwässerten Zustand ausweisende Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur zu krystallisiren (Jahresb. für 1865 S. 181), scheint sich fast in einer gewiss unerwarteten und offenbar einen Betrug involvirenden Weise aufzuklären. Nach den Angaben von Parisel *Annuaire pharmaceutique* und *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland* V, 187) soll dieselbe nämlich von Fabrikanten dadurch erzielt werden, dass sie in dem flüssigen Phenyl-Alkohol mit Hülfe von Wärme eine gewisse Menge von Naphthalin auflösen, welches dann beim Erkalten daraus in Krystallen wieder anschießt und dem Fabrikat das bekannte halbkrySTALLisirte Ansehen gibt.

So lange, als von dem krystallinischen Phenyl-Alkohol in Frankreich das Pfund mit 20 Franken, dagegen das Pfund von dem nur flüssigen Phenyl-Alkohol mit nur 5 Franken bezahlt wurde, bestand darüber also ein sehr lukratives Geheimniss, was aber nach dem allmäligen Herabdrücken des Preises für den ersteren auf 6 Franken fürs Pfund der Veröffentlichung vorzuenthalten kein Interesse mehr gewährte.

Man kann das Naphthalin aus dem flüssigen Phenyl-Alkohol zur (aber doch wohl nur theilweisen) Abscheidung bringen, wenn man das krystallinische Präparat mit einer grösseren Menge heissen Wasser schüttelt und nun erkalten lässt: Der Phenyl-Alkohol hat sich dann unter dem Wasser ölförmig angesammelt, während Krystallfitter von dem Naphthalin theils an den Seitenwänden des Glases hängen und theils in dem Wasser umherschwimmen.

Dass dieser Kunstgriff häufig und selbst wohl sehr allgemein seine Rolle gespielt hat und noch spielen dürfte, kann vielleicht nicht in Abrede gestellt werden, dass er aber dem Phenyl-Alkohol stets als Ursache seiner Krystallisirbarkeit zu Grunde liegen sollte, erscheint mir nach dem, was Calvert und Hofmann (Jahresb. für 1865 S. 181 und 186) über den Phenyl-Alkohol und das *Kreosot* als im Wesentlichen identische Körper angegeben haben, noch nicht klar erwiesen zu sein, so dass weitere Nachforschungen darüber noch entscheiden müssen. (Vergl. weiter unten auch den Artikel „Kreosotum“.)

Nach Crookes (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 267) soll ferner der Carbolsäure (Phenyl-Alkohol) häufig Steinkohlentheeröl substituirt werden, diese Betrugerei aber schon durch die Löslichkeit der Carbolsäure in 65 bis 70 Theilen Wasser oder in ihrem zweifachen Volum Natronlauge zu erkennen sein, indem sich darin das Steinkohlentheeröl fast gar nicht löst. Für die Prüfung bringt man daher die verdächtige Carbolsäure in einer Flasche mit der 70fachen Menge warmem Wasser zusammen und schüttelt dann

von Zeit zu Zeit gut durch einander; der Theil, welcher sich nun nicht von der Carbolsäure aufgelöst hat, betrifft das zugesetzte oder ganz dafür substituirt Steinkohlentheeröl. Oder man schüttelt allemal 5 Theile der verdächtigen Carbolsäure mit der Lösung von 1 Theil kaustischem Natron in 10 Theilen warmem Wasser, und was sich dann davon nicht auflöst, ist Steinhohlentheeröl.

Körner (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVII 197) hat aus dem Phenyl-Alkohol eine Reihe von Substitutions-Producten mit Brom und mit Jod hervorgebracht, von denen hier die

*Monojodphenylsäure* =  $C^{12}H^{10}JO^2$  in so fern erwähnt zu werden verdient, als sie, wie Körner (Compt. rend. LXIII, 564) in einem Nachtrage zu der ersten Abhandlung weiter nachweist, in selbst 3 Modificationen auftreten kann, wovon die eine beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat gleichzeitig

*Brenzcatechin* (Brenzcatechusäure, Brenzmoringersäure, Oxyphenensäure — Jahresb. für 1854 S. 23) =  $C^{12}H^{12}O^4$  oder  $C^{12}H^8O^2 + 2H$  und

*Hydrochinon* =  $C^{12}H^{12}O^4$  (Jahresb. für 1864 S. 46) hervorbringt, während eine andere Modification davon, welche Körner *Parajodphenylsäure* nennt, beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat das damit isomerische oder polymerische

*Resorcin* =  $C^{12}H^{12}O^4$  erzeugt, eine Zuckerart, welche Hlasiwetz entdeckt und beschrieben hat. (S. S. 97 dieses Berichts.)

Lesimple (Annal. der Chemie und Pharmacie CXXXVIII, 375) hat ferner den diesem Phenyl-Alkohol angehörigen

*Phenyläther* (Phenylöxyd) =  $C^{12}H^{10}O$  oder  $C^{24}H^{20}O^2$  direct aus dem Phenyl-Alkohol auf die Weise dargestellt, dass er daraus mit Phosphorsäure zuerst das phosphorsaure Phenylöxyd =  $(C^{12}H^{10}O)_3 + \ddot{P}$  bereitete und aus diesem dann die Phosphorsäure mit Kalk wegnahm.

Dieser Aether bildet kleine farblose Krystallblätter, die bei + 80° schmelzen und erst bei + 51° wieder erstarren.

Der Körper, welchen Limpricht und List durch trockne Destillation von benzoesaurem Kupferoxyd erhalten haben, erscheint Lesimple problematisch, da ihm Limpricht selbst später eine andere Formel gegeben hat.

10. *Allyl-Alkohol* =  $C^6H^{12}O^2$ . Die von Wertheim (Jahresb. für 1844 S. 28) angegebene Bereitung des

*Allyloxyds* =  $C^6H^{10}O$  (von dem sich nach demselben auch eine kleine Menge schon fertig gebildet im Knoblauchöl vorfinden sollte) aus Schwefelallyl =  $C^6H^{10}S$  und salpetersaurem Silberoxyd ist von Ludwig (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 356) einer experimentellen Prüfung unterzogen worden, und hat sie sich dabei als ein Irrthum herausgestellt.

Ludwig bereitete zuerst aus Allyljodür =  $C^6H^{10}J$  (Jahresb. für 1858 S. 188) und Schwefelkalium das Allylsulfid =  $C^6H^{10}S$ , und als er dann dieses ölförmige Liquidum (bekanntlich das Knoblauchöl) in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd brachte

entstand sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, dem nur sehr wenige braune Flocken beigemischt waren. Der krystallinische Niederschlag entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel  $C^6H^{10}S + Ag\ddot{N}$  und ist also nur eine directe Verbindung von 1 Atom Allylsulfid mit 1 Atom salpetersaurem Silberoxyd. Wurde dann diese Verbindung mit Ammoniakliquor behandelt, so wirkte derselbe auf das salpetersaure Silberoxyd in derselben Art, wie im freien Zustande ein, unter Abscheidung eines ölartigen Körpers, der nur Allylsulfid, aber nicht, wie Wertheim angegeben hat, Allyloxyd war, und zeigt Ludwig dann noch, worin Wertheim's Irrthum begründet gewesen ist.

Eine künstliche Darstellung des Allyloxyds ist demnach noch unbekannt und muss sie, wenn man diesen Körper haben wollte, erst noch aufgesucht werden.

*Allyljodür* =  $C^6H^{10}J$ . Dieser Körper, welcher bekanntlich zur Bereitung des flüchtigen Senföls aus Glycerin mit Phosphorjodür (Jahresb. für 1858 S. 188) hergestellt wird, ist von Erlenmeyer (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXIX, 211) auch dadurch aus dem Glycerin erhalten worden, dass er in der Absicht, den genetischen Zusammenhang zwischen Glycerin =  $C^6H^{16}O^6$ , Propyl-Glycol =  $C^6H^{16}O^4$  und Propyl-Alkohol =  $C^6H^{16}O^2$  noch klarer wie bisher nachzuweisen, 1 Atom Glycerin mit wenig mehr als 2 Atomen Jodwasserstoff 5 Stunden lang in einer verschlossenen Röhre auf  $+ 145^\circ$  erhitzte und die dabei entstandene schwach gelbliche Flüssigkeit, worin sich kein Jod, aber eine schwarze Masse ausgeschieden hatte, nach Entfernung derselben der Destillation unterwarf, wobei das Allyljodür reichlich überging. Ob diese Darstellung des Allyljodürs nun practischer ist, als die mit Phosphorjodür müssen weitere Prüfungen ausweisen. Hier erinnere ich daran, dass Berthelot (Jahresb. für 1855 S. 136) durch eine ähnliche Behandlung des Glycerins mit Jodwasserstoff ein *Jodhydrin* =  $C^{12}H^{22}O^6$  erhalten hat, in Gestalt dessen nach ihm das Jod im Leberthran vorzukommen scheint.

Die Verfolgung dieses Resultats und die zur Erreichung der Absicht noch weiter angestellten Versuche und wissenschaftlichen Beurtheilungen der Resultate müssen in der Abhandlung nachgelesen werden.

In Betreff des sehr wahrscheinlich diesem Alkohol angehörigen Aldehyds, des sogenannten

*Acroleins* =  $C^6H^8O^2$  glaubt Wittstein (Vierteljahresschrift für Pharmac. XV, 444) dem Weil. Hofr. und Prof. Buchner die Ehre der Entdeckung dieses Körpers noch einmal vindiciren zu sollen, indem dieser denselben schon 1825 in seinem „Repert. f. d. Pharmac. XXII, 411“ unter dem Namen *Pyrofettäther* oder *Pimelin* beschrieben hätte, während man diese Entdeckung noch fortwährend bald Brandes bald Redtenbacher zuschrieb, welche doch, wie er schon 1847 in seinem „Handwörterbuche der Chemie II, 361“ nachgewiesen habe, der Erstere um 10 Jahre, und der Letztere noch später darüber nur weiter gearbeitet hätten.

11. *Camphyl-Alkohol* =  $C^{20}H^{36}O^2$ . Mit dem Aldehyd dieses einatomigen Alkohols oder dem wohl bekannten

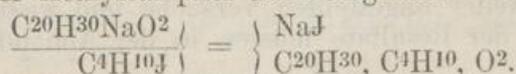
*Campher* =  $C^{20}H^{32}O^2$  hat Baubigny (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 408) verschiedene Versuche ausgeführt und deren Resultate mitgeteilt:

Löst man etwa 150 Grammen Campher in  $\frac{1}{2}$  Liter eines gegen Natrium sich indifferent verhaltenden Kohlenwasserstoffs, am besten Toluol, auf und bringt man dann 15 bis 17 Grammen Natrium hinein, so erfolgt kalt noch keine Reaction, aber bei  $+ 90^\circ$  eine so stürmische Entwicklung von Wasserstoffgas, dass man einen grossen Kolben anwenden und das Natrium portionsweise eintragen muss. Beim Erkalten scheidet sich dann ein krystallisirter Körper ab, der sich so leicht durch Wasser und daher auch schon an der Luft wieder in Campher zurück verwandelt, dass er für eine Analyse nicht richtig hergestellt werden konnte, von dem aber Baubigny annimmt, dass er =  $C^{20}H^{30}NaO^2$ , also Campher sei, worin 1H gegen 1Na ausgewechselt worden ist.

Als er dann die direct hergestellte Lösung desselben in dem Toluol mit Jodäthyl versetzte und die Mischung auf  $+ 60$  bis  $70^\circ$  erwärmte, so schied sich Jodnatrium ab und die Flüssigkeit gab dann beim Abdestilliren des Toluols ein Gemisch von nicht verwandeltem Campher (der nämlich zur völligen Verwandlung 23 Grammen Natrium gebraucht haben würde) und von

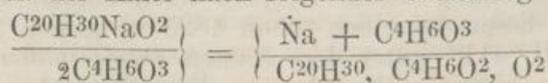
*Aethyl-Campher* =  $C^{20}H^{30}, C^4H^{10}, O^2$ , also Campher, worin 1H gegen 1 Atom Aethyl =  $C^4H^{10}$  ausgewechselt worden war.

Der durch Abtropfen, Auspressen, Abkühlen, Befreien von dabei auskrystallisirtem Campher und wiederholte fractionirte Destillation rein dargestellte Aethyl-Campher ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure etc. auflöst. Er riecht und schmeckt dem Campher ähnlich, siedet und destillirt ohne Zersetzung bei  $+ 226$ — $231^\circ$ , hat 0,946 specif. Gewicht bei  $+ 22^\circ$ , und dreht die Polarisations-Ebene des Lichts stärker nach Rechts als Campher. War die Natriumverbindung nun =  $C^{20}H^{30}NaO^2$ , so entsteht der Aethylcampher nach folgender Gleichung



Mit Acetylchlorür =  $C^4H^6Cl$  und Acetylbromür =  $C^4H^6Br$  konnte aus dem Natriumcampher in ähnlicher Weise ein

*Acetyl-Campher* =  $C^{20}H^{30}, C^4H^6O^2, O^2$  nicht hervorgebracht werden, aber dagegen mit wasserfreier Essigsäure, welche ziemlich heftig schon in der Kälte nach folgender Gleichung



auf den Campher reagirt. Die Trennung von unverändertem Campher und die Reinigung geschieht wie beim Aethylcampher.

Der Acetyl-Campher ist ebenfalls eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether,

riecht schwach nach Campher, schmeckt brennend, siedet und destillirt unverändert bei + 227 bis 230°, hat 0,986 specif. Gewicht bei + 20°, und dreht die Polarisations - Ebene des Lichts nur schwach nach Rechts.

## 6. Olea volatilia. Flüchtige Oele.

### a. Olea aetherea. Aetherische Oele.

*Ausbeute an ätherischen Oelen aus Vegetabilien.* Eine sehr werthvolle und sichere Annahmen gewährende Mittheilung darüber hat Zeise (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 65) gemacht, indem derselbe schon seit vielen Jahren die Darstellung zahlreicher Oele im Grossen betreibt und nur angibt, was er selbst bekommen hat, und zwar mit einer Sorgfalt und Rechtlichkeit, dass man sich auf die von ihm gelieferten Oele wohl sicher verlassen kann, wie denn auch die Redaction jener Zeitschrift in einer Nachbemerkung den von ihm erhaltenen Oelen nach einer damit vorgenommenen Untersuchung eine ganz vorzügliche Qualität zuerkennt.

Zeise bemerkt zunächst sehr richtig dass, wie wir auch schon lange wissen, die Vegetabilien je nach den ungleichen cosmischen und terrestrischen Verhältnissen, unter welchen die Vegetation stattfand, je nach der Stufe ihrer natürlichen Entwicklung, je nach der Dauer der Aufbewahrung nach dem Einsammeln etc., allerdings wohl in ihrem Gehalt an ätherischen Oelen grosse Differenzen herausstellen könnten, indem z. B. die in heissen und trocknen Jahren gewachsenen Pflanzen immer öltreicher seyen, als welche in kalten und nassen Jahren gewachsen wären, indem ferner alte Cubeben stets weniger Oel lieferten als frische etc., dass jene beobachteten Differenzen in der Ausbeute theilweise aber auch in der ungleich zweckmässigen Bereitungsweise der Oele gesucht werden müsse. (Soviel mir bekannt, bereitet Zeise die Oele durch Dampfdestillation; er hat jedoch nichts darüber bemerkt, und wäre es daher sehr wünschenswerth, wenn er uns das Verfahren, welches von ihm nach vieljährigen Erfahrungen als bestes erkannt worden und angewandt wird, einmal in allen Einzelheiten vorlegen würde, in so fern es sich hier nicht bloss darum handelt, viel Oel, sondern dasselbe auch möglichst unverändert zu erhalten).

Aber auch mit Rücksicht auf alle diese Veranlassungen wird es darum doch noch nicht erklärlich, wie einige Oele im Handel so unverhältnissmässig billiger vorkommen, als dieser die Materialien dazu darbietet, so dass Zeise die Darstellung derselben wohl einmal angefangen, aber auch wieder aufgegeben hat, weil er dabei einen zu grossen Schaden machte, wie namentlich bei dem Oleum Cinnamomi, Cardamomi und Sassafras. So z. B. kostet 1 Pfund Cardamomenöl im Handel 50 Rthlr., während Zeise dasselbe aus den käuflichen Cardamomen nie unter 90 bis 96 Rthlr. herzustellen im Stande war; ferner kostet 1 Pfund des aus Nordamerika in unseren Handel kommenden Sassafrasöls  $1\frac{1}{3}$  Rthlr., aber Zeise konnte

dasselbe aus dem von dort in unseren Handel gebrachten Sassafrasholz nicht unter  $5\frac{1}{3}$  Rthlr. herstellen. Damit will Zeise nun zwar nicht ausgesprochen haben, dass diese Oele des Handels unecht oder verfälscht seyen, sondern er sucht die Ursache des niedrigeren Preises vielmehr darin, dass dieselben in der Heimath der betreffenden Pflanzen bereitet worden wären, wo die Materialien für die Oele billiger zu stehen kämen, und was seine Vermuthung wegen des Zimmetöls anbetrifft, so habe ich sie schon bei „Cinnamomum zeilanicum“ S. 58 vorgelegt, weil sie auch den ceylonischen Zimmet als solchen betrifft.

Zeise hat die erhaltenen Mengen der ätherischen Oele durchweg für 100 Pfund der Materialien angegeben, ich habe sie wegen einer einfacheren Uebersicht und des bequemeren Gebrauchs auf Procente von demselben berechnet und diese in der folgenden Tabelle den vorangesetzten Materialien hinzugefügt.

Materialien:	Oelprocente:
Herba Absinthii rec.	0,12
Semen Amomi	2,6 — 3,0
Amygdal. amar.	0,72 — 0,84
Semen Anisi vulg.	2,0
Semen Anisi stellati	4,3 — 4,9
Cardamom. min.	2,18
Semen Carvi	3,54 — 4,48
Caryophyll. de Bourbon	18,0
„ de Zanzibar	16 — 16,5
Cortex Cascarillae	0,6 — 0,84
Flor. Chammom. rom. sicc.	0,39
Flor. Chammom. vulg. sicc.	0,06 — 0,186
Lignum Pini Cedri	1,18 — 2,12
Cinnam. acut. ceylon.	0,42 — 1,69
„ „ javan.	1,19
Balsam. Copaivae	58 — 67
Cubebae	6,5 — 12,5
Lign. Cupressi thyoides	3,36
Sem. Foenicul. vulg.	3,5 — 3,75
Bacc. Juniperi	0,72 — 0,84
Bacc. Lauri	0,69 — 0,78
Macis	7,0
Nuc. Moschatae	3,54
Herb. Menth. pip. sicc.	0,69
Nuc. Amygdal. persic.	0,84 — 0,96
Piper nigrum de Batav.	2,34
„ „ de Singapour	2,22
Herba Sabinæ sicc.	2,75
Lign. Santali alb.	1,25 — 2,75
Lign. Sassafras	0,72
Sem. Sinap. nigr. Holl.	0,42 — 0,66
„ „ Italic.	0,42 — 0,66
Radix Zingiberis	1,08.

Selbstverständlich liefern die Materialien um so viel mehr Oel als das damit überdestillirende Wasser weniger davon auflösen kann.

*Prüfung ätherischer Oele auf Alkohol.* Hierzu hat Puscher (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 219) das *Anilinroth* (Fuchsin) empfohlen, indem sich dasselbe gar nicht in ätherischen Oelen, aber so leicht in Alkohol löst, dass man damit eine Verfälschung noch erkennen kann, selbst wenn der Gehalt an Alkohol nur 1 Procent beträgt. Bei dieser Gelegenheit bemerke ich, dass das

*Anilinroth* (Fuchsin) nicht, wie im Jahresberichte für 1863, S. 138, mit einem! berichtet steht, *farblose* Krystallblätter bildet, sondern dass es nach dem Trocknen grüne, metallisch glänzende, nicht krystallinische Schüppchen darstellt, die sich jedoch mit rother Farbe wenig in Wasser und leicht in Alkohol lösen.

*Oleum Amygdalarum aethereum.* Wird das *Bittermandelöl* =  $C^{14}H^{12}O^2$  mit allmählig hinzugefügten kleinen Mengen von wasserfreier Phosphorsäure so behandelt, dass keine Erhitzung dabei stattfindet und nur bis daraus ein breiförmiger Syrup entstanden ist, der eine gelbbraunliche Farbe hat, so ist, wie Hlasiwetz & Grabowsky (Zeitschrift f. Chemie 2 Ser. II, 390) gezeigt haben, zwar noch etwas unverändertes Bittermandelöl vorhanden, was man dann abdunsten oder abdestilliren kann, aber ein gewisser grösserer Theil des Oels hat sich in ein sprödes, geruchloses und dem Colophonium ähnliches Harz verwandelt. Durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser kann es dann rein erhalten werden, und eigenthümlich ist es dabei, dass das Wasser die Alkohollösung nur milchig trübe macht, dass aber ein wenig Salzsäure die sofortige Abscheidung des Harzes bewirkt.

Dieses Harz löst sich nur theilweise in Aether, und die Lösung in Alkohol wird nicht durch Bleizucker gefällt.

Dasselbe soll ferner die Zusammensetzung des Alphaharzes der Benzoe (=  $C^{120}H^{132}O^{24}$  — Jahresb. für 1865 S. 26) haben und daher seine Eigenschaft erklärlich finden lassen, dass es bei einer trocknen Destillation viel Benzoesäure, dickes brenzliches Oel etc. und beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat ausser Benzoesäure auch Paraoxybenzoesäure liefert.

Setzt man zu viel wasserfreie Phosphorsäure oder diese zu rasch hinter einander und schliesslich in zu grosser Menge zu dem Bittermandelöl, und sorgt man dabei nicht für gute Abkühlung desselben, so erfolgt zwar dieselbe Verwandlung in jenes Harz, aber auch die Bildung von directen und indirecten, namentlich stark gefärbten anderen Producten.

*Oleum Anisi.* Aus einer auf Versuche gegründeten Mittheilung von Bouttereau (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. II, 559) erfahren wir, dass das bekannte krystallinische Erstarren des Anisöls in niederen Temperaturen kein Beweis für seine Echtheit ist; indem sich dieses Oel nach allen Verhältnissen in 96procentigen Alkohol auflöst und solche Mischungen in gewissen Verhältnissen

beim Abkühlen eben so krystallisiren, wie das echte Oel, und dass also ein Gehalt an Alkohol darin vorkommen kann, dessen Gegenwart nur nach anderen bekannten Prüfungen darin aufzufinden sein würde.

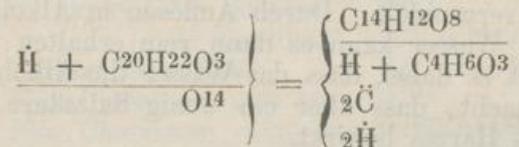
*Oleum Caryophyllorum.* Wird die in dem *Nelkenöl* vorkommende Nelkensäure (Jahresb. für 1863 S. 176) oder die

*Eugensäure* =  $\dot{H} + C^{20}H^{22}O^3$  in ähnlicher Weise, wie im Vorhergehenden das Bittermandelöl, mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, bis daraus eine röthliche terpenthinähnliche Masse entstanden ist, so hat sich daraus nach Hlasiwetz & Grabowsky (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 391) ebenfalls ein eigenthümliches Harz erzeugt, welches anfangs weich und klebend ist, dann aber hart und spröde wird, geruchlos ist, aber gewürzhaft bitterlich schmeckt, und dessen Lösung in Alkohol einen prächtig veilchenblauen Dichroismus zeigt. Das Weitere muss darüber in der Abhandlung nachgelesen werden.

Durch die wasserfreie Phosphorsäure werden in analoger Weise und noch mehrere andere Oele, namentlich

*Oleum Cassiae*, *Oleum Rutae*, *Oleum Anisi* etc., vielleicht alle ätherische Oele in Harzkörper verwandelt.

Hlasiwetz & Grabowsky (am angef. O. S. 393) haben ferner gezeigt, dass sich die Eugensäure mit 14 Atomen Sauerstoff ganz einfach nach



in *Protocatechusäure*, *Essigsäure*, Kohlensäure und Wasser verwandelt, wenn man 3 Theile Kalihydrat in wenig Wasser löst, der Lösung 1 Theil eugensaures Kali zusetzt, die Mischung zur Trockne verdunstet, den Rückstand zum Schmelzen erhitzt und unter stetem Rühren darin erhält, bis die Masse nicht mehr stark aufschäumt, welche dann jene Säuren mit Kali verbunden enthält.

Diesem nach verhält sich die Eugensäure ganz analog der Ferulasäure (Vgl. S. 95 dieses Berichts) nur mit dem Unterschiede, dass bei dieser kein Wasser auftritt, und sind daher H. & G. der Ansicht, dass die Ferulasäure ganz in derselben Beziehung zur Essigsäure stehe, wie die Oxalsäure zur Essigsäure.

Erlenmeyer (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 430) hat ferner gefunden, dass wenn man die Eugensäure mit Jodwasserstoff vermischt und destillirt, sich unter Abdestillation von *Methyljodür* eine rothe Harzmasse =  $C^{18}H^{20}O^4$  erzeugt, entstanden nach folgender Gleichung:



Das rothe Harz löst sich in Kalilauge mit grüner Farbe auf, welche dann aber bald in Braun übergeht.

*Anisöl* =  $C_{20}H_{24}O_4$  gab mit HJ auch Methyljodür aber daneben einen dem Saliretin ähnlichen Körper =  $C_{18}H_{20}O_2$ .

*Oleum Menthae piperitae*. Ueber die Quantität und den Preis des Pfeffermünzöls, welches die grossartigen Pflanzungen der Pfeffermünze im nordamerikanischen Staate Michigan während der 4 Kriegerjahre 1861 bis 1864 geliefert haben, gibt Stearns (Americ. Journ. of Pharm. XXXVIII, 68 und Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 122) statistische Nachrichten, zufolge welcher von dem Pfeffermünzöl gewonnen wurden:

1861 . . .	15000 Pfund.
1862 . . .	18000 „
1863 . . .	24000 „
1864 . . .	11000 „

und war der durchschnittliche Preis in diesen vier Jahren für ein Pfund Pfeffermünzöl

1861 . . .	2,25 Dollar.
1862 . . .	2,75 „
1863 . . .	3,00 „
1864 . . .	5,00 „

War das Oel nun ein echtes und nicht, wie es oft in unseren Handel kommt, ein mit Terpenthinöl versetztes, so würde der Preis ein sehr mässiger zu nennen sein.

*Oleum Rosarum*. Die im Jahresberichte für 1864 S. 230, angeführte Prüfung des Rosenöls mit Schwefelsäure etc. auf beigemischte andere Oele ist von Redwood (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 499) einer experimentellen Nachprüfung unterzogen worden, mit Resultaten, in Folge welcher er sie für unzuverlässig erklärt.

Zu diesen Nachprüfungen verwandte Redwood 1) 4 Rosenölproben, welche er von Hanbury als völlig echt bekommen hatte, und wovon eine von Whipple durch Rectification von Rosenwasser erzielt worden war; 2) 1 Probe Rosenöl des englischen Handels; 3) 2 Proben von dem Oel, welches Hanbury (Jahresb. für 1859 S. 171) unter dem Namen *Roshé-Oil* und *Idris Yaghi* (als von Andropogon-Arten in Indien gewonnen) beschrieben hat; 4) Wahres *Geraniumöl* von *Geranium roseum* und 5) Wallrath.

Die beiden Proben des *Roshé-Oil* verhielten sich bei der Prüfung ganz so, wie Hager für das wahre *Geraniumöl* angibt. Das wahre *Geraniumöl* verhielt sich dagegen wie das echte türkische Rosenöl, indem es mit der Schwefelsäure eine klare braune Lösung bildete ohne, wie es mit dem *Roshé-oil* der Fall ist, einen dunklen harzigen Niederschlag dabei abzuscheiden (es will demnach scheinen, wie wenn Hager anstatt wahres *Geraniumöl* das *Roshé-oil* in Händen gehabt haben könnte, indem bekanntlich dieses für jenes allgemein in den Handel kommt). Der *Wallrath* verhielt sich gegen Schwefelsäure so, wie Hager gefunden hat. Von den 4 echten Rosenölproben zeigten sich 2, eine englische und eine französische, bei der Prüfung mit Schwefelsäure als echt, indem sie mit

derselben eine braune, klare und auch nach dem Erhitzen klar bleibende Lösung gaben, während die beiden anderen Proben bei der Lösung in Schwefelsäure einen flockigen Rückstand zurückliessen, der dem von Wallrath sehr ähnlich war. Das *Rosenöl* des englischen Handels, welches doch wohl schwerlich völlig echt seyn durfte, verhielt sich endlich ganz so, wie echtes Rosenöl.

Redwood ist daher der Ansicht, dass Hager's Prüfung keine Sicherheit gewähre, und dass, da eine unsichere Prüfung schlechter als gar keine wäre, Apotheker zu warnen seyen, nach derselben die Echtheit des Rosenöls zu beurtheilen. Derselbe bemerkt ferner, wie er häufig Gelegenheit gehabt habe, ätherische Oele nach den dazu angegebenen Prüfungen zu untersuchen, diese aber alle als ungenügend befunden habe, und dass die Nachweisung der Echtheit aus dem Grunde um so schwieriger werde, als selbst echte ätherische Oele in Folge der Einflüsse, welche ungleiche terrestrische und cosmische Verhältnisse auf die Pflanzen ausüben, so wie der Bereitungsweise und der Veränderungen, die sie beim Aufbewahren erführen, eine mehr oder weniger verschiedene Beschaffenheit besitzen könnten. So enthält das englische Rosenöl viel festes Stearopten, weshalb es einen hohen Schmelzpunkt besitzt und mit Schwefelsäure so reagirt, wie wenn es mit Wallrath verfälscht wäre. Das französische Oel enthält davon weniger und das türkische noch weniger. So besitzt das Nelkenöl eine ungleiche Mischung, je nachdem man davon die davon übergehenden Portionen fractionirt oder mit einander vermischt (Jahresbericht für 1851 S. 142) etc.

Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 322) wünscht jedoch eine mehrseitigere Nachprüfung, da ihm seine Prüfung von anderer Seite als eine vorzügliche bezeichnet worden sey.

Waring (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 501) gibt an, dass man in Indien das Rosenöl mit dem Oel aus *Lignum santalinum citrinum* verfälsche.

#### b. *Olea empyreumatica*. Brenzliche Oele.

*Benzinum*. Von einem *Benzin* für die S. 258 angeführte Ausmittelung und Bestimmung organischer Basen verlangt Dragen-dorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 80) die folgende Beschaffenheit: Dasselbe muss aus Steinkohlentheer bereitet worden seyn, bei  $+ 81^{\circ}$  sieden und destilliren, einige Grade unter  $0^{\circ}$  gefrieren, durchaus nicht den penetranten Geruch des aus Erdölen gewonnenen und gewöhnlich im Handel vorkommenden *Benzin's* besitzen, beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand geben, und endlich eine bedeutende Menge von Asphalt auflösen (vergl. auch Jahresh. für 1864 S. 233).

Dass das *Benzin* den Process der Weingährung verhindern kann, ist bereits schon S. 322 angeführt worden.

*Rhigolene* nennt Bigelow (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 614) den flüchtigsten Theil von dem *Petroleumäther*

oder der *Naphta* aus amerikanischem Erdöl (Jahresber. für 1863 S. 69 und für 1864 S. 121), welcher schon bei 70° F. (21—22° C.) siedet und 0,625 specifisches Gewicht besitzt, und als ein ausgezeichnetes Anästheticum zum äusseren Gebrauch empfiehlt. Dieser so flüchtige Theil besteht aus einem oder mehreren sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen, und nach dem, was ich im Jahresberichte für 1863 S. 70—71, darüber angeführt habe, dürfte er vorzugsweise den *Butylwasserstoff* =  $C^8H^{20}$  betreffen, mit geringen Mengen von dem schon früher als Anästheticum empfohlenen

*Amylwasserstoff* =  $C^{10}H^{24}$ , worüber schon im Jahresberichte für 1857 S. 176 das Weitere abgehandelt worden ist.

Sehr nahe daran grenzen die Körper, welche ebenfalls aus dem amerikanischen Erdöl gewonnen und unter dem Namen

Petroleumäther, Kerosene, Benzolene,  
Chimogene, Kerosolene, Gasolene,

als Heilmittel angekündigt, aber von verschiedenen Fabrikanten nicht immer völlig gleich beschaffen geliefert werden, und welche einen Siedepunkt bis zu + 90° F. und ein specif. Gewicht bis zu 0,633 haben können.

Alle diese Körper sind höchst flüchtig und mit grosser Tension ausgestattet, in Folge welcher sie an den Flächen und Stellen, von denen sie abdunsten, eine bedeutende Abkühlung und durch diese wiederum eine temporäre Gefühllosigkeit und Schmerzstillung hervorbringen, zu welchem Endzweck sie als Heilmittel auch in Gebrauch gekommen sind, z. B. bei rheumatischen Schmerzen, beim Ausziehen von Zähnen, bei Operationen etc.

Nach Bigelow übertrifft nun die von ihm Rhigolene genannte Flüssigkeit nicht allein alle diese Körper, sondern auch den Schwefeläther etc.

*Kreosotum*. Im vorigen Jahresberichte, S. 186 bis 188, wurden die Resultate einer vergleichenden Untersuchung des *Kreosots* aus Buchentheer und aus Steinkohlentheer von Hofmann mit dem Resultat vorgelegt, dass beide Kreosotarten, abgesehen von fremden beigemischten Stoffen, völlig identisch seyn und nichts anderes als den „Phenyl-Alkohol“ betreffen sollten, jedoch mit einigen Bedenken über die Richtigkeit dieses Resultats, welche ich zum Schluss an diese Identitäts-Erklärung knüpfte. Seitdem hat sich derselben durch die S. 333 bei dem Phenyl-Alkohol gemachte Mittheilung, in Folge welcher derselbe seine Krystallisirbarkeit nur durch darin absichtlich aufgelöstes Naphtalin besitzen soll, schon ein weiterer Einspruch in die Richtigkeit jener Erklärung hinzugesellt, der sich von selbst dagegen klar macht.

Daran schliesst sich ferner eine vor auszusehen gewesene Reclamation, welche v. Gorup-Besanez im „Journ. für pract. Chemie. XCVII, 63“ zu Gunsten seiner früheren Resultate erhebt, zwar nicht mit neuen Thatsachen begründet, aber auf seine früheren gründlichen Erforschungen einer wirklich nach Reichenbach's Vorschrift aus Buchentheer bereiteten und daher authentischen

Probe von Kreosot (Jahresber. für 1853 S. 141) und auf die eben so aufklärenden als bestätigenden Resultate einer Untersuchung des wahren Kreosots von Hlasiwetz (welche Hofmann nicht gekannt zu haben scheint, weil er sie nicht erwähnt) in der Art gestützt, dass wir das eigentliche Reichenbach'sche Kreosot und den Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) offenbar noch nicht als identische Körper betrachten und den letzteren ohne Weiteres für das erstere dispensiren dürfen.

Wie schon Ref., so fordert auch v. Gorup-Besanez, dass sich Hofmann eine bessere und völlig unzweifelhafte Garantie für sein Untersuchungsmaterial hätte verschaffen sollen, mit dem Hinzufügen, dass Hofmann, wenn er dieses gethan hätte, die Ueberzeugung gewonnen haben würde, dass seine Lieferanten beim besten Willen nicht im Stande gewesen wären, ihm wahres Kreosot zu bieten, weil dasselbe schon zur Zeit seiner Untersuchung (1853) aus dem Handel gänzlich verschwunden gewesen wäre, d. h. aus Buchentheer nicht mehr bereitet worden sey (vergl. Jahresber. für 1862 S. 195).

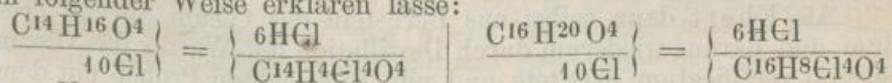
In Folge dieser letzteren Angabe hatte dann Fresenius an v. Gorup-Besanez (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 609) die Mittheilung gemacht, dass der „Verein für chemische Industrie in Mainz“ schon seit mehreren Jahren das Kreosot wieder aus Buchenholztheer fabricire und zu grossen Mengen in den Handel bringe. Mit einer dann durch Fresenius aus dieser authentischen Quelle erhaltenen Portion Kreosot hat v. Gorup-Besanez nun eine neue Untersuchung begonnen, um dadurch mit Thatsachen über diesen streitigen Gegenstand entscheiden zu können, und aus den bereits darüber gemachten Angaben hebe ich Folgendes mit dem Bemerkten hervor, dass v. Gorup-Besanez dieses neu erhaltene Präparat *rheinisches* und das früher angewandte (Reichenbach'sche) *böhmisches* und *mährisches* Kreosot nennt.

Das rheinische Kreosot, sagt er, ist eben so wenig Phenyl-Alkohol, wie das böhmische und mährische, aber es ist auch mit dem letzteren nicht völlig identisch, in wie naher Beziehung es dazu auch stehe. Identisch ist es wahrscheinlich mit dem von Völckel (Jahresb. für 1863 S. 141) untersuchten, indem es damit im specifischen Gewicht (= 1,076), Siedepunkt (+ 195—208°) und in der Zusammensetzung (= C<sup>24</sup>H<sup>26</sup>O<sup>4</sup>) übereinstimmt. Es verhält sich ferner gegen Eisenchlorid und Essigsäure eben so, wie das böhmische, auch ist es davon im Geruch nicht zu unterscheiden, während der Phenyl-Alkohol einen wesentlich verschiedenen Geruch besitzt.

Wird das rheinische Kreosot mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, so treten dieselben Erscheinungen auf und am Ende scheiden sich dieselben glänzenden goldgelben Schuppen ab, wie früher bei dem böhmischen Kreosot. Die Schuppen hatte v. Gorup-Besanez *Hexachlorxylon* genannt und nach der Formel C<sup>26</sup>H<sup>12</sup>Cl<sup>6</sup>O<sup>6</sup> zusammengesetzt gefunden, entstanden also aus dem Kreosot, nach v. Gorup-Besanez's früherer Berechnung =

$C^{26}H^{32}O^4$ , durch gleichzeitige Auswechselung von Wasserstoff gegen Chlor und Sauerstoff. Die Formel  $C^{26}H^{12}Cl^{16}O^6$  hatte darauf Gerhardt in seinem Lehrbuche der organischen Chemie zu  $C^{16}H^8Cl^{10}O^4$  umrechnen zu müssen geglaubt, aber da die damals bei der Analyse gefundenen Zahlen mit dieser Formel nicht in Uebereinstimmung zu bringen sind, so richtete v. Gorup-Besanez jetzt seine Aufmerksamkeit auf die nun aus dem rheinischen Kreosot erhaltenen goldgelben Schuppen, und da fand er, dass diese noch ein Gemenge von 2 Producten waren, die man durch Chloroform trennen kann, weil sich die eine darin löst und die andere nicht. Eine weitere Untersuchung und Analyse derselben ergab dann, dass das in Chloroform unlösliche Product die grösste Menge davon ausmacht und nach der Formel  $C^{14}H^4Cl^{10}O^4$ , das andere in Chloroform lösliche Product aber nach der Formel  $C^{16}H^8Cl^{10}O^4$  zusammengesetzt ist, welche letztere also mit der von Gerhardt berechneten Formel übereinstimmt.

Daraus folgt nun, dass diese beiden Producte homologe Körper sind und zwar um  $C^2H^4$ , welche das letztere mehr einschliesst, und daher ist nun v. Gorup-Besanez zu der Annahme geneigt, dass auch das zu ihrer Herstellung verwandte rheinische Kreosot ebenfalls eine Mischung von 2 entsprechenden homologen Körpern seyn werde, zusammengesetzt nach den Formeln  $C^{14}H^{16}O^4$  und  $C^{16}H^{20}O^4$ , mit denen sich dann die Bildung jener chlorhaltigen Producte leicht in folgender Weise erklären lasse:



Von jenen beiden Verbindungen würde dann die  $= C^{16}H^{20}O^4$  den grösseren Theil des rheinischen Kreosots ausmachen.

Bei einer kritischen Beurtheilung der Resultate, welche Hlasiwetz (Jahresb. für 1858 S. 195) bei einer Untersuchung über die Producte der trocknen Destillation des Guajac's aufgestellt hat, in Folge welcher sich das früher sogenannte Guajacol im Wesentlichen als ein Gemenge von  $C^{14}H^{16}O^4$  und  $C^{16}H^{20}O^4$  herausgestellt hatte, glaubt v. Gorup-Besanez nicht allein, dass diese beiden Körper dieselben seien, wie die in dem rheinischen Kreosot vorläufig angenommenen, sondern auch dass der Körper, welchen Hlasiwetz bei der fractionirten Rectification des Guajacols bekam, nach der Formel  $C^{15}H^{18}O^4$  zusammengesetzt fand und daher als ein Zersetzungsproduct von einem jener beiden Körper durch die Wärme anzusehen geneigt war, wahrscheinlicher ein drittes Homologon von der Formel  $C^{18}H^{24}O^4$  gewesen sein dürfte.

Der Unterschied zwischen dem rheinischen Kreosot und dem Guajacol würde also nur darin bestehen, dass das letztere nicht allein die beiden homologen Körper  $C^{14}H^{16}O^4$  und  $C^{16}H^{20}O^4$  ungefähr zu gleichen Atomen enthalte, sondern ausserdem auch noch einen Gehalt des dritten Homologens  $= C^{18}H^{24}O^4$  besitze, während das erstere rheinisches (Kreosot) nur eine Mischung von relativ viel  $C^{14}H^{16}O^4$  und wenig  $C^{16}H^{20}O^4$  sein würde, wiewohl der relative Gehalt derselben darin je nach der Bereitungs- und Reinigungs-

weise offenbar ein constanter nicht würde sein können, und darin dürften dann auch die angedeuteten Abweichungen zwischen dem böhmischen und dem rheinischen Kreosot wohl nur begründet sein.

Ist nun aber auch noch Mehreres nachzutragen, um diese Bedeutung des Kreosots aus Buchentheer völlig ausser Zweifel zu setzen, so sieht man doch schon jetzt klar ein, dass dasselbe der Phenyl-Alkohol =  $C^{12}H^{12}O^2$  weder selbst sein noch auch denselben beigemischt enthalten kann. — Eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes hat v. Gorup-Besanez in Aussicht gestellt.

*Oleum Succini rectificatum.* Mit dem rectificirten Bernsteinöl wird in Nordamerika, wie Ebert (Americ. Journ. of Pharmac. XXXVIII, 146 und Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 58) berichtet, ein arger Betrug getrieben.

Von 5 der von ihm untersuchten Proben, welche er theils aus pharmaceutischen und theils aus grossen Droguerie-Handlungen entnommen hatte, waren *zwei* nichts anderes als *Kerosolen* (Jahresb. für 1862 S. 222 und vorhin S. 343), *zwei* andere nur *Terpenthinöl*, und die *fünfte* Probe entweder der Rückstand von *Oleum Succini rectificatum*, weil er von 16 Unzen desselben bei der Destillation mit Wasser nur 2 Drachmen eines flüchtigen Oels abdestillirt erhalten konnte, oder ein ganz anderes Product. Diese letztere Probe war nämlich dunkel gefärbt, dick, roch theerartig brenzlich etc.

Als Ebert dann selbst aus Bernstein das *Oleum Succini crudum* und daraus wiederum durch Destillation mit Wasser das *Oleum Succini rectificatum* bereitete und nun diese echten Proben mit dem Bernsteinöl des Handels verglich, kam er zu dem Resultat, dass im amerikanischen Handel fast gar kein echtes Bernsteinöl vorkomme, sondern entweder Kerosolen oder harzhaltiges Terpenthinöl feil gehalten werde.

Die beiden Proben Kerosolen (welcher Körper auch keine constante Beschaffenheit zu haben scheint) hatten 0,823 und 0,831 specif. Gewicht, fingen die eine bei  $+ 109^\circ$  und die andere bei  $+ 144^\circ$  an zu sieden, worauf bei deren Destillation der Siedepunkt allmählig bis zu  $+ 182^\circ$  hinaufging.

Das Kerosolen ist auch noch daran kenntlich, dass es im Sonnenlichte eine deutliche Opalescenz darbietet, dass es sich nicht in Alkohol löst und sich durch Salpetersäure nicht verharzt. Dagegen löst es, gleichwie auch das echte Bernsteinöl, ganz ruhig Jod auf, während bekanntlich Terpenthinöl dadurch eine heftige und gleichsam explodirende Zersetzung erfährt.

Bei einer weiteren Nachforschung brachte Ebert endlich noch in Erfahrung, dass man für den Handel das Bernsteinöl durch Vermischen von Terpenthinöl mit so viel *Oleum Succini crudum* herstelle, bis jenes durch dieses die erforderliche Farbe erhalten habe!

*Oleum Lithanthracis.* In dem *Steinkohlentheer* hat Fritzsche (Journ. für pract. Chemie XCVII, 290) einen neuen festen Kohlenwasserstoff entdeckt und denselben

*Chrysogen* genannt, dessen Zusammensetzung aber noch nicht sicher ermittelt werden konnte, weil er nur in geringer Menge in dem Theil des Theers vorkommt, welchen man schweres Steinkohlenöl zu nennen pflegt und sehr schwierig daraus rein herzustellen ist.

Dieses Chrysogen ist besonders dadurch characterisirt, dass es in rhombischen Tafeln oder Blättern krystallisirt, die eine rosenrothe, goldgelbe oder gelbgrüne Farbe haben, je nach ihrer Dicke und Grösse, dass es ausserordentlich grossen Mengen von anderen farblosen Kohlenwasserstoffen eine schöne gelbe Farbe ertheilt, dass es selbst und diese dadurch gefärbten Substanzen im Sonnenlichte sehr rasch gebleicht werden, und dass es sich ungewöhnlich schwer in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzin auflöst. Im Uebrigen kann ich hier nur auf die Abhandlung darüber verweisen.

### 7. Resinae. Harze.

*Resina Jalapae.* Wiewohl das *Jalapenharz* mit dem Harz der Wurzel von *Convolvulus Orizabensis* in der Wirkung ungefähr gleich steht (Jahresb. für 1864 S. 52) und demnach eine Substitution oder Verfälschung des ersteren mit dem letzteren keine erhebliche Bedeutung für die medicinische Anwendung haben würde, so erklärt nun auch Kohlmann (Archiv der Pharmac. CLXXVIII, 67), gleichwie schon Diehl (Jahresb. für 1865 S. 189) eine solche Unterschiebung doch immer, *und gewiss mit vollem Recht*, für einen Betrug, indem in den Preislisten der Droguisten das Loth von dem wahren Jalapenharz zu 24 und von Jalapenstengelharz nur zu 4 Gr. notirt sei.

Kohlmann erklärt ferner die von Bernatzik gegebene Erkennung und Prüfung der beiden Harze allerdings für völlig entscheidend, aber er findet sie für die Praxis zu weitläufig, ein Umstand, der ihm ein einfacheres Verfahren aufsuchen liess, was er auch gefunden zu haben glaubt, und welches auf das sehr ungleiche spec. Gewicht beider fusst, indem er das spec. Gewicht des echten Jalapenharzes = 1,146 und das des Harzes aus *Convolv. Orizabensis* nur = 1,047 fand.

Um dieses specif. Gewicht zu bestimmen, zerbricht man das Harz in kleine, stecknadelkopfgrosse Stückchen, bringt eine gerade Anzahl davon in ein gewöhnliches Mixturglas, übergiesst sie mit Glycerin, setzt nach und nach so viel Wasser zu, bis nach dem Durchschütteln damit in der Ruhe die eine Hälfte der Stückchen nach unten und die andere nach oben drängt. Das so verdünnt erhaltene und von den Harzstückchen befreite Glycerin bringt man darauf in ein 1000 Gran-Glas und bestimmt damit sein specif. Gewicht, welches dann zugleich auch das spec. Gewicht des zur Prüfung vorliegenden Harzes ist.

Auf diese Weise fand Kohlmann das angeführte specif. Gewicht des *echten* (von *Conv. Jalapa*) und des *falschen* (von *Conv. Orizab.*) Harzes.

Ein zur Prüfung vorliegendes Harz hatte 1,136 specif. Gewicht, es war also verfälscht, und die Quantität der Verfälschung findet man dann leicht durch Differenz-Rechnung:

Bezeichnet man das specif. Gewicht des echten Harzes = 1,146 mit a, und das des falschen = 1,047 mit b, und die verschiedenen Mengen beider Harze in ihrer Mischung entsprechend mit x und y, das specif. Gewicht der Mischung selbst aber mit c, so verhält sich  $x : y = (c - b) : (a - c)$ , denn

$$\frac{x \times a + y \times b}{x + y} = c, \text{ d. h. } \frac{x}{y} = \frac{c - b}{a - c}$$

In dem vorliegenden Falle ist a = 1,146 und  
b = 1,047,

und es verhält sich somit in dem zu untersuchenden Gemisch das echte Harz zum falschen Harz, wie das specif. Gewicht des Gemisches weniger 1,047 zu 1,146 weniger dem specif. Gewicht des Gemisches. Für das zu untersuchende Gemisch von 1,136 hat man also:

$$\text{Echtes Harz zum falschen Harz, oder } x \text{ zu } y = \\ (1,136 - 1,047) : (1,146 - 1,136) = 89 : 10,$$

und war also das geprüfte Harz ein Gemisch von 89 Proc. echtem und 10 Proc. falschem Harz.

Diese quantitative Bestimmung ist mithin ganz einfach, aber immer wird man sich durch anderweitige Prüfungen doch auch erst noch zu überzeugen haben, ob man es überhaupt nur mit einer solchen Mischung, und nicht mit anderen Harzen ausserdem noch zu thun hat.

Ein mit 30 Procent Aloe verfälschtes *Jalapenharz* ist Daenen (Bullet. de la Soc. de Pharmac. de Bruxell. Janvr. 1866) aus dem Handel zugeführt worden.

Die Verfälschung des Harzes verrieth sich schon durch sein äusseres Ansehen, durch seine braune Farbe, durch einen sehr bitteren Geschmack und durch seine Brüchigkeit. Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösten nur sehr wenig davon auf, dagegen löste es sich vollständig in Alkohol, so wie auch grösstentheils in Wasser, Ammoniakliquor und in einer Lösung von kohlensaurem Natron. Die Lösung in Alkohol wurde durch unterchlorigsaures Natron wohl grau gefällt, aber nicht blau oder grün gefärbt, wie solches der Fall gewesen sein würde, wenn Guajac darin vorhanden war. Salpetersäure färbte die Lösung in Wasser beim Erwärmen schön gelb.

## E. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

### I. Aquae medicatae. Medicinische Wasser.

Zur Erzielung reinerer und deshalb besser haltbarer *destillirter Wasser* von Kamillen, Fenchel, Fliederblumen und ähnlichen